



270781

270781

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por PROCEDIMIENTO

PARA LA PRODUCCION DE HIDROXIDO MAGNESICO MEDIANTE

PRECIPITACION DE SALMUERAS QUE CONTENGAN CLORURO

MAGNESICO.-

a favor de

NEGEV PHOSPHATES LIMITED

domiciliado en 2 Rehov Tet, Hakiryah,

TEL-AVIV, ISRAEL

INVENTORES: Carmela Ben-Ari (israelí)
Warren J. Fuchs (estadounidense)

PRIORIDAD: De la Solicitud de patente israelí No.
14490 del 12 de Octubre 1960; y de la Solicitud
de patente inglesa No 42445/60 del 9 Diciembre
1960.-

27072



Esta invención se relaciona con la producción de hidróxido magnésico a partir de salmueras que contienen cloruro magnésico.

El hidróxido magnésico se requiere principalmente para su conversión en óxido magnésico, que posteriormente se necesita, entre otras cosas, para la fabricación de refractarios.

En el denominado proceso de agua marina o salmuera para la producción de hidróxido magnésico, éste se precipita de una salmuera que contenga cloruro magnésico por medio de hidróxido cálcico resultante de la calcinación y subsiguiente apagado de algún mineral natural de carbonato cálcico, por ejemplo dolomita. Aunque este procedimiento es económicamente interesante debido a la gran abundancia y consiguiendo bajo precio de cal, tiene sin embargo la desventaja de que el hidróxido magnésico precipitado está por regla general contaminado por numerosas impurezas. Esto impone la aplicación de laboriosos procedimientos de purificación dificultados por la naturaleza semicoloidal del precipitado.

La invención consiste en un proceso para la producción de hidróxido magnésico mediante precipitación a partir de salmueras que contenga cloruro magnésico y que comprende las operaciones de hacer reaccionar la salmuera con amoníaco, separar el resultante precipitado de hidróxido magnésico, efectuar un ciclo del licor madre en contacto con cal, recuperar amoníaco de la resultante solución de cloruro cálcico y someter a nuevo ciclo el amoníaco recuperado en la salmuera para la precipitación de otra cantidad de hidróxido magnésico. La completa recuperación de amoníaco de la solución de cloruro cálcico se efectúa óptimamente mediante calentamiento.

La salmuera de cloruro cálcico obtenida en este proceso puede desecharse o utilizarse de cualquier manera adecuada.

El análisis ha mostrado que el hidróxido magnésico en forma de precipitados obtenidos de acuerdo con la invención es de una pureza



270781

del 99,9%.

Un licor de cloruro magnésico adecuado para los fines de la presente invención esté formado, por ejemplo, por agua del Mar Muerto (Israel), debido a su elevada concentración de cloruro magnésico. Sin embargo, la invención no se limita en modo alguno a esta posibilidad, pudiéndose emplear cualquier otra salmuera que contenga cloruro magnésico, siempre que no contenga iones cuyos hidróxidos sean menos solubles en agua que el $Mg(OH)_2$.

Así, de acuerdo con la invención, el cambio de los iones Cl^- de la salmuera de cloruro magnésico en lugar de los iones OH^- suministrados por el hidróxido cálcico, tiene lugar indirectamente con la ayuda de un ciclo $NH_3 - NH_4Cl$ cerrado sin que la salmuera y la cal lleguen a formar nunca un contacto mutuo. En lugar de ello, la salmuera y la cal se mantienen en recipientes separados, en uno de los cuales se produce la reacción $MgCl_2 \xrightarrow{OH^-} Mg(OH)_2$, mientras que en el otro tiene lugar la reacción $Ca(OH)_2 \xrightarrow{NH_4Cl} CaCl_2 + NH_3$. Los iones OH^- son suministrados al primer recipiente por el amoníaco recirculado desde el segundo, mientras que los iones Cl^- requeridos en el segundo recipiente lo son por el cloruro amónico recirculado desde el primero. Hablando en sentido figurativo, el amoníaco sirve así de vehículo selectivo que aporta a la salmuera los iones hidroxilos requeridos, mientras deja todas las impurezas que acompañan a la cal.

