

213ABB



406973

P.- 51.898

Case "F.159"

F.E. 13-5-75

Int. Cl.:	C22C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana

establecida en Foro Buonaparte, 31, Milán, Italia.

por: "UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA PRODUCIR FERRITAS  
DE BARIO"

(Clase Internacional C21d)

29.8.72

406973



El presente invento se refiere a un procedi--  
miento continuo para producir ferritas de bario o de es--  
troncio (ferritas duras) partiendo de óxidos de hierro  
y de carbonatos de bario o de estroncio.

5           Como es sabido, las ferritas duras se obtie--  
nen industrialmente por reacción sólido-sólido entre --  
óxido de hierro y carbonato de bario o de estroncio, a  
temperaturas elevadas, que varían desde 900° a 1300°C,  
en una atmósfera oxidante. El calor necesario para al--  
10           canzar tales temperaturas es proporcionado bien indirec--  
ta o directamente. Son utilizados para este fin los hor--  
nos rotatorios u hornos de tipo túnel. Sin embargo, en  
estos tipos de hornos, es muy difícil ajustar la tempe--  
ratura, y por consiguiente siempre existen zonas de su--  
15           percalentamiento local, lo cual conduce a una más o me--  
nos fuerte sinterización de las partículas; esto ocurre,  
en particular, en el horno rotatorio, en donde los sól--  
dos circulan en contracorriente con los gases y en don--  
de, en un extremo del horno, el sólido es lamido por la  
20           llama.

          Por consiguiente al final de la reacción se --  
obtienen clinkers de ferrita muy duros (aglomerados de  
alto grado de sinterización), en los cuales los granos  
resultan ser mucho más grandes que las partículas de --  
25           los reactivos. Partiendo de reactivos que tienen tama--

406973



5  
10  
20

ños de partículas de aproximadamente  $0,5 \mu$ , se obtienen usualmente por medio de estas técnicas dimensiones medias de granos comprendidas entre 10 y  $200 \mu$ . Puesto que con el fin de alcanzar las dimensiones del monodominio magnético, es necesario que las partículas tengan dimensiones de aproximadamente  $1 \mu$ , el producto calcinado será sometido, después de enfriamiento a una larga y por lo tanto costosa operación de molienda en molinos de bolas hasta obtener las dimensiones requeridas. Usualmente se emplean tiempos de molienda que varían desde 20 a 50 horas.

15

Durante esta etapa del procedimiento, son triturados los granos de ferrita solos; y por consiguiente, cuando ha finalizado la molienda el producto está constituido por partículas que exhiben una morfología no uniforme y una dispersión granulométrica muy amplia e irregular.

20  
25

Las propiedades magnéticas de las partículas que han experimentado dicha molienda prolongada, resultan, especialmente en lo que respecta al valor del campo coercitivo intrínseco, inferiores y a menudo considerablemente inferiores a los de las partículas que al no ser sometidas a dicha operación de tratamiento en frío, mantienen su perfecta cristalinidad. Además, en todas las aplicaciones que utilizan una morfología concreta -

406973



de las partículas, por ejemplo en plastoferritas orientadas por calandrado, constituye un inconveniente considerable un polvo que haya sido molido durante largo tiempo.

5           Un objeto del presente invento consiste por lo tanto en hacer factible un método para obtener ferritas duras constituidas por partículas de monodominio magnético que tienen tamaños inferiores al de una micra.

10           Otro objeto es evitar operaciones finales sobre las ferritas que podrían producir cambios en su estructura cristalina óptima. Un objeto más es desarrollar un procedimiento de alta eficacia térmica capaz de impedir la formación de clinkers. Estos y otros objetos se consiguen por el procedimiento continuo para preparar -  
15 ferritas duras desarrollado por la firma solicitante, - estando dicho procedimiento caracterizado por las siguientes etapas:

- a)           una suspensión, que consta de óxido de hierro, carbonato de estroncio o de bario, agua y un  
20           aglutinante, es secada y molida, empleando para el secado los gases calientes que circulan procedentes de la etapa b) unidos con gases de combustión calientes obtenidos separadamente;
- 25   b)           los gránulos obtenidos en la etapa a) son cal

400973

-1



cinados a 950-1150°C durante 0,5 - 4 horas en un reactor de leche fluido, calentados por -- combustión de un combustible carbonosa con -- aire en el interior del lecho;

5 c) la ferrita así obtenida es enfriada y molida por vía húmeda.

