

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

6 NOV. 1978

Concedido el registro de la invención con los efectos de ley que la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(10) ES	(11) NUMERO 76 60744	(12) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 14 JUL 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
PV. 76 23128	23 de Julio de 1.976	Francia
PV. 76 23129	23 de Julio de 1.976	Francia
PV. 76 23130	23 de Julio de 1.976	Francia
PV. 76 23131	23 de Julio de 1.976	Francia
(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(38) CLASIFICACION INTERNACIONAL C01F/C25C	(39) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(34) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGLOMERADO DE ALUMINA DE GRAN RESISTENCIA MECANICA"		
(71) SOLICITANTE (S) ALUMINIUM PECHINEY, entidad francesa		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 28, rue de Bonnel, 69003 LYON, Francia		
(72) INVENTOR (ES) Henri MERCIER, Joseph COHEN y Pierre MAUREL		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO		

La presente invención se refiere a aglomerados de alúmina de gran resistencia mecánica, de granulometría regulable de tal modo que se adapte a las exigencias técnicas del usuario, obtenidos por compactado de un producto intermedio que procede de la descomposición incompleta de una sustancia que pertenece al grupo constituido por el cloruro de aluminio exahidratado, los nitratos de aluminio hidratados, los sulfatos de aluminio hidratados que responden a la fórmula $Al_2O_3 \cdot xSO_3 \cdot yH_2O$, así como los sulfitos de aluminio hidratados, de fórmula, $Al_2O_3 \cdot xSO_2 \cdot yH_2O$, siendo seguido el compactado de una granulación y de un tratamiento térmico de los granulados, así como a sus procedimientos de obtención.

La invención se refiere igualmente a los aglomerados de alúmina de gran resistencia mecánica, de formas variables, obtenidos por moldeo a presión, seguido de un tratamiento térmico.

Desde hace largo tiempo, la industria especializada en la obtención de la alúmina y de su transformación en aluminio por electrólisis ígnea se ha tropezado con dificultades importantes que ha intentado resolver.

La primera dificultad fué la de las pérdidas de alúmina por vuelo, dificultad que era sentida durante las manipulaciones de este material y durante su empleo en las cubas de electrólisis ígnea. En virtud de este motivo, se ha revelado necesario crear instalaciones costosas de recuperación y de eliminación del polvo.

Otra dificultad, que ha surgido igualmente, se refería a la recuperación de algunos elementos incluidos en los efluentes gaseosos procedentes de las cubas de electrólisis.

lisis ígnea. Para ello, una técnica usual actualmente utilizada consiste en crear un contacto íntimo entre los efluyentes gaseosos y la alúmina que sirve para la alimentación de las cubas.

5 Ahora bién, para que la absorción de estos elementos sea satisfactoria, el experto ha verificado que se hacía necesario que la alúmina así puesta en contacto poseyera una superficie específicamente BET adaptada a este uso.

10 Finalmente, una última dificultad que se ha revelado importante entre todas las demás, se refería a las variaciones comprobadas en las granulometrías de la alúmina, cuando el experto deseaba disponer de una granulometría sensiblemente constante en el tiempo, de tal modo que el funcionamiento de las cubas de electrólisis ígnea no fuese perturbado por estas variaciones.

15 En virtud de estas múltiples dificultades e inconvenientes con que se ha tropezado el experto, ha habido ese interés en dar a la alúmina una forma de aglomerados particularmente apropiada para la electrólisis ígnea, de tal modo que fuese posible disponer de un producto cuyas características
20 deseadas fuesen reproducibles, es decir permanentes en el tiempo.

25 A fin de encontrar una solución a estos inconvenientes, se han propuesto numerosos procedimientos de aglomeración de la alúmina, ampliamente descritos en la literatura especializada.

Un primer tipo de procedimiento ha sido propuesto y consistía en aglomerar mecánicamente una pasta obtenida por la mezclado una alúmina "Bayer" y de un aglutinante apro-

piado que podía ser una solución de un ácido, de sales de aluminio tales como, por ejemplo, nitrato de aluminio, estearato de aluminio, etc.

5 Después de la aglomeración, por extrusión, por compactado ó por cualquier otro medio mecánico, los granulados obtenidos experimentaban una calcinación. Dichos procedimientos eran costosos y daban productos granulosos, contaminados no solo por pequeñas proporciones en Na_2O procedentes del procedimiento Bayer, sino también por el aglutinante ó por lo que quedaba después del tratamiento térmico.

10 Otro procedimiento, que representaba una mejora importante, ha sido propuesta a continuación. Descrito en la patente francesa 2.267.982, consiste en producir una alúmina activa aglomerada utilizando como materia prima el hidrato de aluminio obtenido por el procedimiento Bayer.

15 Esta materia prima, que debía tener una pequeña proporción en impurezas, más particularmente en impurezas sódicas, era en primer lugar sometida a un secado para eliminar el agua de impregnación y después era compactada, sin adición de aglutinante, por paso en continuo entre dos cilindros entre los que se establecía la presión deseada. La banda continua así producida era fragmentada según las dimensiones deseadas y los fragmentos sometidos a un tratamiento térmico de activación convencional.

20 Pero los diversos procedimientos propuestos hasta el presente se referían a la aglomeración de una alúmina hidratada procedente esencialmente del ataque de la bauxita según el procedimiento Bayer. Fuera de este procedimiento básico, existen diversos procedimientos ácidos de ataques de mi-

nerales silico-aluminosos que no pueden tratarse por el procedimiento alcalino de Bayer, procedimientos que constituyen una etapa importante en la obtención de una alúmina pura.

5 Con tal fin la entidad solicitante ha descrito en la patente francesa 1.419.879 un procedimiento de transformación ó de purificación del cloruro de aluminio exahidratado, procedimiento que constituye un estadio intermedio importante en la obtención de la alúmina pura a partir de minerales silico-aluminosos que no pueden tratarse por el procedimiento alcalino Bayer, y para los que se ha recurrido a medios de ataque ácido, que transforman la alúmina del mineral en un cloruro hidrato.

