

435863

- 3 MAYO 1975 - 60.064

P/75/29627  
ACC: vb

MEMORIA DESCRIPTIVA

Cl: COLF/CUB 17/42

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de VEREENIGING REFRACTORIES LIMITED

entidad sudafricana

establecida en 117 Barrage Road, Vereeniging,  
Transvaal, República de Africa del Sur

por: "UN METODO DE SEPARAR IMPUREZAS DE COMPUESTOS  
QUE CONTIENEN MAGNESIO"

(Clase Internacional COLF)

- 1 -

**POOR  
QUALITY**

La presente invención se refiere a la mejora de fuentes de magnesio. Más en particular, la invención se refiere a la producción de óxido de magnesio adecuado para seguir siendo tratado químicamente, y de óxido de magnesio refractario de gran pureza y/o gran calidad, a partir de fuentes de magnesio que, en general, están contaminadas en tal medida que son inaceptables para la producción de refractarios.

La magnesita y la dolomita se presentan abundantemente en la naturaleza, pero muchos depósitos están contaminados con silicatos y otras impurezas que son difíciles de eliminar, en tal medida que se ha de emprender el beneficio de la mena antes de que se pueda obtener por tratamiento posterior una calidad aceptable de óxido de magnesio. Además, muchas fuentes de magnesita, y naturalmente de dolomita, contienen demasiado calcio para ser usadas, sin una etapa de purificación, para la producción de óxido de magnesio de calidad química.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la producción de óxido de magnesio de gran pureza y de calidad para refractario, por medios de tratamiento químico, del que se cree que será ventajoso en el tratamiento de material procedente de muchas fuentes.

Según la invención, un método para eliminar impurezas de compuestos que contienen magnesio comprende las

etapas de formar una suspensión acuosa de materiales que contienen magnesio, tratar la suspensión para formar bisulfito de magnesio soluble, separar las impurezas sin di solver de la solución de bisulfito de magnesio, y precipi tar luego de la solución un compuesto de magnesio.

Además, según la invención, el bisulfito de magnesio soluble se forma poniendo en contacto la sus pensión con dióxido de azufre. Se cree que a medida que se inyecta dióxido de azufre en la suspensión se forma áci do sulfuroso, y tiene lugar una reacción progresiva entre el ácido y el hidróxido de magnesio. Por tanto, teórica mente es posible mezclar la suspensión directamente con áci do sulfuroso, pero en realizaciones prácticas de la invención se inyecta dióxido de azufre en la suspensión para formar el compuesto de magnesio soluble.

También según la invención, un método para preparar óxido de magnesio purificado, a partir de compues tos que contienen magnesio elegidos de la clase que compren de silicatos de magnesio y magnesita contaminada con sílice y otras impurezas, comprende las etapas de calcinar los com puestos que contienen magnesio, mezclar el material calcina do con agua, para formar una suspensión, tratar la suspensión con dióxido de azufre para formar bisulfito de magnesio solu ble, separar las impurezas sin disolver de la solución de bi sulfito de magnesio, tratar esta última para formar un pre-

5  
cipitado de sulfito de magnesio, recuperar este precipitado y calentarle bajo condiciones adecuadas para formar óxido de magnesio purificado y dióxido de azufre.

10 Sin embargo, la invención no está restringida a calcinar el material que contiene magnesio antes de la formación de la suspensión, cuando tal material es magnesita. Se puede hacer reaccionar una suspensión de carbonato de magnesio con dióxido de azufre, para formar el bisulfito de magnesio soluble, aunque la reacción transcurre más fácil y rápidamente empleando óxido de magnesio. Por tanto, como alternativa no preferida, se muele finamente magnesita cruda, y con el propio carbonato se forma una suspensión para reacción con el dióxido de azufre reactivo. Sin embargo, se debe observar que los silicatos de magnesio no reaccionarán con dióxido de azufre ni ácido sulfuroso para formar el bisulfito soluble, y, por tanto, si se usa como material de partida un silicato de magnesio, es esencial la calcinación del material antes de la formación de una suspensión.

15  
20 En una realización de la invención se forma con el material calcinado una suspensión que luego se diluye con agua hasta que se obtiene una suspensión que contiene hasta 108 gramos de hidróxido de magnesio (expresado como óxido de magnesio) por litro de agua. Tal suspensión está entonces lista para tratamiento con dióxido de azufre, para  
25 formar bisulfitos solubles, primordialmente bisulfito de

magnesio. Inicialmente se forma sulfito de magnesio insoluble y, para permitir que pueda tener lugar su subsiguiente disolución como bisulfito, la temperatura se ha de mantener por debajo de la temperatura de descomposición del bisulfito en las circunstancias que prevalecen. La temperatura de descomposición es 70°C, pero la temperatura de reacción se debe mantener preferiblemente por debajo de 55 °C.

Por la formación de bisulfito de magnesio soluble con dióxido de azufre, que es un reactivo relativamente débil, las impurezas tales como silicatos y compuestos de hierro, que a veces son solubles en reactivos más fuertes, quedan sin afectar. Estas impurezas sin afectar son filtrables, y se pueden separar del compuesto de magnesio disuelto rápida y eficazmente, por ejemplo por filtración. Sin embargo, también se pueden emplear otros medios para la eliminación de las impurezas sólidas de la solución de bisulfito de magnesio, tal como por centrifugación.

