



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO (21) 462.022	(10) AT
(22) FECHA DE PRESENTACION 1-9-77		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 26 51 446.5	(32) FECHA 11-11-76	(33) PAIS Rep. Federal Alemana
---------------------------------------------------	------------------------	-----------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C 01 B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--------------------------------------------	----------------------------------------

(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE POLVOS VOLATILES RESIDUA LES QUE CONTIENEN DIOXIDO DE SILICIO". (PAT/EL 6187/ MS)
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(71) SOLICITANTE (S) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER
-----------------------------------------------------------------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), República Federal Ale- mana.
------------------------------------------------------------------------------------------------------

(72) INVENTOR (ES) Karl Achenbach y Dr. Günter Türk.
---------------------------------------------------------

(73) TITULAR (ES)
-------------------

(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.647)
--------------------------------------------------------------------

1 La invención se refiere a un procedimiento para la  
recuperación y utilización de polvos volátiles residuales  
que contienen dióxido de silicio procedentes de la produc-  
ción de silicio metálico y de aleaciones de silicio para  
5 formar un tamiz molecular cristalino zeolítico del tipo Y  
con estructura de faujasita.

Para la preparación de silicatos de metales alcali-  
nos, cuyas soluciones acuosas se utilizan también en combi-  
nación con aluminato sódico y lejía de sosa mediante méto-  
dos de precipitación especiales para la obtención de zeoli-  
10 tas, se conocen diversos métodos:

En el procedimiento de fusión, que se practica pre-  
dominantemente en la actualidad se hace reaccionar dióxido  
de silicio(cuarzo) con carbonato de sodio en la masa fun-  
dida a temperaturas elevadas. Este procedimiento de fusión  
15 presenta el inconveniente de que para su realización se  
requiere consumir una cantidad considerable de energía.  
Además, el procedimiento de fusión es costoso en cuanto a  
los aparatos requeridos y por ello impone una elevada in-  
versión. Debido a la elevada temperatura de servicio, las  
20 cubas de fusión, el techo del horno y los recuperadores  
están expuestos a un elevado desgaste. El procedimiento de  
fusión se caracteriza además por una selección especialmen-  
te cuidadosa de la arena de cuarzo utilizada, especialmen-  
te con respecto al contenido de óxido de aluminio y de  
25 hierro. (Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie Vo-  
lumen 15, 3ª edición, página 732).

En el caso del procedimiento de disgregación húme-  
da, asimismo conocido es difícil de realizar la reacción  
30 cuantitativamente, pues si se utiliza arena natural ésta

1 sólo reacciona con relativa lentitud y de forma incompleta. Según este método de disgregación húmeda sólo se puede trabajar de forma discontinua en un autoclave y por tanto consumiendo mucho trabajo y energía. El vidrio soluble descargado está diluido y dá lugar a costes elevados en su transporte (Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Volumen 15, 3ª edición, página 736).

5 Para evitar en parte los inconvenientes antes mencionados, en Japón se utilizan como material de partida para la preparación de un silicato de metal alcalino arenas volcánicas que se presentan en la naturaleza.

10 También se ha propuesto utilizar como producto de partida, para la preparación de silicatos de metales alcalinos - especialmente para fines científicos -, ácidos silícicos amorfos, obtenidos por vía pirógena, de gran pureza desde el punto de vista químico. (Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, volumen 15, 3ª edición, página 735). Este método de preparación tiene sin embargo el inconveniente de que debido a los elevados costes del material de partida la solución de silicato de metal alcalino obtenida sólo puede utilizarse para fines especiales, pero no sobre una base más amplia en el plano tecnológico.

15 Para obtener soluciones de vidrio soluble a partir de productos residuales industriales se ha partido también ya de someter a tratamiento ácidos silícicos residuales, tal como resultan en la preparación de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaF}$  y  $\text{HF}$  a partir del ácido hexafluorosilícico -  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  - que procede del procedimiento del fosfato crudo (memoria de patente alemana 2 219 503). Sin embargo, sólo se obtiene un vidrio soluble con estabilidad limitada, pues los iones

1 fluoruro que no se pueden eliminar completamente catali-  
zan la polimerización de las soluciones de vidrio soluble.  
Además de ello, el contenido de fluoruro venenoso pertur-  
ba en la transformación ulterior de este material.

