

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

1 ABR. 1978

CONCEDIDA

19 ES

11

NUMERO

462.227

10 A3

21

FECHA DE PRESENTACION

8-9-77

22

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C04B
------------------------	--

64 TITULO DE LA INVENCIÓN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CENIZA BLANCA, POBRE EN CARBONO, DE LAS CASCARAS DE ARROZ, PARA LA FABRICACION DE MATERIALES DE CONSTRUCCION.

66 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION
--

71 SOLICITANTE (S) REFRATECHNIK ALBERT GmbH
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Rudolf-Winkel-Strasse 1, 3400 GOTTINGEN, Alemania Federal.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

REF.: R 913

1 El invento se refiere a un procedimiento para la ob-
tención de ceniza blanca, pobre en carbono, de las cá-
scaras de arroz, para la fabricación de materiales de
construcción, especialmente materiales de construcción
5 refractarios, en el que las cáscaras de arroz son calen-
tadas a una temperatura inferior a la temperatura de
cristalización del SiO_2 de las cáscaras de arroz, para
la separación de los componentes volátiles y para la
transformación del carbono fijo en un compuesto gaseoso,
10 y en el que la ceniza de las cáscaras de arroz así ob-
tenida es maleabilizada a continuación a una temperatu-
ra de maleabilización superior a la temperatura de cris-
talización del SiO_2 , para la obtención de una estructura
cristalina uniforme del SiO_2 .

15 El arroz es un alimento básico en Asia, y en espe-
cial también en la India y el Japón, cultivándose asi-
mismo en cantidades importantes en distintos países de
América y Europa. Debido al gran aumento de población,
especialmente en los países asiáticos, debe contarse
20 para el futuro con otro aumento de la producción mun-
dial de arroz, producción que se eleva actualmente a
unas 400 millones de toneladas por año. Al pelar los
granos de arroz, y según el tipo de arroz, se obtiene
como subproducto del 14 al 35% de cáscaras de arroz,
25 cuya cantidad crea una necesidad de espacio de 560 a
1.400 millones de metros cúbicos, teniendo en cuenta el
poco peso a granel de las cáscaras de unos 100 kg/m^3 .

30 El análisis químico de las cáscaras de arroz mues-
tra la composición típica siguiente (en relación con
la sustancia sin pérdida por calcinación).

1	Agua.....	9 %
	Proteína.....	3,5 %
	Grasas.....	0,5 %
	Celulosa.....	30 al 42 %
5	Pentosana.....	14 al 18 %
	Ceniza mineral.....	14 al 30 %

La composición de la ceniza mineral se encuentra entre los valores límites siguientes:

	SiO ₂	92 al 97 %
10	Al ₂ O ₃	0,75 al 3 %
	Fe ₂ O ₃	0,17 al 2 %
	CaO.....	0,36 al 3 %
	MgO.....	0,32 al 1,5 %

Además y según el grado y tipo de combustión de los componentes orgánicos, antes del análisis, se encuentran aún partes de carbono de hasta un 30 %.

Debido a la composición de las cáscaras de arroz, ya se conoce una serie de propuestas para su utilización a gran escala en la agricultura o en la industria. Estas propuestas comprenden la utilización directa en estado desmenuzado o sin desmenuzar, la descomposición química-tecnológica para la obtención de componentes orgánico-químicos, la combustión para la generación de calor y la utilización de los residuos minerales de la ceniza. Concretamente, las posibilidades de utilización abarcan el empleo de las cáscaras de arroz como pienso, para el revolvimiento de la tierra de cultivo, para el prensado de frutas o similares, para la fabricación de materiales de construcción como placas o similares, como material de relleno, material de embalaje o también como agente de

1 absorción de aceite. En la tecnología industrial, las
cáscaras de arroz representan una materia prima para la
obtención de furfurool, para la sacarificación de madera
así como para la obtención de ácido acético y otros com-
5 ponentes orgánicos. Las cáscaras de arroz se emplean
además como abrasivos, como portadores de calor para la
generación de vapor o de corriente eléctrica, asimismo
se emplean para la obtención de ferrosilicio, carburo
de silicio, nitruro de silicio, compuestos de lignina y
10 de nitrógeno-lignina, silicato sódico, tetracloruro de
silicio y similares.