En la suspensión la proporción atómica entre el hierro y el bario o el estroncio variará entre 11,5:1 y 12:1 con el fin de obtener la ferrita deseada  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$  10 ó  $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ . Se utilizan en calidad de óxido de hierro hematitas sintética  $Fe_2O_3$ , magnetita sintética  $Fe_3O_4$ , - los hidróxidos de hierro tales como el  $Fe(OH)_3$ , el  $FeO(OH)$  etc. Tanto el óxido de hierro como el carbonato están - en la forma de un polvo de tamaño inferior al de una mi 15 cra. El aglutinante es empleado en una cantidad comprendida entre 0,3 y 1,5% calculada sobre el sólido seco. - Para secar y granular la suspensión se hace uso de los gases calientes que abandonan la etapa sucesiva de cal 20 cinación en leche fluido, que contienen los productos - obtenidos de la combustión de metano y otros hidrocarburos con aire, a temperaturas comprendidas entre 500° y 800°C. Frecuentemente dichos gases tienen temperaturas superiores a las indicadas y por lo tanto se mezclan -- con aire con el fin de enfriarlos. Los gránulos obteni- 25 dos en la primera etapa tienen tamaños que varían desde

406973



0,04 a 0,4 mm. y se calcinan a una temperatura comprendida entre 950° y 1150°C durante 0,5 - 4 horas (según la reactividad del óxido de hierro y las dimensiones de seadas de las partículas de ferrita a obtener) en un lecho fluido, en una atmósfera oxidante. Dicha atmósfera se obtiene quemando el combustible con aire en exceso. La reacción entre el óxido de hierro y el carbonato ocurre durante la calcinación, con formación de ferrita -- que tiene dimensiones inferiores a una micra. Los granulos de ferrita descargados del reactor son enfriados y luego molidos en húmedo, por ejemplo en un molino de bolas. Durante la molienda, las partículas de ferrita que tienen diámetros inferiores a 1 micra se separan unas de otras debido a la disgregación de los granulos. La molienda requiere menos de 1 hora y un consumo de energía que varía de 10 a 40 kWh por 1 tonelada de polvo de ferrita.

Este procedimiento será descrito en lo que sigue haciendo referencia a la figura.

El granulador-secador por pulverización A es alimentado con una suspensión espesa a (que contiene -- 40-50% de sólidos), que consta de agua, óxido de hierro, carbonato de bario o de estroncio y aglutinante (bentonita, molasas etc.). El producto c secado y granulado -- (procedente del granulador A y del ciclón B) es recogida

400973

-1 ABR 1972



do en la tolva C y luego alimentada continuamente al reactor de lecho fluido D. El producto calcinado d se descarga continuamente desde el reactor, se enfría y se transporta a la molienda en húmedo.

5 En el lecho fluido D la temperatura de reacción (950° - 1150°C) se mantiene constante por combustión, en el interior del lecho, de un combustible carbonoso e con aire f. A través de toberas laterales se introduce en el reactor el combustible no sulfurado e, que no importa que sea líquido o gaseoso. El aire f se introduce a través de una placa perforada situada en el fondo del lecho. Los gases calientes g que abandonan el reactor se enfrían hasta 500-800°C mezclándolos con el aire f y haciéndolos circular hasta el granulador-secador A. Además de con los gases g, el granulador A es alimentado con los gases calientes h, que también están a 500-800°C, generados por combustión externa, en el quemador E, del combustible e con un exceso de aire f. Los gases g y h se utilizan para evaporar el agua de la suspensión a. Los gases k que circulan desde A a 150-200°C depositan los gránulos más pequeños en el ciclón B y luego son expulsados a la atmósfera.

