

Ref. Mg. 1.

PATENTE ESPAÑOLA
de invención

MEMORIA

descriptiva sobre *"Procedimiento para la obtención de magnesio muy puro partiendo de minerales de magnesio"*

POR

Soci Holding S.A.

DE

Luxemburgo,

Gran Ducado de Luxemburgo.



PATENTE DE INVENCION.

Ref. Mg. 1.

Memoria descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de
"magnesio muy puro partiendo de
"minerales de magnesio".

SOLICITANTES: SERI HOLDING, S. A., residentes en:
Nº 5 rue Philippe, Luxemburgo, Gran
Ducado de Luxemburgo.

Después de algunos ensayos preliminares, basados en reacciones de reducción por medio de carbono a temperaturas elevadas, la técnica de la preparación industrial del magnesio metálico se ha orientado, hasta

5. la actualidad, casi exclusivamente, en el sentido de la descomposición electrolítica del cloruro de magnesio fundido. Conocidas son las dificultades técnicas que ha sido necesario vencer en una electrolisis de esta índole. Se conocen también las dificultades de orden

10. químico y de orden físico con que se tropieza para obtener un cloruro de magnesio bastante puro para no proporcionar un metal impurificado por otros elementos imposibles de extraer por otras fusiones, y bastante anhídrico para que no produzca el oxiclорuro al recalentarlo. A pesar de todos

15. los artificios introducidos en esta técnica, sabido es que



- el magnesio no puede separarse de todas las impurezas que siempre son suficientes para impedir su utilización que, sin ellas, podría verificarse en gran escala a causa de las excepcionales características mecánicas que presenta
20. el metal muy puro. Sabido es que basta menos de 0.2% de impurezas en total, incluso repartidas entre las que son debidas al hierro, al aluminio, al silicio y al cloro, para que la elasticidad pierda un 30% del valor correspondiente al metal puro y, especialmente, para que el metal
25. presente la inestabilidad química que es la causa de que los productos manufacturados con magnesio ordinario se alteren y se desgasten rápidamente. A esto es debido el que se haya tratado de obtener un metal muy puro destilándole y sublimándole, pero cuando se aplican estos
30. procedimientos, las pérdidas de metal consumido en el curso de las nuevas fusiones y condensaciones granulares son tan grandes que el coste de un magnesio muy puro obtenido primero por la electrolisis del cloruro anhidro (en las mejores condiciones), y luego por destilación o sublimación
35. en el vacío, resulta tan elevado que prohíbe su empleo en las grandes construcciones mecánicas.

El procedimiento que constituye el objeto de este invento, difiere de los anteriormente citados, por el hecho de no emplearse cantidad alguna de electricidad

40. para la electrolisis; por partir, no de sales de magnesio purificadas, sino de minerales muy comunes en la naturaleza, tales como, por ejemplo, la magnesita, la giobertita, el talco, la dolomía; por obtenerse el magnesio puro y exento de toda impureza procedente, bien de los minerales

45. utilizados o bien los reactivos empleados en el transcurso de una sola operación directa y evitando las pérdidas de metal que corrientemente se presentan cuando es necesario volver a fundir éste por no ser bastante compacto. Finalmente, el procedimiento que constituye el objeto de este invento,

50. difiere, además, de los conocidos por no emplear mas que un



solo reactivo que se descompone y se regenera, y por no consumir la energía térmica mas que en cantidades solamente correspondientes a los calores de liberación y de evaporación del magnesio metálico producido.

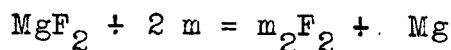
55. Hasta la actualidad no se ha hecho intervenir aún industrialmente el fluoruro de magnesio como producto de reacción fundamental para la fabricación de magnesio metálico. Esto se debe al hecho de que el fluoruro de magnesio no se encuentra en la naturaleza en estado de mineral abundante, y de que su precio de coste resultaba siempre elevado cuando se fabricaba artificialmente; por otra parte, su elevado punto de fusión (1.260°) hace que no sea interesante emplearlo para fabricar el magnesio metálico por electrolisis del fluoruro de magnesio fundido
60. que, por otra parte, solo posee una débil conductibilidad eléctrica. Sin embargo si con objeto de obtener un metal muy puro, se adopta un procedimiento de fabricación del magnesio por destilación, el hecho de que el fluor pueda combinarse fácilmente con elementos que tienen para el mismo una afinidad química superior a la que el fluor tiene para el magnesio ha sugerido a la Sociedad peticionaria la idea de que la utilización del fluoruro de magnesio, si pudiera producirse a un precio adecuado seria altamente ventajoso en un procedimiento de reducción, comparada con
65. el empleo del óxido de magnesio, cuya reducción, bien por el carbón, o bien por otro reductor cualquiera (con excepción de los metales alcalinos que son caros), se verifica a temperaturas extremadamente elevadas, a las que la tensión de los vapores de magnesio, cuyo punto de
70. ebullición es de 1.160° es tan grande que resulta muy difícil volver a condensarlos, y se produce con gran facilidad la inversión de las reacciones oxidantes; por otra parte, de este modo resulta casi imposible de resolver el problema de la resistencia a la duración de los materiales de construc-
75. ción de los aparatos industriales adecuados para la fabricación.
- 80.
- 85.