5 Recientemente se ha intentado transformar otros  
productos residuales que contienen una cantidad elevada  
de ácido silícico para formar vidrio soluble: Así, en la  
obtención de carburo de silicio que se prepara en un hor-  
no eléctrico mediante procedimientos metalúrgicos, se for-  
ma como productos de reacción una gran cantidad de gases  
10 húmedos, que contienen al principio monóxido de silicio,  
que a continuación se oxida al penetrar el oxígeno del ai-  
re para formar dióxido de silicio muy disperso. Adicional-  
mente a ésto los gases de reacción contienen también impu-  
rezas sólidas, que juntamente con el dióxido de silicio  
15 son separados de los gases de escape en grandes cantida-  
des como polvo volátil. El polvo volátil resultante posee  
un contenido elevado de  $\text{SiO}_2$  amorfo. Junto a otros óxidos  
tales como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$  se encuentran también  
como impurezas el carbono utilizado en los electrodos en  
20 forma de grafito como agente reductor. Este llega al gas  
de escape en forma finamente dividida y confiere al polvo  
volátil una coloración de gris negro. Además los productos  
de deposición contienen impurezas procedentes de la reac-  
ción de cuarzo con coque de petróleo, por ejemplo. Además,  
25 están contenidas en el polvo volátil también las sustan-  
cias orgánicas formadas mediante descomposición térmica a  
partir de las dextrinas o del alquitrán de hulla utiliza-  
dos como aglutinante en el material de los electrodos, las  
cuales pasan como productos de craqueo o descomposición  
30

1 técnica al gas de escape que contiene  $\text{SiO}_2$ . Estas sustancias son adsorbidas firmemente por el ácido silícico del polvo residual, dividido en partículas extremadamente finas.

5 El polvo volátil residual se forma también en cantidades considerables en la preparación de aleaciones de ferrosilicio. Así en la preparación reducida de una tonelada de aleación de ferrosilicio se forman 0,2-0,5 toneladas de polvo. La nueva utilización de este polvo mediante recirculación en el horno eléctrico ha sido ciertamente ya  
10 intentada, pero debido a la necesidad de un proceso de granulación es poco rentable. Como hasta ahora no ha resultado ninguna posibilidad de utilización técnica importante y practicable desde el punto de vista económico, el polvo volátil residual, según sea la situación de la fábrica, o  
15 bien se cede a la atmósfera como humo blanco (aerosol) y constituye la causa de una contaminación grave del aire, o se acumula en el mar y se introduce en los ríos o se lleva a vertederos.

Ciertamente se ha propuesto ya la recuperación química de polvos volátiles residuales que contienen ácido silícico mediante disgregación con un hidróxido de metal alcalino según el procedimiento húmedo. En este caso, a partir de las soluciones de vidrio soluble, impuras, obtenidas, se obtienen por medio de un ácido geles de sílice,  
25 que sin embargo, sólo pueden utilizarse de forma restringida debido a las impurezas sólidas y solubles mencionadas anteriormente. (Publicación de patente japonesa Jap.OS Sho 49-134599, Jap.OS Sho 49-134593).

30 En la solicitud de patente alemana P 26 09 831.7

1 de prioridad anterior, no publicada previamente se descri  
be un procedimiento para la recuperación de polvos voláti  
les residuales que contienen dióxido de silicio para for  
mar ácidos silícicos de precipitación y silicatos, cuya ca  
racterística es la combinación de las siguientes etapas de  
5 procedimiento:

- I. Disolución del polvo volátil en soluciones de hidróxi  
do de metal alcalino con formación de una solución de  
silicato de metal alcalino con módulo ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ )  
elevado.
- 10 II. Purificación de estas soluciones de silicato de metal  
alcalino respecto de componentes orgánicos mediante  
tratamiento con carbón activo y/o agentes oxidantes y  
separación del residuo negro, no disgregable, respec  
to de la solución.
- 15 III. Reacción de la solución de silicato de metal alcalino  
purificada, con un ácido y/o sales de aluminio y cal  
cio o magnesio a temperaturas comprendidas entre 60 y  
110°C en el margen de pH de 1-12, subsiguiente filtra  
ción, lavado y secado de la pasta de torta de filtra  
ción así como desmenuzamiento del granulado seco para  
20 obtener ácidos silícicos de precipitación puros, amor  
fos, de partículas finas.