La ceniza de las cáscaras de arroz se emplea, en es-
pecial, en la industria del vidrio, la industria cerámi-
ca y sobre todo en la industria de materiales refracta-
rios, puesto que posee la calidad de una materia prima
15 porosa del ácido silícico. Como ya se mencionó, la ce-
niza de las cáscaras de arroz consiste en SiO_2 hasta en
un 92 al 97% y por lo tanto posee un punto de fusión por
encima de 1.600°C . Por ello, la ceniza es especialmente
20 apropiada en calidad de portadora de ácido silícico, co-
mo materia prima para la fabricación de materiales de
construcción calorífugos, refractarios y resistentes al
calor, como por ejemplo ladrillos y masas refractarios,
químicamente aglomerados o cocidos, así como para la fa-
25 bricación de materiales de construcción ligeros aglome-
rados con hidrato de silicato cálcico (síntesis de to-
bermorita). Para la fabricación de tales materiales
de construcción se necesitan cenizas que, por un lado,
se caractericen por un contenido definido de carbono y,
30 por el otro lado, muestren una configuración estructural

1 determinada. Así es apropiada, por ejemplo, para el sínte-
sis de tobermorita, una ceniza de cáscaras de arroz, cuya
parte de ácido silícico se encuentra en una forma "amorfa"
vidriosa y por ello muy reactiva. Por el contrario, para
5 los fines refractarios y debido a la constancia de volú-
men exigida, a temperaturas altas, es deseable que el
ácido silícico se encuentre en una forma cristalina, por
ejemplo en forma de cuarzo, de cristabolita o de tridi-
mita.

10 Ha quedado demostrado que para la fabricación de mate-
riales de construcción refractarios únicamente pueden em-
plearse cenizas blancas de cáscaras de arroz, es decir
libre de o al menos pobre en carbono, puesto que la ce-
niza negra de las cáscaras de arroz, que por lo tanto pre-
15 senta un alto contenido de carbono, es hidrófobo por el
carbono residual y por este motivo dificulta la aglome-
ración de los ladrillos y la obtención de una estructura
mecánicamente resistente, debido al rociado defectuoso
de las partículas de la ceniza de cáscaras de arroz con
20 soluciones aglomerantes acuosas. En el síntesis de tober-
morita es igualmente desfavorable la presencia de carbo-
no, puesto que impide la formación de tobermorita o al
menos la dificulta. En la fabricación de productos cerá-
micos, un contenido indefinido de carbono puede ocasionar
25 fenómenos indeseables de reducción. En otras utilizacio-
nes de la ceniza de cáscaras de arroz, como por ejemplo
material de relleno, material filtrante o similares, se
requiere igualmente un contenido controlado de carbono y
una estructura definida, para lograr un color uniforme de
30 la ceniza de cáscaras de arroz.

1 Ha quedado demostrado, que se obtiene una ceniza blan-
ca, pobre en carbono, de las cáscaras de arroz en la com-
bustión en pilas o la "tostación" de cáscaras de arroz en
amontonamientos, cuyo procedimiento se lleva a cabo en las
5 zonas de cultivo de arroz y en la mayoría de los casos al
aire libre. En estos casos, las cáscaras de arroz arden
sin llamas centralmente de dentro hacia fuera desde un fo-
co de brasa a través de los apilamientos de las cáscaras.
Este proceso, que se desarrolla en su mayor parte sin for-
10 mación de llamas, tiene una duración de unos 3 a 6 meses.
Durante el mismo se generan vapores y gases aromáticos
que representan una molestia intensiva y a gran distancia
por los olores. Las partículas de la ceniza, ricas en
ácido silícico, forman otro peligro para los hombres y
15 los animales como causantes de silicosis, cuando el vien-
to las arrastra y llegan al ambiente. Además, el amonto-
namiento de las cáscaras de arroz calcinadas, que ahora
consiste en ceniza de cáscaras de arroz, carece de unifor-
midad en cuanto a su color, su composición química, su
20 estructura cristalina así como su grado de cristalización,
puesto que la "tostación" se lleva a cabo bajo condiciones
no controladas, de modo que dentro del mismo montón de
ceniza cambia el calor entre rosa, blanco, gris y negro.
Una separación de las distintas zonas, que se diferencian
25 también desde el punto de vista químico, mineralógico y
físico, es posible solamente con limitaciones, de manera
que tales cenizas de cáscaras de arroz no cumplen las con-
diciones necesarias, especialmente las exigidas para el
empleo como componente de materiales de construcción re-
30 fractarios. A este respecto hay que tener en cuenta tam-

1 bién, que el peso específico de la ceniza "amorfa" y la
cristalina no es uniforme. En cenizas de cáscaras de
arroz amorfas se han comprobado valores de 2,12 mientras
5 que en cenizas cristalinas con contenido de cristobalita
se determinaron valores de 2,28. Ahora bien, la calidad
de los materiales de construcción terminados depende de
la estructura cristalina uniforme tanto con respecto a la
modificación de cristal como al grado de cristalinidad del
SiO₂ de la ceniza de cáscaras de arroz, debido a la influ-
10 encia sobre el coeficiente de dilatación térmica en espe-
cial.

