

P.- 35.936

Ka/11377

16 SEP



344433

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de VEITSCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ austriaca

con domicilio en Schuberttring 10-12, Viena, Austria

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA MODIFICACION INTENCIONADA
Y RENTABLE DE LA COMPOSICION QUIMICA DE MAGNESITA
MINERAL" (Clase Internacional CO4b)

13.9.67

- 1 -

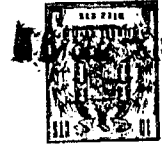


El invento se refiere a un procedimiento para la variación intencionada y económica de la composición química de magnesita mineral como base para la fabricación de productos refractarios.

5 Desde que en la producción del acero aumenta continuamente la solicitud de los revestimientos refractarios de los recipientes en los que se funde el acero, como consecuencia del aumento de las temperaturas de trabajo, se exigen para estos recipientes revestimientos refractarios de
10 calidad cada vez mayor. Los desarrollos más modernos se orientan para ello en el sentido de emplear magnesita sinterizada lo más pura posible. También en otros campos de aplicación de los productos refractarios, por ejemplo, hornos para cemento o cámaras de rejillas, se requieren en algunos ca-
15 sos productos de magnesita sinterizada de una pureza, que es alta en el sentido convencional. Con ello surgió el problema de preparar mediante medidas adecuadas magnesitas, que después de la calcinación de sinterizado contengan aún
20 cantidades notables de adiciones, tales como óxidos de hierro y de manganeso, así como cal de forma que se obtenga un producto final puro. Para ello se trata predominantemente de magnesitas de una composición como la que es, por ejemplo, frecuente en los yacimientos austriacos, y que se caracterizan por contenidos en hierro, representado como
25 Fe_2O_3 , de al menos el 4%.

Este problema se puede resolver teóricamente por tratamiento de la magnesita precalcificada con compuestos de cloro. Pero la transferencia de tales procedimientos a la escala industrial se malogra para los empleos presentes
30 por un extraordinario encarecimiento del producto final.

344433



Por ello prefieren las industrias de transformación de magnesita, que se fundaron sobre los yacimientos de magnesita bruta con contenido de hierro y cal, el importar magnesitas más puras, a no ser que puedan trasladarse a yacimientos nacionales adecuados. Pero tales magnesitas brutas muestran una composición variable, lo que hace en todo caso necesario unas preparaciones correspondientes.

El invento se ocupa del problema de liberar de manera rentable de sus componentes indeseables a las magnesitas, que respecto a los empleos citados al principio pueden considerarse como intensamente impuras, y suministrar con ello como producto final una magnesita técnica de gran uniformidad como base para la fabricación de productos refractarios. En especial es un objeto del invento la variación de la composición de material obtenido de magnesita mineral, por métodos químicos, por la acción del ácido clorhídrico, con temperatura aumentada, garantizando una rentabilidad satisfactoria, con lo que, partiendo de un producto bruto, tal como se extrae por ejemplo de los yacimientos austriacos se obtiene un producto final, que cualitativamente corresponda a la finalidad de utilización especial, que puede estar limitada muy estrechamente.

Las composiciones pretendidas de las magnesianas de sinterización, tal como se necesitan hoy en día para diversos fines de aplicación, se pueden subdividir aproximadamente en los siguientes grupos:

a) Magnesia de sinterización técnica de máxima pureza, es decir, con un contenido en MgO del 97% y más, Se trata periclase casi pura.

b) Magnesianas de sinterización, en amplio grado

344433



libres de óxidos de hierro y de óxidos de manganeso, pero con pequeños contenidos que ascienden a menos del 5%, preferiblemente a menos del 4%, de CaO y SiO₂, y una proporción entre cal y sílice mayor de 2, por ejemplo con un 3% de CaO y un 1% de SiO.

c) Como bajo b), pero con una proporción entre cal y sílice menor de 1, por ejemplo, con un 1% de CaO y un 3% de SiO₂.

Por lo tanto, también puede definirse el problema del que parte el invento presente, como partiendo de una magnesita con contenidos en Fe₂O₃ y CaO relativamente elevados, pero con un contenido en SiO₂ y Al₂O₃ aprovechable en consideración a la finalidad de utilización definitiva lograr de manera rentable y a elección, un producto final, que sea asimilable a las categorías descritas con más detalle bajo a) hasta c).

El tratamiento de materias primas con impurezas, para la producción de magnesia, con gases con contenido en cloro, con el fin de eliminar componentes indeseables, como por ejemplo hierro, calcio, manganeso y boro, es conocido.

