

AM/

160671

24 FEB



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

a favor de

Jean Charles SÉAILLES, - domiciliado en PARIS, (Francia)

por:

" Procedimiento para la purificación de la magnesia ".

=====
 =====

M e m o r i a D e s c r i p t i v a.

Los procedimientos usuales para la fabricación de magnesia dan generalmente un producto que contiene cal, ya sea en estado de cal libre, ya en estado de carbonato de cal.

5 Numerosos procedimientos utilizan la reacción de la cal sobre salmueras que contienen sales de magnesio, agua de mar, aguas madres de marismas o salinas, o también de salmueras magnesianas de diferentes orígenes; la cal utilizada como reactivo se emplea en diferentes formas, según los procedimientos: agua de cal, lechada de cal, dolemías
 10 calcinadas, u otras formas. En la mayor parte de los casos



160671

se obtienen precipitados que contienen todavía cantidades importantes de calcio, y hasta en los casos mas favorables queda siempre carbonato de cal en la magnesia, pues la eliminación del calcio no es nunca completa, cualesquiera que sean los cuidados con que se efectúa la fabricación, y en las técnicas actualmente conocidas, esta purificación imperfecta produce serias complicaciones y gastos elevados.

La magnesia fabricada por calcinación de minerales naturales, como la giobertita o dolomía, contiene necesariamente una fuerte proporción de cal, cuya presencia es perjudicial a la calidad de los productos.

La invención objeto de esta patente se refiere a un procedimiento que permite lograr en condiciones muy ventajosas la eliminación parcial o total de la cal presente en la magnesia fabricada por los procedimientos mencionados. Según la manera como se ejecuta el procedimiento, se puede llegar ya sea a la magnesia pura, ya a la proporción de cal deseada.

De acuerdo con esta invención, la magnesia que se ha de purificar, se calcina previamente a temperatura moderada, cuando la cual se halla en ella en estado de carbonato de cal, de manera que éste se transforma en CaO . La magnesia calcinada se trata después con una solución de sales de magnesio descomponibles por la cal (por ejemplo cloruro o sulfato de magnesio). Cuando está terminada la reacción, se recoge el producto sólido depositado y se lava, y se obtiene así magnesia purificada.

La calcinación puede verificarse entre 800 y 1200° C. La solución de sales de magnesio puede estar por ejemplo constituida por unas aguas madres de salinas o simplemente por agua de mar o cualquier otra solución rica en sales de magnesio convertibles por la cal. Si se desea una pureza máxima se elimina previamente de la solución de sales de magnesio empleada el CO^2 que pueda contener, ya sea en estado libre, ya sea en combinación. Esta purificación se hace por



100071

medios ya conocidos, por ejemplo por acidificación y desgasificación. Si se puede aceptar una pequeña proporción de cal en el producto final, se puede suprimir esta purificación del reactivo.

5 En el curso de sus investigaciones, el solicitante ha comprobado el hecho sorprendente de que los resultados obtenidos durante este tratamiento purificador varían según el procedimiento de obtención de la magnesia inicial.

10 Por ejemplo partiendo de una magnesia bruta obtenida por el tratamiento de agua de mar con agua de cal, la magnesia precipitada en el curso de esta reacción contenía 6,3 % de CaO. El precipitado ligeramente lavado, y después calcinado a 1150°, era recibido, al salir del horno, en un mezclador, donde se mezclaba íntimamente en forma de lechada con un exceso de solución de sales de magnesio (cloruro y sulfato) de 15 gramos por litro, desprovisto de CO². Al salir del mezclador, se dejaba proseguir la reacción unos 15 30 minutos en un depósito provisto de un agitador. Después de decantado, se lavaba el depósito, y la magnesia recogida 20 solo contenía trazas de CaO y era prácticamente pura.

 En cambio, cuando se parte de magnesia obtenida por precipitación de soluciones magnesianas por medio de reactivos en forma de sólidos en suspensión (lechadas de cal, de dolomía), o en forma de sólidos no diluidos (polvos, gránulos o granos), el procedimiento purificador efectuado como 25 se ha expuesto anteriormente, deja siempre en la magnesia una proporción relativamente elevada de CaO. La proporción es todavía más elevada cuando se parte de la magnesia obtenida por calcinación de giobertita o dolomía.