Debido al alto valor calorífico de las cáscaras de
arroz de 3.430 a 3.995 kcal/kg, la llamada "tostación"
de las cáscaras de arroz en pilas se desarrolla de forma
15 automática, pero se trata de un proceso energéticamente
desfavorable y que además, como ya se mencionó, tiene una
duración de 3 a 6 meses, de manera que este procedimiento
no se puede emplear a escala industrial para la obtención
de ceniza blanca de cáscaras de arroz, en especial también
20 debido a los problemas del medio ambiente descritos, cons-
tituyendo un factor de importancia especial el hecho de
que mediante este procedimiento no es posible obtener
una ceniza de cáscaras de arroz con una estructura cris-
talina uniforme y un bajo contenido uniforme de carbono.

25 Por otro lado, en la combustión en instalaciones indus-
triales para la generación de calor, por ejemplo para la
generación de vapor, las cenizas de cáscaras de arroz se
presentan como residuos negros con un alto contenido de
carbono, encontrándose el contenido de carbono en tales
30 "cenizas negras" generalmente entre el 10 y el 25 %.

1 Las cenizas con un contenido tan alto de carbono son ina-
propriadadas por los motivos expuestos, para muchos fines de
utilización y muy especialmente para la fabricación de
5 materiales de construcción refractarios. Esta inercia de
reacción del carbono en el presente caso especial, se de-
be probablemente al hecho de que después de la cristaliza-
ción del ácido silícico, el carbono ya no se encuentra su-
ficientemente asequible para el ataque del oxígeno.

10 Los ensayos de gobernar la combustión de las cáscaras
de arroz en instalaciones industriales de tal forma que
se obtenga una ceniza pobre en o libre de carbono, no tu-
vieron éxito hasta ahora. Un recocido posterior de las
cenizas negras de cáscaras de arroz es antieconómico,
15 puesto que el carbono presenta una acusada inercia de
reacción. Aún a temperaturas altas como por ejemplo 1.000^o
C y después de un tratamiento de hora y media no se ob-
tiene ceniza blanca.

20 Partiendo de la problemática anteriormente esbozada, en
un procedimiento conocido de la clase indicada al princi-
pio (patente británica 969 538) las cáscaras de arroz son
alimentadas a un lecho de turbulencia bajo suministro cons-
tante de oxígeno o aire, debiendo situarse la temperatura
del lecho entre 500 y 800^o C. Este procedimiento conocido,
25 en el que por tanto se inician simultáneamente la separa-
ción o disipación de los componentes volátiles y la oxi-
dación del carbono fijo a la misma temperatura y bajo su-
ministro de aire, finalizando naturalmente la oxidación
del carbono fijo considerablemente más tarde que la men-
cionada separación de los componentes volátiles, presenta
30 el inconveniente de que a las temperaturas indicadas bajo

1 suministro de aire, es prácticamente imposible mantener
el margen de temperatura prescrito inferior a los 800° C.
Ello es debido a que las cáscaras de arroz bajo suministro
5 de aire y a una temperatura entre 500 y 800° C se inflaman
enseguida - la temperatura de inflamación se encuentra a
aprox. 250° C - de manera que no se puede evitar sobrepasar
la temperatura de cristalización del SiO₂ de unos 800° C.
aunque sea sólo localmente y por poco tiempo. Ello puede
10 provocar un encapsulamiento del carbono fijo por fenómenos
de fusión y/o recristalización en el SiO₂ de las cáscaras
de arroz, impidiendo la separación del carbono fijo. Por este
motivo no es posible desde el punto de vista de la técnica de
regulación, gobernar el procedimiento según la patente británica
15 969 538 de tal forma que quede garantizada la obtención
continua de ceniza blanca de cáscaras de arroz pobre en
carbono, tal como es necesaria para fines refractarios,
bajo condiciones de funcionamiento industriales.

20 La misión del invento consiste en mejorar el procedimiento
descrito al principio de tal manera que puedan obtenerse
bajo condiciones realizables a escala industrial, ceniza de
cáscaras de arroz blanca, pobre en carbono, homogénea con
un contenido de carbono uniformemente bajo así como con
modificación de cristal del SiO₂ constantemente definida
25 y con un grado homogéneo de cristalización del SiO₂,
bajo condiciones energéticamente económicas.