15 Pero se sabe que el cloruro de aluminio exahidratado obtenido por precipitación se presente en forma de bastoncillos cuya longitud varía, usualmente entre 50μ y 1.500μ , según las condiciones de cristalización elegidas.

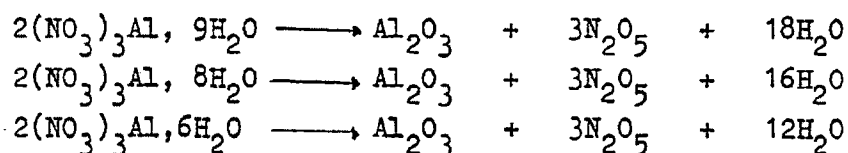
20 Durante la descomposición térmica del cloruro de aluminio hidratado según la ecuación: $2\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$, a una temperatura que se sitúa por ejemplo entre 600°C y 900°C en lecho estático o dinámico, la alúmina recogida se presente igualmente bajo el aspecto de bastoncitos cuyo volumen es igual al 35% aproximadamente del de los bastoncitos iniciales de cloruro de aluminio exahidratado. Estos bastoncitos de alúmina son frágiles y soportan mal los fenómenos de atrición que se producen tanto durante los tratamientos térmicos como durante las operaciones de transferencias mecánicas, neumáticas ú otras.

25 Por estas razones la alúmina así obtenida, se presenta en general, bajo la forma de partículas muy finas,

sensibles a los vientos, que presenta de una manera simultánea varios de los inconvenientes anteriormente descritos.

Otro procedimiento de ataque ácido de minerales silicoaluminosos existe y consiste en atacar el mineral de partida por HNO_3 procedimiento que constituye igualmente un estadio intermedio importante en la obtención de una alúmina pura, transformando la alúmina del mineral en un nitrato de aluminio hidratado que responde a la fórmula $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, siendo n generalmente igual a 9 pero que puede tomar los valores 8 ó 6.

Por tratamiento térmico, los nitratos se descomponen según las ecuaciones siguientes:



En función de las temperaturas, N_2O_5 puede descomponerse en diversos otros óxidos de nitrógeno.

A la entidad solicitante le ha parecido posible regular esta descomposición haciendo variar los tiempos y temperaturas de tal modo que se obtenga un "producto intermedio" nitrado e hidratado incompletamente descompuesto.

Cuando la descomposición de los nitratos de aluminio hidratados es total, la alúmina obtenida se presenta en general, bajo la forma de partículas muy finas, sensibles a los vientos, y que tienen simultáneamente varios de los inconvenientes anteriormente citados.

Pero igualmente se ha conocido otro procedimien-

to ácido que consiste en atacar el mineral de partida por H_2SO_4 , procedimiento que constituye igualmente un estadio intermedio importante en la obtención de una alúmina pura transformándose la alúmina del mineral en un sulfato de aluminio hidratado que responde a la fórmula general $Al_2O_3 \cdot xSO_3 \cdot yH_2O$ en la que x e y pueden variar entre amplios límites, pero corresponden a los sulfatos conocidos del experto pertenecientes al grupo constituido por los sulfatos ácidos, sulfatos básicos y sulfatos neutros hidratados de aluminio.

En general, x puede tomar el valor de 0,5 a 5 mientras que y toma el valor de 0 a 18.

Durante la descomposición térmica del sulfato hidratado, según la ecuación $Al_2O_3 \cdot xSO_3 \cdot yH_2O \longrightarrow Al_2O_3 + xSO_3 + yH_2O$, se ha revelado posible regular esta descomposición haciendo variar los tiempos y temperaturas de tal modo que se obtenga un "producto intermedio" sulfatado e hidratado incompletamente descompuesto.

Cuando la descomposición de los sulfatos de aluminio hidratados es total, la alúmina obtenida se presenta en general bajo la forma de partículas muy finas, sensibles a los vientos y que tienen simultáneamente varios de los inconvenientes anteriormente señalados.

Finalmente, otro procedimiento ácido de ataque de minerales silico-aluminosos es conocido y se refiere al ataque del mineral, previamente calcinado, por ácido sulfuroso, a una presión relativamente elevada de 5 a 10 bares, y una temperatura inferior a $100^\circ C$. Este procedimiento constituye un estadio intermedio importante en la obtención de una alúmina transformando la alúmina del mineral en un sulfito de aluminio hidratado que responde a la fórmula general $\dots Al_2O_3 \cdot sSO_2$,

yH_2O en la que x e y pueden variar entre amplios límites, pero corresponden a los sulfitos conocidos del experto pertenecientes al grupo constituido por los sulfitos básicos hidratados y un sulfito neutro de aluminio.

5 En general, x puede tomar el valor de 0,2 a 3 mientras que y toma a lo sumo el valor de 5.

10 Durante la descomposición térmica del sulfito hidratado, según la ecuación $Al_2O_3 \cdot xSO_2 \cdot yH_2O \longrightarrow Al_2O_3 + xSO_2 + yH_2O$, ha parecido posible a la entidad solicitante regular esta descomposición haciendo variar los tiempos y temperaturas de tal modo que se obtenga un "producto intermedio" hidratado incompletamente descompuesto, que contiene todavía una pequeña cantidad de óxido de azufre.

15 Cuando la descomposición de los sulfitos de aluminio hidratado es total, la alúmina obtenida se presenta en general bajo la forma de finas partículas, sensibles a los vientos y que tiene simultáneamente varios de los inconvenientes mencionados.

20 Puesto que la alúmina obtenida, según los procedimientos de ataque de ácido indicados, se presentaba en general bajo la forma de finas partículas, sensibles al viento, era por tanto deseable considerar su aglomeración.

