

PATENTE DE INVENCION

FMC No. 1554.



418498

Int. Cl. C 01 D

418498

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CARBONATOS  
ALCALINOTERREOS GRANULARES.

=====  
*Solicitante:* FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en  
633 Third Avenue, New York, New York 10017, EE.UU. de A.

=====  
Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de carbonatos de metales alcalinotérreos, granulados, no pulverulentos, que son particularmente adecuados para la fabricación de vidrio.

5. Los carbonatos alcalinotérreos de calidad vidrio



- muestran con frecuencia una rotura física objeccionable durante el almacenamiento y transporte, para formar finos que en su posterior manejo desarrollan serios problemas de polvo que puede ser soplado del horno de vidrio, siendo necesario con
5. ello la carga de más material al horno al objeto de alcanzar una concentración final fija en el vidrio. Dichos carbonatos alcalinotérreos granulados tienen una tendencia a desaglomerarse o a separarse, particularmente en atmósfera húmeda, o a degradarse físicamente para formar polvo. Este problema es
10. posiblemente una característica del carbonato alcalinotérreo tal y como se produce comercialmente considerando que el producto tendrá un contenido en sodio tan elevado como de dos décimos a cuatro cuartos por ciento en la composición, probablemente como carbonato sódico.
15. No es nuevo el empleo de silicatos alcalinos solubles como aglomerantes para los carbonatos alcalinotérreos. James Garret Vail, en su tratado "Silicatos Solubles, sus propiedades y usos" (Volúmen II, página 446), cita el empleo de mezclas de silicato sódico y piedra caliza para la construcción de carreteras, antes de 1.930. El silicato sódico
20. se ha empleado también tanto para proporcionar una unión verde como para facilitar el desarrollo de una unión sinterizada tras el fogueado de refractarios de "magnesita" (MgO). Existen otras referencias de la aglomeración de piedra caliza
25. o mezclas que contienen piedra caliza con silicatos solubles. Aparentemente, su conversión a silicatos alcalinotérreos insolubles, proporciona el mecanismo de aglomeración. Esto podría ser exacto tanto en sistemas acuosos como fundidos.
30. El empleo de silicato sódico como un aglutinante formador de película para consolidar y fortalecer el carbonato



- bárico como aglomerado seco, se describe en la Patente USA No. 3.615.811, concedida a Barrett of Chemical Products Corp. el 26 de octubre de 1.971. Este proceso opera con lechadas secas de carbonatos alcalinotérreos conteniendo silicato sódico que no ha sido sinterizado. Los aglutinantes de silicato, sugeridos, funcionan como una cola cuando se secan, pero tras volverlos a mojar el material se separa para formar una fase dispersable que tiene una viscosidad de aproximadamente 50 - 75 % C.P.S. a un contenido en sólidos del 75 %.
- 5.
10. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de nuevos carbonatos alcalinotérreos, granulares, no pulverulentos, por adición de pequeñas cantidades de silicatos de metales alcalinos solubles, por ejemplo silicato sódico o potásico, a una lechada acuosa
15. de un carbonato alcalinotérreo, la cual se alimenta a un secador y, tras mezclar, secar y sinterizar el material a unos 800°C (700 - 900°C) durante un periodo de tiempo de media hora a 1 hora, se salva la tendencia de carbonato alcalinotérreo hacia la rotura. El fenómeno es atribuible probablemente a la
20. formación de una unión de silicato alcalinotérreo insoluble en agua como un puente entre cristales de los carbonatos alcalinotérreos. Los materiales granulares que salen del proceso de sinterización, constituyen de este modo unos agregados más tenaces y fuertes que los encontrados normalmente con
25. los carbonatos alcalinotérreos y, tras la molienda, tienden a desarrollar un tamaño de malla adecuado para dar más granos y menos polvo fino que los carbonatos preparados convencionalmente. Esto constituye los beneficios directos y las características directas e inmediatas del proceso realizado de acuerdo
30. con la invención.