30 Este problema se resuelve de acuerdo con el invento por el
hecho de que las cáscaras de arroz se calientan en primer
lugar sin suministro de aire a una temperatura de se-

1 paración relativamente baja en la gama de 200 a 450°C,
exclusivamente para la separación de los componentes vo-
látiles recombustibles, porque a continuación las cáscas
de arroz exentas de los componentes volátiles son ca-
5 lentadas antes de la maleabilización a una temperatura
entre 450 y 700°C para la transformación del carbono fi-
jo en una fase gaseosa, y porque a continuación la ceniza
de las cáscaras de arroz así obtenida es calentada a una
temperatura de maleabilización entre 700 y 800°C.

10 En contraposición al procedimiento según la patente
británica 969 538, en el que la separación de los compo-
nentes volátiles así como la transformación del carbono
fijo en una fase gaseosa se inician bajo condiciones de
servicio uniformes (temperatura y suministro de aire) de
15 forma simultánea y solamente terminan en momentos diferen-
tes, de acuerdo con el invento se separan completamente
tanto con respecto a la temperatura como a la atmósfera
y al tiempo, la separación de los componentes volátiles
y la gasificación del carbono fijo. Con otras palabras ,
20 los componentes volátiles se separan bajo tales condicio-
nes de procedimiento -temperatura baja y sin suministro
de aire - que se hace imposible la inflamación de las
cáscaras de arroz en esta fase de separación. Solo des-
pués de la separación completa de los componentes voláti-
25 les son sometidas las cáscaras de arroz a la temperatura
superior a un agente de reacción como aire o vapor de
agua, no existiendo entonces el peligro de que se infla-
men las cáscaras de arroz a la temperatura superior debi-
do a la eventual presencia de componentes volátiles resi-
30 duales, pudiendo sobrepasar por ello la temperatura de

1 cristalización o fusión de las partes fundentes del SiO_2
de las cáscaras de arroz. El invento garantiza que el car-
bono fijo es transformado por completo en un compuesto ga-
seoso sin el peligro de un encapsulamiento debido a la
5 formación de fases de fusión a temperaturas indeseablemen-
te altas, teniendo lugar a continuación lo mismo que en
los procedimientos conocidos, la maleabilización para in-
fluir en la fase cristalina del SiO_2 .

10 Formas preferidas de realización del invento se des-
prenden de las subreivindicaciones.

15 Por lo tanto, la verdadera idea inventiva consiste en
prever un procedimiento de tres fases en vez del procedi-
miento de dos fases según la patente británica 969 538,
separándose de acuerdo con el invento en primer lugar
los componentes volátiles recombustibles a una temperatu-
ra de separación relativamente baja y sin suministro de
aire, mientras que sólo después se transforma el carbono
fijo a una temperatura superior de gasificación en una
fase de gas.

20 Los gases combustibles que se forman en la separación
de los componentes volátiles así como en la gasificación
del carbono fijo, pueden someterse a recombustión, empleán-
dose la energía obtenida no sólo para la puesta en prácti-
ca completa del procedimiento, sino pudiéndose obtener
25 adicionalmente energía útil bajo condiciones energética-
mente favorables de manera especial. El procedimiento se-
gún el invento proporciona la posibilidad de obtener bajo
condiciones industriales una ceniza blanca de cáscaras de
arroz con un bajo contenido de carbono y con una composi-
ción y estructura definidas, pudiendo volatilizarse los
30

1 componentes orgánicos separados y emplearlos para la
obtención de energía térmica. La termicidad obtenible
por los componentes orgánicos de las cáscaras de arroz
puede utilizarse para el proceso de calcinación mismo
5 y/o para otros fines como ya se mencionó. Naturalmente
existe también la posibilidad de someter los productos
orgánicos térmicos de descomposición de las cáscaras
de arroz a una elaboración posterior de la manera en sí
conocida según los distintos procedimientos de síntesis,
10 por ejemplo en furfurool, vinagre de madera, metanol o
similares. Igualmente existe lógicamente también la
posibilidad de calcinar según el procedimiento del in-
vento, las cáscaras de arroz ya tratadas en una etapa
previa del procedimiento para la obtención de furfurool.

