

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

*ZUBI...*

tenido de la memoria adjunta.

(11) NUMERO	(19) A1
(21) 467.129	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
20 FEBRERO 1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P-196191	23 Febrero 1977	Polonia
P-198894	14 Junio 1977	"
P-203581	30 Diciembre 1977	"

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

(54) TITULO DE LA INVENCION

"Método de producir óxido de aluminio"

(71) SOLICITANTE (S)

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Al. Mickiewicza 30, Kraków, Polonia

(72) INVENTOR (ES)

Jerzy Grzymek, Anna Derdacka, Zofia Konik y Bronisław Weryński

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Curall Sufiol

02-2/P-2557  
EX-PO-II

UNE A-4 MOD 3108

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

**POOR  
QUALITY**

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA, de nacionalidad polaca, domiciliada en Al. Kiekiewicza 30, Kraków, Polonia, por "Método de producir óxido de aluminio", con prioridad de las solicitudes polacas P-196191, P-198894 y P-203581 de fechas 23 Febrero 1977, 14 Junio 1977 y 30 Diciembre 1977, respectivamente. -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. El objeto de la invención es un método para obtener óxido de aluminio a partir de escorias metalúrgicas. - -

15. El proceso conocido para obtener óxido de aluminio según el método de sinterización-descomposición de J. Grzymek, descrito en las memorias de las patentes polacas 43.443 y 43.444, consiste en moler materia prima de alúmino-silicato con caliza y en tratar luego la materia prima, homogenizada con agua, por calcinación o tostación reductoras en un horno rotativo de cemento, a una temperatura que no

- sobrepase los 1.300°C. El proceso de reducción se realiza con una limitada introducción de aire, utilizando el carbón contenido en la masa sinterizada. El proceso se realiza con el fin de eliminar algunos contaminantes (impurezas) estabilizantes nocivos, que contienen cationes de alto potencial iónico. Bajo la influencia de cantidades (incluso negligibles) de los compuestos altamente oxidados contenidos en la masa sinterizada, que contiene cationes con un alto potencial iónico, tales como  $As^{+5}$ ,  $P^{+5}$ ,  $B^{+3}$ ,  $V^{+5}$  y  $Cr^{+6}$ , tiene lugar la estabilización de la forma de la fase polimorfa  $2CaO \cdot SiO_2$  beta y por lo tanto la limitación de la posibilidad de que esta fase se transforme en la forma  $2CaO \cdot SiO_2$  gamma. El fenómeno de la transformación de la forma polimorfa  $2CaO \cdot SiO_2$  beta a la forma gamma está relacionada con una autodescomposición de fases de la masa sinterizada que lleva aluminio, la cual contiene cantidades considerables (aproximadamente 60%) de dicho ortosilicato cálcico. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- La acción estabilizadora sobre la fase  $2CaO \cdot SiO_2$  beta, que tiene también alta temperatura de calcinación provoca la formación de grandes cantidades de fase líquida de aluminato cálcico, en que el  $2CaO \cdot SiO_2$  beta parcialmente disuelto pierde, durante el enfriamiento, su capacidad de transformación a una forma polimórfica gamma de baja temperatura de ortosilicato cálcico. - - - - -
- 20.

25. El objetivo de la invención es proveer un método

- para producir óxido de aluminio a partir de escoria metalúrgica (de alto horno) fundida a temperatura superior (1.500°C), que permite aislar de su fase vítrea polimorfa de alta temperatura una forma cristalina de aluminato dodecaédrico  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  que se lixivía fácilmente con disoluciones acuosas de sosa, así como separar la fase polimorfa autodescomponible, contenida en la escoria, de la forma de ortosilicato cálcico gamma con el fin de recuperar alúmina.
- 5.