30 En muchos casos no es necesario obtener una magnesia rigurosamente pura; el inventor ha comprobado que se puede mejorar y graduar la pureza de la magnesia, modificando la temperatura de calcinación previa, en el caso en que la magnesia que se ha de purificar procede de un precipitado

24 FEB



160574

de solución magnesiada.

Así en el ejemplo precedente, calcinando a 900°, se obtiene en el producto final una proporción de CaO inferior a 1 %. Calcinando a 1000°, la proporción de CaO baja a 0,5 %. Calcinando a 1150°, como ya se ha dicho, la proporción de CaO es prácticamente nula.

Se obtienen resultados análogos cuando la magnesia ha sido precipitada con una lechada de cal o un reactivo sólido, pero sin llegar nunca a la pureza absoluta. La magnesia retiene siempre una proporción de CaO comprendida generalmente entre 0,5 y 3 %.

Ahora bien, el inventor ha observado el hecho sorprendente de que la proporción de cal de las magnesias obtenidas por precipitación de soluciones por medio de reactivos en suspensión o sólidos, lo mismo que la proporción de cal de las magnesias obtenidas por calcinación de globeritas o dolomías, puede reducirse considerablemente, procediendo del modo siguiente: la magnesia que se ha de purificar previamente calcinada si es conveniente, se somete a la acción de la solución magnesiada purificadora durante un tiempo relativamente largo; en lugar de tratar durante 30 minutos, como en el ejemplo precedente, se prolonga la operación durante algunas horas, con preferencia calentando la mezcla. Naturalmente, el calentamiento se combina con la duración del tratamiento; a título indicativo, se han obtenido buenos resultados calentando entre 50 y 60° durante seis horas. Es por otra parte imposible fijar a priori límites de temperatura y duración más exactos, pues estos límites dependen necesariamente en gran medida de la naturaleza del producto que se ha de tratar y de la calidad de los reactivos o minerales empleados en la fabricación de la magnesia de partida. En cada caso un ensayo previo permitirá fijar exactamente las condiciones óptimas del tratamiento. Tratando en este modo magnesias que contenían aún como se ha indicado anteriormente, de 0,5 á 3 % de CaO, se ha comprobado después que la proporción de CaO se reducía fácilmente entre

160671



0,05 y 0,1 %, en lugar de 0,5 % y entre 0,3 y 0,6 en lugar de 3 %. Prolongando el tratamiento, se puede llegar a purezas, en cuanto a cal, todavía mas extremadas.

Este resultado es importante, pues permite en muchos casos obtener, ya sea por la técnica de los reactivos empleados en estado de lechada, o en estado de gránulos o granos, o bien por calcinación de minerales naturales, magnesias relativamente muy puras y que convienen para muchos usos para los cuales era hasta ahora difícil, sino imposible, emplearlas.

Buscando la causa del resultado inesperado obtenido por la purificación prolongada efectuada como se acaba de explicar, el solicitante ha comprobado que la cal de las magnesias obtenidas por técnicas que utilizan reactivos sólidos, es retenida, en su mayor parte, en estado de combinaciones binarias o ternarias. Y estas combinaciones, aunque estables casi se destruyen cuando se tratan por el procedimiento que se acaba de describir. Se logra así eliminar la cal, y la magnesia purificada solo retiene las otras impurezas que no son perjudiciales para la mayor parte de las aplicaciones, y hasta en ciertos casos son favorables (SiO^2 , Al^2O^3 , Fe^2O^3).

El procedimiento de acuerdo con esta invención presenta muchas ventajas prácticas.

Cuando se parte de salmueras magnesianas, agua de mar o análogos, para la fabricación de magnesia, permite trabajar con salmueras brutas, sin ningún acondicionamiento previo, o con un acondicionamiento parcial o ligero, lo cual es una simplificación importante. Permite obtener sin dificultad, a partir de magnesias precipitadas, productos que entran en las normas elegidas y especialmente productos puros, lo cual hasta ahora era del todo imposible.

A estas ventajas importantes se añaden otras dos que son también considerable, la facilidad del lavado y la economía.