- De este modo, el proceso consiste en la preparación de una lechada de carbonato de metal alcalinotérreo empleando cualquier técnica de precipitación, lavándolo a la forma pura de modo que cualquier contenido en carbonato sódico, o contenido en sodio, se reduzca virtualmente al mínimo inlavable, siendo reducida la lechada a un contenido en humedad de aproximadamente 35 %, que constituye un nivel conveniente para la manipulación, empleando esta lechada como alimentación al secador de sinterización; inyectar en la lechada, cuando se mezcla a medida que pasa al secador, una solución de silicato sódico de concentración comercial (relación 3,22 de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Na}_2\text{O}$  y densidad 41° Baumé) en una cantidad suficiente para proporcionar alrededor de 0,05 a 0,50 % de  $\text{SiO}_2$  aproximadamente, calculado como tal con respecto al carbonato alcalinotérreo seco de la lechada. Se relaciona la cantidad de silicato con respecto a la base seca a la cantidad seca del carbonato alcalinotérreo debido a que el contenido en agua de la lechada que se alcanza en la etapa de adición de silicato, se ajusta a la conveniencia del operario. El elemento principal consiste en añadir aproximadamente la cantidad correcta de silicato para conseguir, en el secador, la relación apropiada de silicato de metal alcalino a carbonato alcalinotérreo, lo cual es importante para conseguir los resultados finales.

- La ventaja básica de esta invención reside en que la misma proporciona un medio para preparar dichos carbonatos alcalinotérreos, tales como de estroncio y bario, en forma granulada adecuada para utilizarse en vidrio, y cuya forma será mantenida sin degradación física a un polvo objeccionable en presencia de humedad, tal como se encuentra normalmente en las atmósferas húmedas.



418498

- Para comparar el producto de la presente invención con el de la técnica anterior, se trató una lechada acuosa de carbonato de estroncio por la adición de una pequeña cantidad de silicato y a continuación fué secada la lechada, tal y como se realiza en la técnica anterior. La adición de silicato sódico, como tal, se tradujo en una ligera mejora de la resistencia del producto seco. La resistencia fué sustancialmente mejorada cuando las partículas se sinterizaron a unos 800°C de acuerdo con el presente proceso. Por otra parte, ésto hizo que las partículas estuvieran secas como huesos, observándose una cantidad reducida de polvo. El colocamiento de este producto sinterizado en agua no dió lugar en absoluto a que las partículas se rompieran.
- En otra secuencia de observaciones cualitativas, se empleó para fines de secado por aspersión, una lechada de carbonato de estroncio libre de silicato sódico, a un contenido en humedad del 35 %. Se observó que tras calentar este material secado por aspersión, durante un periodo de alrededor de 5 minutos, a 900°C, los cristales crecieron desde un tamaño original de aproximadamente 1 micra hasta 6 micras aproximadamente. Las cristalitas ablandadas se separaron lentamente cuando fueron puestas en agua. Se efectuó un segundo ensayo cualitativo comparativo, con una pequeña cantidad de solución de silicato sódico añadida a la lechada. Cuando este material fué secado a agregados y cuando éstos se calentaron a 700°C, se observó una contracción significativa de los agregados. Las piezas se volvieron tenaces y duras y, tras calentamiento a 900°C, las cristalitas crecieron de nuevo de tamaño en la gama de 3 - 10 micras, pero después de este tratamiento dejaron ya de separarse en agua.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- Una muestra de torta de filtro de carbonato de estroncio se trató con una solución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_2$ , para formar una lechada. Esta se secó a  $120^\circ\text{C}$  durante la noche y se calentó luego a  $650^\circ\text{C}$ , sin sinterización, durante media hora. Después de enfriar, el producto era frágil pero débil y mostraba cristalitas de 1 micra. Después de sinterizar a  $800^\circ\text{C}$  durante media hora, los terrones se contrajeron a una masa densa, dura y de color gris. El producto era tenaz y difícil de moler. Después de triturar todo el producto a un tamaño de malla -20, se encontró que el 56 % era de un tamaño de malla -20 +40 y solo el 16 % era de un tamaño de malla -100, lo cual es indicativo de un material tenaz duro. Las cristalitas se desarrollaron bien a un tamaño medio de 5 micras y no se separaron en agua. La fracción de malla -40 fué analizada con respecto al contenido en sílice, dando un 0,24 % de  $\text{SiO}_2$ , equivalente a 0,49 % de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

- Se cargó un camión con tolva con  $\text{BaCO}_3$ , dejándose estacionado durante un periodo lluvioso de 2 meses, tras lo cual se estrajeron cuidadosamente muestras, encontrándose que las partículas de  $\text{BaCO}_3$  habían experimentado una rotura física significativa. Esto demuestra que el problema existe con  $\text{BaCO}_3$ , al igual que con  $\text{SrCO}_3$ . El  $\text{BaCO}_3$  no se degrada después de sinterizarse con silicato sódico, según la presente invención.