El procedimiento según este invento permite superar los inconvenientes antes mencionados de la técnica anterior y además se consiguen las siguientes ven-

406973



-1

tajas:

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- La distribución de temperatura uniforme en el lecho fluido de ferrita impide la formación de clinkers fuertemente endurecidos constituidos por granos cuyo tamaño medio está comprendido entre 10 y 200  $\mu$  ; consiguientemente las propiedades morfológicas y dimensionales de las partículas de óxido de hierro permanecen inalteradas en el producto final de la reacción. Esto no se puede conseguir en absoluto según las tecnologías tradicionales.
  - Variando tanto la temperatura como el tiempo de permanencia del sólido en el reactor es posible ajustar con considerable exactitud y flexibilidad el engrosamiento de cada partícula individual dentro de los límites deseados para cada caso, según el uso final a que es destinado el polvo, y para obtener en cualquier caso partículas más pequeñas de 1  $\mu$  . Las partículas individuales pueden ser desaglomeradas unas de otras por operaciones de molienda suave que requieren un décimo o incluso menos, de la energía y el tiempo, en comparación con el procedimiento de la técnica anterior.
  - Gracias a las condiciones de trabajo en la mo

29.8.72

400973



5 lienda suave es posible impedir la contaminación del producto por las chapas y las bolas del molino. Por lo tanto puede obtenerse una estequiometría más exacta, así como una pureza más alta de la ferrita; siendo estas propiedades muy importantes para las características magnéticas de los productos acabados.

10 -El calor sensible de los gases calientes que circulan desde el reactor de lecho fluido es utilizado en su totalidad para secar la mezcla de óxido de hierro y carbonato de Ba (ó de Sr), permitiendo por lo tanto ahorrar una cantidad considerable de combustible y trabajar con volúmenes más pequeños de gas en comparación con los procedimientos tradicionales.

15 Los parámetros magnéticos que caracterizan un polvo de ferrita son los siguientes:

- $\zeta_s$ , momento de saturación magnética por unidad de masa;
- 20 -  $I_c$ , campo coercitivo intrínseco, a saber, el campo magnético negativo que lleva la magnetización,  $I$ , de la muestra a cero.

Según el sistema C.G.S. (e.m.)  $\zeta_s$  es expresado en e.m.u./g y la  $I_c$  en Oersted, abreviado Oe.

25 El parámetro anterior es medido estableciendo

406973



externamente un campo magnético de 18 kOe y por lo tanto, en estas condiciones, las muestras de ferrita están próximas a la saturación. Los valores obtenidos son proporcionales al número de momentos magnéticos elementales, orientados en la misma dirección, presentes en las partículas de la muestra. El momento magnético de saturación, proporciona también por lo tanto alguna indicación sobre el grado de pureza química y cristalográfica de la muestra de ferrita.

10 El último parámetro mide la "dureza" intrínseca en relación con la desmagnetización de la ferrita y proporciona alguna indicación sobre su aptitud para usarse como imán permanente. El valor de  $I_H$ , para un material magnético dado, depende de las dimensiones, morfología y perfección cristalina de las partículas.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar mejor el presente invento industrial, sin que sean, sin embargo, una limitación del mismo.

#### EJEMPLO 1

20 Se trabaja con un equipo como el que se muestra en el diagrama de procesos de fabricación. El reactor D se mantiene a la temperatura de trabajo por combustión, en el interior del lecho fluido, de  $4,3 \text{ m}^3/\text{h}$  de metano con  $50 \text{ m}^3/\text{h}$  de aire. Los gases calientes que abandonan el reactor se mezclan con aire para lle--

406973



var su temperatura hasta 600°C, y se hacen circular al granulador-secador A, al cual son también conducidos -- los gases de combustión h a 600°C procedentes del quemador externo E (8 m<sup>3</sup>N/h de metano y 370 m<sup>3</sup>N/h de aire).

5 Los gases k que circulan desde A a 180°C se liberan de polvo en el ciclón C y luego son expulsados a la atmósfera.

El granulador-secador A es alimentado con -- 140 kg/h de una suspensión que consta de hematites, car  
10 bonato de estroncio, 58% de agua y 1% de bentonita. La proporción molar hematites/carbonato de estroncio es -- 5,8:1. La hematites está constituida por partículas aci  
15 y 0,4 μ. El carbonato de estroncio consta de partículas redondeadas que tienen tamaños medios de aproximadamente 0,2 μ .

En el equipo A la mezcla es secada y granulada. El granulado obtenido presenta la distribución granulométrica siguiente:

+0,25 mm	0,25-0,105 mm	0,105-0,050 mm	- 0,050 mm
10,8 %	80,2 %	9,7 %	2,3 %

El granulado es recogida en la tolva C y alimentado continuamente, a una velocidad de 58 kg/h, al  
25 reactor de lecho fluido D que tiene un diámetro de 40 -

406973



cm. El granulado permanece en el lecho fluido a 1070°C durante aproximadamente 2 horas. El producto e, que es descargado continuamente del reactor, es enfriado gradualmente hasta la temperatura ambiente en el transcurso de tres horas.

