

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

1978 ES

11	NUMERO	10
21	470960	A1
22	FECHA DE PRESENTACION	
	20 JUN. 1978	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	PV 77 20227		24 de Junio de 1.977		Francia
47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	63	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C 22 B		
54	TITULO DE LA INVENCION				
	PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE MAGNESIO POR VIA TERMICA.				
71	SOLICITANTE (S)				
	SOCIETE FRANCAISE D'ELECTROMETALLURGIE "SOFREN".				
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE				
	10, rue Général Foy, 75.361 PARIS CEDEX 08, (Francia)				
72	INVENTOR (ES)				
	René BONFILS, Ing., André MENA, Ing., Christian PAYN, Ing. Louis SEPTIER, Ing.				
73	TITULAR (ES)				
74	REPRESENTANTE				
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO				

La presente invención en la que han colaborado René BONFILLS, André MENA, Christian PAIN, y Louis SEPTIER, se refiere a un procedimiento de producción de magnesio por vía térmica.

Es conocido el fabricar magnesio por reducción de substancias que contienen óxido de magnesio por medio de diversos reductores, tales - como silicio, aluminio, calcio, y después aisladamente ó en mezcla ó en - aleaciones entre sí ó con otros elementos tales como hierro.

El procedimiento MAGNETHERM, que es el más conocido, y ha sido objeto, en particular de la patente francesa nº 1.194.556, permite obtener magnesio por reducción a temperatura elevada de una substancia que contiene óxido de magnesio mediante un agente reductor cuyos productos de oxidación no son gaseosos a la temperatura de reacción, siendo cargados las substancia que contiene el óxido de magnesio y el agente reductor, en la superficie de un baño de escoria mantenido líquido mediante el paso de una corriente eléctrica, en un recinto donde reina una presión superior a 1,8 millibares, de modo que los vapores de magnesio obtenidos se condensen al pasar al estado líquido.

La figura 1 representa esquemáticamente, y reduce a sus elementos esenciales un tipo de horno para la realización del procedimiento MAGNETHERM. Con 1 se ha designado el revestimiento lateral de carbono; con 2 el revestimiento refractario y calorífero; con 3 la envoltura ó envolvente exterior estanca de chapa de acero; con 4 el fondo de carbono y con 5 la salida de corriente; con 6 el orificio de colada que permite evacuar - periódicamente el ferrosilicio pobre en silicio residual y el exceso de escoria líquida. Cuando el horno funciona, este orificio de colada es cerrado de forma estanca.

La bóveda comprende un revestimiento aislante y calorífero 7. El orificio de gran sección 8 constituye la tobera que permite a los vapores de magnesio dirigirse hacia la cámara de condensación. La tubuladura axial 9 permite el paso del electrodo vertical 10, constituido por un man-

guito de grafito 11, siempre sumergido en la escoria líquida, colocado en la extremidad inferior de un tubo de cobre de circulación de agua. Una tubuladura 12 permite la introducción de las materias reaccionales. Con 13-13 se ha representado el nivel superior máximo de la escoria líquida y con 14-14 el nivel inferior mínimo de la misma escoria.

La cámara de condensación se compone de dos partes principales: el condensador propiamente dicho y el crisol de recepción de magnesio.

El condensador 15 comprende un revestimiento refractario 16, y una chapa de acero estanca al vacío, que forma la pared exterior. En la pared superior se monta la tubuladura de aspiración de las bombas de vacío 17 que constituye el tapón superior del condensador.

El acoplamiento al horno se realiza por medio de la brida 18 que posee circulaciones de agua de refrigeración, al igual que las otras bridas del horno.

Pares termoelectrónicos permiten medir las temperaturas en diferentes puntos, y por mediación del regulador de temperaturas, mantener estas últimas a valores determinados.

El magnesio elaborado es conducido hacia el condensador 15 previsto de modo a permitir la condensación líquida del magnesio, su chorreo y su acumulación en el crisol 19 donde puede mantenerse ya sea líquido o bien refrigerado de modo que el magnesio que contiene pase al estado sólido. Así pues se consigue el mejor rendimiento de condensación.

