

429195



B.O.D. 57/00

~~CEAB~~

MEMORIA DESCRIPTIVA PARA SOLICITAR  
PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA  
POR VEINTE AÑOS

a nombre de José de NÓ Martín, domiciliado en la calle  
Menéndez Pelayo, 2, 3ª derecha en Valladolid, por:

PROCEDIMIENTO TERMICO CONTINUO DE ELIMINACION DE CON-  
TAMINANTES SOLUBLES POR RETENCION EN UNA CORRIENTE  
DE FASE LIQUIDA, A PARTIR DE EFLUENTES PRIVADOS DE  
GERMENES.

5 La eliminación de cuerpos di-  
sueitos en un líquido por medio de la congelación o  
solidificación parcial ha sido practicada desde la  
más lejana antigüedad y hoy se siguen usando diver-  
sos procesos de enriquecimiento, en muy distintos  
campos, basados esencialmente en el reparto del so-  
luto producido en condición isotérmica entre las fa-  
ses sólida y líquida coexistentes conformes con las  
bien conocidas líneas de solidus y liquidus de los  
10 diagramas composición-temperatura.



Mas, cuando las proporciones de soluto se reducen hasta constituir solamente una pequeña cantidad de contaminante en un cuerpo de elevada pureza, diversas circunstancias, con fundamentos cinéticos y termodinámicos, concurren a dificultarlo y en muchos casos han impedido hasta ahora la mejora de la pureza de muy diversos cuerpos por el camino térmico de la solidificación preferencial que, por ser esencialmente económico, debería constituir el procedimiento industrial preferido.

El fracaso de los procedimientos anteriores por erróneos, inconvenientes o inadecuados a la industrialización, sea por su discontinuidad, usar equipo más propio de laboratorio, lentitud u otras causas, ha hecho crear y mantener hasta hoy procesos sobre bases diferentes -aun siendo esencialmente más costosos- y de los cuales sería ejemplo la purificación del Aluminio por refino electrolítico, por el cual el metal con una centésima por ciento duplica el precio del que contiene una décima por ciento de impurezas.

Precisamente por ello y a fin de encontrar un procedimiento industrial, la purificación de los cuerpos y en especial de los metales ha sido ultimamente objeto de numerosos trabajos y patentes realizados y solicitados por personalidades y sociedades del más alto prestigio científico y técnico y de la más alta capacidad financiera e industrial. Lo cual prueba, entre otras cosas, el interés económico de su consecución en primera, la solidez de



las bases científicas y la importancia de los escollos en que han fracasado los distintos procedimientos.

5 Ha servido de estímulo el éxito y los logros derivados del procedimiento creado por Pfann, hace más de veinte años de la "fusión por zonas", máxime porque partiendo de fundamentos coincidentes, el citado método de "fusión por zonas" adecuadísimo para  
10 ultrapurificaciones de pequeñas cantidades de sólidos en barritas, no se adapta a la producción en gran escala por la lentitud de la difusión que le es inherente.

El nuevo planteamiento en el cual se ha basado el solicitante para la elaboración del procedimiento nuevo y original de purificación por "solidificación preferencial" tiene en cuenta muy principalmente otros condicionantes de carácter termodinámico, como son la entropía de mezcla y la existencia e importancia de la subfusión para la germinación homogénea; y otros de carácter cinético y estérico como son la velocidad de difusión de los elementos segregados y la aparición de volúmenes de líquido interdendrítico con movilidad limitada y cargados de impurezas que solidifican indeseadamente, en procedimientos anteriores, aminorando la pureza del sólido.  
25

El más alto valor de la entropía de mezcla por unidad de contaminante cuanto más elevada es la pureza, constituye otro factor importante a considerar en la purificación.

30 Los anteriores procedimien-



tos tienen de común producir una germinación ordinaria-  
nariamente homogénea. Esa germinación ha de crear  
en el seno del líquido una superficie de separación  
con el gremen sólido y la energía interfacial corres-  
pondiente.