Aun cuando son ayuda de este procedimiento combi  
nado existe por primera vez en la actualidad la possibili  
25 dad de llevar a una utilización técnica los polvos voláti  
les que contaminan el medio ambiente, se requieren ulterio  
res esfuerzos para utilizar convenientemente, mediante  
transformación química, los polvos cuya peligrosidad toxi  
cológica se ha puesto de manifiesto varias veces reciente

1 mente (J.C.A. DAVIS, The Central Africa Journal of Medici  
ne, volumen 20, (Nº 7), julio 1974, páginas 140-143 y D.M.  
TAYLOR, J.C.A. DAVIES, The Central African Journal of Medi  
cine Volumen 21 (Nº 4), abril 1975, páginas 67-71).

5 Por ello incumbió a la invención el cometido de se  
ñalar un procedimiento químico para la recuperación de pol  
vos volátiles residuales, que contienen dióxido de silicio,  
procedentes de la preparación de silicio metálico y de alea  
ciones de silicio para formar tamiz molecular cristalino  
zeolítico del tipo Y con estructura de faujasita. El tamiz  
10 molecular zeolítico del tipo Y es un producto de gran cali  
dad con amplias posibilidades de uso, por ejemplo como  
agente adsorbente para la descomposición de mezclas de ga  
ses, como catalizador y como componente de catalizadores,  
como intercambiador de iones para agua potable y aguas re  
15 siduales industriales.

El procedimiento según la invención se caracteriza  
por el hecho de que,

- I. los polvos volátiles se disuelven en solución de hidró  
xido de metal alcalino con formación de solución de si  
20 licato de metal alcalino con un módulo  $(SiO_2 : Me_2O)$ <sup>I</sup>  
en el margen de 4,0:1 a 5,0:1 a temperaturas en el in  
tervalo de 60-110°C,
- 25 II. la solución de silicato de metal alcalino obtenida de  
esta manera se purifica respecto de componentes orgá  
nicos mediante tratamiento con carbón activo y/o agen  
tes oxidantes y separación del residuo, no disgrega  
ble, respecto de la solución y
- 30 III. se hace reaccionar la solución de aluminato de metal  
alcalino dispuesta previamente, con la solución de si

1      licato de metal alcalino diluida, purificada, según  
 las etapas I y II, con un módulo ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ ) de  
 4,0:1 a 5,0 : 1 a temperatura ambiente y cristaliza-  
 5      ción subsiguiente de la mezcla de reacción ( $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$   
 = 4-7,  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,4-0,7$ ,  $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 30-50$ ) mien-  
 tras se agita a 75-100°C durante 8-48 horas, filtra-  
 ción subsiguiente, lavado y secado para la obtención  
 de tamiz molecular zeolítico del tipo Y con estructu-  
 ra cristalina de faujasita y con un grado de blancura  
 según DEGEN a 460 m $\mu$  comprendido entre 90 y 95%.

10      Las aguas madres diluidas de la cristalización de  
 tamiz molecular, que contienen hidróxido de metal alcali-  
 no, resultantes en la etapa III, se pueden mezclar con le-  
 15      jía de sosa al 45-50%, habitual en el comercio, soslayan-  
 do la concentración por evaporación costosa desde el punto  
 de vista energético y devolver al proceso de disgregación  
 del polvo volátil de FeSi según la etapa I para formar so-  
 luciones de silicato de metal alcalino con un módulo  
 ( $\text{SiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$ ) de 4,0:1 a 5,0:1.