Facilidad de lavado: La magnesia precipitada a

24 FEB.

160671



partir de las salmueras magnesianas es generalmente bastante difícil de lavar bien y retiene cloro y azufre. En ciertos casos es necesario, por ejemplo, someter el producto a un calentamiento en el agua o a una ebullición prolongada antes del lavado.

Por el contrario, en el procedimiento de acuerdo con esta invención, el precipitado inicial puede calcinarse después de un lavado ligero; pues después de la purificación el lavado es sumamente fácil y se obtiene sin dificultad la eliminación del cloro y azufre.

Economía: La economía resulta del hecho de que el acondicionamiento previo de las salmueras es una operación bastante cara si se quiere que sea eficaz, de tal manera que el coste del tratamiento purificador de acuerdo con esta invención, resulta en la mayor parte de los casos, equivalente al de los acondicionamientos usuales. Pero este tratamiento purificador tiene por resultado sustituir la cal contenida en la magnesia por una cantidad suplementaria de magnesia. Así, en el ejemplo dado al principio, se parte de un producto que contiene:

937 Kg. de MgO

63 Kg. de CaO

para llegar a una cantidad final de $937 + 45,5 \text{ Kg} = 982,5 \text{ Kg}$ de MgO.

Esta ganancia de 45,5 Kg. de magnesia dista mucho de ser despreciable puesto que alcanza cerca de 5 % y al precio actual de la magnesia, representa un valor de 150 fr. por lo menos.

Finalmente, la valorización de la magnesia resultante de la posibilidad de graduar su proporción de CaO y obtener sin suplemento de coste una magnesia pura, es una ventaja capital desde el punto de vista industrial, pues no existía hasta ahora ningún medio de obtener a precio reducido magnesia pura y el hecho de disponer de un tal producto



presenta un interés considerable, por ejemplo para la metalurgia del magnesio.

Es evidente que en el procedimiento descrito se puede sustituir la solución de sales de magnesio destinada a la purificación, por una solución de los ácidos correspondientes (HCl ó SO^4H^2 por ejemplo).

Se ha indicado mas arriba el procedimiento consistente en emplear, para la purificación, soluciones de sales de magnesio desprovistas de CO^2 . En la práctica, se puede en la mayor parte de los casos, prescindir de esta precaución pues la cantidad de cal que es precipitada por el CO^2 , es generalmente bastante pequeña para no perjudicar, excepto cuando se tiene por objeto la obtención de productos completamente puros. Por ejemplo, en el caso citado mas arriba, utilizando como solución purificadora el agua de mar bruta, la magnesia obtenida contiene menos de 0,3 % de CaO , y utilizando aguas madres de salinas, la magnesia es practicamente pura, pues, a la concentración que tienen las aguas madres, es despreciable la cantidad de CO^2 introducida durante la purificación.

Como es evidente, el agua de mar puede substituirse por cualquier solución mas o menos diluida y las aguas madres de salinas por cualquier solución mas o menos concentrada, pues la esencia de la invención no se vincula de ningún modo a la concentración de las soluciones, sino tan solo a su naturaleza.

En general, cuando se parte de soluciones concentradas, hay interés en diluirlas antes de hacerlas reaccionar, para evitar la acción de las sales concentradas sobre la magnesia lavada, y especialmente la formación de oxiclорuros. Además, el lavado es después mas fácil.

Por otra parte, prosiguiendo sus investigaciones, el solicitante ha descubierto varios hechos muy importantes, que dan al procedimiento de acuerdo con esta invención, posibilidades de aplicaciones particulares.



Hasta ahora se admitía (Pascal, Tratado de Quimica Mineral - Tomo VII - Página 49, y trabajos clásicos de Campbell), que la magnesia calcinada a 1100° se rehidrata lentamente, y que para calcinaciones llevadas mas allá de estas temperaturas, la rehidratación no pasa de 80 %, hasta después de dos años.