5 La reducción de volumen obtenida en la solidi-  
ficación de los gérmenes suministrará la variación  
de energía libre de volumen que ha de contrarrestar  
a la citada energía libre interfacial para permitir  
10 el desarrollo espontáneo de la germinación y el cre-  
cimiento de los gérmenes. Mas, como es bien conocido,  
la germinación es inicialmente inestable, existien-  
do una barrera de energía procedente de la creación  
de superficie; y a la temperatura de equilibrio (fu-  
15 sión) un metal simple carecería de potencial termo-  
dinámico capaz de impulsar la germinación espontánea.

La subfusión sería, pues, la productora de la  
germinación y esa subfusión habría de ser tanto más  
importante cuanto más pequeño sea el germen; sobre  
20 todo si hay que hacerlo aparecer.

Aquí radican, a juicio del firmante, algunas  
de las causas primordiales de los fracasos de dis-  
tintos procedimientos que incluyen una germinación.

La subfusión y la extensión de las superficies  
25 donde se practica, dá lugar a la aparición de nume-  
rosos gérmenes que en los estadios siguientes se con-  
vierten en cristales de base dendrítica en los me-  
tales. En el crecimiento y desarrollo del cristal  
dendrítico tienen capital importancia las condicio-  
30 nes circundantes de flujo térmico y de enriqueci-



miento en impurezas del entorno, debido a la segregación por la solidificación parcial, no suficientemente contrarrestada por la lentitud del proceso difusorio y por la falta de movilidad originada por el enrejado dendrítico; por lo cual van siendo encerradas masas de líquido enriquecido en contaminantes, las cuales terminan solidificando entre cristales o entre los brazos dendríticos; contaminando al conjunto de lo cristalizado que, inicialmente, fué puro.

Así, un proceso de purificación por solidificación preferencial, que potencialmente puede rendir producto de calidad análoga a la "fusion zonal" y posee la capacidad de realizarse en operación única y con velocidades varias veces mayores, ha venido fracasando cómo proceso industrial de producción, en las realizaciones anteriores.

El procedimiento nuevo y original que vamos a describir es obligadamente delicado, aunque no difícil de realización; y son variados los aparatos en que, en principio, puede llevarse a cabo por lo cual serán descritos en memorias para solicitud de patentes independientes, como determina nuestra legislación.

La delicadeza y complejidad del procedimiento proviene de la necesidad de atender a los condicionantes termodinámicos y cinéticos utilizándoles en lo posible, en lugar de contrarrestarles con acciones energéticas mas potentes, pero destructoras de la capacidad de purificación.

Comprende el nuevo procedimiento la purificación por solidificación preferencial de una corriente líquida a



temperatura cercana inmediatamente a la del cuerpo puro fundente y severamente regulada. La solidificación se ejecuta, sin creación de gérmenes, de manera continua y parcial sobre sólido preexistente puro, diluyéndose y  
5 eliminándose en el efluente las impurezas correspondientes al líquido purificado al solidificarse, merced a la abundante corriente del líquido excedente.

La corriente afluyente a la purificación llenará las condiciones de:

10 a) estar exenta de gérmenes heterogeneos, en todo lo posible.

b) sobrepasar ligeramente las condiciones de equilibrio a fin de evitar cualquier germinación intempestiva y

15 c) ser en su composición (dentro de las condiciones económicas y de preparación del líquido a purificar) de la mas reducida diferencia en entropia de mezcla respecto a la composición depurada que se trata de obtener.

20 Las impurezas que se trata de eliminar han de rebajar el punto de fusión y tendrán un coeficiente de reparto entre el sólido y líquido del cuerpo a purificar conveniente.

25 El procedimiento consiste en hacer llegar la corriente afluyente a un recinto en el que hay una pared fría y termicamente conductora.

Las restantes paredes del conducto y el recinto se comportarán en marcha normal como aislantes: y no provocarán la germinación heterogenea ni homogenea, esto es: no facilitarán gérmenes heterogeneos por su calidad, ni  
30 permitirán. por su temperatura la formación en ellas de



gérmenes homogéneos con el caldo.

En el recinto, la pared fría estará constituida por por cuerpo puro de igual calidad e igual o superior pureza al purificado pretendido. De tal manera ni se precisa subfusión para la creación de gérmenes, ni hay sensible variación de superficie interfacial sólido-líquido.