- Basándose en las investigaciones realizadas, se ha demostrado que las escorias metalúrgicas ricas en alúmina, especialmente las formadas durante la fusión del hierro, tienen la mitad del contenido de sílice en comparación con el polvo de horno autodescomponible producido a partir de materias primas de aluminosilicato de inferior contenido de óxido de aluminio, que se utilizan por medio del método de sinterización-descomposición revelado en las patentes polacas 43.443 y 43.444. La cantidad limitada de sílice en dichas escorias metalúrgicas tiene influencia sobre el contenido de ortosilicato cálcico de la escoria, que disminuye hasta unos 30% en peso. En el procedimiento de sinterización-descomposición utilizado hasta ahora, cubierto por las patentes polacas mencionadas antes, la cantidad de ortosilicato cálcico en el polvo autodescomponible es superior al 60% en peso. La mitad del contenido de ortosilicato cálcico y el doble del contenido de la fase vítrea de aluminato cálcico en la escoria metalúrgica obtenida durante el proceso
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- de fusión del hierro a la alta temperatura de 1.500°C causa una limitación e incluso una plena inhibición del fenómeno de autodescomposición de la escoria cuando se enfría. La mayor autodescomposición de la escoria disminuye la capacidad de una extracción rápida y más completa del óxido de aluminio a partir de la escoria con ayuda de disoluciones de sosa, lo que determina la reducción importante de las ventajas económicas de la obtención de óxido de aluminio a partir de escorias metalúrgicas. A título de comparación, se ha indicado que en el método de sinterización-descomposición de J. Graynek, expuesto anteriormente, el aglomerado calcinado a la temperatura de 1.300°C, después de enfriamiento, se desintegra espontáneamente en el 95% de peso a granos con dimensiones inferiores a 30 micras, mientras que dicha escoria metalúrgica fundida a una temperatura de unos 1.500°C contiene escasamente, después de enfriamiento y de autodescomposición, granos con dimensiones inferiores a 30 micras, en una cantidad de aproximadamente unos 20% en peso.

- Independientemente de lo anterior, la fase aluminosa que aparece en el polvo autodescomponible, producido según el método de sinterización-descomposición de J. Graynek utilizado hasta ahora no sufre ninguna fusión y aparece en forma de fase aluminato cristalina, que es fácilmente lixiviada con disolución acuosa de sosa a una temperatura de 70°C y que está compuesta por  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que en las escorias metalúrgicas fundidas a una tempe-

- ratura de 1.500°C esta fase aparece en forma de aluminato cálcico tres veces menos lixiviable, apareciendo en forma de aluminato cálcico fundido y subsiguientemente vitrificado. En el caso de aplicar, como en el método de sinterización-descomposición, la escoria metalúrgica mencionada anteriormente, como resultado de su limitada autodescomposición y a pesar de su gran contenido de óxido de aluminio, la capacidad de lixiviación del  $Al_2O_3$  a partir de las escorias metalúrgicas con disoluciones acuosas de sosa está limitada
5. aproximadamente al 35% en peso. Por otra parte, esta capacidad o grado de lixiviación basándose en el método utilizado de sinterización-descomposición de J. Graymer, esta capacidad de lixiviación del óxido de aluminio a partir de sinterizados o aglomerados que contienen óxido de aluminio, calcinados a unos 1.300°C, es del 75% en peso. La baja capacidad de lixiviación del  $Al_2O_3$  durante el proceso de extracción de escorias metalúrgicas, fundidas a 1.500°C y luego vitrificadas, con ayuda de disoluciones acuosas de sosa, impide toda producción económica de óxido de aluminio. Esta
10. economía viene empeorada aún por el hecho de que el residuo de extracción vitrificado y no totalmente descompuesto, que requiere un molido adicional, contenga cantidades demasiado elevadas de óxido de aluminio para poderse producir, a partir del mismo y económicamente, cemento Portland de una cantidad correspondiente a las normas impuestas. Por otra parte,
15. debe subrayarse ahora que las escorias metalúrgicas ricas en óxido de aluminio son una materia prima valiosa gra-
- 20.
- 25.