25 Prosiguiendo las investigaciones en este campo, la entidad solicitante ha comprobado con interés que era posible realizar granos de alúmina de gran resistencia mecánica de granulometría regulable a partir de una de las sustancias que pertenecen al grupo constituido por el cloruro de aluminio exahidratado, los nitratos de aluminio hidratados, los sulfatos de

aluminio hidratados así como los sulfitos de aluminio hidratados.

5 Según la invención, el nuevo aglomerado de alúmina se caracteriza porque se obtiene por compactado de un "producto intermedio" preferentemente en estado seco que procede de la descomposición incompleta de una sustancia perteneciente al grupo formado por el cloruro de aluminio exahidratado, de nitrato de aluminio hidratado, de un sulfato de aluminio hidra-
10 tado que responde a la fórmula Al_2O_3, xSO_3, yH_2O , de un sulfito de aluminio hidratado que responde a la fórmula Al_2O_3, xSO_2, yH_2O , que contiene, después de la descomposición térmica de 0,5 a 15% en peso de Cl, óxido de nitrógeno expresado en N_2O_5 , ó de S expresado en SO_3 ó SO_2 , y después granulación del producto compactado y tratamiento térmico del producto granulado.

15 El "producto intermedio" a compactar se obtiene durante la descomposición térmica incompleta de la sustancia hidratada citada precedente del ataque ácido de minerales silico-aluminosos de tal forma que la proporción en Cl se sitúe preferentemente entre 2% y 10% en peso, que la proporción en óxido de nitrógeno expresada en N_2O_5 se sitúe preferentemente
20 entre 2% y 8% en peso, que la proporción en S expresada en SO_3 se sitúe preferentemente entre 3% y 10% en peso, y finalmente que la proporción S expresada en SO_2 se sitúe preferentemente entre 5% y 10% en peso.

25 Esta descomposición incompleta de la sustancia se realiza según los procedimientos conocidos del experto.

Como se ha expresado el "producto intermedio" es normalmente compactado en estado seco. Sin embargo, se ha comprobado que la introducción de una cierta cantidad de agua

en el producto a compactar no afecta sensiblemente las características finales de los aglomerados de alúmina a condición de que esta cantidad de agua no sobrepase el porcentaje en peso del producto:

- 5 - 20% para una alúmina procedente de la descomposición incompleta del cloruro hidratado,
- 15% para una alúmina procedente de la descomposición incompleta del nitrato hidratado,
- 10 - 15% para una alúmina procedente de la descomposición incompleta de un sulfato hidratado,
- 10% para una alúmina procedente de la descomposición incompleta de un sulfato hidratado.

15 El "producto intermedio" así definido es entonces sometido al procedimiento de aglomeración del que la figura 1 es una ilustración industrial no limitativa.

20 Según este procedimiento, el "producto intermedio P.I.", almacenado en A se introduce por 1 en un mezclador B que recibe igualmente por 6 una fracción constituida por los productos granulados de dimensiones inferiores a las buscadas. Después se conduce por 2 a un producto C donde se efectúa en continuo el compactado. Este conjunto C comprende un medio de prensado que puede ser por ejemplo un compactador con cilindro de tipo convencional al que se asocia un medio de precompactado. La presión de compactado expresada en toneladas por centímetro lineal en la amplitud de los cilindros, es de al menos 3 toneladas/centímetro lineal cuando la alúmina procede de la descomposición incompleta de un cloruro ó de un nitrato hidratados, de al menos 0,5 toneladas/centímetro lineal cuando la alúmina procede de la descomposición incompleta de un sulfato de fórmula

30 la Al_2O_3, xSO_3, yH_2O y de al menos una tonelada/centímetro lí-

Después del tratamiento térmico en F, la fracción "α" es recogida en G con vistas a su utilización.

Según una variante del procedimiento, el conjunto C de compactado en continuo puede estar constituido por una prensa de pastillar cuya presión de compactado se elige según el origen del producto intermedio. Cuando el "producto intermedio" procede de la descomposición incompleta del cloruro de aluminio exahidratado, la presión de compactado se elige entre 2.000 KG F/cm² y 10.000 KG F/cm². Pero cuando el "producto intermedio" procede de la descomposición incompleta del nitrato de aluminio hidratado, la presión de compactado es al menos igual a 1.500 KG F/cm² y preferentemente comprendida entre 3.000 KG F/cm² y 5.000 KG F/cm². Cuando el "producto intermedio" procede de la descomposición incompleta de sulfato de aluminio hidratado, la presión de compactado es al menos igual a 2.000 KG F/cm². Finalmente, desde el momento mismo que el "producto intermedio" procede de la descomposición incompleta de sulfito de aluminio hidratado, la presión de compactado debe ser al menos igual a 600 KG F/cm².

El producto pastillado es a continuación introducido en el granulador y después sigue el ciclo de tratamiento anteriormente descrito.

Desde el momento mismo que el tratamiento térmico ha sido realizado, los aglomerados de alúmina obtenidos sin la intervención de ningún aglutinante, presentan características físicas particularmente interesantes, además de la de tener una granulometría regular y regulable según el deseo del usuario.

De un modo general, la proporción residual en me-

taloide (Cl,NS) en los aglomerados de alúmina es muy débil pero depende de las condiciones de tratamiento térmico.

5 Así pues la proporción en cloro evoluciona entre 0,005% y 0,5% mientras que la proporción en óxido de nitrógeno expresada en N_2O_5 está comprendida entre 0% y 0,5%, que la proporción en azufre expresada en SO_3 es inferior al 1% para los ex-sulfatos, y que esta proporción expresada en SO_2 para los ex-sulfitos es inferior a 0,6%.