- De este modo, y a base de observación de laboratorio y operación real a escala de planta piloto, el proceso puede ser definido en términos de las etapas de añadir cantidades específicas de silicato, pasar la lechada o torta de filtro así tratada a una etapa de sinterización-secado, en donde se sinteriza a una temperatura de  $700 - 900^\circ\text{C}$ , suficiente para



5. secarla totalmente al estado de huesos y realmente para inducir un cierto grado de fusión del silicato y, a continuación, recuperar el carbonato de metal alcalinotérreo así tratado y reducirlo al tamaño de partícula adecuado para su empleo en vidrio.
10. Se ha encontrado que además de mejorar la estabilidad de carbonato de metal alcalinotérreo, la ulterior molienda para reducir el producto al tamaño de partícula adecuado, proporciona una generación considerablemente reducida de finos y una mejor capacidad de flujo del producto, al igual que una densidad en masa mejorada (alta) del producto.
15. A pesar de que no resulta muy claro lo que sucede precisamente en la etapa de sinterización en presencia del silicato, se obtiene de hecho un producto final mejorado. Puede estar implicado cierto cambio de fase que modifica las interfaces entre las partículas así como la formación de óxido. En la práctica anterior, los precursores de los productos contienen pequeñas cantidades de fases solubles cuando se forman primeramente, cuyas fases solubles en agua, principalmente carbonato sódico, no son fácilmente lavadas antes del secado, lo que tiende a acumularse en los contornos cristalinos durante la sinterización para bloquear la unión intercrystalina y sustituir la unión de fases solubles. Cuando este material es humedecido, la unión se disuelve y permite la separación
20. de las cristalitas. Parece ser que la adición de pequeñas cantidades de los silicatos solubles, seguido por la sinterización a 700 - 900°C aproximadamente, salva esta tendencia hacia la rotura, probablemente a través de la formación de uniones de silicatos alcalinotérreos insolubles, como fuentes entre
25. los cristales. El agregado tenaz y fuerte así producido, cuan-
- 30.



do se somete a molienda rinde más granos y considerablemente menos cantidad de polvo fino.

5. Además o en lugar del silicato sódico, pueden ser útiles como agentes de sinterización, otros polianiones que forman materiales tipo cristal, solubles en agua, con sodio, tal como fosfatos, aluminatos y boratos, etc. La cantidad a añadir al carbonato de metal alcalinotérreo es aproximadamente de 0,5 %.

10. Las razones de las diferencias estructurales observadas en el presente producto con respecto a los productos de la técnica anterior, puede comprenderse por analogía con otros sistemas, por ejemplo  $MgO$ ,  $Na_2CO_3$ , etc. La mayor parte de los materiales cristalinos tienden a sinterizar con la recristalización a temperaturas de aproximadamente 0,6 de sus puntos de fusión absolutos. Si están presentes impurezas formadoras de fundidos, por ejemplo  $Na_2CO_3$ , se disminuyen las temperaturas de sinterización. Si se supone que  $1.500^{\circ}C$  es el punto de fusión para el  $SrCO_3$ , entonces el calentamiento a  $800^{\circ}C$  deberá constituir la sinterización del sólido puro,
15. a condición de que el tamaño de partícula se encuentra en la región "activa" es decir, una micra o menos. Si el tamaño de partícula es de 2 micras o superior, el cuerpo no se sinteriza a una masa densa, sino a una estructura de elevada porosidad con un contacto limitado entre los granos. Cuando el tamaño de partícula es inferior a 1 micra, el cuerpo sinterizado recristaliza para dar granos grandes densamente empacados que están aglomerados directamente entre sí y en contacto con otros granos en prácticamente todas las superficies. Los agregados de dichos granos son casi tan fuertes como los granos simples
20. y necesitan fuerzas rompedoras de láctices para separarlos.
- 25.
- 30.