5. cías al proceso de reducción, al que se expusieron durante la fusión de hierro en un alto horno, liberándolas totalmente de impurezas nocivas en forma de cationes de alto potencial iónico, estabilizando el proceso de autodescomposición de sinterizado (aglomerado) de ortosilicato cálcico. - - -

10. La esencialidad de la invención consiste en que se somete escoria metalúrgica fundida a un lento enfriamiento y se realiza su autodescomposición, eventualmente por medio de la acción simultánea de ondas de vibración ultrasónicas de alta frecuencia, que acelera la formación de una fase vitrificada, fácil de lixiviar con disoluciones acuosas de sosa, de una forma polimorfa, cristalina y de alta temperatura, de aluminato cálcico  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ . De las aguas que quedan de la extracción se recupera entonces el óxido de aluminio y el residuo, después de la extracción, se tuesta para producir un clínker de Portland normal, manteniendo la proporción más baja posible de clínker producido con respecto a la cantidad de óxido de aluminio producido. - - - - -
- 15.

20. Para obtener el óxido de aluminio, se utiliza escoria metalúrgica fundida que se ha producido previamente durante el proceso de fusión de hierro a una temperatura de  $1.500^{\circ}C$ . El enfriamiento de la escoria fundida se realiza desde la temperatura de  $1.350^{\circ}C$  pero no más rápidamente que a  $10^{\circ}$  por minuto. Después de haber enfriado la escoria a una temperatura inferior a  $700^{\circ}C$  se somete a una acción de ultrasonidos o de vibraciones de alta frecuencia. Se produce
- 25.

- de esta manera, la forma polimorfa, cristalina y de alta temperatura, de  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  que entonces se lixivia ventajosamente a una temperatura inferior a  $50^\circ\text{C}$ ; además, la lixiviación se realiza utilizando disolución acuosa de carbonato sódico a una concentración inferior a 10% en peso. El residuo, después de la extracción y antes de su calcinación para formar un clínker de Portland, se mezcla con materias primas complementarias, aplicadas comúnmente a la producción de clínker de Portland. Como tales materias primas complementarias pueden utilizarse algunas adiciones, que contienen principalmente componentes en forma de óxido cálcico, carbonato cálcico, sílice y eventualmente óxidos de hierro en forma de cenizas de piritas; además, el género y la cantidad de los aditivos introducidos depende de la composición química de las escorias y del grado en que se realiza el proceso de lixiviado del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir de estas escorias. Del residuo, después de la lixiviación de las materias primas complementadas con los aditivos mencionados anteriormente, se calcina clínker de Portland en un horno de calcinación de cemento. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La aplicación del residuo fuertemente dispersado a la producción de clínker, después de la lixiviación y que contiene cantidades importantes de  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  gamma en vez de las clásicas materias primas, reduce considerablemente los costes de molido así como los costes de calcinación del clínker. Además, se obtiene un aumento del 20-25% en el ren
- 25.

dimiento de los hornos rotativos. El clínker de Portland obtenido se muele entonces para formar el cemento con otros aditivos utilizados en la industria del cemento, obteniéndose así cementos Portland de tipos normales o rápidos. - - - -

5. Ejemplo I.- Se somete escoria metalúrgica fundida, producida durante el proceso de fusión de hierro a una temperatura de 1.500°C, a un lento enfriamiento desde la temperatura de 1.350°C a la temperatura de 600°C, siendo la velocidad media de unos 5° por minuto. Luego se mantiene la temperatura de 600°C durante una hora. Después se realiza lentamente el enfriado adicional de la escoria a temperatura ambiente normal. Como resultado del enfriamiento realizado, se obtiene la autodescomposición de la escoria hasta el 90%, indicado por la permanencia, en el tamis de malla de 2 mm, de residuos que ascienden al 10% en peso de este material.
10. El contenido de granos de dimensiones de hasta 30 micras en el polvo tamisado autodescompuesto es de unos 40% en peso. El polvo autodescompuesto tamisado se lixivia entonces tres veces durante 30 minutos con disolución acuosa de carbonato sódico al 6%, a una temperatura de 30°C, manteniéndose la proporción en peso de polvo respecto a la disolución de lixiviación igual a 1:5. El residuo, separado por filtración después de la lixiviación, contiene unos 10% en peso de  $Al_2O_3$ , lo que denota que el polvo autodescompuesto se lixivió en 70% en peso. Da por consiguiente 63% en peso de  $Al_2O_3$  contenido en la escoria metalúrgica tratada. La disolución
- 15.
- 20.
- 25.