La alimentación eléctrica comprende un conjunto transformador auto-transformador que permite una variación continua de la tensión (ó discontinua con intervalos muy pequeños). Esta disposición es indispensable para controlar la potencia del horno en cualquier momento, y por ello el desarrollo de la reacción de elaboración de magnesio.

A título de ejemplo, utilizando una escoria que tenga la composición:

30 CaO : 54,90 %

SiO₂ : 24,60 %
Al₂O₃ : 13,40 %
MgO : 6,60 %

5 un reductor constituido por ferrosilicio al 75 % Si, en granos de 0 a 30 mm, y una dolomia calcinada, al 37 % MgO, en granos de 3/30 mm antes de la cocción, conduciéndose la operación a 1.500/1.600°C aproximadamente con una presión comprendida entre 27 y 47 milibares, se obtiene, con un rendimiento de extracción al menos igual al 85 %, magnesio metal que tiene una proporción en Mg al menos igual al 99, 60% y que puede alcanzar el 99,90 %.

10 El ferrosilicio residual tiene una proporción en Si igual ó inferior al 20 %.

Poniendo en práctica el procedimiento MAGNETHERM, el óxido de magnesio puede proceder de diferentes fuentes, por ejemplo magnesia extraída del agua de mar ó de dolomia calcinada, en la que la cal participa en la formación de la escoria.

15 En virtud de la flexibilidad de este procedimiento, es posible considerar otras fuentes de magnesia. La entidad solicitante ha reconocido que era particularmente ventajoso utilizar como fuente de magnesia, materias residuales que contubiesen al menos 20 %, y preferentemente al menos 30 % de MgO, y al menos 20 %, y preferentemente al menos 25 % de Al₂O₃, y en particular escorias que provinieran de la fabricación de ferrocromo, y en particular de ferrocromo carburado a partir de algunos tipos minerales que contubiesen una proporción notable de magnesia.

25 La composición de estas escorias, según el origen geográfico del mineral y el procedimiento de fabricación del ferrocromo, puede variar en los límites aproximados siguientes (en % en peso):

30 MgO : 20 - 40 %
Al₂O₃ : 20 - 35 %
SiO₂ : 20 - 35 %

5	CaO	:	< 10 %
	Cr ₂ O ₃	:	< 10 %
	TiO ₂	:	< 1 %
	FeO	:	< 5 %
	MnO	:	aproximadamente 0,15 %

Por comparación, una dolomia calcinada, de buena calidad, tiene una composición situada en los límites aproximados siguientes:

	MgO	:	35 - 43 %
	SiO ₂	:	1 - 2 %
10	Al ₂ O ₃	:	1 %
	CaO	:	63 - 65 %

La proporción en magnesia de las escorias de ferrocromo es solo ligeramente inferior, y a veces igual, a la de la dolomia calcinada. Por el contrario, la proporción en cal es relativamente pequeña, y la proporción en alúmina mucho más elevada, siendo este último factor favorable.

Ahora bien, es sabido que la realización del procedimiento - MAGNETHERM implica, para obtener el rendimiento óptimo, una composición de la escoria comprendida entre ciertos límites que determinan a la vez su punto de fusión y su actividad físico-química.

En particular, la relación molar CaO/SiO₂ debe ser al menos igual a 1,8, y preferentemente alcanzar 2,2 a 2,4, debiendo ser la relación molar Al₂O₃/SiO₂ al menos igual a 0,26, y preferentemente alcanzar 0,30 a 0,33, y debiendo permanecer comprendida la proporción en MgO entre 3 y 8 %.

La composición de la escoria debe situarse en los límites siguientes:

25	CaO	:	54 - 58 %
	SiO ₂	:	23 - 28 %
	Al ₂ O ₃	:	11 - 15 %
30	MgO	:	3 - 8,50 %

El punto de fusión está entonces comprendido entre 1.500 y -
1.700°C. La introducción de escoria de ferrocromo en una carga de horno,
como fuente de magnesia, exige, consecuentemente, una corrección de la com-
posición, por diversos ajustes, de modo a mantener la composición de la es-
5 coria en los límites indicados. Además, se puede y esto es igualmente uno
de los objetivos de la invención, modificar la composición del reductor y
utilizar un ferro-silico-aluminio, lo que permite disminuir e incluso su-
primir totalmente la utilización de bauxita, relativamente onerosa desde
el momento mismo que se exige una calidad relativamente pura con poca pro-
10 porción en óxido de hierro.