Ya ha llegado a ser conocido, el eliminar de compuestos de magnesio, en particular magnesia de agua de mar, dolomita o brucita, el hierro, boro y manganeso por el hecho de que este material de partida sea tratado intensamente troceado, en una atmósfera ligeramente reductora, que puede estar producida por la presencia de hidrocarburos (gas natural, gas de generador), CO ó similares, con gases con contenido en cloro, entre otros también el ácido clorhídrico a temperaturas de 800 hasta 1500°C. Para ello se ha reco-

344433



mendado el clorurar a aproximadamente 1100° primero el
hierro y el manganeso y luego a aproximadamente 1200 hasta
1400°C el boro y el calcio. También ya se ha pensado en
volver a transformar en MgO los cloruros de magnesio for-
mados, por combustión en atmósfera oxidante.

5

Estos procedimientos más antiguos pretenden lograr
una magnesia de mayor pureza, como se usa, por ejemplo,
para fines farmacéuticos y aisladores eléctricos a alta
temperatura. Sin embargo, para la producción de revesti-
mientos refractarios de recipientes metalúrgicos a la que
se refiere exclusivamente el invento presente no son nece-
sarios tales grados de pureza, y en la mayoría de los casos
hasta resultan desventajosos, porque en especial sería
insuficiente la estabilidad ante cambios de temperatura
(ECT) de cuerpos consistentes en MgO puro. Para las fina-
lidades de aplicación que interesan aquí, que se indicaron
al principio, resultan bajo ciertas condiciones por causas
del comportamiento del ladrillo refractario finalmente
produciendo importantes unos contenidos residuales en Fe_2O_3
y CaO, o al menos uno de estos óxidos, en el análisis del
material de partida son tolerables los residuos de SiO_2
y Al_2O_3 . Pero con ello se crean premisas esenciales para
la realización también rentable en el campo de los materia-
les refractarios, de tales procedimientos de cloruración.

10

15

20

25

Según esto, el primer paso del procedimiento pre-
sente consiste en elegir una magnesia bruta, que posea con-
tenidos en SiO_2 y Al_2O_3 tales, que estén representados en
el producto refractario especial final de que se trate, en
correspondencia con la composición deseada, y no molesten
en él. Otra condición esencial para una variación rentable

30

344433



del análisis químico de una magnesita bruta en el trans-
curso de la calcinación de sinterizado y del clorado con-
siste en la recuperación con medios económicos del cloro
utilizado. Se ha encontrado, que en combinación con un
5 procedimiento del tipo indicado más arriba, puede resolver-
se este problema según el invento por el hecho, de que,
partiendo de una magnesita con un contenido en SiO_2 y Al_2O_3
aún admisible respecto a las exigencias de la magnesita
pretendida, esta magnesita sea primero calcinada cáustica-
mente y a continuación sometida a una cloración, que tenga
10 lugar por la acción de gas de ácido clorhídrico, en ausen-
cia de materias combustibles, por ejemplo gases, y a una
temperatura, a la que el hierro y el manganeso sean trans-
formados en cloruros volátiles, pero el calcio en un clo-
15 ruro que permanezca en el material, con lo que por la elec-
ción de la cantidad, la temperatura, la presión y de la du-
ración de actuación del ácido clorhídrico se logra un pro-
ducto intermedio, que por un tratamiento posterior, efec-
tuado a continuación, de los cloruros en él contenidos se
20 lleva finalmente a la magnesia técnica de la composición
definitiva deseada, y para lo que se emplean procedimientos
en sí conocidos, para recuperar ampliamente el gas de ácido
clorhídrico utilizado. Es conveniente que el tratamiento
posterior del producto intermedio consista en un proceso
25 de lavado, eventualmente en combinación con un tratamiento
térmico, con lo que se ajusta el contenido en CaO de la
magnesia técnica. Además puede consistir el tratamiento
posterior del producto intermedio en una calcinación oxidan-
te con presencia de vapor de agua, con lo que por lo menos
30 tiene lugar una reoxidación parcial del cloruro cálcico.

344433



La eliminación de componentes indeseados de minerales, que no sean magnesita, si bien puedan contener el $MgCO_3$, por la acción de cloro, y precisamente cloro gaseoso o ácido clorhídrico, eventualmente en presencia de gases reductores, como CO , CH_4 o similares, ha sido propuesta para la limpieza de productos con contenido en alúmina, así como para la eliminación del hierro de la cuarcita, Cuando estos procedimientos, que actuaban a base de reducción se aplicaban a la limpieza de sinterizado de magnesia, se transformaban los compuestos de hierro y manganeso a 850 hasta 900°C en cloruros volátiles, por el contrario, la cal a 1000°C en cloruro cálcico (prácticamente no volátil) y se eliminaban por calentamiento o lavado los restos de cloro que habían quedado en el producto tratado. El sinterizado obtenido se configuraba entonces convenientemente en granalla y se cocía a elevadas temperaturas.