de metaaluminato sódico, obtenida después de la filtración, antes de la previa eliminación de todas las impurezas de la misma, se somete al proceso de hidrólisis utilizando gases que contienen dióxido de carbono. Bajo la influencia de la

5. reacción que tiene lugar con el anhídrido de ácido carbónico procedente de la disolución de metaaluminato sódico se desarrolla un hidróxido de aluminio cristalino que, después de separado por filtración y de lavado con agua, se calcina a una temperatura de 1.200°C para formar óxido de aluminio.
10. De esta manera se obtiene óxido de aluminio que tiene la siguiente composición química: - - - - -

	humedad	0,008%
	pérdidas por calcinación	0,230%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,490%
15.	SiO <sub>2</sub>	0,022%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,027%
	TiO <sub>2</sub>	0,007%
	Na <sub>2</sub> O	0,130%
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,006%
20.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,003%

- No contiene en absoluto trazas de contaminantes (impurezas) nocivos, con óxidos de cromo, óxido de manganeso, óxido de cobre, óxido de plomo u óxido de zinc, lo que es una ventaja adicional en relación con el óxido obtenido por otros métodos. - - - - -
- 25.

El óxido de aluminio obtenido se caracteriza por una alta calidad correspondiente a las normas impuestas para la metalurgia del aluminio. En el óxido de aluminio obtenido, la fracción de granulometría superior a 60 micras sobrepasa el 65%, mientras que la inferior a 5 micras es de aproximadamente el 8%. La densidad en masa del óxido de aluminio es de unos 800 g/l. Una cantidad del 36,5% en peso del residuo después de lixiviación se mezcla con: - - - - -

5.

10.

- arena, en una cantidad de 12,0% en peso
- cal, en una cantidad de 50,0% en peso
- cenizas de piritas, en una cantidad de 1,5% en peso

Estas cantidades se dan como recalculadas sobre su estado calcinado. - - - - -

15.

De esta serie de materias primas se calcina entonces en un horno rotativo, a una temperatura de 1.400°C, el clínker de Portland de la siguiente composición en sus componentes principales: - - - - -

20.

- $3CaO \cdot SiO_2$  - 67% en peso
- $2CaO \cdot SiO_2$  - 9% en peso
- $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  - 10% en peso
- $3CaO \cdot Al_2O_3$  - 9% en peso

Cuantitativamente, la proporción de cemento Portland producida a partir de esta serie de materias pri-

mas respecto al óxido de aluminio obtenido es de 11,5:1. El clinker, después de molido con 5% en peso de aditivo de yeso hasta una superficie específica de  $3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ , corresponde al tipo de cemento Portland "400", según la norma I.S.O.

5.                    Ejemplo II.- La escoria metalúrgica enfriada y mantenida a la temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , como se ha indicado en el Ejemplo I, se muele en un molino de vibraciones, a una frecuencia de vibración de 2.500 por minuto, para obtener granos de un diámetro máximo de 20 mm. Subsiguientemente, la
10.                    escoria molida se conduce a un dispositivo vibrador de la escoria que trabaja con una frecuencia de vibración de 5.000 por minuto, como resultado de lo cual tiene lugar una autodescomposición de la escoria que asciende al 95% en peso, indicado por la permanencia en el tamiz de 2 mm. de residuos que ascienden al 5% en peso del material. El contenido
15.                    de granos con dimensiones de 0 a 30 micras en el polvo tamizado autodescompuesto es de unos 55% en peso. El polvo autodescompuesto tamizado a través del tamiz se somete a la lixiviación como en el Ejemplo I. El residuo se separa por
20.                    filtración, después de lixiviación, y contiene unos 8,5% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo que indica que el material autodescompuesto se lixivió en el 75% en peso. Da efectivamente una recuperación del 71% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respecto a la cantidad total de escoria metalúrgica enfriada. El tratamiento químico
25.                    de la disolución filtrada de aluminato sódico para producir óxido de aluminio se realiza como se indicó en el Ejemplo I.