En la práctica, se ha puesto de manifiesto que la composición
más favorable de las escorias de ferrocromo utilizables se situaba en los
límites siguientes, calculados con relación al total ($\text{SiO}_2 + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$):

	MgO	:	30 %
15	Al ₂ O ₃	:	25 %
	SiO ₂	:	35 %

La proporción en silicio y en aluminio del ferro-silico-aluminio
utilizado como reductor debe calcularse en función de la composición de la
escoria de ferrocromo utilizada, y de la cantidad introducida en el horno,
20 de modo a mantener la composición de la escoria en los límites anteriormen-
te indicados.

Los diagramas triangulares de las figuras 2 y 3 muestran las -
zonas (rayadas) en el interior de las cuales se sitúan las composiciones -
preferentes de las escorias de ferro-silico-cromo (considerando solo el to-
25 tal $\text{SiO}_2 + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ contenidos), y del ferro-silico-aluminio reductor.

Para poner de manifiesto el interes, y también la dificultad de
utilizar, como reductor, ferro-silico-aluminio, se han efectuado tres ensa-
yos que utilizan como reductor respectivamente, ferrosilicio al 75 % con -
adición de bauxita, y ferro-silico-aluminio al 8,60 % de aluminio sin adi-
30 ción de bauxita.

En los tres casos, se ha operado en un horno "MAGNETHERM" de 2.000 KVA, con una escoria de ferrocromo que tiene la composición siguiente:

5	MgO	:	36 %
	SiO ₂	:	28 %
	Al ₂ O ₃	:	27 %
	Cr ₂ O ₃	:	3,20 %
	FeO	:	1,60 %
10	CaO	:	2 %
	MnO	:	0,15 %
	TiO ₂	:	0,35 %

Los datos de los tres ensayos son recogidos en el cuadro siguiente:

15	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	
	Dolomia calcinada	21,600 kg	21,600 kg	18,700 kg
	Escoria de FeCr	1,545 kg	1.998 kg	6.545 kg
	Bauxita a 74% Al ₂ O ₃	2.868 kg	1.998 kg	-
20	naturaleza	FeSi 75% Si	FeSiAl 8,6% Al 66,0 %Si	FeSiAl 8,6%Al 66,0% Si
	Reductor			
	peso	3.824 kg	4.168 kg	4.675 kg
	Proporción en Si del FeSi residual.	20 %	20 %	28 %
25	Magnesio recogido en lingote después del afino	3.500 kg	3.660 kg	1.760 kg

El ejemplo 2 muestra que la utilización de ferro-silico-aluminio al 8,6 % solo conduce a buenos resultados con la condición de mantener una adición de bauxita sensiblemente igual en peso a la de la escoria de ferrocromo.

30 El ejemplo 3 pone de manifiesto que la supresión de la bauxita

conduce a malos resultados, puesto que la composición de la escoria se desequilibra y no corresponde ya a las condiciones óptimas para la reducción de la magnesia.

Ejemplo 4

5

En un horno MAGNETHERM de construcción idéntica al que se ha descrito anteriormente, pero con una potencia de 4.500 KVA, que contiene inicialmente 18 toneladas aproximadamente de escoria fundida que tiene la composición siguiente:

10

SiO ₂	:	25,40	%
Al ₂ O ₃	:	12,20	%
CaO	:	56,70	%
MgO	:	5,40	%
relaciones CaO/SiO ₂ :		2,39	%
moleculares Al ₂ O ₃ /SiO ₂ :		0,28	%

15

se ha cargado:

Dolomia calcinada al 36,8 % de MgO	42.596	kg
escoria de FeCr	7.266	kg
FeSiAl al 20 % Al	8.114	kg
Energía consumida	72,1	MWh

20

La escoria de FeCr tenía la composición siguiente:

25

SiO ₂	:	26,00	%
Al ₂ O ₃	:	27,00	%
MgO	:	34,00	%
Cr ₂ O ₃	:	10,00	%
FeO	:	1,60	%
CaO	:	2,50	%
MnO	:	0,15	%
TiO ₂	:	0,70	%

El ferro-silico-aluminio tenía la composición siguiente:

30

Al	:	19,00	%
----	---	-------	---

Si : 65,70 %

y el metal residual titulaba al 20 % de silicio.