En el caso del silicio, se tropieza también con grandes dificultades a causa de la formación de compuestos oxidados del silicio con óxidos metálicos, compuestos que consumen inútilmente una parte del metal reductor y del metal reducido, lo cual hace que no se llegue a una equivalencia química entre el silicio consumido y el magnesio producido.

Este invento tiene por objeto un procedimiento de fabricación industrial del magnesio metálico, partiendo de minerales magnesianos, transformando este mineral en fluoruro de magnesio por medio de fluor introducido de una vez para siempre en un ciclo de trabajo, bajo la forma de fluoruro de magnesio, que, por sustitución de su fluor se descompone para dar lugar a magnesio puro vaporizado que se condensa, y a un fluoruro del reductor, del cual por cualquier procedimiento conocido se extrae el fluor que se hace reaccionar sobre una nueva cantidad de mineral magnésiano para formar fluoruro de magnesio que se somete de nuevo a una reacción de sustitución con un reductor, y así sucesivamente, sirviendo así el fluor, en ciclo cerrado, para el transporte del magnesio del mineral a fluoruro de magnesio, luego para la liberación del magnesio bajo el efecto del reductor, y finalmente para la formación de un compuesto del fluor que transporta de nuevo, por su fluor, una nueva cantidad de magnesio, partiendo de una nueva cantidad del mineral, y así sucesivamente.

La producción de magnesio destilado, partiendo de su fluoruro, supone una reacción del tipo



en la que m representa un metal monovalente. Esta reacción, para poderse realizar industrialmente en las condiciones previstas hasta la actualidad exigiría el empleo de un metal alcalino o alcalino-térreo, tal como el sodio, el potasio, o el calcio, cuyo coste de fabricación, para la cantidad equivalente al magnesio a liberar, sería muy elevado.

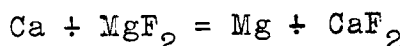


De acuerdo con el procedimiento que constituye el objeto de este invento, la materia de partida es, pues, un mineral magnesiano. La magnesita natural, el carbonato de magnesio natural o giobertita, y la dolomía, son muy convenientes; el ciclo fundamental de trabajo permite sin embargo, utilizar cualquier otra materia magnesiana equivalente desde el punto de vista del procedimiento tal, como por ejemplo, el talco, la esteatita y otros minerales del mismo género. Los principios químicos básicos del procedimiento son los siguientes: 1º) Transposición del fluor del fluoruro de magnesio en otro compuesto tal que pueda permitir todavía el desplazamiento de la cantidad equivalente de fluor, por ejemplo bajo la forma de ácido fluorhídrico, adecuada para volver a formar nuevo fluoruro de magnesio; 2º) la utilización de metaloides tetravalentes, tales como por ejemplo el carbono y el silicio, solos o mezclados o en presencia en combinaciones del tipo metálico tales como carburos y siliciuros, o en forma de aleaciones, en el caso de mezcla de reductor metálico y metaloideo, se obtienen dos reacciones paralelas, una con el reductor metálico y otra con el reductor metaloideo, mientras que, según los casos para la regeneración del fluor, por ejemplo bajo la forma de ácido fluorhídrico, puede recurrirse, bien a la utilización del fluoruro metálico, o bien a la del tetrafluoruro metaloideo. Haciendo reaccionar fluoruro de magnesio solo o mezclado con otros fluoruros y óxidos (tales como óxidos del mismo magnesio o del calcio, que están contenidos, por ejemplo, en la dolomía), sobre calcio, o sobre silicio o sobre siliciuro de calcio, carburo de calcio u otro siliciuro o carburo o aleaciones de estos metaloides con otros elementos, se producen: magnesio metálico, que destila, fluoruro de calcio y tetrafluoruro metaloideo, partiendo, ya sea de uno de estos últimos y por la reacción conocida por medio de ácidos enérgicos, o bien del otro, por el procedimiento



que constituye el objeto de la patente italiana Nº 355.502 solicitada el 10 de Septiembre de 1937 se recupera el ácido fluorhídrico que vuelve a formar fluoruro de magnesio, partiendo del mineral del tipo que ha servido de materia
160. prima.

La descomposición del fluoruro de magnesio por medio de calcio metálico, se verifica, dando un resultado prácticamente total, de acuerdo con la sencilla reacción:



165. si se tiene el cuidado de añadir un fluoruro, por ejemplo un fluoruro alcalino, que mantenga la temperatura de fusión de la masa suficientemente baja durante toda la descomposición. Para este objeto, por ejemplo, puede adicionarse fluoruro de sodio que permite hacer reaccionar

170. el metal sobre el fluoruro de magnesio a una temperatura suficientemente baja para impedir toda destilación gradual del calcio fundido que se añade a medida que es preciso. El producto final, obtenido después de la destilación del magnesio es fluoruro de calcio con

175. pequeñas cantidades de otros fluoruros, tales como fluoruro de sodio, y, partiendo de este producto, por las modalidades antes descritas en el caso del empleo del carburo de calcio, se repiten las fluoruraciones en ciclo continuo.