Por consiguiente, puede usarse prácticamente cualquier fuente de cal para el proceso según la invención, independientemente de su grado de pureza y de la naturaleza de los minerales que le acompañen. Así, por ejemplo, puede usarse piedra caliza bituminosa. Esta posibilidad es económicamente interesante porque el mineral fuera de la mina contiene ya el combustible necesario para la calcinación, de manera que no se requiere ninguna fuente externa de energía. Otro ejemplo de fuente de piedra caliza que puede utilizarse de acuerdo con la presen



270781

te invención es la mezcla CO_2Ca -fosfato que constituye los desechos de las operaciones de beneficio de fosfatos.

5 La última posibilidad es de considerable importancia práctica - por permitir la combinación de la producción de hidróxido magnésico- según la invención con el beneficio de fosfato de rocas calcáreas. El procedimiento de beneficio en cuestión es del tipo en el que el fosfa- to de roca, que puede ser el mineral extraído de la mina o un concen- trado producido por cualquier método conocido, por ejemplo flotación, es calcinado para la conversión del carbonato cálcico contenido en el 10 mineral en cal viva, se apaga mediante humedad la masa calcinada para la conversión de la cal viva en hidróxido cálcico y se separa este úl- timo del fosfato.

Mediante el apagado con humedad de la masa calcinada, es decir, su apagado con ayuda de una cantidad de agua en exceso respecto a la - 15 requerida para la hidratación, el resultante hidróxido cálcico es am- sado en el exceso de agua. Tras la separación de esta masa del resi- duo de fosfato, por ejemplo mediante decantación, el hidróxido cálcico se lleva una cantidad apreciable de fosfato que no puede recuperar- se de una manera económicamente satisfactoria por métodos conocidos y 20 se da por perdido. En los procesos convencionales de reactivación de fosfatos de roca por apagado con humedad, la recuperación de P_2O_5 es así apta sólo para llegar a un nivel tan bajo como del 60 al 70%, es decir, que se pierde del 30 al 40% del fosfato de roca.

25 La presente invención proporciona un proceso integrado en el que la masa de hidróxido cálcico resultante del apagado con humedad del - fosfato de roca calcárea calcinado se combina con la producción de hi- dróxido magnésico. El hidróxido cálcico es convertido de esta manera en CaCl_2 soluble en agua que deja como residuo el fosfato arrastrado con él, que puede separarse fácilmente y recuperarse de esta manera.

30 Por consiguiente, una versión de la invención consiste en un -

27 SEP.



70731

5 proceso integrado para la producción de hidróxido magnésico y la reactivación de mineral de fosfato calcáreo, que comprende las operaciones básicas de calcinar el mineral, apagar con humedad el mineral calcinado y separar de la masa apagada una masa de hidróxido cálcico que contenga cierta cantidad de fosfato, cuyo proceso se caracteriza porque la masa separada es tratada con cloruro amónico para producir una solución acuosa de cloruro cálcico y amoníaco en mezola con fosfato sólido, se separa la solución del fosfato sólido, se recupera amoníaco de la solución y se introduce en una salmuera de cloruro magnésico acuosa, produciéndose así un precipitado de hidróxido magnésico en mezola con una solución acuosa de cloruro amónico, cuya solución se separa del precipitado de hidróxido magnésico y se somete el cloruro amónico a reciclo para su reacción con otra porción de masa de hidróxido cálcico obtenida mediante el apagado con humedad de mineral de fosfato carbonoso calcinado.

10

15

El apagado del mineral calcinado se efectúa preferiblemente a temperatura de ebullición.

20

La separación del fosfato de la solución acuosa de cloruro cálcico y amoníaco, así como la separación del precipitado de hidróxido magnésico de la solución acuosa de cloruro amónico, puede efectuarse mediante cualquier método convencional de separación de sólido-líquido.

25

La completa recuperación de amoníaco de la solución de cloruro cálcico se realiza de la mejor manera mediante calentamiento.

El anteriormente citado proceso integrado produce así hidróxido magnésico puro y al mismo tiempo proporciona una recuperación casi del 100% de P_2O_5 en la reactivación de fosfato de roca calcárea.

30

Por regla general, la masa de hidróxido cálcico separada del mineral apagado es diluida y pueden adoptarse varias medidas destinadas a no obstaculizar el subsiguiente tratamiento de la masa con



cal, igual que en los procesos convencionales.

Ejemplo 2

270781

5 Se concentró mineral de fosfato calcáreo extraído de la mina, de Oron (Israel), mediante flotación para producir un concentrado que contenía un 30,9% de P_2O_5 y una proporción de carbonato cálcico correspondiente a un 84,7% de CO_2 y un 10,76% de CaO .