Después de molienda en húmedo durante 20 minutos, el polvo obtenido (ferrita de estroncio) examinado en el microscopio electrónico reveló estar constituido por partículas que tenían la forma de placas hexagonales con bordes definidos agudamente, que tenían una -- proporción media diámetro/espesor = 4/1 y tamaños medios de 0,4  $\mu$  (con una desviación lineal típica de 0,10  $\mu$ ). Las características magnéticas del polvo eran las siguientes:

momento de saturación magnética :  $\sigma_s$  (18 kOe) : 65 e.m.u./g;  
coercitividad intrínseca :  $I_c = 4700$  Oe.

Este tipo de polvo que consta de placas anisótropas regulares es el más empleado para fabricar plastoferritas o productos sinterizados, principalmente cuando se trabaja con orientación mecánica de las partículas de polvo (por calandrado o por extrusión).

#### EJEMPLO 2

El granulador A es alimentado con una suspensión que contiene magnetita (obtenida a partir de sulfato ferroso), carbonato de bario, 54% de agua y 1% de mo

406973



5 lasas. La proporción molar magnetita/carbonato de bario es 4:1. La magnetita consta de partículas que exhiben una morfología cúbica y que tienen un diámetro medio de aproximadamente  $0,12 \mu$ . El carbonato de bario consta de partículas redondeadas de aproximadamente  $0,15 \mu$  de diámetro.

10 El granulado obtenido es alimentado continuamente a una velocidad de  $65 \text{ kg/h}$ , al reactor de lecho fluido que tiene  $40 \text{ cm}$  de diámetro. El granulado es mantenido aproximadamente 3 horas a  $1115^\circ\text{C}$ .

15 El reactor se mantiene a la temperatura de trabajo por combustión de  $2,9 \text{ kg/h}$  de queroseno y  $42 \text{ m}^3\text{N/h}$  de aire. La velocidad de los gases en el reactor es  $0,5 \text{ m/seg}$ . Los gases que abandonan el reactor se mezclan con aire frío para llevarlos hasta  $600^\circ\text{C}$ , y se hacen circular al granulador A, al cual se conducen también los gases de combustión obtenidos en E ( $5,1 \text{ kg/h}$  de queroseno y  $285 \text{ m}^3\text{N/h}$  de aire) también a  $600^\circ\text{C}$ . Los gases k dejan A a  $180^\circ\text{C}$ .

20 La ferrita de bario, descargada de D, es enfriada y luego molida en húmedo durante 30 minutos.

25 En el microscopio electrónico las partículas revelaron una forma redondeada muy uniforme (tamaño medio:  $0,70 \mu$ , desviación lineal típica:  $0,28 \mu$ ), con bordes suaves. El grado de dispersión de las dimensiones -

406973



1 ABR. 1975

de las partículas es bastante alto, permitiendo por lo -  
tanto densificar fácilmente el polvo.

La presente solicitud, que corresponde a la -  
presentada en Italia, el 24 de Septiembre de 1971, bajo  
5 el número 29049 A/71, se acoge a los beneficios del ar-  
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### R E I V I N D I C A C I O N E S

Los puntos de invención propia y nueva, que se  
presentan para que sean objeto de la presente solicitud  
10 de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son  
los siguientes:

1.- Un procedimiento continuo para producir -  
ferritas de bario o de estroncio a partir de óxido de -  
hierro y carbonatos de bario o de estroncio, caracteri-  
15 zado porque: a) una suspensión que consta de óxido de -  
hierro, carbonato de bario o de estroncio, agua y un --  
aglutinante es secada y granulada utilizando los gases

29.8.72

- 14 -

*A*

406973.1



calientes que circulan procedentes de la etapa b) unidos con gases de combustión calientes obtenidos separadamente; b) los gránulos obtenidos en la etapa a) son calcinados, durante 0,5 - 4 horas a 950 - 1150°C, en un reactor de lecho fluido, calentados por combustión, en el interior del lecho fluido, de un combustible carbonoso no sulfurado con aire; c) la ferrita obtenida es enfriada y molida en húmedo.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de óxido de hierro se utiliza hematites sintética, magnetita sintética o un hidróxido de hierro.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción atómica entre el hierro y el bario o el estroncio varía desde 11,5:1 a 12:1.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el óxido de hierro y el carbonato están en forma de polvo de tamaño inferior a una micra.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el secado y la granulación se efectúan por medio de los gases calientes a 500 - 800°C.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las

29.8.72

406973



reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los gases calientes que circulan desde el reactor de lecho fluido se mezclan con aire para llevar su temperatura a 500 - 800°C, y luego se utilizan para secar y granular la suspensión.