20      La devolución de las aguas madres procedentes de  
 la etapa III se puede efectuar también disolviendo en es-  
 tas aguas madres silicato sódico sólido con un módulo de  
 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,3:1$  y a continuación llevándolo a la etapa  
 I. En este caso mediante la disgregación de polvos volá-  
 25      tiles se puede ajustar un módulo comprendido entre 4,0 y  
 5,0:1. A partir de las soluciones de silicato sódico ob-  
 tenidas de esta manera, que se han de someter eventualmen-  
 te a una filtración y purificación, se pueden obtener ta-  
 mices moleculares zeolíticos del tipo Y con soluciones de  
 30      aluminato sódico, observando determinadas condiciones.

1            Como solución de hidróxido de metal alcalino se puede utilizar una solución de hidróxido potásico o sódico.

5            Para eliminar las impurezas a partir de las soluciones de silicatos de metales alcalinos resultantes mediante el procedimiento de disgregación, se utiliza como agente oxidante peróxido de hidrógeno o un peróxido de metal alcalino, preferentemente peróxido sódico  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , que se añade o bien durante la disgregación o poco antes de la separación del residuo no disgregable o también poco después de ello.

10           De manera especialmente ventajosa, se efectúa la eliminación de las impurezas por medio de tratamiento con carbón activo según la etapa II poco antes de la separación del residuo no disgregable de la solución de silicato de metal alcalino o se combina el tratamiento con carbón activo con el tratamiento con agentes oxidantes. Como carbón activo es especialmente adecuado un preparado obtenido a partir de carbón vegetal puro mediante activación con vapor de agua al rojo candente con un contenido de agua de 10%, una superficie específica según BET comprendida en el margen entre 600 y 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , un valor de pH de 9-10 y una finura de molienda de 80% inferior a 40 micras.

15           Para demostrar el progreso técnico del procedimiento según la invención se establece a continuación una comparación del consumo de energía para la preparación de un tamiz molecular zeolítico del tipo Y a partir de arena, carbonato de sodio y aluminato sódico por medio del conocido procedimiento de fusión (A) y mediante el procedimiento según la invención (B) a partir de polvo volátil de

1 FeSi, lejía de sosa y aluminato sódico.

De la tabla nº 1 se pueden deducir los valores numéricos, averiguados experimentalmente y normalizados a Kcal/kg de SiO<sub>2</sub>. La tabla contiene tres filas de cifras horizontales, de las que la primera fila se refiere al consumo de energía que debe efectuarse por kg de SiO<sub>2</sub> en la fase líquida de vidrio soluble, mientras que en la segunda fila de cifras se puede encontrar el consumo de energía por unidad de peso (kg) del tamiz molecular zeolítico del tipo Y (calculado al 100%) a partir precisamente de este vidrio soluble líquido según los procedimientos A y B. La tercera fila de cifras reproduce exclusivamente la suma de la primera y de la segunda fila de cifras y representa por lo tanto el consumo total de energía que ha de realizarse para preparar el tamiz molecular cristalino zeolítico del tipo Y según los procedimientos A y B a partir de la fuente de SiO<sub>2</sub> arena o polvo volátil de FeSi. Al comparar las cifras, sorprende que en la obtención de vidrio soluble según el procedimiento de fusión A el consumo de energía es superior en el factor 3,2 al del procedimiento B según la invención. Mientras en el caso del procedimiento A la porción de energía para la obtención de vidrio soluble líquido constituye todavía un 28% del consumo global de energía, para el procedimiento B según la invención esta porción sólo es de 11%. Medida por el consumo de energía global se manifiesta que el procedimiento B según la invención proporciona un ahorro de energía de 20% en comparación con el procedimiento A conocido.

El progreso técnico del procedimiento combinado según la invención se puede documentar adicionalmente por

1 una serie de ventajas frente al modo de trabajo hasta ahora utilizado.