15 Por lo tanto, el procedimiento según el invento ha-
ce posible la fabricación a escala industrial de ceniza
blanca de cáscaras de arroz con una composición y es-
tructura definidas, en forma aceptable desde el punto
de vista energético, cuya fabricación no sería posible
20 por ejemplo mediante el recocado posterior de ceniza
negra de procesos de combustión conocidos, debido a la
falta de un rendimiento económico, puesto que habría
que emplear energía y tiempo adicionales. El invento
se basa en el descubrimiento sorprendente que un conte-
25 nido de carbono óptimamente bajo no se puede obtener
por ejemplo mediante una temperatura de combustión dis-
crecionalmente alta de las cáscaras de arroz, sino me-
diante una serie de ensayos, efectuada entre 100 y 1000°C
ha quedado demostrado, que la ceniza de cáscaras de arroz
30 óptimamente blanca se obtiene de forma no previsible

1 para los expertos, a temperaturas entre aproximadamente
450 y 550°C, mientras que a temperaturas de oxidación
inferiores y superiores se obtienen cenizas negras o
5 grises no utilizables. Esta observación vale lo mismo
para un calentamiento continuado que para un tratamiento
de choque térmico en la gama de temperatura indicada.

También se puede prever que las cáscaras de arroz
sean desmenuzadas antes del tratamiento térmico para
aumentar el peso a granel. Mediante el aumento del pe-
10 so a granel así obtenido a aprox. 0,5 t/m³, se logra
una elevación considerable de la obtención de energía
del procedimiento según el invento y del rendimiento.

Otras características del invento y ventajas del
mismo se desprenden de las reivindicaciones y de la
15 descripción que sigue, en la que el invento se describe
más detalladamente en base de un ejemplo de realización
así como de resultados de ensayos.

Ejemplo

20 Las cáscaras de arroz en forma no pretratadas y
pretratadas en la fabricación de furfurool muestran la
composición y las propiedades siguientes:

25 Denominación	Cáscaras de arroz de Italia	Cáscaras de arroz de Italia del proceso de furfurool
Ceniza	14,4%	20,7%
Componentes combust.	85,6%	79,3%
Componentes volátiles	69,7%	53,9%
Poder calorífico inf.	3430 kcal/kg	3995 kcal/kg
30 Punto de inflamación (aire) ~ 250°C	~ 250°C	~ 250°C

1

Denominación	Cáscaras de arroz de Italia	Cáscaras de arroz de Italia del proceso de furfurool
--------------	-----------------------------	--

5

C	39,6%	43,0%
H	5,4%	4,5%
S	trazas	-
N	0,32%	0,44%
O	40,28%	31,36%

10

El exámen mediante termoanálisis diferencial (DTA) y termogravimetría diferencial (DTG) muestra el siguiente curso de las reacciones de descomposición en atmósfera de nitrógeno y bajo presencia de aire:

15

(° C)	Cáscaras de arroz en atmósfera N ₂	Cáscaras de arroz con presencia de aire
-------	---	---

20

100	100° C reacción endotérmica:	Dstrucción de pentosa na bajo formación de componentes volátiles; formación de alquitrán.
-----	------------------------------	---

25

200	270° C reacción exotérmica:	230 a 500° C reacción exotérmica: destrucción de la celulosa y oxidación del carbono libre
300	destrucción de la celulosa bajo formación de componentes volátiles (CO)	

30

350	350° C reacción exotérmica:	
400	Dstrucción de la lignina bajo la formación de componentes volátiles (CO, CH ₄)	
500		
600		

1

(° C)	Cáscaras de arroz con atmósfera N ₂	Cáscaras de arroz con presencia de aire
-------	--	---

5

700	700 a 800° C reacción exotérmica: Cristalización del SiO ₂ y permanencia del C fijo	700 a 800° C reacción exotérmica: Cristalización del SiO ₂
-----	--	--

800	Ceniza negra de cáscaras de arroz	Ceniza blanca de cáscaras de arroz
-----	-----------------------------------	------------------------------------

10

De la tabla anterior resulta que la separación térmica de los componentes volátiles alcanza su máximo a aprox. 360° C y que queda finalizada en la mayor parte a aprox. 450° C. La parte del carbono fijo permanece en atmósfera de nitrógeno en la ceniza de las cáscaras de arroz, mientras que en presencia de aire puede separarse oxidativamente en la gama de 500 a 550° C de forma óptima, es decir exactamente de acuerdo con el procedimiento según el invento.