El invento presente trata de la magnesita y está definida por el empleo de ácido clorhídrico puro con mantenimiento de una zona de temperaturas estrecha y determinada. Así se extrae el hierro como cloruro de hierro en forma gaseosa, se transforma el ingrediente CaO en $CaCl_2$, que más tarde puede ser eliminado del producto por lavado o ser reoxidado. La idea esencial, que se basa en el empleo del ClH como agente de cloración, pero en ausencia de aditivos combustibles, hay que verla en el hecho, de que el ácido clorhídrico, al contrario de lo que ocurre con el gas de cloro, ataca más la cal que el óxido de magnesio, y de que, sorprendentemente, con una formación muy reducida de Cl_2Mg resulta posible una transformación completa del CaO en $CaCl_2$. Esta conversión reducida, en comparación con los

344433



procedimientos conocidos, de magnesio en cloruro de magnesio, que tiene que ser eliminado, o reoxidado, del producto final, reduce también las pérdidas de MgO, que afectan a la rentabilidad de un procedimiento para la producción de magnesia técnica.

La formación de cloruros de hierro o de manganeso volátiles, pero de cloruro cálcico no volátil, se logra al emplear como agente de cloración el HCl sólo cuando se ajuste una temperatura de cloración determinada relativamente baja y con ello económicamente ventajosa, que hay que considerar como aproximadamente entre 800 y 1100°C. En oposición a propuestas conocidas, el gas puro de ácido clorhídrico, es decir, su utilización en ausencia de gases reductores, ocasiona una formación especialmente reducida de MgCl₂ y facilita también la recuperación del HCl con el fin de volver a emplearlo.

Se ha encontrado que el procedimiento presente, al contrario de lo que ocurre con lo conocido, no tiene que desarrollarse en una atmósfera reductora, no perjudicando, sin embargo, una ligeramente oxidante. Con ausencia de una atmósfera reductora se logra la cloración para el fin de aplicación indicado por lo menos igual de bien, pero posee la gran ventaja económica de una formación acusadamente menor de MgCl₂.

De gran importancia para la rentabilidad del procedimiento es, como ya se hizo notar, la recuperación del ácido clorhídrico de los gases que salgan del horno y de los cloruros formados, que puede tener lugar según diversos procedimientos, en sí conocidos. La recuperación del HCl de los cloruros tiene lugar en primer lugar del cloruro

344433



cálcico y del cloruro de hierro, y a escala menor del cloruro magnésico, ya que una característica predominante del presente procedimiento reside en que este último sólo se presenta en cantidad relativamente reducida.

5 Según otra variante del procedimiento presente, se puede eliminar parcialmente por lavado el CaCl_2 , que como consecuencia de la elección de una temperatura de cloración determinada permanece como producto no volátil de la reacción en el sinterizado, de manera que en el sinterizado tratado
10 quede cierto resto predeterminable de CaCl_2 . Durante la cochura de sinterizado que sigue, que eventualmente se puede efectuar en presencia de algo de vapor de agua, se vuelve a transformar el CaCl_2 en CaO , tal como puede ser deseable para ciertos productos de partida en el sentido de los
15 requisitos expuestos al principio. Por ello se puede ver, que el procedimiento presente, de manera sencilla y económica, no exige más requisitos para el producto de partida, que el de que el contenido en SiO_2 y Al_2O_3 , que no, o sólo apenas, puede ser influido por la cloración, sea adecuado
20 mientras que las cantidades residuales de otras " impurezas" que son decisivas para el comportamiento refractario de los productos fabricados definitivamente del sinterizado obtenido, pueden ser controladas de forma cualquiera. Como se
25 una ventaja especial del procedimiento hay que considerar para esto, el que después de la cloración se obtenga un producto, que no sólo respecto a su composición química, sino también respecto a su contextura sea de una condición tal, que se puedan obtener de él con el empleo de otros
30 métodos conocidos. (alto sinterizado, briquetizado, molien- da) clasificación, prensado, cochura, impregnación) cuerpos

344433

refractarios de alta calidad.