10 Además, su superficie específica medida por absorción de nitrógeno según la norma AFN OR XII - 621 depende igualmente de las condiciones de tratamiento térmico. Así
15 pues, la superficie específica BET de los aglomerados de alúmina que proceden de la descomposición incompleta del cloruro de aluminio hidratado, se sitúa preferentemente entre $2 \text{ m}^2/\text{g}$ y $120 \text{ m}^2/\text{g}$, y su proporción en alúmina " α " está comprendida entre 95% y 0%. La superficie específica BET de los aglomerados de alúmina que proceden de la descomposición incompleta de nitrato de aluminio hidratado y de sulfato de aluminio hidratado, se sitúa entre $2 \text{ m}^2/\text{g}$ y $150 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que la superficie
20 específica BET de los aglomerados de alúmina que proceden de la descomposición incompleta de sulfito de aluminio hidratado se sitúa entre $2 \text{ m}^2/\text{g}$ y $130 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 Finalmente, los aglomerados de alúmina según la invención ofrecen una gran resistencia a la atricción que se manifiesta por una excelente resistencia al desmoronamiento de los granos durante los choques térmicos y mecánicos repetidos.

Según la invención, es igualmente posible realizar aglomerados de formas perfectamente definidas, por las técnicas conocidas del experto, tales como por ejemplo, moldeo a

5 presión, extrusión, etc. permitiendo producir, por ejemplo, balas de dimensiones variables, cilindros macizos o huecos, poleas, diábolos de reenvío, para los que el tratamiento térmico ulterior a la puesta en forma se efectúa según un ciclo térmico elegido y determinado por los empleos a los que están destinados estas piezas conformadas.

Otras características y ventajas de la invención serán mejor comprendidas con ayuda de la descripción de los ejemplos de realización del procedimiento que siguen.

10 Ejemplo I

15 Se ha mezclado en B 15 Kg de la fracción " β " constituida por finos cribados a 1 mm, procedentes de operaciones anteriores efectuadas según las mismas condiciones técnicas, con 15 Kg de "producto intermedio" que procede de la descomposición incompleta de cloruro de aluminio exahidratado, conteniendo la mezcla todavía 4,55% en peso de Cl. La mezcla ha sido precompactada en una capacidad cónica en la que giraba un tornillo de Arquímedes que adopta la codicidad de la tolva.

20 La base de precompactador estaba directamente en carga en el compactador constituido por dos cilindros de 0,600 mm equipados de zunchos alveolados, zunchos que estaban distantes 1,5 mm antes de la introducción del producto.

25 La presión de ajuste, mantenida constante todo a lo largo de la operación, era de 6 toneladas por centímetro de anchura de zuncho. La velocidad de rotación era de 4 vueltas por minuto.

Desde la salida de C, las plaquitas recogidas eran

introducidas en D en un triturador de martillos, provistos de un emparrillado de 6,5 mm de espacio de malla. Los gránulos así obtenidos eran cribados en E en un aparato que permite separarlos en 4 fracciones:

5 - la fracción superior a 5 milímetros que era dirigida hacia el granulador D y que representaba el 2% en peso de la masa de gránulos,

- la fracción 2-5 milímetros deseada por el usuario que representaba 45% en peso de la masa de gránulos,

10 - la fracción 1-2 milímetros, igualmente deseada, que representa el 18% de la masa de los gránulos,

- la fracción inferior a 1 milímetro que representa el 37% en peso de la masa de los gránulos, que era reciclada en B.

15 Las fracciones 2-5 milímetros y 1-2 milímetros han sido calcinadas por separado en (G) a diferentes temperaturas y se ha descubierto en función de estas temperaturas las características específicas resumidas en la tabla siguiente.

fracciones	temperatura de calcinación	perdida al fuego en %	%Cl	BET	densidad aparente, Kg/dm ³	Ensayo de atricción		
						finos creados <160 μ	medio en μ	médios después en μ
2-5 milímetros	bruto de partida no calcinado	-	4,55	-	0,78	0,02	3050	2900
	850°C	10,9	0,3	72	0,74	0,16	2800	2650

20

fracciones	temperatura de calcinación	pérdida al fuego en %	%CL	BEST	densidad aparente Kg/dm ³	Ensayo de atricción		
						finos creados <160 μ	\emptyset medio antes en μ	\emptyset medio después en μ
2-5 milímetros	950°C	12,35	0,26	39	0,74	0,16	2850	2600
	1050°C	13,4	0,07	20	0,73	0,04	3050	2850
1-2 milímetros	850°C	11,0	0,3	69	0,68	2,5	1080	1020
	900°C	12,0	0,28	47	0,65	1,0	1150	1020

El ensayo de atricción ha sido realizado merced a un aparato mezclador constituido por un recipiente cilíndrico de vidrio que tiene una capacidad de 250 cm³ para un diámetro interno de 55 mm y una longitud interna de 105 mm. El recipiente estaba animado de un movimiento complejo en las tres dimensiones produciendo efectos de sacudidas, rotaciones y balanceamientos rítmicos.

Se ha introducido en el recipiente cilíndrico 50 g de aglomerado de alúmina que constituye el rechazo de un tamizado previo de 160 μ . Después se ha sometido esta muestra a una agitación continua durante 2 horas, y después de este espacio de tiempo, la muestra ha sido de nuevo tamizada a 160 μ . Así pues se ha determinado el porcentaje de "finos" creados durante el ensayo de atricción.

Finalmente, el diámetro medio ha sido medido antes y después de la atricción, según los métodos conocidos del experto.

Así pues, a través de este primer ejemplo, las cualidades esenciales de los aglomerados de alúmina aparecen para características de compactado precisas y para una proporción de 4,55% en Cl del "producto intermedio".

5

Ejemplo 2

En este ejemplo, se ha deseado mostrar que la proporción en Cl del "producto intermedio" era un factor determinante de las características fundamentales de los aglomerados según la invención.

10

En B se han mezclado 15 Kg de la fracción " β " constituida por "finos" cribados a 1 mm, como en el ejemplo 1, con 15 Kg de "producto intermedio" conteniendo la mezcla todavía 2,5% en peso de Cl.

15

La mezcla ha sido compactada según las condiciones descritas en el ejemplo 1, a excepción de que la velocidad de rotación de los cilindros que ha sido llevada de 4 vueltas por minuto a 2 vueltas por minuto.