15

20

Exámenes estructurales de la parte del ácido silícico de las cáscaras de arroz han demostrado, que éste está presente, por lo visto, sobre todo en enlace oxidativo en estado "amorfo" en forma de cristobalita en un orden fuertemente defectuoso. Esta permanece radiográficamente amorfa o cristaliza, según la temperatura aplicada. Sin la adición de mineralizadores, la cristalización se inicia a los 700° C con una merma notable de la ceniza de las cáscaras de arroz. Añadiendo mineralizadores la cristalización se inicia ya a los 300° C. De acuerdo con los ensayos efectuados, los halogenuros alcalinos (NaF, NaCl, KCl) han demostrado ser unos mineralizadores especialmente

25

30

1 eficaces. A este respecto es suficiente, por ejemplo, la
humectación de la cáscara de arroz con una solución de
NaCl acuosa de 0,2 n. Por el otro lado se ha descubierto
5 que se puede retardar la cristalización del ácido silíci-
co, si antes de la descomposición térmica se lleva a cabo
una humectación de las cáscaras de arroz con HCl. De esta
forma pueden obtenerse cenizas blancas de cáscaras de
arroz muy reactivas aún a temperaturas alrededor de los
700^o C. Asimismo quedó demostrado que es posible acele-
10 rar la eliminación del carbono fijo de la ceniza de las
cáscaras de arroz mediante la agregación de mineralizado-
res como por ejemplo NaF, NaCl, KCl etc.

Ensayos sistemáticos de calcinación de tipo semitécni-
co en presencia de aire en reposo han demostrado que una
15 ceniza blanca se obtiene en la gama de temperatura entre
aprox. 450 y 550^o C, tal como se desprende de la tabla 1
siguiente.

Tabla 1

20 Pérdida de peso en la descomposición térmica de cáscaras
de arroz y el color de la ceniza en el calentamiento espon-
táneo a la temperatura. Tiempo de permanencia 1 hora. Aire
en reposo.

25 Temperatura de tratamiento	Pérdida de peso	Color de la ceniza residual
300 ^o C	29,8 %	negra
400 ^o C	66,8 %	gris
500 ^o C	77,1 %	blanca
600 ^o C	74,7 %	gris
700 ^o C	69,4 %	negra
800 ^o C	73,5 %	negra
30 1000 ^o C	75,8 %	negra

1 Como se desprende igualmente de la tabla 1, los compo-
nentes orgánicos de las cáscaras de arroz se descomponen
sólo de forma insuficiente por debajo de la gama de tempera-
5 tura de 450 a 550° C. Por encima de 550° C se obtiene una
ceniza negra inadecuada con contenido de carbono, en el
calentamiento espontáneo. Un aumento de la temperatura
muy por encima de los 1.000° C, que también fue ensayado,
no proporciona ninguna mejora con respecto a la velocidad
de la descomposición y a la pureza del producto final in-
10 orgánico, en comparación a la descomposición en la gama
indicada entre 450 y 550° C. La tabla 1 muestra que en el
calentamiento espontáneo, la mayor pérdida de peso tiene
lugar a aprox. 500° C. El producto final es blanco, mien-
tras que por encima y por debajo de los 500° C la calidad
15 del producto de ceniza empeora de forma continua.

Con respecto a la velocidad con la que las cáscaras de
arroz deben llevarse a la temperatura de 450 a 550° C,
se averiguó como óptima una velocidad de calentamiento de
25° C/min., tal como fue tomada como base también en la
20 tabla 2 siguiente:

Tabla 2

- Pérdida de peso en el calentamiento continuo de cáscaras
de arroz a la temperatura. 25° C/min. Aire en reposo.

25 Temperatura de tratamiento	Pérdida de peso	Color de la ce- niza residual
20 a 300° C	37,1 %	negra
20 a 400° C	72,1 %	gris
20 a 500° C	77,5 %	blanca
20 a 600° C	76,9 %	blanca
20 a 700° C	75,0 %	blanca
20 a 800° C	76,1 %	blanca
30 20 a 1000° C	78,6 %	blanca

1 De la tabla 2, se desprende que con un calentamiento paulatino desde la temperatura ambiente con 25° C/min., se obtienen cenizas blancas a partir de los 500° C. Ha quedado demostrado que como límites superior e inferior para la velocidad de calentamiento, con la que aún se obtienen cenizas con suficiente "grado de blancura" (C < 2%), pueden indicarse 10 y 40° C/min.

5 La tabla 3 siguiente muestra el curso de la pérdida de peso a la temperatura óptima de 500° C:

10 Tabla 3

Pérdida de peso en la descomposición térmica de cáscaras de arroz con un calentamiento espontáneo a 500°C en dependencia del tiempo. Aire en reposo.