- En el caso de que estén presentes impurezas formadoras de fundidos, no solo se disminuye la temperatura de sinterización, sino que se cambia el mecanismo de sinterización. Estas impurezas, a elevadas temperaturas, tienden a acumularse en los intersticios cristalinos, disolviendo las superficies cristalinas. Esto causa que los cristales lleguen a redondearse, desapareciendo los cristales más pequeños y llegando a aislarse entre sí los restantes cristales más grandes. En función de la historia tiempo-temperatura de la muestra y de la potencia disolvente y de la cantidad de matriz, los granos pueden variar desde esferas ampliamente aisladas hasta polígonos estrechamente empacados. Sin embargo, si la matriz se disuelve preferentemente, los granos estarán libres y permanecerán como arena suelta. Si la matriz es soluble en agua y el grano insoluble en agua, puede observarse este comportamiento cuando el producto es humedecido con agua.
- En la práctica anterior, el carbonato de estroncio de calidad cristal, que no contiene silicato sódico, consistía en agregados de granos separados de  $\text{SrCO}_3$ . Estos granos estaban totalmente circundados y aglomerados entre sí por una capa de matriz soluble en agua que consistía principalmente en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Cuando se humedecían, los granos se separaban. Estos granos tenían un diámetro aproximado de 10 micras y por lo tanto, se comportaban como polvo bajo flujos de gases los cuales no transportaban los agregados bastos (250 micras) deseados como alimentación para hornos. Cualquier lote húmedo, almacenamiento bajo alta humedad o humedecimiento accidental de la alimentación durante el tiempo entre el secado en la planta y la fusión en el horno de vidrio, podría conducir a la generación de un exceso de polvo. La operación de este me-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



canismo de rotura puede ser verificada por examen de los finos desarrollados tras el almacenamiento. En el caso de que estos finos consistan en granos separados del mismo tamaño y forma que los del producto, es muy probable que se haya formado mediante este mecanismo.

5.

La torta de filtro o lechadas de carbonato de estroncio a los cuales se dirige la mejora, están hechos de grumos floculados de partículas de 0,5 a 2 micras. Cuando se intenta sinterizar este producto, se desarrolla una fase fundida a unos 600°C que humecta totalmente las superficies de las partículas, haciendo que se contraiga el sólido y se vuelva gris. La fusión llega a ser la fase continua y los cristales la fase discontinua. El calentamiento continuo causa el desarrollo de los cristales, con la consolidación y concentración simultáneas de las fases fundidas entre los cristales. El fundido rico en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es un buen disolvente para el  $\text{SrCO}_3$  y tiende a disolver cualquier península o istmo existente, destruyendo con ello cualquiera de los puentes cristal-cristal y aislando completamente los granos de la fase sólida. A medida que el aislamiento es más grande a través del crecimiento cristalino y disolución superficial, el agregado es más fácilmente susceptible a la rotura por la disolución de la unión en agua. Por lo tanto, los carbonatos de estroncio que han sido calentados a temperaturas superiores llegan a ser más fácilmente susceptibles a dicha rotura. Esta misma estructura puede ser desarrollada en  $\text{SrCO}_3$  de calidad reactivo por adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  seguido por sinterización a temperaturas entre 600 y 900°C.

10.

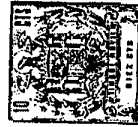
15.

20.

25.

30.

El exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en la fabricación comercial del carbonato de estroncio, procede indudablemente de la precipi-



418498

5. tación con un ligero exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para obtener la máxima recuperación del contenido en estroncio. Este procedimiento no sería objeccionable en el caso de que el exceso de  $\text{Na}^+$  pudiera ser lavado de la torta del filtro. Evidentemente, este exceso no puede ser lavado con agua sola puesto que deja un material sujeto a la formación de uniones solubles tras la sinterización.

10. La presente invención proporciona la adición de un medio aglomerante que forma una unión insoluble en agua entre los cristales, es decir, un silicato soluble. Para esta finalidad, podrían emplearse los fosfatos o aluminatos solubles, sin embargo el silicato es el más compatible con un lote de vidrio. Aquí, el silicato, añadido como material soluble, forma un puente insoluble probablemente por la unión a  $\text{Sr}^{++}$  en la superficie sólida.

15. Los siguientes ejemplos específicos indicarán las condiciones para la práctica real de la invención. Todas las proporciones indicadas en los ejemplos y en la memoria se expresan en peso a menos que se especifique lo contrario.