La descomposición del fluoruro de magnesio por
180. medio del carburo de calcio, constituye un primer tipo de ciclo de movilización del fluor. En una retorta adecuada de hierro, contenida en un horno calentado con carbón, aceite pesado, o eléctricamente, se introduce carburo

de calcio comercial, con preferencia reducido a un estado
185. granular análogo al de la arena, y mezclado íntimamente y de modo homogéneo con una proporción equivalente de fluoruro de magnesio (o con preferencia con una cantidad proporcionalmente mayor de fluoruro de magnesio y de calcio cuando la reacción fluorhídrica se verifica sobre la dolomía),

190. este fluoruro de magnesio se prepara separadamente, o



bien es el que se obtiene en la fase que mas adelante se describirá. Es una reacción muy viva que se produce a la temperatura de fusión del magnesio y vá acompañada de un desprendimiento de calor, por el cual se descomponen

195. el carburo de calcio y el fluoruro de magnesio, dando lugar a la formación de magnesio que destila, y de fluoruro de calcio que queda fundido y mezclado al carbono gráfico que se ha producido. Cuando solo está presente el fluoruro de magnesio, la reacción puede resumirse en la ecuación

200. siguiente:

$$\text{Ca C}_2 + \text{Mg F}_2 = \text{Mg} + \text{Ca F}_2 + 2 \text{C}.$$

Cuando están presentes los dos fluoruros, la reacción es igual, como si el fluoruro de calcio no tomara parte en ella. El vapor de magnesio que destila, se manda a un

205. recuperador que puede estar constituido, por ejemplo, por un condensador adecuado de hierro en el que se precipita una lluvia de magnesio fundido a 700° y el magnesio líquido que se ha formado se vierte en lingoteras con las precauciones necesarias y corrientes. Desde el principio de la carga

210. y durante el tratamiento, se mantienen la retorta y el condensador llenos de gas inerte, por ejemplo metano, para evitar toda oxidación del metal. Cuando se ha destilado la mayor parte del magnesio de la retorta, caso que se presenta al cabo de un lapso de tiempo que varia con

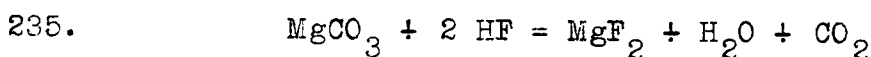
215. la importancia de la masa, pero que siempre es muy corto, se extrae por el fondo una buena parte del fluoruro de calcio y del carbón, y se echa tal como sale en agua fria. El fluoruro de calcio así enfriado bruscamente, se pulveriza con gran facilidad; en estas condiciones puede cargarse

220. en un aparato rotativo y transformarse en pasta con ácido sulfúrico y someterse luego, a una temperatura de 150 a 170° C. hasta que se haya eliminado todo el fluor en forma de gas ácido fluorhídrico seco, que se hace reaccionar en un recinto, por ejemplo, una torre protegida interiormente por magnesita

225. calcinada compacta. En este recinto se encuentra con polvo



fino de mineral magnesiano o giobertita, con preferencia polvo de carbonato de magnesio natural o polvo de dolomía, proyectado al interior del recinto por medio de un pulverizador y mezclado con anhídrido carbónico. El recinto puede
230. recalentarse por las calorías de los humos calientes procedentes de los hogares de las retortas de destilación del magnesio; Con estas calorías y con las que se producen por la reacción exotérmica siguiente que corresponde al caso del carbonato de magnesio natural:



se produce la reacción y el fluoruro de magnesio, así como los fluoruros que se forman se precipitan al fondo, de donde se extraen y se mezclan en seguida con el reductor, por ejemplo carburo de calcio, del modo ya descrito.

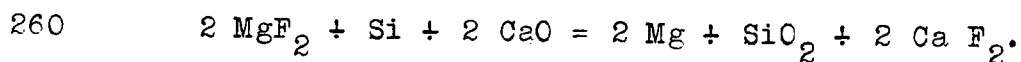
240. La reacción se desarrolla de igual modo cuando se trabaja con dolomia u otro mineral magnesiano del mismo género. En el ciclo de tratamiento se consume un equivalente de cada una de las materias químicas puestas en juego para la reacción, carburo de calcio y ácido sulfúrico, cuando se

245. actúa sobre carbonato de magnesio natural; en el caso de utilización de la dolomia, el consumo de ácido sulfúrico es mayor a causa de la presencia de carbonato de calcio en la dolomia. Del recinto de reacción fluorhídrica, se retira ácido carbónico que se encuentra en exceso con

250. relación a la cantidad necesaria para acompañar el carbonato de magnesio o la dolomia en el recinto de fluoruración.

En cuanto a la descomposición del fluoruro de magnesio por silicio libre o elementario solo, se la aplica industrialmente, de acuerdo con este invento, basándose

255. en el hecho de que el silicio en polvo fino mezclado con fluoruro de magnesio y con cal viva en cantidades químicamente equivalentes, provoca, a la temperatura de fusión del fluoruro de magnesio, la destilación del magnesio metálico siendo la reacción:





La masa pastosa que queda después de la extracción del magnesio, está constituida por una mezcla de sílice y de fluoruro de calcio, de la que se extrae, por ejemplo, por el procedimiento antes descrito, todo el fluor necesario
265. para la fluoruración de nuevas cantidades de giobertita u otro mineral de magnesia.