10 Se calcinó una tonelada de este concentrado a unos $1000^{\circ}C$ durante 2 horas, con lo que perdió 80,2 Kg. de CO_2 (expulsión del 95% de CO_2). El Mineral calcinado fué apagado en ebullición con 5 toneladas de agua durante 20 minutos, dejándose sedimentar luego el fosfato basto y la masa sobrenadante de hidróxido cálcico mezclada con una proporción menor de finos de fosfato fué separada por decantación.

15 Un análisis de muestras de una porción alícuota del material decantado mostró que la cantidad total de materia sólida suspendida así separada ascendía a 167 kg. conteniendo 35,9 Kg. de P_2O_5 - usándose un 11,5% del contenido de P_2O_5 del concentrado de fosfato de roca como material de partida.

20 Se concentró la masa de hidróxido cálcico-fosfato por evaporación a un volumen total de 800 litros aproximadamente. Las proporciones sólido: líquido (peso/peso) eran entonces de 1:4 aproximadamente.

25 Luego se introdujeron en la masa 180 Kg de cloruro amónico sólido lo que era aproximadamente el equivalente estequiométrico del hidróxido cálcico contenido en la masa, y se removió la mezcla durante 2 horas. El cloruro amónico se disolvió y reaccionó con el hidróxido cálcico, con lo que se formó una solución de cloruro cálcico-amoniaco sobre un sedimento de fosfato. Se separó el sedimento, que pesaba 35 Kg. Se volvió a combinar con el fosfato de roca reactivado con lo que la recuperación de P_2O_5 se elevó casi al 100%.

30



270781

De la solución separada se destiló el amoníaco y se introdujo el destilado en 1200 litros de agua del Mar Muerto, de manera que se formó un precipitado conteniendo 98 Kg. de $Mg(OH)_2$. El licor sobrenadante contenía 180 Kg de NH_4Cl . Se usó de nuevo el cloruro amónico en el proceso de reactivación del fosfato, como sólido — después de la evaporación de la mencionada solución de NH_4Cl o poniendo en contacto esta solución, posiblemente algo concentrada por evaporación, con un concentrado o residuo sólido obtenido por la completa o casi completa evaporación de la masa de hidróxido cálcico-fosfato separada del mineral de fosfato apagado.

REIVINDICACIONES

En resumen: La Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1. Procedimiento para la producción de hidróxido magnésico mediante precipitación de salmueras que contengan cloruro magnésico, que comprende las operaciones de reacción de la salmuera con amoníaco, separación del resultante precipitado de hidróxido magnésico, ciclo del licor madre en contacto con cal, recuperación de amoníaco de la resultante solución de cloruro cálcico y reciclaje del amoníaco recuperado a la salmuera para la precipitación de otra cantidad de hidróxido magnésico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cal se obtiene por calcinación de piedra caliza bituminosa y subsiguiente apagado.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las operaciones básicas de calcinar el mineral, apagar con humedad el mineral calcinado y separar de la masa apagada una masa de hidróxido cálcico que lleva con ella cierta cantidad de fosfato, cuyo procedimiento se caracteriza por el hecho de que la masa separada es tratada con cloruro amónico para producir una solución acuosa del



270781

5 cloruro cálcico y amoniaco en mezcla con fosfato sólido, porque se
separa la solución del fosfato sólido, se recupera amoniaco de la so-
lución y se introduce en una salmuera acuosa de cloruro magnésico, -
produciéndose así un precipitado de hidróxido magnésico en mezcla con
una solución acuosa de cloruro amónico, cuya solución se separa del -
precipitado de hidróxido magnésico y se efectúa un reciclo de cloruro
amónico para su reacción con otra porción de masa de hidróxido cálcico
obtenida mediante el apagado con humedad de mineral de fosfato car-
bonoso calcinado.

10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, que comprende
la operación de concentrar la masa de hidróxido cálcico separada del
mineral apagado.

15 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones
1 a 4 que comprende la operación de calentar la salmuera de cloruro
cálcico para la completa recuperación de amoniaco.

6 PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROXIDO MAGNESICO
MEDIANTE PRECIPITACION DE SALMUERAS QUE CONTENGAN CLORURO MAGNESICO

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que
consta de 9 páginas escritas a máquina.

20

Madrid, 27 de Septiembre de 1.961

ALFONSO UNGRIA