Después del cribado efectuado en E se ha recogido las fracciones siguientes:

20

- la fracción superior a 5 mm que representaba 1% de la masa de los gránulos,

- la fracción 2-5 milímetros buscada que representaba 28% de la masa de los gránulos,

25

- la fracción 1-2 milímetros, igualmente buscada, que representaba el 17% de la masa de los gránulos,

- la fracción inferior a 1 milímetro que representaba el 54% de la masa de los gránulos que era reciclada a

B.

A título comparativo, se ha compactado igualmente, según condiciones operatorias idénticas, una mezcla de "finos" y de "producto intermedio" para que la proporción en Cl antes del compactado era de 0,9% en peso.

5 Después del cribado, se han recogido las fracciones siguientes:

- una fracción superior a 5 mm, 1% de la masa de los gránulos

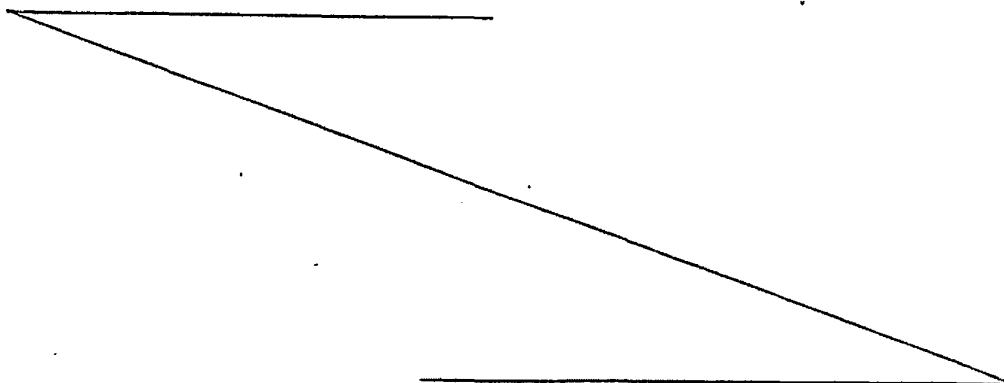
10 - una fracción deseada 2-5 milímetros: 24% de la masa de los gránulos

- una fracción igualmente deseada 1-2 milímetros: 11% de la masa de los gránulos

- una fracción inferior a 1 milímetro: 64% de la masa de los gránulos.

15 Comparativamente con los gránulos que tienen una proporción en Cl de 2,5%, los gránulos al 0,9% se revelan relativamente quebradizos.

20 Las fracciones 2-5 milímetros han sido calcinadas a diversas temperaturas y han puesto de manifiesto, en función de éstas, las diferencias de resistencia mecánica durante el ensayo de atricción, resumidas en la tabla siguiente:



%Cl en el producto intermedio	temperatura de calcinación en °C	densidad aparente Kg/dm ³	Ensayo de atricción		
			finos creados en % < 160 μ	Ø medio antes en μ	Ø medio después en μ
5	no calcinado	0,96	19,7	3100	2600
	850º	0,87	10,5	3000	2750
	950º	0,86	9,7	2900	2750
	1050º	0,88	7,4	3000	2800
2,5%	no calcinado	0,83	10,8	2650	2500
	850º	0,78	9,5	2650	2500
	950º	0,78	6,7	2800	2600
	1050º	0,79	2,5	2750	2600

10 Los granulos obtenidos a partir de producto intermedio de proporción en Cl más débil son menos resistentes.

Ejemplo 3 a 5

15 Se ha realizado el pastillaje de 3 muestras de "producto intermedio", que titulan respectivamente 1,2%, 4,4%, y 12,7% en Cl expresado en peso. Para probar que la presencia de agua no perturba las cualidades mecánicas de las pastillas confeccionadas, se han humedecido los "productos intermedios" con una cantidad de agua que representa el 10% ó el 20% en peso de la masa de los productos intermedios.

20 Después de haber homogeneizado las muestras, se ha efectuado el compactado por medio de una prensa hidráulica de la que se ha hecho variar la presión de 3.100 KG F/cm² a

7.700 KG F/cm².

Las pastillas tenían un diámetro próximo de 20,3 milímetros y un espesor variable de 7 a 11 milímetros según la cantidad de "producto intermedio" introducida.

Después de un secado a 110°C, las pastillas han sido calcinadas en un horno de mufla, calentado progresivamente de 200°C a 900°C según una velocidad de ascenso en temperatura de 3,4°C por minuto.

Las características físicas de las pastillas después del tratamiento térmico se ponen de manifiesto en la tabla siguiente:

%Cl en el producto intermedio	%H ₂ O humidificación	presión de pastillaje en KgF/cm ²	densidad media aparente después del tratamiento térmico	altura de caída de la bola que ocasiona la ruptura en cm	
1,2	10	3100	1,03	20	
		4600	1,23	25	
		6200	1,31	25	
4,4	10	3100	1,12	75	
		4600	1,24	100	
		6200	1,34	100	
		7700	1,38	100	
	20	20	3100	1,13	75
			4600	1,32	150
			6200	1,36	100
		7700	1,42	75	

%Cl en el producto intermedio	%H ₂ O humidificación	presión de pastillaje en KgF/cm ²	densidad media aparente después del tratamiento térmico	altura de caída de la bola - que ocasiona la ruptura en cm	
12,7	10	3100	1,12	20	
		4600	1,16	10	
		6200	1,22	10	
		7700	1,20	10	
	20	20	3100	1,30	10
			4600	1,33	10
			6200	1,36	10
			7700	1,35	10

El ensayo de ruptura de las pastillas ha sido efectuado por caída de una bola de acero que tiene un diámetro de 18,25 mm que pesa 24,80 g y guñado en un tubo de vidrio de diámetro 20 mm. La bola cae en el centro de la pastilla. Tubos de vidrio de altura creciente eran utilizados hasta que una sola caída de la bola ocasionaba la ruptura de la pastilla.