Ahora bien, se ha comprobado que la magnesia calcinada y después tratada de acuerdo con esta invención, presenta a este respecto, propiedades imprevistas, pues se rehidrata muy lentamente en frío, pero se rehidrata rápidamente en el agua caliente. Se puede ventajosamente sacar partido de estas dos propiedades para obtener a voluntad, en condiciones de economía máxima, una u otra de las dos clases de magnesia siguientes: magnesia activa o magnesia inerte. Estas dos clases de magnesia son muy pedidas en la industria. Por magnesia activa se entiende magnesia hidratada, o que se rehidrata con facilidad; tiene la propiedad de reaccionar rápidamente con los agentes químicos. La magnesia activa se empleará por ejemplo para las reacciones químicas con CO² (fabricación de carbonato de magnesio) e para los cementos magnesianos (oxicloruros de magnesio). Por magnesia inerte, se entiende la que, por el contrario, tiene la propiedad de no rehidratarse mas que lentamente y con dificultad. Es el género de producto que se emplea por ejemplo para la fabricación de productos refractarios (magnesia calcinada o "fritada"), o para la fabricación de magnesia por vía térmica.

Según la invención, se procede como sigue, para la fabricación de estas dos clases de magnesia:

a) Magnesia activa: Se practica el tratamiento purificador en una solución caliente durante un tiempo suficiente para obtener, al fin del tratamiento, magnesia hidratada. Por calcinación moderada, entre 700° y 900° por ejemplo, se obtiene después la magnesia activa definida anterior-



160671

mente.

b) Magnesia inerte: Se practica rapidamente y con preferencia en frío, el tratamiento purificador, partiendo de una magnesia ya fuertemente calcinada (1250 á 1300° C. por ejemplo). En estas condiciones, la magnesia se rehidrata muy poco durante la purificación y después de la purificación y se ahorra una cantidad importante de calorías en las operaciones de secado, calcinación o "fritado" que habrá de sufrir ulteriormente.

10

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

15

1) Procedimiento para la purificación de la magnesia que contiene cal, caracterizado porque la magnesia impura, después de calcinada eventualmente si la cal está en ella en estado de carbonato, se trata con una solución de sales de magnesio convertibles por la cal, con objeto de transformar el CaO en sales solubles, después de lo cual el precipitado recogido se lava, para eliminar las impurezas solubilizadas.

20

2) Procedimiento para la purificación de la magnesia, según la reivindicación 1, caracterizado porque la calcinación previa de la magnesia que se ha de purificar, se efectúa entre 800 y 1200° C., siendo tanto mas elevada la temperatura de calcinación escogida, cuanto mas puro en CaO ha de ser el producto deseado.

25

3) Procedimiento para la purificación de la magnesia, según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento de la magnesia impura por la solución de sales magnesianas, se efectúa en caliente, con agitación durante varias horas.

30

4) Procedimiento para la purificación de la magnesia, según la reivindicación 1, caracterizado porque de la solución de sales magnesianas destinadas a la purificación, se separa previamente el CO² que contiene.

24 FEB



- 10 -

160671

5) Procedimiento para la purificación de la magnesia, según la reivindicación 1 y eventualmente según las reivindicaciones 2 á 4, caracterizado porque la solución de sales magnesianas destinada a la purificación, es agua de mar o aguas madres marismas o salinas.

6) Procedimiento para la purificación de la magnesia, según las reivindicaciones 1 á 5, empleando como solución purificadora una solución concentrada de sales magnesianas, que queda como residuo de otra operación industrial, por ejemplo aguas madres de salinas, caracterizado porque dicha solución se diluye antes de emplearla como solución purificadora.

7) Procedimiento para la purificación de la magnesia, según las reivindicaciones 1 á 3, para la obtención de magnesia activa, que se rehidrata fácilmente, caracterizado porque el tratamiento purificador se verifica en caliente y la magnesia purificada obtenida se somete después a una calcinación moderada, por ejemplo entre 700 y 900°.

8) Procedimiento para la purificación de la magnesia según las reivindicaciones 1 y 2, para la obtención de magnesia que se rehidrate difícilmente, caracterizado porque la magnesia impura se calcina fuertemente antes del tratamiento purificador y que este se verifica rápidamente y en frío.

9) Procedimiento para la purificación de la magnesia.

Esta memoria consta de diez páginas, escritas por una sola cara.

Barcelona 24 de Febrero 1943.
P. A.