20. EJEMPLO I

25. En una operación a escala de planta, se alimentó una torta de filtro de carbonato de bario acuoso, conteniendo 60 - 65 % de sólidos, a un horno rotativo, por medio de un husillo de alimentación. Con la torta de filtro de carbonato de bario que se alimenta al husillo de alimentación, se mezcló una solución acuosa casi saturada de silicato sódico (relación en peso  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ , 3,22:1). Se añadió suficiente cantidad de silicato sódico para obtener un carbonato de bario producto conteniendo el silicato en cantidades de 0,17 a 0,42%, expresado como porcentaje en peso de  $\text{SiO}_2$ , basado en el peso

30.



- del carbonato de bario. La mezcla de silicato sódico y torta de filtro de carbonato de bario fué transportada al extremo de alimentación del horno rotativo. El horno se calentó directamente por los gases fogueantes que penetraban en el extremo de descarga del horno. Con esta fuente de calor, el horno se mantuvo a una temperatura suficiente para calentar la alimentación a 780°C. En la práctica, a medida que la alimentación se mueve progresivamente a través del horno en contracorriente con el flujo de gases calientes, se seca progresivamente en primer lugar; a medida que se mueve hacia el extremo de descarga (extremo de gases fogueantes) del horno, se mantiene a 780°C durante un tiempo suficiente para llevar a cabo la sinterización del producto antes de descargarse del horno. El producto fué tamizado para separar la fracción de malla +16 la cual fué molturada a un tamaño de malla -16 +140. Esta fracción molturada y la fracción -16 no molturada, se combinaron para constituir el producto final. La densidad en masa, en estado empacado, del producto, sin adición de silicato, era de 2.340,6 kg/m<sup>3</sup>; el producto con adición de silicato tenía una densidad de 2.772,2 kg/m<sup>3</sup>. El experimento se continuó durante 24 horas, y el producto resultante tenía las siguientes propiedades:

TABLA I

	<u>Tiempo de muestreo</u>	<u>% de silicato (como SiO<sub>2</sub>)</u>	<u>Tamizado en seco</u>	
			<u>%-100</u>	<u>%-140</u>
25.	0757	nada	23,8	19,7
	2052	0,18	13,3	9,3
	0116	0,18	11,5	7,7
	0222	0,21	11,1	7,8
	0418	0,31	4,6	0,9
	0517	0,38	10,3	6,5
	0615	0,42	11,9	8,1
	30.	0920	0,25	11,8
1100		0,17	10,9	7,2



Otros resultados de ensayo obtenidos, son los siguientes:

1) Observaciones de degradación en agua

5. Cuando una muestra del producto molido (conteniendo 0,17 % de silicato, expresado como  $\text{SiO}_2$ ) se colocó en agua bajo un microscopio, no se detectó rotura alguna; el material sin silicato se rompió fácilmente.

2) Ensayos de degradación en húmedo y de tamización

10. Una muestra de tamaño fijo de malla -16 +18 se colocó en agua en un matr az Erlenmeyer, y se sacudió durante media hora, tras lo cual el contenido se colocó en un tamiz de malla 140. Los sólidos de material (malla -140 que pasaban a través del tamiz, fueron recogidos en un filtro, pes ndose para proporcionar el porcentaje de rotura (degradación en %).

15. Los resultados son los siguientes:

<u>Carbonato de bario</u>	<u>% degradación</u>
sin silicato	84,3 - 87,4
con silicato (0,17% $\text{SiO}_2$ )	0,9
con silicato (0,42% $\text{SiO}_2$ )	0,5

20. 3) Ensayo de fragilidad

25. En este ensayo, 100 g del material, tamizado a una malla -16 +40 fueron volteados sobre un tamiz de malla 100 con tres bolas de caucho de goma pura de 35 mm de diámetro, durante 15 minutos. El porcentaje de material que pasó a través del tamiz, fué expresado como la fragilidad en %.

<u>Carbonato de bario</u>	<u>% fragilidad</u>
sin silicato	2,6 - 3,4
con silicato (0,17% $\text{SiO}_2$ )	0,8 - 0,9
con silicato (0,42% $\text{SiO}_2$ )	0,8 - 0,9

418498



4) Dureza del producto

El incremento en la dureza del producto se determinó como una función del índice de trabajo necesario para moler el producto. El índice de trabajo es una medida, expresada en Kwh/ton, del trabajo necesario para moler una tonelada de producto a un tamaño específico determinado.