Ejemplo 6

Se ha deseado medir la influencia sobre la proporción en Cl y la superficie BET que engendraba comparativamente la dimensión de los aglomerados según la invención y de una alúmina, de igual origen, de dimensiones diversas y que no ha sufrido el ciclo de aglomeración según el procedimiento de la invención, para temperaturas y duraciones de calcinación precisas.

Para lograr esto, se han utilizado 3 muestras que se reparten de la siguiente manera:

- una muestra "A" constituida por gránulos de alúmina cuyas dimensiones se situaban entre 0,5 y 1 milímetro
- una muestra "B" constituida por gránulos de alúmina cuyas dimensiones se situaban entre 0,25 y 0,5 mm
- una muestra "C" que procede de la descomposición incompleta de cloruro de aluminio exahidratado de fina granulometría.

El diámetro medio del producto intermedio era próximo a 50 μ . La calcinación de estas diversas muestras ha sido efectuada en un horno de lecho fluido, siendo el gas fluidizante, aire seco.

Las características de los productos así tratados aparecen en la tabla siguiente:

	Características del tratamiento			Características de los productos después del tratamiento	
	temperatura de calcinación en $^{\circ}\text{C}$	duración de la calcinación en minutos	velocidad del gas de fluidización	superficie en cm^2/g en	% Cl
A	1000	90	32	52	0,13
		120		51	0,06
	1050	60		37	0,036
		90		34	<0,01

		Características del tratamiento			Características de los productos después del tratamiento	
		temperatura de calcinación en °C	duración de la calcinación en minutos	velocidad del gas de fluidización	superficie en cm ² /g en	%Cl
5	B		90	15	49	0,16
		1000	120		51	0,07
			60		32	0,05
		1050	90		31	<0,01
10	C		90	17	30	0,21
		1000	120		30	0,15
			60		22	0,09
		1050	90		19	0,05

15 Los resultados permiten medir la evolución simultánea de los % Cl y de las superficies específicas BET según que los productos intermedios tratados sean ó no aglomerados según la invención.

Ejemplo 7

20 Se ha realizado el pastillaje, bajo diversas presiones, de un "producto intermedio" que titula 2,3% en peso de óxido de nitrógeno, expresado en N₂O₅.

El compactado ha sido efectuado por medio de una prensa hidráulica de la que se ha hecho variar la presión de 2.000 KG F/cm² a 5.000 KG F/cm².

Las pastillas tenían un diámetro próximo de 24 mm y un espesor variable de 5 mm a 7 mm, según la cantidad de "producto intermedio" introducida.

Después las pastillas así obtenidas han sido introducidas en un horno de mufla previamente llevado a la temperatura de calcinación elegida, y mantenidas a estas temperaturas durante 2 horas.

Las características físicas de las pastillas después del tratamiento térmico surgen de la tabla siguiente:

presión de pastillaje en KgF/cm ²	temperatura de calcinación en °C	superficie específica BET en m ² /g	densidad media aparente después del tratamiento térmico en Kg/dm ³	ensayo de atricción altura de caída de la bola en cm
2000	650°	127	1,20	8 - 10
3000	650°		1,24	10 - 20
4000	650°		1,26	20
5000	650°		1,33	10 - 20
2000	750°	127	1,32	8 - 10
3000	750°		1,36	10
4000	750°		1,43	20
5000	750°		1,44	10 - 20
2000	850°	124	1,28	8 - 10
3000	850°		1,39	10 - 20

presión de pastillaje en KgF/cm ²	temperatura de calcinación en °C	superficie específica BET en m ² /g	densidad media aparente después del tratamiento térmico en Kg/dm ³	ensayo de atricción altura de caída de la bola en cm
4000	850°		1,36	10 - 20
5000	850°		1,41	10 - 20
2000	950°		1,47	8 - 10
3000	950°		1,54	8 - 10
4000	950°	106	1,59	20
5000	950°		1,55	8 - 10

5

10

La superficie BET ha sido medida por absorción de nitrógeno según la norma AFNOR XII - 621.

15

El ensayo de ruptura de las pastillas ha sido efectuado por caída de una bola de acero que tiene un diámetro de 18,25 mm, que pesa 24,80 g y guiada en un tubo de vidrio de diámetro 20 mm. La bola caía en el centro de la pastilla. Tubos de vidrio de altura creciente eran utilizados hasta que una sola caída de la bola ocasionaba la ruptura de la pastilla.

Ejemplo 8

20

Para mostrar que la presencia de agua no perturbaba las cualidades mecánicas de las pastillas confeccionadas, se ha humedecido el "producto intermedio" que titula 2,6% de óxido de nitrógeno expresado en N₂O₅, con 5% de agua en peso de su masa.

Después de haber homogeneizado la muestra, se ha efectuado el compactado por medio de la misma prensa hidráulica que en el ejemplo 1, cuya presión había sido fijada en 4.000 KG F/cm².

Las pastillas tenían un diámetro próximo de 24 mm y un espesor de 5 a 7 mm, según la cantidad de "producto intermedio" introducidas. Después de un secado a 110°C, las pastillas han sido introducidas en un horno de mufla previamente llevado a la temperatura de calcinación elegida, y mantenidas a esta temperatura durante 2 horas.

Las características físicas de las pastillas después del tratamiento térmico han sido resumidas en la tabla siguiente:

Presión ejercida en KgF/cm ²	temperatura de calcinación en °C	densidad media aparente después del tratamiento térmico en Kg/dm ³	ensayo de atricción altura de caída de la bola en cm
4000	650°	1,27	20 - 30
4000	750°	1,36	10 - 20
4000	850°	1,42	20 - 30
4000	950°	1,59	10 - 20

Ejemplo 9

Se ha realizado el pastillaje bajo diversas presiones de un "producto intermedio" que titula 5,9% en peso de óxido de nitrógeno expresado en N₂O₅.

El compactado ha sido efectuado en las mismas condiciones que en el ejemplo 7.