El óxido de aluminio obtenido está caracterizado por las mismas propiedades que las del óxido de aluminio obtenido en el Ejemplo I. Una cantidad del 50% en peso del residuo después de lixiviación, se mezcla con: - - - - -

- 5.                    arena, en una cantidad de        10,0% en peso
- cal, en una cantidad de         38,5% en peso
- cenizas de piritas, en  
                     una cantidad de                1,5% en peso

- De esta serie de materias primas se calcina el
- 10.                   clinker de Portland bajo las condiciones indicadas en el Ejemplo I. La proporción de cantidad de clinker de Portland producido a partir de esta serie respecto a la cantidad de alúmina obtenida es de 7,5:1. - - - - -

- Ejemplo III.- La escoria metalúrgica, enfriada y
- 15.                   mantenida a la temperatura de 600°C, como se ha indicado en el Ejemplo I, se somete a la acción de ultrasonidos de una frecuencia de 20 kHz, lo que da la total autodescomposición de la escoria, al 100% en peso. El contenido de granos con dimensiones entre 0 y 30 micras del polvo autodescompuesto
  - 20.                   tamizado es de unos 80% en peso. El polvo autodescompuesto se somete entonces a lixiviación de la manera indicada en el Ejemplo I. El residuo después de la lixiviación separado por filtración contiene unos 7% en peso de  $Al_2O_3$  lo que indica que el polvo autodescompuesto se lixivió al 80% en peso.
  - 25.                   Da efectivamente una recuperación del 80% en peso de

$Al_2O_3$  respecto a la cantidad total de escoria metalúrgica enfriada. El tratamiento químico de la disolución de aluminato sódico separado por filtración respecto al óxido de aluminio se realiza como se indicó en el Ejemplo I. El óxido de aluminio obtenido tiene las mismas propiedades que las del óxido de aluminio obtenido en el Ejemplo I. Una cantidad del 65% en peso del residuo después de lixiviación se mezcla con: - - - - -

5.

10.

- arena, en una cantidad de 8,0% en peso
- cal, en una cantidad de 25,5% en peso
- cenizas de piritas, en una cantidad de 1,5% en peso

15.

Después el clínker de Portland se calcina a partir de esta serie de materias primas de la manera indicada en el Ejemplo I. - - - - -

20.

La proporción cuantitativa de la cantidad de clínker de Portland producido de esta serie de materias primas respecto a la cantidad de óxido de aluminio obtenido es de 5:1. - - - - -

25.