La recuperación del gas de ácido clorhídrico de los cloruros volátiles de hierro y de manganeso y del CaCl_2 que permanece en el material después de la cloruración, tiene lugar por procedimientos conocidos en sí por otros campos de aplicación. En este sentido hay que citar para el cloruro de hierro sobre todo el procedimiento de la descomposición térmica, mientras que el CaCl_2 puede ser sometido a un tratamiento con vapor de agua a temperatura mayor y eventualmente con adición de portadores de SiO_2 ó Al_2O_3 poco costosos, o bien a la reacción con ácido sulfúrico. Pequeños residuos de MgCl_2 en el material pueden ser transformados en MgO químicamente, por ejemplo por adición de CaO , o también térmicamente. Por el empleo de procedimientos de recuperación correspondientes resulta posible mantener muy bajas las pérdidas de HCl ; esto es de importancia decisiva para la aplicación rentable del procedimiento de purificación citado.

Ejemplos de realización.

1º.- Influencia de diversos procedimientos de cloración sobre el mismo material de partida.

| | Magnesita Material de partida | Magnesita decalcinada cáusticamente | Tratada a 1000°C durante 2 horas | | |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| | | | Con gas | Con HCl + gas Cl_2 | Con gas de ClH |
| Descenso del peso respecto al de partida en % | - | 50,36 | 46,10 | 50,87 | 52,18 |
| CO_2 | 50,36 | - | - | - | - |
| Si | 0,22 | 0,44 | 0,37 | 0,41 | 0,50 |
| Fe | 2,20 | 4,43 | 0,02 | 0,16 | 0,25 |
| Al | 0,20 | 0,40 | 0,33 | 0,41 | 0,50 |

12.9.67

344433

- 10 -



5

| | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mn | 0,25 | 0,50 | 0,22 | 0,14 | 0,21 |
| Ca | 1,34 | 2,70 | 2,41 | 2,65 | 2,68 |
| Mg | 26,18 | 52,74 | 47,37 | 52,19 | 53,72 |
| O | 19,25 | 38,78 | 27,61 | 33,46 | 35,65 |
| Cl | - | - | 21,67 | 10,58 | 6,48 |

" calculado por el análisis químico +) "

10

| | | | | | | |
|--------------------------------|---|---|-------|-------|-------|-----|
| | | | 0,80 | 0,88 | 1,07 | |
| SiO | | | 0,63 | 0,77 | 0,94 | |
| Al ₂ O ₃ | | | 0,06 | 0,47 | 0,73 | |
| FeCl ₃ | | | 0,50 | 0,33 | 0,48 | |
| MnCl ₂ | | | 4,77 | 5,23 | 5,29 | |
| CaCl ₂ | | | 25,51 | 10,09 | 4,18 | |
| MgCl ₂ | | | 67,74 | 82,23 | 87,31 | |
| MgO | | | | | | |
| 20 | Contenido porcentual del componente de Mg clorado | - | - | 13,8 | 5,0 | 2,0 |

25

+ El cálculo se base en el conocimiento logrado mediante otros métodos de investigación, de que con la cloración no varían sustancialmente el SiO₂ y el Al₂O₃ y que los componentes restantes de hierro y manganeso se presentan como cloruro y el calcio prácticamente como CaCl₂.

30

La diferencia esencial de las diversas cloracio-

344433



nes bajo condiciones por lo demás iguales reside en el contenido muy distinto de Mg clorado: de la cantidad de Mg existente en la muestra, se ha clorado con Cl_2 el 13,8%, con $\text{HCl} + \text{CO}$ el 5,0% y con HCl sólo el 2,0%, mientras que el resto se presenta como óxido. Intimamente relacionada con la cantidad del contenido en Cl existente en las muestras se encuentra la cantidad de los portadores del ion Cl a recuperar, que es de importancia decisiva para la rentabilidad del procedimiento; en este sentido es por mucho el más favorable el tratamiento de cloración con Gas ClH sin adición de combustible.

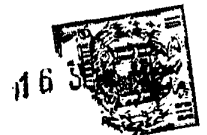
2.- Ejemplos de la composición química del producto final.