15

Tiempo	Pérdida de peso	Color
0 min.	0 %	gualdo
1 min.	41,7 %	negro
3 min.	45,6 %	negro
5 min.	49,2 %	negro
10 min.	56,0 %	negro
30 min.	76,1 %	gris
60 min.	78,8 %	blanco

25 Tal como muestra la tabla 3, los componentes combustibles de las cáscaras de arroz quedan eliminados ya en un 41,7 % después de 1 minuto. Entre los 10 y 30 minutos queda expulsada la totalidad de los componentes volátiles. Al mismo tiempo se inicia la gasificación del carbono fijo, que queda prácticamente eliminado al cabo de 60 minutos.

30

1 La tabla 4 siguiente muestra la pérdida de peso en el tratamiento oxidativo posterior de ceniza de cáscaras de arroz negra de la combustión a alta temperatura:

Tabla 4

5 Pérdida de peso en el tratamiento oxidativo posterior de ceniza negra de cáscaras de arroz de la combustión a alta temperatura

Tempe- ratura	Pérdida de peso/min.				Color
	25	60	120	180	
300°C	2,4%	2,61%	2,6%	2,9%	negro
400°C	8,93%	8,98%	9,05%	9,06%	negro
500°C	24,26%	24,47%	24,68%	24,90%	gris
15 600°C	24,60%	24,87%	24,95%	24,96%	gris
700°C	24,00%	24,01%	24,05%	24,07%	gris
800°C	24,41%	24,50%	24,55%	24,54%	gris
1000°C	24,45%	24,83%	24,81%	24,90%	gris

20 De la tabla 4 se desprende que la eliminación oxidativa del carbono de cenizas negras de cáscaras de arroz tiene lugar igualmente a los 500°C. Un aumento de la temperatura o del tiempo ya no resulta efectivo.

25 Resumiendo se desprende de la discusión de los resultados de los ensayos refelejados en las tablas 1 a 4 anteriores, que se puede obtener ceniza blanca de cáscaras de arroz con el bajo contenido de carbono deseado ($C \leq 2\%$ o al menos $C \leq 3\%$) y con una estructura definida, si la separación de los componentes volátiles tiene lugar de acuerdo con la idea inventiva a temperaturas preferiblemente por debajo de 450°C, mientras que la gasificación

30

1 del carbono fijo se lleva a cabo preferiblemente entre
450 y 550° C mediante oxidación, reacción con gas de
agua o similares.

5 En caso dado es recomendable agregar aditivos que
aceleran la separación gaseosa del carbono fijo en la
segunda fase del procedimiento, por ejemplo NaCl. Los
productos de destilación que se forman en el procedimien-
to según el invento, pueden emplearse para la obtención
10 térmica de componentes orgánicos en síntesis en sí co-
nocidos. Para la obtención de una ceniza blanca, en la
que el ácido silícico debe permanecer en estado reacti-
vo (síntesis de tobermorita), la temperatura máxima del
procedimiento tiene que permanecer por debajo de la tem-
peratura de cristalización del SiO₂ de la cáscara de
15 arroz, o sea en la gama por debajo de 700° C. En caso
dado pueden añadirse justamente en este caso aditivos
inhibidores de la cristalización, como por ejemplo HCl.

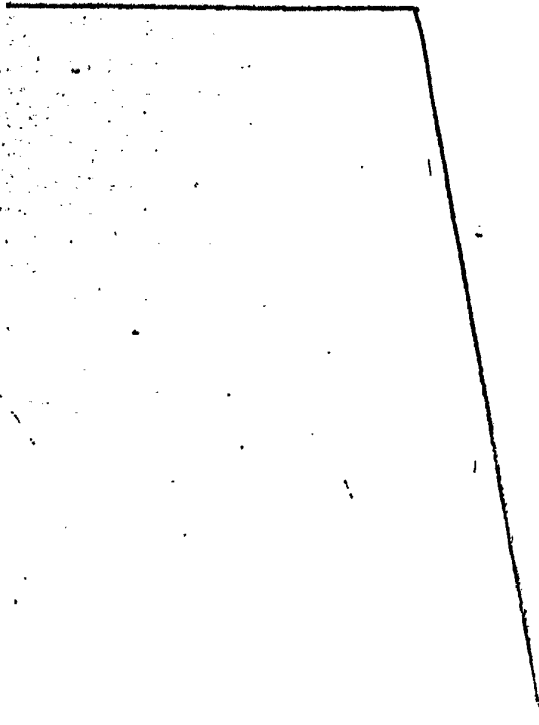
20 Para la obtención de una ceniza blanca, en la que el
ácido silícico se encuentra cristalizado, tal como es
especialmente recomendable para el empleo de la ceniza
de cáscaras de arroz para la fabricación de materiales
de construcción refractarios, la ceniza debe someterse
de acuerdo con el invento a una maleabilización en la
25 gama de preferentemente 700 a 800° C, después de la
eliminación de los componentes orgánicos. Al añadirse
o en presencia de mineralizadores como por ejemplo NaCl,
NaF o KCl, la cristalización tiene lugar a temperaturas
entre 300 y 800° C.