5 Vidrios solubles habituales en el comercio, tal como se obtienen según el estado conocido de la técnica, por ejemplo según el procedimiento de fusión, tienen una proporción de  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de como máximo 3,5:1. Precisamente para la preparación del tamiz molecular zeolítico del tipo Y con estructura de faujasita y con una proporción de  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $\approx$  3,0 se recurre a la utilización de ácido silícico amorfo en forma de ácido silícico precipitado, o de sol de ácido silícico (DOS 18 12 339). Con ayuda del vidrio soluble preparable según la invención con módulo elevado ( $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 5,0:1) se puede evitar la utilización de  $\text{SiO}_2$  amorfo en forma del ácido silícico de precipitación que es caro y del sol de ácido silícico, también caro, y efectuar de forma ventajosa la síntesis de tamiz molecular del tipo Y.

10

15

Otra ventaja esencial la constituye el hecho de que en virtud del procedimiento combinado según la invención existe la posibilidad de conducir en circuito las aguas madres diluidas que contienen hidróxido de metal alcalino sin la utilización de un procedimiento de concentración por evaporación, de lo que resulta un ahorro no insignificante de energía.

20

En el caso de la concentración por evaporación, además de una instalación costosa para concentrar las aguas madres diluidas, deberían consumirse cantidades considerables de energía, que pueden ahorrarse ahora.

25

Por medio de los ejemplos siguientes se explica más detalladamente el procedimiento, pero sin restringir

30

1 la idea de la invención.

Ejemplo 1

Como productos brutos de partida se utilizan

5 a) un polvo volátil que resulta de la producción de ferro-silicio (FeSi) con los siguientes datos analíticos y físicos

	% de SiO <sub>2</sub>	89,55
	% de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90
10	% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO + CaO	
	+ Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	3,90
	% de SiC <sub>2</sub>	0,40
	% de C	1,40
	% de pérdida de calcinación (a 1.000°C)	3,20
15	Densidad aparente	250 g/l
	Tamaño de partículas	60 micras

b) un polvo volátil que resulta de la producción de silicio metálico con los datos

20	% de SiO <sub>2</sub>	97,50
	% de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10
	% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO + CaO + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	2,10
	% de SiC <sub>2</sub>	0,30
	% de C	1,40
25	% de pérdida por calcinación (a 1.000°C)	3,20
	Densidad aparente	250 g/l
	Tamaño de partículas	90 micras.

30

1 Procedimiento de disgregación

5 En un recipiente de -V2A de 50 litros se vierten 25 litros de agua y se disuelven en ellos 1,75 kg de NaOH sólido. Se calienta hasta 70-90°C y se agregan 4,25 kg del producto a), mientras se agita, con un agitador intenso. Se calienta durante 45 minutos a 95°C y se agregan otros 4,25 kg del producto de polvo volátil b) a la mezcla. Después de un período de reacción de 3 horas a 95-10 -97°C y en un recipiente cubierto se bombea la mezcla de disgregación desde el recipiente de reacción y por medio de un dispositivo de filtración adecuado (filtro giratorio, filtro de cinta transportadora o filtro-prensa), utilizando paños de filtrar a base de Perlon, se separa por 15 filtración todavía en caliente del residuo no disgregable que contiene carbono. La solución de disgregación se diluye antes de la filtración con 10 litros de agua caliente. Para la filtración fina se utiliza un filtro Scheibler y se trabaja con ayuda de la técnica de sedimentación. Se obtienen 40 litros de una solución de silicato sódico 20 transparente como el agua, que contiene 229 g de SiO<sub>2</sub>/litro y 49,6 g de Na<sub>2</sub>O/litro (d=1,23) y que tiene un módulo de SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O = 4,77:1.

Purificación

25 Para eliminar impurezas orgánicas se añaden a la solución de disgregación, 1 hora aproximadamente antes de finalizar la reacción, 167 g de carbón activo. Para mejorar asimismo el efecto de purificación, se añade además a la solución de disgregación, después de la adición 30

1 de carbón activo, peróxido sódico en una cantidad de 0,5  
 g/l ( $20 \text{ g de Na O}_2$ ). Como modo de procedimiento alterna-  
 tivo, en lugar de peróxido sódico, se pueden añadir tam-  
 bién 10 ml de una solución de peróxido de hidrógeno (al  
 35%) por litro de vidrio soluble, preferentemente después  
 5 de la filtración.