Se ha obtenido, en esta operación, que ha durado 15 horas, y tras el afino, 8.930 kg de magnesio en lingote.

5 Este ejemplo pone demanifiesto que la utilización, como reductor, de ferro-silico-aluminio al 20 % de aluminio, permite suprimir toda adición de bauxita y mantener los mismos rendimientos y la misma calidad de magnesio. En la práctica, una proporción en aluminio comprendida entre el 15 y el 25 % dá resultados satisfactorios. Más allá, existiría un ex-

10 ce-so de alúmina en la escoria que se estaría obligado a compensar.

La utilización de escorias de ferrocromo como fuente de magnesia, presenta numerosas ventajas: este producto está totalmente deshidratado, y no tiene tendencia alguna a la toma de agua. No es preciso por tanto calcinarlo antes de la utilización, como ocurre con la dolomia, y su

15 almacenamiento, incluso durante largo tiempo, no necesita ninguna precaución en particular.

Su proporción en alúmina permite suprimir la adición de bauxita, lo que constituye una economía sensible, y permite, además disminuir en un 16 % aproximadamente el peso (por tanto el volumen) de las cargas

20 enhornadas para una producción de magnesio igual, ó incluso a igualdad de carga, aumentar en un 16 % la capacidad de producción de un horno dado.

En efecto, una carga normal "MAGNETHEM" se calcula sobre la base de:

1.000 kg de dolomia clacinada (370 kg MgO)

140 kg de bauxita calcinada (105 kg Al₂O₃)

175 kg de ferrosilico 75

1.315 kg

25

Produce teóricamente: 223 kg de Mg (rendimiento 100 %).

Una carga según la invención se calcula sobre la base de:

1.000 kg de dolomia calcinada (370 kg MgO)

170 kg de escoria FeCr 59 kg MgO
 46 kg Al₂O₃

180 kg de FeSiAl 20 % Al
 68 % Si

1.350 kg.

5

Produce teóricamente 259 kg de Mg (rendimiento 100 %), es decir 16,1 % más que en el primer caso. El peso cargado es superior en un 2,7 %, pero el volumen es ligeramente inferior, en virtud de la gran compacidad de la escoria de ferrocromo.

10

Un interes suplementario del procedimiento según la invención, radica en que el cromo inicialmente contenido en la escoria de ferrocromo está en forma de óxido de cromo ó en forma de inclusiones metálicas de ferrocromo y pasa aproximadamente de forma integral al ferrosilicio residual que se recoge al final de cada operación.

15

En las diferentes operaciones que se han descrito, la relación residual tenía una composición que varía en los límites siguientes:

Si : 22,50 - 19,50 %

Fe : 60,00 - 58,00 %

Al : 0,16 - 0,17 %

Cu : 0,14 - 0,17 %

20

Ti : 1,20 - 1,70 %

Mn : 0,40 - 0,50 %

Ca : 0,13 - 0,07 %

Cr : 14,20 - 16,20 %

25

Este ferro-silicio-cromo puede reintroducirse en algunos ciclos de fabricación de ferrocromo ó de fundición al cromo.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

30

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de producción de magnesio por vía térmica, mediante reducción a temperatura elevada de una substancia que contiene óxido de magnesio por un agente reductor cuyos productos de oxidación no son gaseosos a la temperatura de la reacción, cargándose la substancia que
5 contiene óxido de magnesio y el agente reductor, en la superficie de un baño de escoria mantenida líquida por el paso de una corriente eléctrica en un recinto donde reina una presión superior a 1,8 milibares de modo que los vapores de magnesio contenidos se condensen al pasar al estado líquido, caracterizado porque una parte al menos del óxido de magnesio es aportada en forma de una materia residual que contiene al menos el 20 % de
10 óxido de magnesio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la materia residual es una escoria que proviene de la fabricación de ferrocromo, cuya proporción en magnesia es al menos igual al 30 % y la
15 proporción en alúmina es al menos igual al 25 %.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque con el fin de evitar la adición de bauxita para formar la escoria, el reductor es un ferro-silico-aluminio cuya proporción en aluminio es superior al 8 % y preferentemente comprendida entre el 15 y el 25 %.
20

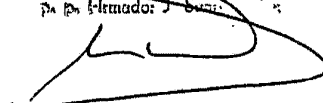
4.- Procedimiento de producción de magnesio por vía térmica; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.
25

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una -
sola cara.