La fabricación del ácido fluorhídrico por medio del fluor que circula en ciclo cerrado en el procedimiento, se basa en la reacción del ácido sulfúrico sobre esta mezcla
270. que forma el residuo de la reacción precedente: en efecto, el ácido sulfúrico por su reacción sobre el residuo obtenido después de la destilación del magnesio, engendra fluoruro de silicio (tetrafluoruro) que, por ejemplo, por aplicación del procedimiento que constituye el objeto
275. de la patente italiana Nº 355.502, regenera el ácido fluorhídrico correspondiente.

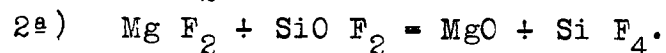
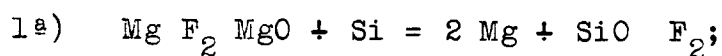
La reacción de fluoruración sobre la giobertita se conduce, así como la condensación del magnesio, como en el primer caso descrito para el tratamiento de extracción
280. por medio de carburo de calcio. La mezcla íntima de silicio, de fluoruro de magnesio y de cal viva, se aglomera por ejemplo por compresión y se introduce en una retorta adecuada de fundición provista de un revestimiento interior protector, por ejemplo de esteatita comprimida
285. y vitrificada. La retorta está dotada, por una parte, de un conducto para la salida de los vapores de magnesio y, por otra, de un orificio de descarga para la lechada fluida. La carga sobre la masa en fusión, se hace automáticamente, por ejemplo, por medio de una correa que recoge el producto
290. aglomerado y lo vierte sobre aquella. La cámara de carga de los aglomerados, que toma las briquetas al exterior y las conduce al baño fundido de MgF_2 , con preferencia está dispuesta para tal fin en departamentos sucesivos por medio de tabiques que casi forman contacto con las
295. caras libres de la correa y de la materia por ésta transpor-



tada; los departamentos así formados se alimentan con gas neutro, a una presión no inferior a la atmosférica reinante, con objeto de que sea posible eliminar gradualmente todo el aire, por lo menos del último departamento, antes de que
300. las briquetas sean vertidas sobre la masa en fusión.

De este modo toda la operación se lleva a cabo en una atmósfera inerte, constituida por ejemplo por metano, y a la presión atmosférica o a una presión próxima, ligeramente superior.

305. La descomposición del fluoruro de magnesio por medio de silicio químicamente libre solo, se acelera grandemente cuando se procede, de modo que, al principio estén presentes bases en proporciones de equivalencia siempre inferior al silicio presente, mientras que el fluoruro de
310. magnesio se introduce en seguida gradualmente, mezclado con el silicio respetando entre ellos las proporciones que representan la equivalencia química. Empleando un fluoruro de magnesio que contenga óxido de magnesio, puede moderarse la viveza de la reacción, lo cual puede
315. explicarse por la formación, en lugar de sílice, de oxifluoruro de silicio; este cuerpo puede a su vez reaccionar sobre los fluoruros de metales alcalino-térreos en las condiciones de temperatura a que se trabaje, y, por una reacción ulterior con el fluoruro de magnesio, pasa al estado de tetrafluoruro,
320. regenerando así el óxido de magnesio. En efecto, la reacción se verifica en dos fases; en la primera se separa el magnesio del fluoruro y del óxido presentes, luego, por una nueva adición de fluoruro de magnesio, si éste no estaba ya presente en exceso, se separa tetrafluoruro de silicio y vuelve a
325. recomponerse el óxido de magnesio que estaba presente al principio. Esto ocurre según las ecuaciones:



Sobre la base de estas ecuaciones, se obtiene una separación
330. de fase con respecto a la base de formación del magnesio



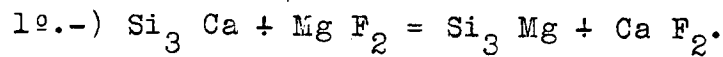
- metálico que debe haberse libertado completamente antes de que pueda formarse el tetracloruro de silicio. Estas interpretaciones analíticas se suministran, naturalmente, para fines explicativos; podrían darse otras; sin embargo
335. es un hecho que la aplicación del presente procedimiento de fabricación industrial permite obtener directamente todo el magnesio metálico contenido en la masa en fusión, así como también directamente, el fluoruro de silicio, sin que sea necesario pasar por una reacción intermedia del ácido
340. sulfúrico sobre la lechada silico-fluorhídrica, tal como antes se explicó. En este caso, el procedimiento y el aparato de fabricación antes mencionados se modifican, en lo que a la retorta se refiere, en el sentido de que al principio de la fabricación se forman las briquetas
345. con silicio, fluoruro de magnesio y óxido de magnesio, y en el resto de la operación se preparan con fluoruro de magnesio y con silicio, sin óxido; las primeras se cargan de una sola vez al principio, y las demás se introducen sucesivamente, por intervalos, mientras se abren alternativa-
350. mente los conductos por los cuales escapa el magnesio al estado gaseoso para dirigirse hacia el condensador de los vapores de magnesio, luego los conductos por los cuales escapa el tetrafluoruro de silicio para dirigirse hacia el aparato de transformación en ácido fluorhídrico, etc...
355. Las masas en reacción se mantienen así a un nivel constante y la lechada formada se elimina continua o intermitentemente. En resumen la operación se verifica como si se realizará en una sola fase según el esquema de reacción siguiente, expresado sintéticamente:
360. (R) $2 \text{Mg F}_2 + \text{Si} = \text{Si F}_4 + 2 \text{Mg}$.
- Naturalmente, en esta operación de producción del magnesio se producen, alternativamente, variaciones de temperatura y de duración de las fases sucesivas. Así se obtiene un ciclo de circulación del fluor, según una fabricación
365. industrial y solo se gasta silicio en cantidad químicamente equivalente con respecto al magnesio producido.