7.- Un procedimiento continuo para producir ferritas de bario.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 1 ABR. 1975

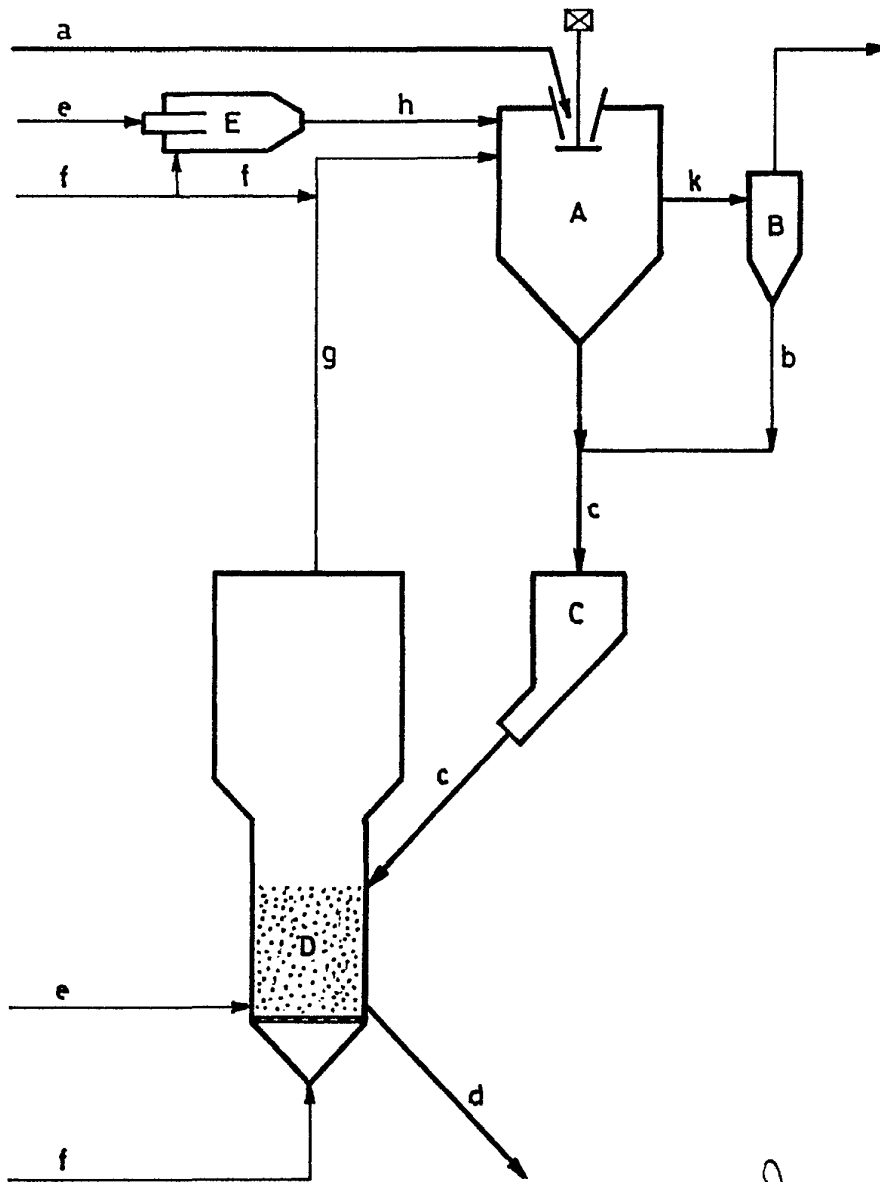
P. A.

Alberto de Llanos  
for Fodor

29.8.72  
ASM

13

23



Approved by  
For Power