El cuerpo sólido que ofrece esta superficie pura, estará constituido por el menor número de cristales posibles. Este agregado cristalino será desplazable y la velocidad de desplazamiento se regulará en relación con el calor eliminado y, consecuentemente, con el espesor producido por la solidificación sobre la dicha superficie en contacto con el líquido a depurar.

La pared opuesta del recinto, mantenida a temperatura igual o ligeramente superior a la de solidificación del cuerpo puro, creará un gradiente de temperatura entre ella y la superficie solidificante para favorecer la deposición sin formación de dendritas ni crecimiento innecesario de superficie interfacial.

El abundante exceso de líquido para diluir contaminantes estará protegido desde el recinto contra las causas de germinación.

Al objeto de facilitar la iniciación, acabado y asegurar la reanudación y continuidad de la operación, tanto las paredes como los conductos serán susceptibles de contener elementos calefactores incorporados y en general cambiadores de calor para el termostatzado, sin perjuicio del aislamiento con el exterior. Para distanciar a los solutos del sólido se usan, según los casos, acciones electrodinámicas, ultrasonidos, liberación de gases, etc



Explicadas las condiciones de realización y para me-  
jor aclarar lo esencial. se apreciará que el nuevo pro-  
cedimiento logra la eliminación de contaminantes solubles  
reteniéndoles en una corriente de fase líquida; la cual  
5 fase permanece en movimiento como tal corriente desde la  
entrada de los efluentes (con éste objeto limpios de gér-  
menes) hasta su salida , que la hace eliminando a los di-  
chos contaminantes solubles con el gran exceso de líquido.  
Sin que el enriquecimiento en estos contaminantes solu-  
10 bles.-producido en la fase líquida por el efecto térmico  
continuo y simultaneo del enfriamiento dirigido y la con-  
secuente solidificación de cuerpo puro,-dé lugar a que -  
surjan en el seno del líquido obstáculos al desplazamien-  
to de la corriente por formación de gérmenes, precipita-  
15 dos. cristales y dendritas penetrantes entre el líquido.

La aparición de los mencionados obstáculos.- causan-  
tes de la inmovilización de la fase líquida, de la con-  
secuente contaminación del sólido y de fracaso en los in-  
tentos de purificación por solidificación preferencial,-  
20 se previenen y obvian en el procedimiento de nuestro ob-  
jeto.

No bastando la abundante dilución y la regulación de  
temperaturas para prevenir las inmovilizaciones más o me-  
nos localizadas de la fase líquida, el procedimiento ob-  
25 jeto de la invención las elimina, según los casos, me-  
diante el concurso simultaneo con ellas de todas o varias  
de las siguientes acciones:

a) la presentación ante el efluente líquido de una  
superficie de sólido puro, formada de pocos cristales,  
30 que goza de una privilegiada condición termodinámica pa-



ra que el cuerpo solidifique sobre tal superficie en lugar de crear gérmenes o cristales que aumentarían la superficie interfacial.

5 b) la dispersión de los contaminantes.-acumulados en la película líquida a la inmediación de la interfase como consecuencia de la solidificación,- y cuya dispersión se logra por la colaboración con tal concentración elevada o potencial difusorio de acciones electrodinámicas y/o impulsos ultrasónicos y/o desarrollo de gases, cuidando en lo posible de aunar la acción convectiva.

10 c) la minimización del espesor de la película líquida interfacial, rica en contaminantes, por la rápida circulación de la fase líquida.