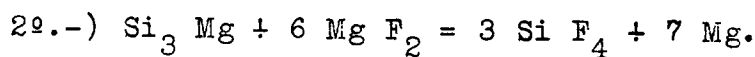
La descomposición del fluoruro de magnesio por medio de siliciuro de calcio, representa el tipo mixto de las operaciones de producción de acuerdo con el nuevo procedimiento, dando origen a una circulación diferente del fluoruro en el ciclo de tratamiento. Se tiene primero la reacción que corresponde al doble cambio entre los elementos metálicos, utilizando un siliciuro comun, por ejemplo, de calcio, que puede producirse abundantemente partiendo de sílice y de calcio, en el horno eléctrico a precios de

370. coste muy asequibles y sobre una base tal que su composición sea la siguiente, aproximadamente 25 a 30% de calcio, 65 a 70% de silicio y 5 a 10% de hierro; esta composición corresponde aproximadamente, en cuanto se relaciona con la proporción silicio-calcio, a la formula $Si_3 Ca$.

380. No teniendo en cuenta las reacciones secundarias, se presenta primero la transformación de acuerdo con la ecuación siguiente:



El siliciuro de magnesio metálico ligero podría separarse y proporcionar magnesio por destilación por los procedimientos antes descritos, mientras que el silicio en forma de residuo metálico se recogería en una aleación hierro-silicio en gran proporción del último, que podría emplearse directamente en metalurgia. Se ha comprobado, sin embargo, que es ventajoso en muchos casos volver a utilizar el mismo siliciuro de magnesio, con preferencia en el momento mismo de su formación, como transformador de nuevo fluoruro de magnesio, no para la reacción de doble cambio entre metales, sino para la reacción de formación del tetrafluoruro de silicio. En este caso, la reacción que sintetiza las transformaciones durante las diferentes fases, ocurre según la ecuación siguiente:



Por este procedimiento el fluoruro necesario para el ciclo se obtiene en parte según el modo operatorio descrito en el caso de la utilización del carburo, y en mayor parte (los 6/7)



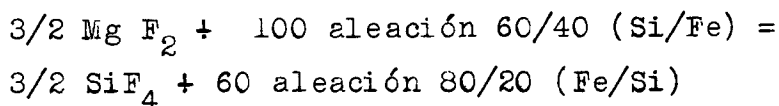
938

- 13 -

por el modo operatorio ya descrito en el caso de la aplicación del silicio metálico solo.

La fabricación del magnesio metálico sobre la base del procedimiento antes descrito y según una u otra
405. de sus aplicaciones prácticas, puede realizarse también útilmente por el uso y la transformación de aleaciones de hierro y de silicio. Se ha comprobado que las aleaciones de hierro y de silicio, de gran contenido de éste, pueden reaccionar sobre el fluoruro de magnesio igual que el mismo
410. silicio y que el silicio contenido en el siliciuro de calcio, es decir, prácticamente para la totalidad de su proporción de silicio.

Entre una aleación común de silicio y de hierro que contenga, respectivamente, 60% de Si y 40% Fe, (aleación
415. 60/40) y una aleación igualmente común de hierro y de silicio que contenga, respectivamente, 80% de Fe y 20% de Si (aleación 80/20), se dispone de una cantidad de silicio de reactividad fácilmente utilizable para el procedimiento de fabricación anterior del magnesio por acción de su fluoruro;
420. haciendo reaccionar sobre la mezcla de fluoruro de magnesio y de base antes descrita, la aleación de silicio y de hierro con gran contenido de silicio, en cantidad correspondiente a la necesaria para obtener simultáneamente el magnesio y una aleación de hierro y de silicio con gran proporción
425. de hierro, se tiene la gran ventaja industrial de llevar a cabo la reacción a temperaturas muy bajas, y la ventaja económica de obtener un subproducto metálico de venta o utilización fácil; es pues ventajoso utilizar, en lugar de
430. silicio, silicio impurificado con hierro, cuyo precio es mucho más reducido que el del silicio puro. La reacción expresada químicamente, según las equivalencias y según la reacción (R) anterior sería la siguiente:



435. Tal como antes se dijo, el procedimiento que



constituye el objeto de este invento permite utilizar directamente minerales de magnesio, y se distingue porque el magnesio se extrae siempre en cantidad equivalente al fluor presente al principio y aliado al magnesio, y porque
440. finalmente, ni el silicio ni el carbono reaccionan por reducción sobre el óxido, sino por doble cambio con el fluor.