(Análisis químico calculado como si no hubiera pérdidas por calcinación).

a) Obtenido del mismo material de partida que en el punto 1^o.

| | Material de partida calcinado cáusticamente | Clorado con HCl y lavado completamente. | Clorado con HCl y lavado parcialmente |
|-------------------------|---|--|--|
| Pérdida de peso en % | 50,36 | 57,05 | 55,36 |
| SiO_2 | 0,95 | 1,19 | 1,05 |
| Fe_2O_3 | 6,34 | 0,39 | 0,38 |
| Al_2O_3 | 0,77 | 1,05 | 1,01 |
| Mn_3O_4 | 0,70 | 0,33 | 0,31 |
| CaO | 3,79 | 0,14 | 2,91 |
| MgO | 87,45 | 96,90 | 94,34 |

344433



b) Empleando otro material bruto

| | Material de partida calcinado cáustica- mente | Clorado con HCl y lavado parcialmente | |
|----|---|--|-------|
| 5 | | | |
| | Pérdida de peso en % | 49,47 | 58,49 |
| | SiO ₂ | 1,65 | 2,00 |
| 10 | Fe ₂ O ₃ | 7,91 | 0,34 |
| | Al ₂ O ₃ | 0,72 | 0,87 |
| | Mn ₃ O ₄ | 0,48 | 0,19 |
| | CaO | 9,08 | 0,48 |
| | MgO | 80,16 | 96,12 |
| 15 | | | |

Estos ejemplos demuestran que, teniendo en cuenta el contenido en SiO₂ y en Al₂O₃ del material de partida, se pueden eliminar por el procedimiento según el invento en amplio grado de Fe y el Mn y que puede ser ajustado dentro de amplios límites el contenido en CaO en correspondencia con las exigencias técnicas requeridas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Austria con fecha 26 de Agosto de 1966 bajo el Nº A. 8133/66 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

344433

30



N O T A

5

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

10

15

20

25

30

1.- Un procedimiento para la modificación intencionada y rentable de la composición química de magnesita mineral, predominantemente respecto a su contenido en óxidos de hierro, manganeso y calcio, para producir una magnesia técnica que posea unos valores de análisis óptimos como base para la fabricación de productos refractarios, caracterizado porque, partiendo de una magnesita con un contenido en SiO_2 y en Al_2O_3 aún admisible respecto a las exigencias de la magnesia pretendida, esta magnesita primero es calcinada cáusticamente y a continuación es sometida a una cloración, que tiene lugar por la acción de gas de ácido clorhídrico con ausencia de materiales combustibles, por ejemplo gases, y a una temperatura, a la que el hierro y el manganeso son transformados en cloruros volátiles, pero el calcio, en un cloruro que permanece en el material, obteniéndose por la elección de la cantidad, la temperatura, la presión y la duración de actuación del ácido clorhídrico un producto intermedio, que por un subsiguiente tratamiento posterior de los cloruros en él contenidos es convertido finalmente en la magnesia técnica de la composición definitiva deseada, y para lo que se emplean

344433

13.9.67



procedimientos en sí conocidos, para recuperar en amplio grado el gas de ácido clorhídrico utilizado.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque una elección correspondiente de la magnesita de partida y control del procedimiento se forma una magnesia técnica, que está prácticamente libre de hierro y manganeso, sólo contiene pequeñas cantidades de SiO_2 y CaO y en la que el contenido de MgO asciende a más del 97% en peso.

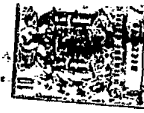
3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque por una elección correspondiente de la magnesita de partida y control del procedimiento se forma una magnesia técnica, que está prácticamente libre de hierro y manganeso, posee un contenido de $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ menor del 5% en peso, preferiblemente menor del 4% en peso, y en la que la proporción entre cal y sílice es mayor que 2 y el contenido de MgO asciende a más del 94% en peso.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque una elección correspondiente de la magnesita de partida y control del procedimiento se forma una magnesia técnica que está prácticamente libre de hierro y manganeso, posee un contenido de $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ menor del 5% en peso, preferiblemente menor del 4% en peso y en la que la proporción entre cal y sílice es menor que 1 y el contenido de MgO asciende a más del 94% en peso.

5ª.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado porque se hace actuar el gas de ácido clorhídrico a una temperatura entre 800 y 1100°C.

6ª.- Un procedimiento según una de las reivindi-

344433



caciones 1ª hasta 5ª, caracterizado porque el tratamiento posterior del producto intermedio consiste en un proceso de lavado, eventualmente en combinación con un tratamiento por calor, por lo que se ajusta el contenido de CaO en la magnesia técnica.

5

7ª.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª hasta 5ª, caracterizado porque el tratamiento posterior del producto intermedio consiste en una calcinación oxidante en presencia de vapor de agua, con lo que tiene lugar una reoxidación al menos parcial del cloruro cálcico.

10

8ª.- Un procedimiento para la modificación intencionada y rentable de la composición química de magnesia mineral.

15

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

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

Madrid;

16 SEP 1967

P.A.

Alberto de Elzabur
For Pades

20

344433

13.9.67

VHM.