Madrid, 20 JUN. 1978

SOCIETE FRANCAISE D'ELECTROME-
TALLURGIE "SOFREM"

~~J. M. GOMEZ ACEBO Y PARRA~~
Firmador: J. Gomez Acebo y Parra



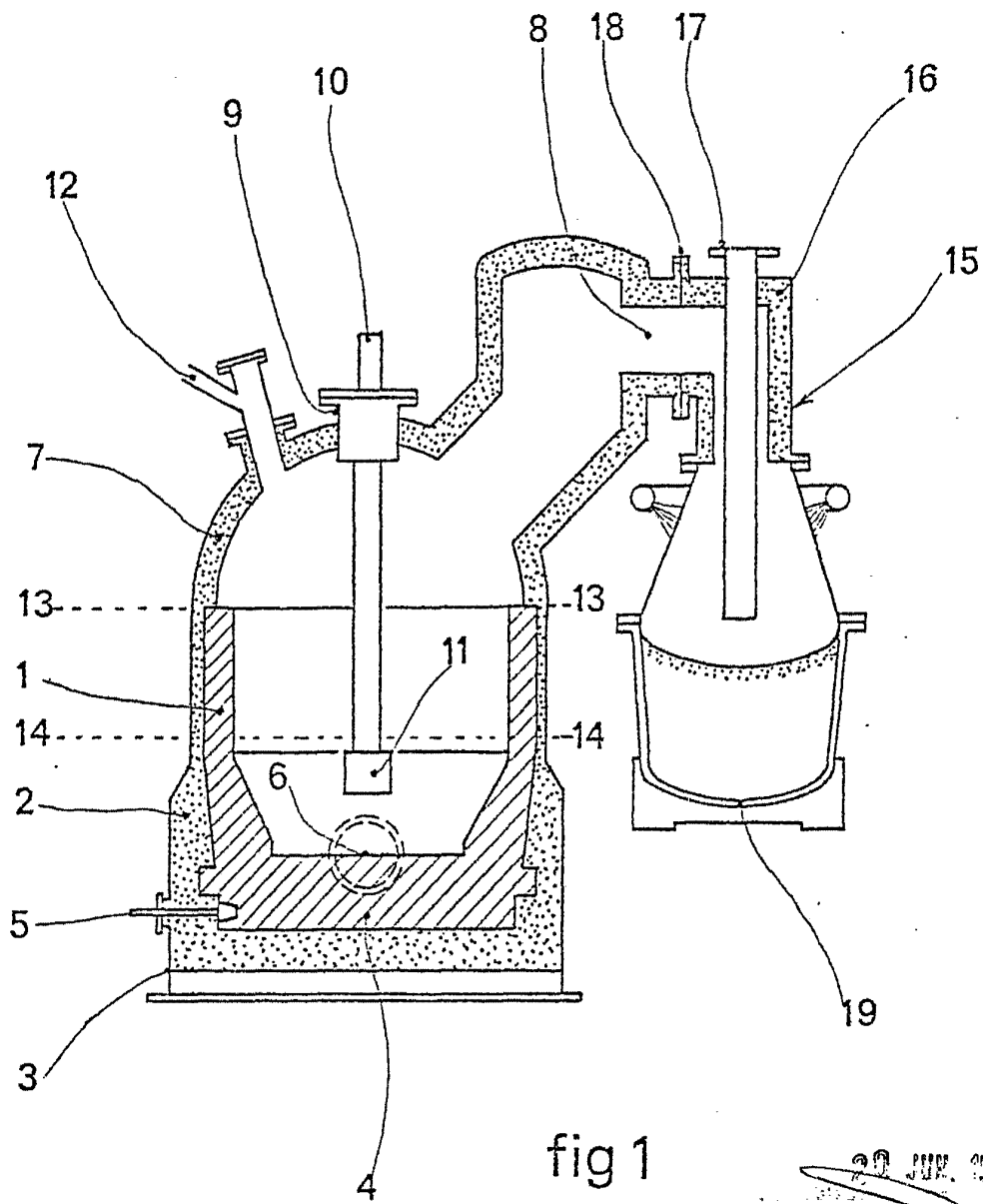