Una de las propiedades notables del procedimiento objeto de la solicitud, es que se aplica una temperatura no superior a 1.250° C, por lo que presenta notables
445. ventajas con respecto a los procedimientos anteriores.

Con el mismo espíritu pueden utilizarse aleaciones de hierro y de silicio que contengan un metal reductor, por ejemplo aleación de hierro, de silicio y de aluminio, para ligar el fluor de fluoruro y, eventual-
450. mente otro metal combinado con el fluor, y poner el magnesio en libertad. Así, por ejemplo, se tratarán 12 toneladas de MgF_2 (procedentes del ataque de 16 toneladas de giobertita por el fluor recuperado bajo la forma de ácido fluorhídrico), por medio de 4 toneladas
455. de una aleación de 50% de Si, 35% de Al y 15% de Fe, lo cual proporcionara 4.5 toneladas de Mg que destilará y un residuo de una aleación de 60% de Fe y 40% de Si, y de una mezcla fluorada que contendrá el fluor del fluoruro de magnesio, mezcla de la que se extraerá el fluor en
460. forma de HF del que se echará mano para atacar una nueva masa de 16 toneladas de giobertita haciendo intervenir una pequeña adición de HF para compensar las pérdidas de fluor que hubieran podido ocurrir durante las operaciones.

El dibujo adjunto representa, esquemáticamente,
465. el procedimiento, bajo la forma de la representación convencional de un resumen cualitativo, el mineral magnésiano entra en el ciclo por a; en b encuentra el fluor del ciclo, por ejemplo en forma de ácido fluorhídrico procedente de c, aumentado con el ácido fluorhídrico de adición introducido
470. en el ciclo por d, para compensar las pérdidas.



El fluoruro de magnesio formado en h y eventualmente separado de un residuo que prácticamente no contiene fluor y que por e se elimina del ciclo, pasa a f para ser sometido a la acción del reductor que por g penetra en el
475. ciclo. La reacción producida en h entre el fluoruro de magnesio y el reductor, proporciona, por una parte, vapores de magnesio muy puros que salen del ciclo por i para ir al condensador, y, por otra, una mezcla fluorurada que, por j vá a encontrar en k al agente, que penetra en el
480. ciclo por l, que pone en libertad al fluor de la mezcla y lo transforma en ácido fluorhídrico, por ejemplo. El fluor así recuperado se separa de un residuo que prácticamente no contiene fluor, se extrae por m y, aumentado, con el ácido fluorhídrico de adición que
485. entra en el ciclo por d, vá por c al encuentro de una nueva porción de mineral magnesiano, introducido en el ciclo por a para formar fluoruro de magnesio, y así sucesivamente.

N O T A.

490. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere
495. el principio fundamental del mismo. También se hace constar que dicho invento se refiere a una patente presentada en Italia con fecha 11 de Septiembre de 1937, bajo el Nº 357.237, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales
500. en vigor, siendo lo que constituye la esencia de dicho invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años, en España: "Procedimiento para la obtención de magnesio muy puro partiendo de minerales de magnesio"; caracterizándose por lo siguiente:
505. 1º.- Procedimiento para la obtención de magnesio



muy puro por un procedimiento cíclico, caracterizado por extraerse el magnesio de uno de sus minerales, bajo forma de fluoruro de magnesio, por medio de fluor, que por ejemplo está en forma de ácido fluorhídrico y que se recupera durante el ciclo de operaciones del procedimiento; luego, por tratarse este fluoruro de magnesio por un reductor tetravalente a la temperatura de destilación del magnesio y en atmosfera no oxidante; por condensarse los vapores de magnesio y, paralelamente, extraerse del producto fluorurado restante después de la destilación del magnesio, el fluor, por ejemplo bajo la forma de ácido fluorhídrico; por tratarse con este fluor una nueva cantidad de mineral magnesiano para formar fluoruro de magnesio, y por tratarse este último por un reductor a la temperatura de destilación del magnesio y por condensarse los vapores de magnesio, y así sucesivamente.

2º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por combinarse, a la temperatura de destilación del magnesio, el fluor contenido en fluoruro de magnesio con un cuerpo tetravalente, reductor con respecto al fluoruro de magnesio, por ejemplo carbono, o silicio o calcio, solos o combinados entre sí o aleados a metales o a metaloides, formando un compuesto fluorurado, por ejemplo fluoruro de calcio, que contenga el fluor del fluoruro de magnesio y capaz de poner en libertad, por su descomposición por ejemplo mediante ácido sulfúrico, el fluor, por ejemplo bajo forma de ácido fluorhídrico, fluor por medio del cual, por acción sobre el mineral magnesiano, magnesita, giobertita, dolomía u otro, se forma fluoruro de magnesio que se hace entrar en el ciclo de reacción y cuyo fluor se combina en las condiciones antes expuestas, y así sucesivamente.