#### N O T A

15 Descrito suficientemente el procedimiento, el autor hace constar que el procedimiento no comprende la manera de preparar el efluente privado de germen heterogeneos a partir del cual se realizará la purificación debida a la eliminación de contaminantes solubles reteniendoles en  
20 la fase líquida mantenida en movimiento; y que por ello ese efluente puede provenir de cualquier manera de prepararle y que tampoco son inherentes al procedimiento los equipos de medición, regulación e intercambio de calor, ni aún la forma y constitución del aparato, fuera del cumplimiento de las condiciones descritas por lo cual habrá de  
25 usarse en cada efluente el que cumpliendo las de ésta memoria satisfaga las precisas por el efluente, siendo lo que constituye la esencia nueva y original del procedimiento para el cual se solicita patente de invención en ES-  
30 PAÑA por veinte años lo que se consigna en las:



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

1ª.- PROCEDIMIENTO TERMICO CONTINUO DE ELIMINACION DE  
CONTAMINANTES SOLUBLES POR RETENCION EN UNA CORRIENTE  
DE FASE LIQUIDA. A PARTIR DE EFLUENTES PRIVADOS DE GER-  
5 MENES. Consistente en la retención de la mayor parte de  
los contaminantes en la fase líquida y caracterizado por  
que ésta fase es mantenida en movimiento en forma de co-  
rriente durante la parcial separación del solvente de  
dicha fase líquida por el efecto térmico continuo del en-  
10 friamiento dirigido sobre una zona periférica de la co-  
rriente.

2ª.- Procedimiento, conforme a la anterior reivindica-  
ción, caracterizado porque la eliminación de los conta-  
minantes solubles que lleva a cabo la corriente de fase  
15 líquida. se ejercita no solamente sobre los contaminan-  
tes solubles propios de la fase líquida no solidificada,  
más también sobre una parte importante de los conminan-  
tes solubles que encontrándose disueltos en el efluente  
de partida. quedan en la fase líquida. al solidificar el  
20 solvente parcialmente y distribuirse los contaminantes  
entre las fases conforme al coeficiente efectivo de re-  
parto.

3ª.- Procedimiento, conforme a las anteriores reivindi-  
ciones, caracterizado porque se mantiene un abundante ex-  
25 ceso de corriente en fase líquida para facilitar, dis-  
persa en ella, la eliminación de los contaminantes solu-  
bles. Evitando, con el abundante exceso, que sea dañoso,-  
al propósito fundamental de mantener la fase líquida en  
movimiento,- el enriquecimiento en contaminantes solubles  
30 producido en la fase líquida al retener en ésta fase la





parte de contaminantes que el solvente abandona al solidificarse.

5 4<sup>a</sup>.- Procedimiento, conforme a las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la retención en la corriente de fase líquida de los contaminantes solubles se logra impidiendo surjan en el seno de la fase líquida obstáculos a su movilidad, como gérmenes, precipitados, dendritas y aún cristales; para lo cual el efluente de partida debe estar en lo posible exento de gérmenes heterogeneos y a  
10 temperatura no menor del punto de fusión del solvente puro en evitación de cristalizaciones intempestivas; y porque se establece en contacto con la corriente líquida, una extensa superficie de solvente sólido puro como germen macrocristalino, a través de cuya superficie, únicamente,  
15 se ejerce el efecto térmico continuo del enfriamiento dirigido.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento, conforme a las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el enfriamiento dirigido, ejercitado a través de la superficie del solvente sólido y  
20 puro, sobre la corriente de fase líquida, es regulado de forma que se eviten subenfriamientos perniciosos causantes de las cristalizaciones en formas dendríticas, basálticas y cupulares. Cooperando tal enfriamiento regulado, lento y sobre superficie extensa a que la solidificación  
25 del solvente se limite a hacer crecer paulatinamente el espesor del sólido sobre la superficie interfásica inicial mediante la deposición del solvente sobre la estructura cristalizada en sus zonas de preferencial energía libre, en condiciones tan inmediatas al equilibrio como requiera  
30 la deseada purificación según informan sus diagramas com-



posición-temperatura y ordinariamente permitiendo enfriamientos sólo uno, dos o pocos grados centígrados por debajo del punto de fusión del solvente puro.

5 6ª.- PROCEDIMIENTO TERMICO CONTINUO DE ELIMINACION DE CONTAMINANTES SOLUBLES POR RETENCION EN UNA CORRIENTE DE FASE LIQUIDA, A PARTIR DE EFLUENTES PRIVADOS DE GER- MENES.

Tal como se contiene en la presente memoria, mecanografiada a dos espacios y que consta de doce hojas.

10 Valladolid a veinticuatro de julio de 1974.