30 El procedimiento según el invento puede llevarse a
cabo en una o varias etapas y en aparatos en sí conoci-

1 dos, como hornos giratorios, hornos de cuba, hornos de
retorta, cintas de sinterización o similares. Dentro de
la idea inventiva, que se refiere especialmente a la
obtención de cenizas de cáscaras de arroz apropiadas
5 para su empleo en materiales de construcción refracta-
rios, son posibles, naturalmente, modificaciones obvias
para los expertos de la idea inventiva anteriormente
descrita y definida en las reivindicaciones.

10 El procedimiento de acuerdo con el invento puede
aplicarse, naturalmente, también al tratamiento de ot-
ras cascarillas de cereales, como de trigo, avena o ce-
bada.

15 En resumen, la presente patente de introducción, de-
berá recaer sobre las siguientes



15

20

25

30

**POOR
QUALITY**

REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

25

30

1. Procedimiento para la obtención de ceniza blanca, pobre en carbono, de las cáscaras de arroz, para la fabricación de materiales de construcción, especialmente materiales de construcción refractarios, en el que las cáscaras de arroz son calentadas a una temperatura inferior a la temperatura de cristalización del SiO_2 de las cáscaras de arroz, para la separación de los componentes volátiles y para la transformación del carbono fijo en un compuesto gaseoso, y en el que la ceniza de las cáscaras de arroz así obtenida es maleabilizada a continuación a una temperatura superior a la temperatura de cristalización del SiO_2 , para la obtención de una estructura cristalina uniforme del SiO_2 , caracterizado porque en primer lugar las cáscaras de arroz son calentadas sin entrada de aire a una primera temperatura de separación relativamente baja, en la gama de 200 a 450 $^{\circ}$ C, exclusivamente para la separación de los componentes volátiles recombustibles, porque a continuación las cáscaras de arroz exentas de los componentes volátiles son calentadas antes de la maleabilización a una temperatura entre 450 y 700 $^{\circ}$ C para la transformación del carbono fijo en una fase gaseosa, y porque a continuación la ceniza de las cáscaras de arroz así obtenida es calentada a una temperatura de maleabilización entre 700 y 800 $^{\circ}$ C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las cáscaras de arroz son llevadas en primer lugar con una velocidad de calentamiento de 10 a 40 $^{\circ}$ C/min. de una temperatura de alimentación de 100°C a una temperatu-

1 ra de separación de 200 a 250° C, porque a continuación
y con entrada del agente de reacción se calienta con la
misma velocidad de calentamiento a una temperatura de 450
5 a 550° C y porque el calentamiento de la ceniza de las cáscaras de arroz así obtenida a la temperatura de maleabilización se lleva a cabo con la misma velocidad de calentamiento.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la velocidad de calentamiento se eleva a 25° C/min.

15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como agente de reacción para la transformación del carbono fijo en la segunda etapa del procedimiento, se alimenta aire de combustión con un índice de aire de $n = 4,0$ a $6,0$.

20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como agente de reacción se alimenta vapor de agua.

25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se agregan aditivos para acelerar la transformación del carbono fijo en un compuesto gaseoso en la segunda etapa del procedimiento, como NaCl o similares.

30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se agregan mineralizadores como NaCl, NaF o KCl para facilitar la cristalización del SiO₂

1 durante la maleabilización.

5 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones prece-
dentes, caracterizado porque se agregan aditivos inhibido-
res de la cristalización del SiO_2 en la etapa de gasifica-
ción, como HCl o similares.

10 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones prece-
dentes, caracterizado porque las cáscaras de arroz son des-
menuzadas antes del tratamiento térmico para aumentar el
peso a granel.

15 10 . Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de re-
caer la Patente de Introducción que se solicita: "PROCEDIMIENTO
PARA LA OBTENCION DE CENIZA BLANCA, POBRE EN CARBONO, DE LAS CASCA-
RAS DE ARROZ, PARA LA FABRICACION DE MATERIALES DE CONSTRUCCION".

Todo, conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva, que consta de veinticuatro páginas mecano-
grafiadas.

20 Madrid, 8 de septiembre de 1977

BERNARDO UNGRIA

P.E.


25

30 