5.

<u>Carbonato de bario</u>	<u>Indice de trabajo</u>
sin silicato	2,99
con silicato (0,18 % SiO <sub>2</sub> )	13,10
con silicato (0,31 % SiO <sub>2</sub> )	13,43

10.

5) Densidad de partículas

La densidad de una muestra del producto se determinó por desplazamiento de mercurio a practicamente la presión atmosférica.

15.

<u>Carbonato de bario</u>	<u>Densidad g/cc</u>
ningún silicato	3,55
con silicato (0,25% SiO <sub>2</sub> )	3,64

EJEMPLO 2

Se llevó a cabo otra operación a escala de planta, empleando la misma instalación y técnica que en el ejemplo 1; sin embargo, en este caso el experimento se realizó durante 2 días y la alimentación consistió en una torta de filtro de carbonato de estroncio acuoso en lugar del carbonato de bario indicado en el ejemplo 1. Además, la cantidad de silicato sódico añadido fué suficiente para obtener un producto que contenía el silicato en cantidades de 0,10 a 0,17 % aproximadamente, expresado como porcentaje en peso de SiO<sub>2</sub>, basado en el peso del carbonato de estroncio. Durante el experimento, el nivel de silicato se redujo a un valor tan bajo como 0,06 % (expresado como porcentaje en peso de SiO<sub>2</sub>) para de-

20.

25.

30.

418498



terminar el efecto de estos bajos contenidos en silicato sobre el producto. Después de molturar y tamizar el producto como en el ejemplo 1, se encontró que el producto de carbonato de estroncio tenía una densidad en masa de 2.639 kg/m<sup>3</sup> y las siguientes propiedades:

5.

TABLA II

Tiempo de muestreo	% de silicato (como SiO <sub>2</sub> )	Tamizado en seco % 100	%-140
	nada	20,3	16,9
10.	1450	18,8	14,0
	1800	7,7	4,6
	1900	8,6	5,2
	2000	8,2	4,8
	2400	9,5	5,7
15.	0200	8,5	5,0
	0600	9,0	5,8
	1100	8,5	5,3
	1400	-	-
	1800	10,6	7,3
20.	2200	13,1	8,5
	0200	9,7	5,8
	0500	-	5,6
	0600	8,1	5,7
	0800	-	4,9
25.	1300	-	-
	1440	14,6	10,6

Otros resultados de ensayo son los siguientes:

1) Observaciones de degradación en agua

Quando se colocó en agua, bajo un microscopio, una muestra del producto molido conteniendo silicato, no se evidenció rotura alguna; el material sin silicato se rompió fa-

30.



418498

cilmente.

2) Ensayos de degradación en húmedo y tamización

	<u>Carbonato de estroncio</u>	<u>% degradación</u>
	sin silicato	84,4
5.	con silicato (0,19 % SiO <sub>2</sub> )	0,8
	con silicato (0,059 % SiO <sub>2</sub> )	5,7 - 21,6

3) Ensayo de fragilidad

	<u>Carbonato de estroncio</u>	<u>% fragilidad</u>
	sin silicato	4,9 - 8,0
10.	con silicato (0,17 % SiO <sub>2</sub> )	0,36

4) Dureza del producto

	<u>Carbonato de estroncio</u>	<u>Indice de trabajo</u>
	ningún silicato	3,04
	con silicato (0,17 % SiO <sub>2</sub> )	11,50

15. 5) Densidad de partículas

	<u>Carbonato de estroncio</u>	<u>Densidad g/cc</u>
	ningún silicato	3,30
	con silicato (0,17 % SiO <sub>2</sub> )	3,70

EJEMPLO 3

20. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 para rendir un producto que variaba de 0,01 a 0,19 % en peso de silicato (expresado como porcentaje en peso de SiO<sub>2</sub>, basado en el peso del carbonato de estroncio). Se empleó un ensayo de degradación en húmedo y tamización (descrito en el ejemplo 1)

25. para evaluar la tendencia del producto hacia la rotura, obteniéndose los siguientes resultados.