3º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por calentarse, a la temperatura de destilación



- del magnesio, un baño de fluoruro de magnesio fundido íntimamente mezclado con un reductor tetravalente, bien solo o bien combinado con otro reductor y eventualmente aleado a un metal; por condensarse a medida que se producen,
545. los vapores de magnesio formados, sobre un baño de magnesio en fusión; por tratarse de acuerdo con las necesidades la lechada fluorada que forma el residuo de la reacción, con preferencia, finamente granulada, por ejemplo después de verterla en agua, por un agente de descomposición, por
550. ejemplo el ácido sulfúrico, capaz de poner el fluor en libertad, por ejemplo bajo la forma de ácido fluorhídrico, y por hacer actuar este fluor sobre mineral magnésiano para formar fluoruro de magnesio que se introduce en el baño de fluoruro de magnesio en curso de reducción.
555. 4º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por ser el calcio el reductor tetravalente empleado.
- 5º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio
560. muy puro, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por ser el silicio el reductor.
- 6º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reducción del fluoruro de magnesio
565. se verifica a la vez por uno o varios reductores metálicos y por uno o varios reductores metaloideos.
- 7º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque para la reducción del fluoruro de
570. magnesio se utiliza una aleación silicio-calcio.
- 8º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque, para la reducción del fluoruro de magnesio, se utiliza una aleación de hierro y de silicio
575. muy rica en silicio.



9º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque, para la reducción del fluoruro de magnesio, se utiliza una aleación de hierro, silicio y aluminio, muy rica en silicio y en aluminio.

10º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por hacerse actuar el reductor tetravalente sobre una mezcla de fluoruro de magnesio y de fluoruro de calcio.

11º.- Procedimiento para la producción de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado por añadirse a la mezcla de fluoruro, óxido o carbonato de magnesio, o los dos simultáneamente, solos o con adición de carbonato de calcio o también con adición de mineral magnesiano parcialmente fluorado.

12º.- Procedimiento para la producción de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado por mezclarse íntimamente las materias que han de entrar en reacción con el reductor y por aglomerarlas en forma de briquetas con el cuerpo, mezcla o aleación, reductor y por someterlas luego a la temperatura de destilación del magnesio.

13º.- Procedimiento para la obtención de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª a 2ª, 3ª, 4ª, 5ª 7ª y 10ª, caracterizado por estar en proporciones químicamente equivalentes el calcio y el magnesio presentes en forma de compuestos fluorurados.

14º.- Procedimiento para la obtención de magnesio muy puro, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por hacerse reaccionar una mezcla, con preferencia pulverizada y aglomerada de fluoruro de magnesio solo o adicionado como se indica en las reivindicaciones 10ª, 11ª, y 12ª, con silicio solo o combinado con otros metaloides, por ejemplo carbono, o aleado a metales, por



1938

- 19 -

ejemplo el calcio, o el aluminio, y eventualmente con metales no reductores tales como por ejemplo el hierro, dosificando las materias en reacción de modo que el silicio y los demás metaloides o metales reductores, por una parte, 615. y por otra el magnesio presente en forma de compuesto fluorado, estén en proporciones químicamente equivalentes.

15ª.- Procedimiento para la obtención de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª, 4ª, 5ª, 6ª, 7ª, 8ª, 9ª y 14ª, caracterizado por 620. utilizarse como reductor silico-calcio, cuyas proporciones de silicio y de calcio se dosifican respectivamente, de modo que el fluor de fluoruro de magnesio y el calcio o silicio, así como el magnesio del fluoruro de magnesio y el calcio de siliciuro, así como el magnesio del fluoruro 625. de magnesio y el silicio de silico-calcio estén en proporciones químicamente equivalentes entre sí.

16ª.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª, 2ª, 4ª, 5ª, 6ª, 7ª, 8ª, 9ª y 14ª, caracteri- 630. zado porque, siendo el reductor silico-calcio, se dosifica el total del calcio del silico-calcio y del silicio del silico-calcio, con respecto al único magnesio del fluoruro de magnesio contenido en la mezcla en reacción, de modo que estén en proporciones químicamente equivalentes 635. entre sí.

17ª.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª, 2ª, y 8ª, caracterizado porque el contenido de silicio de la aleación es químicamente equivalente al 640. magnesio del fluoruro de magnesio sobre que se actúa.

18ª.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el tratamiento del fluoruro por el reductor se verifica a la temperatura 645. de fusión del fluoruro de magnesio y no superior a 1.250ª.



19º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, caracterizado porque, para reducir la temperatura de reacción, al fluoruro de magnesio se le añade un fluoruro
650. alcalino.

20º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, caracterizado porque la regeneración del fluoruro de magnesio o del fluoruro de magnesio y del fluoruro de
655. calcio por medio del fluor del ciclo se realiza por reacción en seco entre el ácido fluorhídrico gaseoso procedente del ciclo operatorio y la giobertita o la dolomía o una mezcla de las dos, o también la magnesia o sobre el carbonato de magnesia o una mezcla de carbonato y de magnesio y
660. de carbonato de calcio.

21º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª, 5ª, 7ª, 8ª, 9ª, 14ª, 15ª y 16ª, caracterizado por transformarse todo el tetrafluoruro de Si que se forma
665. directamente durante la reacción para mantener en el ciclo de reacción la totalidad del fluor presente.

22º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por condensarse
670. los vapores de magnesio en contacto de un baño de magnesio fundido muy puro y a temperatura relativamente baja, por ejemplo de magnesio procedente de la extracción de sus minerales de acuerdo con el procedimiento y sus variantes, según lo especificado anteriormente.