La preparación de un tamiz molecular con estruc-  
 tura de faujasita del tipo Y se efectúa como se describe  
 a continuación:

10 En un recipiente recubierto con caucho de 100 li-  
 tros provisto de tapa, doble camisa envolvente para la  
 calefacción con líquido, mecanismo agitador y válvula de  
 salida por el fondo, se forma un gel amorfo a partir de  
 10 litros de una solución de aluminato sódico ( $204 \text{ g de}$   
 $\text{Al O}_2$  /litro;  $210,8 \text{ g de Na O}_2$ ;  $d=1,36 \text{ g/ml}$ ) y 31,5 litros  
 15 de la solución de vidrio soluble según el ejemplo 1 a  
 temperatura ambiente. Tras la homogeneización del gel amo-  
 fo mediante agitación se calienta a  $85^\circ\text{C}$  y se hace cristali-  
 zarse a esta temperatura durante 24 horas sin agitación  
 la mezcla de reacción ( $\text{SiO}_2 : \text{Al O}_2 = 6,0$ ;  $\text{Na O}_2 : \text{SiO}_2 = 0,5$ ;  
 20  $\text{H}_2\text{O} : \text{Na O}_2 = 37$ ). La zeolita lavada, secada y activada pre-  
 senta una absorción de agua de  $32 \text{ g/100 g}$  (a  $25^\circ\text{C}$ , 10  
 Torr) y según su análisis por rayos X era una faujasita  
 pura del tipo Y. Esta posee un grado de blancura según  
 DEGEN a  $460 \text{ m}\mu$  de 92% .

### 25 Ejemplo 3

Se recurre a una solución purificada de vidrio so-  
 luble con módulo elevado, que se obtuvo según la prescrip-  
 30 ción del ejemplo 1. En el recipiente de reacción con 100

1 litros de contenido, descrito en el ejemplo 2, se disponer  
 previamente 26,3 litros de una solución de aluminato sódico  
 (194 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /litro 196 g de  $\text{Na}_2\text{O}$ /litro, densidad  
 1,34 g/ml). Esta solución se mezcla después de esto, con  
 5 agitación constante, a temperatura ambiente con 78,6 li-  
 tros de la solución de silicato sódico obtenida mediante  
 disgregación, purificada cuidadosamente (229 g de  $\text{SiO}_2$  /li-  
 tro, 49,6 g de  $\text{Na}_2\text{O}$ /litro; módulo =  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 4,77 :$   
 1, D = 1,23 g/ml). El gel formado se calienta a 90°C con  
 10 agitación constante en tres horas. A continuación se des-  
 conectan la calefacción y el agitador y se abandona en sí  
 misma la mezcla de reacción ( $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 6$ ;  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 =$   
 = 0,49;  $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 38$ ). La temperatura desciende de es-  
 te modo hasta aproximadamente 70-75°C. Además se decanta  
 15 varias veces con agua y la papilla cristalina se separa  
 de las aguas madres por medio de un filtro-prensa y se la  
 va. A continuación de ello tiene lugar el secado del ta-  
 miz molecular.

El análisis por rayos X acredita a la zeolita co-  
 mo una faujasita del tipo Y. La zeolita activada posee una  
 20 capacidad de adsorción de agua de 32,5 g/100 g a 25°C y 10  
 Torr. El grado de blancura según DEGEN a 460 m  $\mu$  es de  
 91% para esta sustancia.

25

30

1 Tabla nº 1

Consumo de energía, comparación de procedimientos húmedo y de fusión

A = Procedimiento de fusión o en cubas con arena y carbón to de sodio con preparación subsiguiente del tamiz molecular zeolítico del tipo Y

B = Procedimiento de disgregación en húmedo a partir de polvo volátil de FeSi y lejía de sosa con preparación subsiguiente del tamiz molecular zeolítico del tipo Y

10

Variante de procedimiento	A	B
Consumo de energía del vidrio soluble líquido		
kcal/kg de SiO <sub>2</sub> en vidrio líquido	1 310 (28 %)	412 (11,0%)
Consumo de energía para tamiz molecular zeolítico del tipo Y		
kcal/kg de tamiz molecular zeolítico del tipo Y (*)	3 300 (72 %)	3 300 (89 %)
Consumo global de energía (**)		
kcal/kg de tamiz molecular de zeolítico del tipo Y (*)	4 610 (100%)	3 712 (100%)

20

25

(\*) Zeolita A calculada "atros" "sustancia seca activa") al 100% como polvo secado por atomización con 20% de H<sub>2</sub>O.