	<u>% de SiO<sub>2</sub></u>	<u>% de degradación</u>
	0,01	86,5
	0,06	13,6
30.	0,08	10,9



<u>% de SiO<sub>2</sub></u>	<b>418498</b>	<u>% de degradación</u>
0,10		3,9
0,14		2,5
0,19		0,76

5. El 0,01 % de SiO<sub>2</sub> representa el nivel inferior de SiO<sub>2</sub> a partir de las impurezas en el producto de carbonato de estroncio. Los resultados anteriores muestran el cambio sorprendente en la resistencia a la degradación tras la adición de una cantidad tan pequeña como de 0,05 % de silicato (expresado como SiO<sub>2</sub>) al producto de carbonato de estroncio.
10. Parece ser que los resultados mejores se obtienen para los niveles de silicato superiores, por ejemplo, 0,14 % (expresado como SiO<sub>2</sub>) y más elevados.
15. La sílice se añade como silicato y permanece indudablemente como silicato en todo momento, si bien puede cambiar de silicato alcalino soluble a silicato alcalinotérreo insoluble. Puesto que resulta difícil definir exactamente la naturaleza del silicato, su porcentaje de contenido es expresado en términos convencionales como % SiO<sub>2</sub>, reconociendo que la sílice no existe probablemente per se en ninguna etapa del producto.
20. Los límites superiores de la adición de silicato dependen probablemente más de razones económicas que técnicas, puesto que el usuario prefiere un producto sin diluir de alta capacidad de ensayo. Aparentemente es suficiente un 0,14 % de SiO<sub>2</sub>, para lograr los mejores resultados. Un límite de aproximadamente 0,50 % de SiO<sub>2</sub> debería ser adecuado incluso con un mezclado imperfecto.
25. Existen razones técnicas para limitar la máxima temperatura de sinterización puesto que las transiciones de
- 30.



- fases y cierta descomposición (en presencia de impurezas) se presentan aparentemente en la zona de 850 - 950°C. El límite inferior de la temperatura de sinterización (aproximadamente 700°C) viene dictado por los niveles de impurezas (incluyendo el nivel de adición de SiO<sub>2</sub>) que controlan la formación de uniones sinterizadas. Estos límites de temperatura no deberán ser considerados como limitativos puesto que variando los niveles de impurezas se podría desarrollar bien una unión insoluble en agua, fuerte, fuera de la gama de 700 - 900°C).
- 5.
10. NOTA
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el No. de Ser. 286.478 de 5 de septiembre de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CARBONATOS ALCALINOTERREOS GRANULARES; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento para la producción de carbonatos alcalinotérreos granulares, seleccionados del grupo consistente en carbonatos de estroncio y bario; caracterizado porque comprende preparar el carbonato como una suspensión en un medio acuoso; reducir el contenido en agua del mismo para formar una mezcla húmeda; alimentar dicha mezcla húmeda a un aparato mezclador mecánico; añadir durante la alimentación, a
- 22



- dicha mezcla, una solución acuosa de silicato sódico, en una proporción tal que se introduzca de 0,05 a 0,50 % en peso de silicato, expresado como dióxido de silicio, en la mezcla, basado en el peso en seco del carbonato; alimentar la mezcla que
5. contiene silicato a una etapa de secado-sinterización, en donde el material se reduce a una base en seco como hueso y finalmente se mantiene a una temperatura del orden de 700 - 900°C hasta sinterizarse, con lo cual se convierte el material a una masa densa libre de polvo; y por último molturar el material
10. a un tamaño de malla de aproximadamente -16 +140.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material es carbonato de estroncio, el silicato se añade en una cantidad de 0,14 % aproximadamente, expresado como porcentaje en peso de  $\text{SiO}_2$ , y la temperatura de
15. sinterización es de aproximadamente 750°C.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material es carbonato de bario, el silicato se añade en una cantidad de 0,17 % aproximadamente, expresado como porcentaje en peso de  $\text{SiO}_2$ , y la temperatura de sinteri-
20. zación es de 750°C aproximadamente.
- 4.- Procedimiento para la producción de carbonatos alcalinotérreos granulares, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina
25. por una sola cara.

Madrid, 5 SET. 1971

FMC CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBU Y MUDEI  
 P.º. Firmados La Costa Ferrández