Las pastillas obtenidas han sido introducidas en un horno de mufla previamente llevado a la temperatura de calcinación elegida, y mantenidas a esta temperatura durante 2 horas.

5

Las características físicas de las pastillas después del tratamiento térmico han sido resumidas a continuación:

presión ejercida en KgF/cm^2	temperatura de calcinación en $^{\circ}\text{C}$	superficie específica BET en m^2/g	densidad aparente después del tratamiento térmico en Kg/dm^3	Ensayo de atricción Altura de caída de la bola en cm
2000	750 $^{\circ}$	107	1,33	10 - 20
3000	750 $^{\circ}$		1,39	30
4000	750 $^{\circ}$		1,35	20
5000	750 $^{\circ}$		1,43	8 - 10
2000	850 $^{\circ}$	100	1,40	8 - 10
3000	850 $^{\circ}$		1,46	8 - 10
4000	850 $^{\circ}$		1,51	8 - 10
5000	850 $^{\circ}$		1,50	10 - 20

10

15

Ejemplo 10

20

Se ha realizado el pastillaje bajo diversas presiones de productos intermedios que titulan 3,8 - 5,4 y 11,9% en peso de S expresado en SO_3 y que proceden de la descomposición incompleta de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

El compactado ha sido efectuado por medio de una prensa hidráulica de la que se ha hecho variar la presión de 400 KG F/cm² a 3.000 KG F/cm².

Las pastillas tenían un diámetro próximo a 24 mm y un espesor variable de 2 mm a 6 mm según la cantidad de "producto intermedio" introducida.

Después las pastillas así obtenidas han sido calcinadas a 1.050°C en un horno de mufla progresivamente calentado según una velocidad de ascenso en temperatura de 5°C por minuto.

Las características físicas de las pastillas después del tratamiento térmico surgen de la tabla siguiente:

Producto intermedio Proporción en S expresada en SO ₃ en % en peso	Presión del pastillaje en KgF/cm ²	Superficie en m ² /g -- después del tratamiento térmico	Densidad media aparente después del tratamiento térmico	Ensayo de atricción Altura de caída de la bola que ocasiona la ruptura
11,9	3000	107	0,83	8 á 10
3,8	3000	104	1,17	8 á 10
5,4	800	95	0,88	8 á 10
5,4	400	100	0,7	5

La superficie BET ha sido medida por absorción de nitrógeno según la norma AFNOR XII - 621. El ensayo de ruptura de las pastillas ha sido efectuado por caída de una bola de acero que tiene un diámetro de 18,25 mm, que pesa 24,80 g y guñada en un tubo de vidrio de diámetro 20 mm. La bola cae en el centro de la pastilla. Tubos de vidrio de altura crecien

te se utilizan hasta que una sola caída de la bola ocasiona la ruptura de la pastilla.

Ejemplo 11

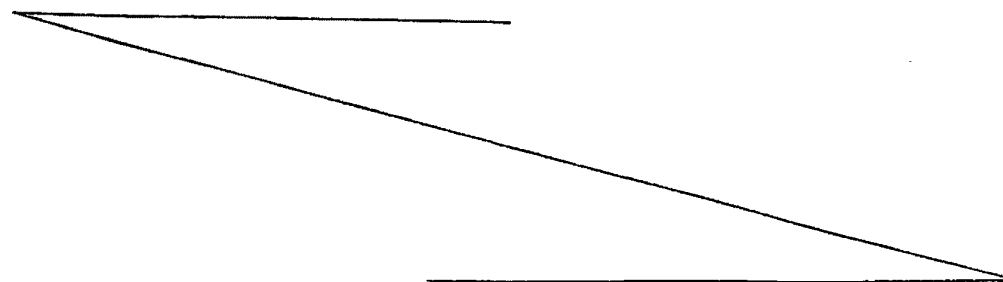
5 Para mostrar que la presencia de agua no perturba las cualidades mecánicas de las pastillas confeccionadas, se ha humedecido el "producto intermedio", lo mismo que en el ejemplo 10, con 5% de agua, 7% y 15% de agua en peso de su masa.

10 Después de haber homogeneizado la muestra, se ha efectuado el compactado por medio de la misma prensa hidráulica que en el ejemplo 1.

Las pastillas tenían un diámetro próximo de 24 mm y un espesor de 3 a 5 mm según la cantidad del "producto intermedio" introducida.

15 Después de un secado a 110°C, las pastillas han sido calcinadas a diversas temperaturas en un horno de mufla progresivamente calentado según la velocidad de ascenso de temperatura de 5°C por minuto.

20 Las características físicas de las pastillas después del tratamiento térmico han sido resumidas en la tabla siguiente:



Producto intermedio Proporción en S expresada en SO ₃ en % peso	Proporción en H ₂ O expresada en % en peso	Presión de pastillaje en KgF/cm ²	Superficie en m ² /g — después — del tratamiento térmico	Densidad media — aparente después del tratamiento térmico	Ensayo de atrición Altura de caída de bola en cm que ocasiona la ruptura
11,9	5	5000	105	1,45	8 a 10
3,8	7	1000	100	1,00	5
3,8	7	2000	98	1,32	8 a 10
3,8	7	3000	102	1,39	8 a 10
3,8	15	2000	95	1,33	5

Ejemplo 12

Pastillas anteriormente obtenidas por pastillado de un "producto intermedio" que titula 5,4% de S expresado en SO₃ a una presión de 3.000 KG F/cm² han sido calcinadas a 1.300°C en un horno de mufla progresivamente calentado según la velocidad de ascenso en temperatura de 5°C por minuto y mantenidas durante una hora a esta temperatura. La superficie BET era entonces de 3 m²/g. La altura de caída de la bola que ocasiona la ruptura de las pastillas es próxima de 5 cm.

Ejemplo 13

Se ha realizado el pastillado bajo diversas presiones de un "producto intermedio" que titula 6,4% en peso de S expresado en SO₂ y que procede de la descomposición incompleta de Al₂O₃, 2SO₂, 5H₂O.