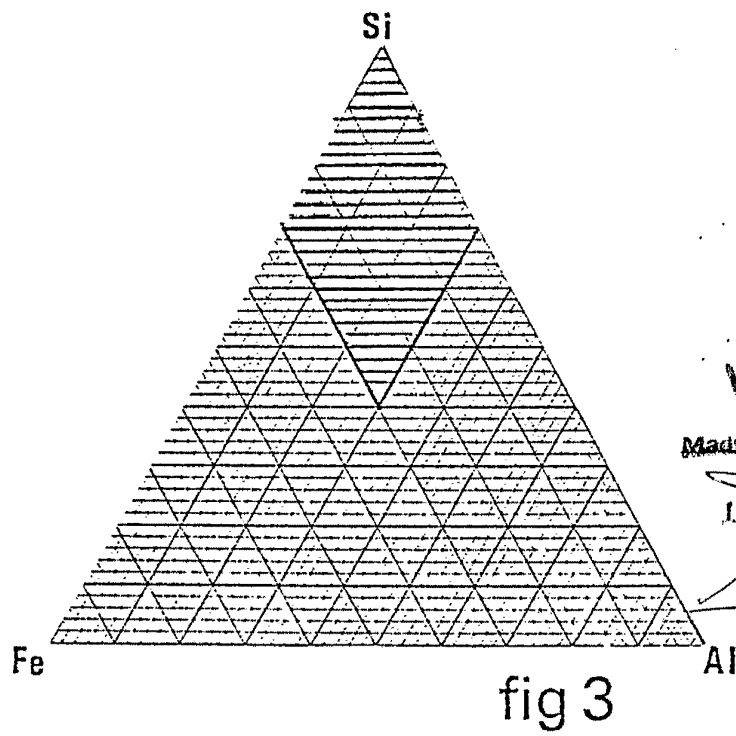
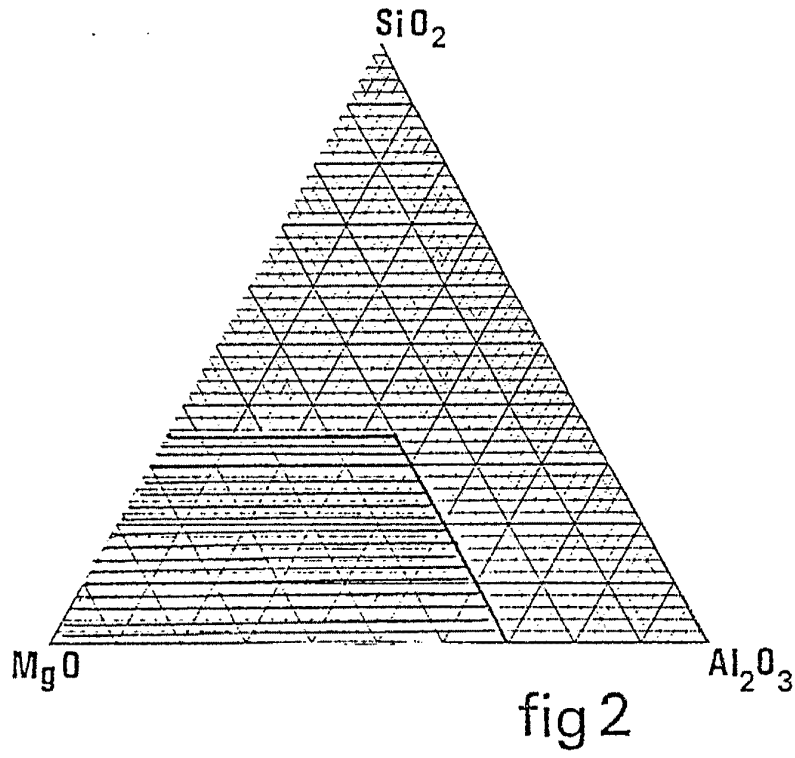


fig 1

29 JUN 1970

[Handwritten signature]



LA
VARIABLE

Madrid
23 JUN 1978

J. M. ...