(\*\*) Consumo de energía en el caso del procedimiento B según la invención, inferior en un 21% al del procedimiento convencional A.

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Procedimiento para la recuperación de polvos volátiles residuales que contienen dióxido de silicio procedentes de la preparación de silicio metálico y de aleaciones de silicio para formar el tamiz molecular cristalino zeolítico del tipo Y, que se caracteriza por el hecho de que I. los polvos volátiles se disuelven en una solución de hidróxido de metal alcalino con formación de una solución de silicato de metal alcalino con un módulo  $(\text{SiO}_2 : \text{Me}^{\text{I}} \text{O})$  en el margen de 4,0:1 a 5,0:1 a temperaturas en el intervalo de 60 a 110°C; II. la solución de silicato de metal alcalino obtenida de esta manera se purifica respecto de componentes orgánicos mediante tratamiento con carbón activo y/o agentes oxidantes y separación del residuo no disgregable de la solución; y III. la solución de aluminato de metal alcalino dispuesta previamente se hace reaccionar con la solución de silicato de metal alcalino obtenida según las etapas I y II, diluida y purificada, con un módulo  $(\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O})$  de 4,0:1 a 5,0:1 a temperatura ambiente y cristalización subsiguiente de la mezcla de reacción  $(\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 4-7, \text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,4-0,7, \text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 30-50)$  con agitación a 75-100°C durante un tiempo de 8 a 48 horas, subsiguiente filtración, lavado y secado para obtener tamiz molecular zeolítico del tipo Y con estructura de faujasita y con un grado de blancura según DEGEN a 460 m  $\mu$  en el mar-

12097

30

1 gen de 90-94%.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por el hecho de que las aguas madres diluídas de la cristalización del tamiz molecular, que contienen hidróxido de metal alcalino, resultantes en la etapa III se mezclan con lejía de sosa al 45-50%, soslayando la concentración por evaporación costosa desde el punto de vista energético y se devuelve al proceso de disgregación según la etapa I del polvo volátil de FeSi para formar solución de silicato de metal alcalino con un módulo ( $\text{SiO}_2$  :  $\text{Me}^{\text{I}} \text{O}$ ) de 4,0:1 a 5,0: 1.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por el hecho de que en las aguas madres diluidas que contienen hidróxido de metal alcalino, resultantes en la etapa III, se disuelve silicato sódico sólido con un módulo  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  3,3:1, y a continuación se lleva a la etapa I.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, que se caracteriza por el hecho de que como solución de hidróxido de metal alcalino se utiliza en la etapa I una solución de hidróxido de potasio o sodio.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, que se caracteriza por el hecho de que como agente oxidante para eliminar impurezas orgánicas a partir de la solución de silicato de metal alcalino se añade peróxido de hidrógeno o un peróxido de metal alcalino, preferentemente peróxido de sodio  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , o bien durante la disgregación o poco antes de la separación del residuo no disgregable o poco después de ello.

30

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a

1 5ª, que se caracteriza por el hecho de que el tratamiento con carbón activo se efectúa durante un breve período de tiempo antes de la separación del residuo no disgregable de la solución de silicato de metal alcalino.

5 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, que se caracteriza por el hecho de que se combina el tratamiento con carbón activo con el tratamiento con agente oxidante.

10 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, que se caracteriza por el hecho de que como carbón activo se utiliza uno a base de carbón vegetal puro con un contenido de agua de  $\angle 10\%$ , una superficie según BET comprendida entre 600 y 800 m<sup>2</sup>/g, un valor de pH de 9-10 y una finura de molienda de 80% inferior a 40 micras.

15 9ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE POLVOS VOLATILES RESIDUALES QUE CONTIENEN DIOXIDO DE SILICIO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 21. SET. 1977

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder,

25

30  
CR.12097