El compactado ha sido efectuado por medio de una prensa hidráulica a una presión de 3.000 KG F/cm².

Las pastillas tenían un diámetro próximo de 24 mm y un espesor variable de 4 mm a 7 mm según la cantidad de "producto intermedio" introducida.

5

Después las pastillas así obtenidas han sido calcinadas a 1.050°C en un horno de mufla progresivamente calentado según una velocidad de ascenso en temperatura de 5°C por minuto. Las características físicas de las pastillas después del tratamiento térmico surgen de la tabla siguiente:

Producto in- termedio Proporción en S expresada - en SO ₂	Presión de pastillaje en KgF/cm ²	Densidad media aparente des- pués del trata- miento térmico	Ensayo de atric- ción Altura de caída de la bola
6,4	3000	0,96	8 á 10

10

15

El ensayo de ruptura de las pastillas ha sido efectuado por caída de una bola de acero que tiene un diámetro de 18,25 mm, que pesa 24,80 g y guñada en un tubo de diámetro 20 mm. La bola caía en el centro de la pastilla. Tubos de vidrio de altura creciente eran utilizados hasta que una sola caída de la bola ocasionaba la ruptura de la pastilla.

20

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.

REIVINDICACIONES


=====

5 1. Procedimiento para la obtención de aglomera-
dos de alúmina de gran resistencia mecánica, caracterizado por-
que comprende compactar un producto intermedio en forma de pas-
tilla, a una presión de 2.000 KG F/cm² a 10.000 KG F/cm² cuando
la substancia antes del tratamiento es cloruro de aluminio hi-
dratado, a un presión de al menos 1.500 KG F/cm² cuando la subs-
tancia antes del tratamiento es un nitrato de aluminio hidrata-
do, a una presión de al menos 200 KG F/cm² cuando la substancia
10 antes del tratamiento es sulfato de aluminio hidratado, y a una
presión de al menos 600 KG F/cm² cuando la substancia antes del
tratamiento es un sulfito de aluminio hidratado.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el producto intermedio es compactado en con-
tínuo entre dos cilindros que ejercen entre sí una fuerza de com-
presión por centímetro lineal de anchura de los cilindros de al
menos 3 toneladas, cuando la substancia antes del tratamiento
es un cloruro ó un nitrato de aluminio hidratado, de al menos
0,5 toneladas cuando la substancia antes del tratamiento es un
20 sulfato de aluminio hidratado, y de al menos una tonelada cuan-
do la substancia antes del tratamiento es un sulfito de aluminio
hidratado.

25 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1
y 2, caracterizado porque el producto intermedio compactado es
a continuación granulado por fragmentación y seleccionado según
la granulometría deseada.

4. Procedimiento según una de las reivindicacio-
nes 1, 2 y 3, caracterizado porque el tratamiento térmico es a
lo sumo igual a 1.500°C.



5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende compactar un producto intermedio que procede de la descomposición incompleta de una sustancia que pertenece al grupo formado por el cloruro de aluminio exahidratado, del nitrato de aluminio hidratado, del sulfato de aluminio hidratado que responde a la fórmula $Al_2O_3 \cdot xSO_3 \cdot yH_2O$ así como de sulfito de aluminio hidratado que responde a la fórmula $Al_2O_3 \cdot xSO_2 \cdot yH_2O$, conteniendo después de la descomposición térmica de 0,5% a 15% en peso de Cl, óxido de nitrógeno expresado en N_2O_5 , ó de S expresado en SO_3 ó SO_2 , y seguido de granulación del producto compactado y tratamiento térmico del producto granulado.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto intermedio contiene preferentemente según el origen de la sustancia, 2% a 10% en peso de Cl, 2% a 8% en peso de óxido de nitrógeno expresado en N_2O_5 , 3% a 10% en peso de S expresado en SO_3 y de 5% a 10% en peso de S expresado en SO_2 .

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque siendo la sustancia, sulfato de aluminio hidratado, x puede tomar los valores comprendidos entre 0,5 y 5, e y los valores comprendidos entre 0 y 18, y porque los sulfatos pertenecen al grupo de los sulfatos ácidos, básicos y neutros de aluminio hidratados.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque siendo la sustancia, sulfito de aluminio hidratado, x puede tomar valores comprendidos entre 0,2 y 3, e y valores a lo sumo iguales a 5, y porque los sulfitos pertenecen al grupo de los sulfitos básicos y neutros, de aluminio hidratados.


5 9. Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque el producto a compactar se humidifica por una cantidad de agua que no sobrepasa, preferentemente, el 20% cuando la substancia antes del tratamiento térmico es cloruro de aluminio hidratado, que no sobrepasa el 15% en peso cuando la substancia es nitrato ó sulfato de aluminio hidratado y que no sobrepasa el 10% en peso cuando la substancia es sulfito hidratado.

10 10. Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque la proporción residual en metaloide (Cl, N y S) después del compactado y tratamiento térmico, está comprendida entre 0,005% y 0,5% en peso para Cl, entre 0% y 0,5% en peso de óxido de nitrógeno expresada en N_2O_5 , entre 0% y 1% en peso de S expresado en SO_3 y entre 0 y 0,6% en peso de S expresado en SO_2 .

20 11. Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado porque la superficie específica BET está comprendida entre $2 \text{ m}^2/\text{g}$ y $150 \text{ m}^2/\text{g}$, pero preferentemente entre $2 \text{ m}^2/\text{g}$ y $120 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando la substancia antes del tratamiento es cloruro de aluminio hidratado, entre $2 \text{ m}^2/\text{g}$ y $130 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando la substancia antes del tratamiento es sulfito de aluminio hidratado.

25 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se moldea a presión ó extrusión el producto compactado.

13. "Procedimiento para la obtención de aglomerado de alúmina de gran resistencia mecánica", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 34 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 JUN 1977

ALUMINIUM PECHINEY,

J. M. GÓMEZ ACEBO Y PÉREZ
P. P. Firmador: J. Gómez Acebo