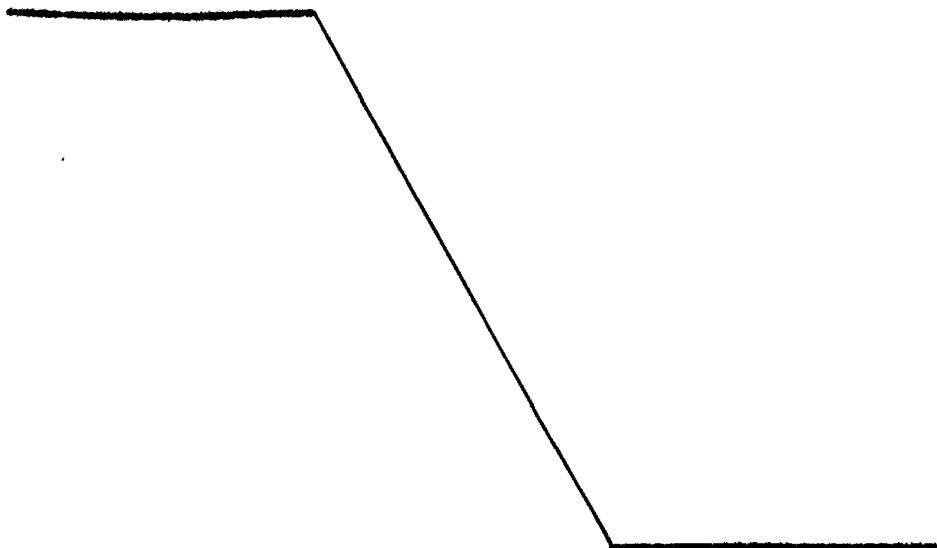
Del residuo separado por filtración, después de lixiviación, que contiene unos 7% en peso de  $Al_2O_3$ , se obtiene un clínker de Portland de alto contenido. El residuo después de lixiviación en la cantidad de 87% en peso se mezcla con arena en una cantidad de 3% en peso y después a partir de la serie de materiales se calcina el superclínker de

alto contenido del tipo "500" con la siguiente composición:

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	- 73%	en peso
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	- 17%	en peso
$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	- 4,0%	en peso

5. La proporción de la cantidad de clínker de Portland de alto contenido producida de la serie de materias primas respecto a la cantidad de óxido de aluminio calcinado es 3,5:1. El clínker, después del molido con adición de 5% en peso de yeso a una superficie específica de 4.800  $\text{cm}^2/\text{g}$ , corresponde al tipo de cemento Portland de endurecido rápido "500", según la norma I.S.O. - - - - -
- 10.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plenas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Método de producir óxido de aluminio, caracte-  
rizado porque se somete escoria metalúrgica fundida a un  
lento enfriamiento y luego se realiza su autodescomposición,  
5. eventualmente por acción simultánea de ultrasonidos o vibra-  
ciones de alta frecuencia, que aceleran la formación de una  
fase vítrea de aluminatos de calcio fácilmente lixiviables  
con disoluciones acuosas de sosa, el cual aluminato de cal-  
cio es una forma polimorfa, cristalina y de alta temperatu-  
10. ra,  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  y, luego, después de su autodescomposición,  
se lixivia aquélla con una disolución acuosa de sosa, recu-  
perándose el óxido de aluminio de las aguas residuales des-  
pués de la extracción, y el residuo, después de la lixiviaci-  
15. ón, se calcina para formar un clinker de Portland normal  
o de alto contenido, manteniéndose la proporción más baja  
entre la cantidad de clinker obtenido y el óxido de aluminio  
producido, con respecto a la cantidad del último. - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracteriza-  
do porque se utiliza escoria metalúrgica fundida producida  
20. durante el proceso de fusión de hierro a una temperatura de  
unos  $1.500^{\circ}C$ . - - - - -

3.- Método según las reivindicaciones 1-2, caracte-  
terizado porque se realiza un lento enfriamiento a una tem-  
peratura inferior a  $1.350^{\circ}C$  y no más rápido de  $10^{\circ}C$  por mi-  
25. nuto. - - - - -

4.- Método según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la escoria después de enfriada a una temperatura inferior a 700°C se somete a la acción de ultrasonidos o de vibraciones de alta frecuencia. - - - - -

5. 5.- Método según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la forma, polimorfa y de alta temperatura, de  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  se lixivia ventajosamente a una temperatura inferior a 50°C. - - - - -

10. 6.- Método según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la lixiviación se realiza con disolución acuosa de carbonato sódico de concentración inferior al 10% en peso. - - - - -

15. 7.- Método según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el residuo de después de la lixiviación, antes de la calcinación, se mezcla con aditivos complementarios aplicados para la producción del clínker de cemento Portland. - - - - -

8.- "MÉTODO DE PRODUCIR ÓXIDO DE ALUMINIO". - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la

presente memoria que consta de diecisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 23 FEB. 1978

P. A. M. CURELL SUÑEZ