23º.- Procedimiento para la fabricación de magnesio muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, anteriores, caracterizado por introducirse en el ciclo operatorio, con preferencia antes del ataque del mineral por el fluor que circula en circuito cerrado por el
680. ciclo, una aportación de fluor, por ejemplo en forma de ácido fluorhídrico para compensar las pérdidas del fluor, especialmente las resultantes de la presencia de una



- 21 -

pequeña cantidad de fluor en los residuos evacuados.

- 249.- Procedimiento para la fabricación de magnesio
685. muy puro, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª y 14ª, caracterizado por utilizarse como reductor una aleación de aluminio de silicio y de hierro, que contiene por ejemplo 50% de silicio, 35% de aluminio y 15% de hierro, y ello en proporción tal que se obtenga finalmente una
690. aleación hierro-silicio que contenga 60% de hierro y 40% de silicio.

"Procedimiento para la obtención de magnesio muy puro partiendo de minerales de magnesio"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria

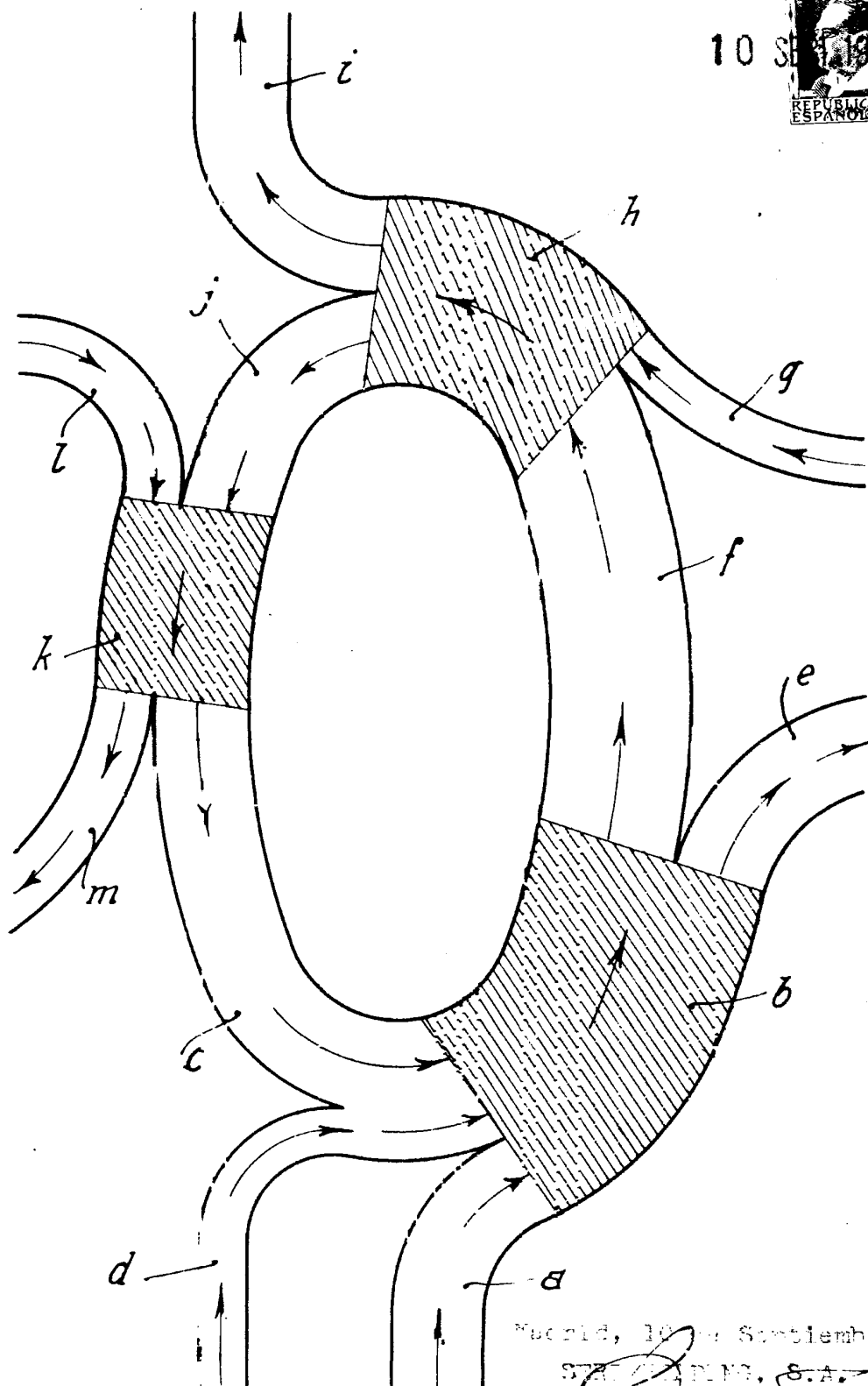
695. e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de veintiuna hoja escritas por una sola cara.

Madrid, 10 de Septiembre de 1938.

SERI HOLDING, S. A.

P.P.



Madrid, 10 de Septiembre 1933.

WIRE TAPPING, S.A.

P.R.

Cañal
Cañal