Además, en la realización preferida de la invención, la temperatura de la solución de bisulfito filtrada se eleva por encima de 70°C hasta que se desprende dióxido de azufre y se precipita sulfito de magnesio. Por otra parte, para eliminar dióxido de azufre se puede emplear una combinación de presión reducida y temperatura elevada. Como otro método, el bisulfito de magnesio se puede convertir

en sulfito de magnesio aumentando el pH de la solución hasta aproximadamente 8, de preferencia por adición de cantidades apropiadas de hidróxido de magnesio u óxido de magnesio.

5

Además, según la invención, el sulfito de magnesio precipitado en la solución purificada se recupera, de nuevo por filtración, centrifugación u otro método adecuado, y luego se calienta de manera adecuada, de forma que tenga lugar la descomposición con formación de óxido de magnesio y dióxido de azufre. El óxido de magnesio así producido contiene solo pequeñas proporciones de impurezas de sílice, y el dióxido de azufre desprendido se puede recuperar junto con el dióxido de azufre desprendido en la conversión, del bisulfito o sulfito, en las aguas madres, y recircular para tratamiento de más suspensión de partida.

10

15

Aún además, según la invención, también se puede usar como material de partida magnesita calcárea o dolomítica. En presencia de óxido de magnesio, y a un pH por encima de 3, se suprime en gran medida la formación de bisulfito cálcico al introducir dióxido de azufre en la suspensión, y se forma sulfito cálcico insoluble. Así pues, se puede eliminar una proporción grande del calcio, junto con las otras impurezas insolubles, de esta manera.

20

25

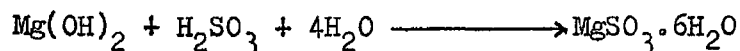
Al hacer reaccionar la suspensión con dióxido de azufre, el pH disminuye hasta un valor de pH 5, a me-

dida que se forma el sulfito de magnesio insoluble según la siguiente ecuación:

(1)

Por debajo de 70°C

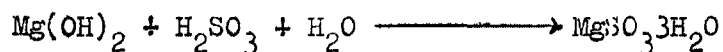
5



(2)

Por encima de 70°C

10



Por contacto continuado con dióxido de azufre, el pH disminuye hasta pH 3 a medida que el sulfito insoluble se convierte en el bisulfito soluble según las siguientes ecuaciones:

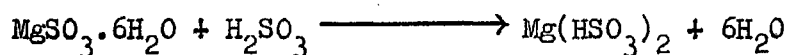
15

(3)



20

(4)



Ambas reacciones de cada etapa son exotérmicas, y para permitir la continuada absorción de y reacción con dióxido de azufre, la temperatura de la masa de reacción

25

se ha de mantener por debajo de 70°C, y preferiblemente por debajo de 55°C, para permitir que tengan lugar las reacciones (3) y (4). Así, tras haber separado las impurezas insolubles de la solución, la temperatura de ésta se eleva hasta un valor por encima de la temperatura de descomposición de 70°C, para descomponer el bisulfito y volver a precipitar así el sulfito de magnesio hidratado insoluble.

5

El sulfito de magnesio hidratado se puede recuperar de las aguas madres por filtración, tras lo cual se puede secar y, si se desea, convertir en sulfito de magnesio anhidro por calentamiento por encima de 280°C, y preferiblemente por debajo de 350°C, para eliminar agua de cristalización. Al mismo tiempo se elimina una pequeña cantidad de dióxido de azufre.

10

El sulfito de magnesio hidratado recuperado según la invención es inestable, y susceptible de oxidarse al sulfato en presencia de oxígeno atmosférico. Esto es indeseable, ya que complica la recuperación de óxido de magnesio y dióxido de azufre, y por tanto el sulfito se debe descomponer lo más rápidamente posible una vez recuperado de la solución.

15

20

Si el sulfito de magnesio se calienta lentamente hasta 570°C, típicamente con una elevación de 10°C por minuto, tiene lugar un desproporcionamiento del sulfito de magnesio, dando óxido de magnesio, sulfato de magnesio,

25

dióxido de azufre y azufre elemental. En esta reacción se puede formar típicamente alrededor de 25% de sulfato de magnesio, y no se descompone para formar óxido de magnesio hasta que se obtiene una temperatura de 1170°C. Sin embargo, se ha descubierto que si el sulfito de magnesio se somete a un calentamiento rápido o instantáneo hasta más de 600°C se suprime entonces la reacción de desproporcionamiento, y el sulfito de magnesio se descompone casi exclusivamente a óxido de magnesio y dióxido de azufre gaseoso.

Se observará que el dióxido de azufre desprendido durante la descomposición se puede usar de nuevo en la etapa inicial de convertir el carbonato u óxido de magnesio en el bisulfito, pero el gas se debe enfriar hasta 55°C o menos antes de usarlo de nuevo, ya que de lo contrario será difícil producir el bisulfito en vez del sulfito.

Solo se requieren pequeñas cantidades de dióxido de azufre de nueva aportación y agua en el procedimiento de la invención, que por tanto se compara favorablemente con la producción de óxido de magnesio de calidad para refractario a partir del agua de mar, y por otros procedimientos en los que se han de eliminar impurezas insolubles del óxido de magnesio.

La descomposición rápida o instantánea del sulfito a temperaturas relativamente bajas es una etapa esencial del procedimiento. En primer lugar, por elimina-

ción de la formación de sulfato de magnesio se puede efectuar la descomposición total por debajo de la temperatura de descomposición del sulfato (es decir, 1170°C), haciendo así más fácil la obtención de un polvo con las necesarias características de sinterización. Además, con poco o nada de sulfato presente, la descomposición total tiene lugar con formación de dióxido de azufre solamente, y se forma una cantidad despreciable de trióxido de azufre.

El óxido de magnesio producido por el procedimiento de descomposición instantánea es adecuado para nodulización o briqueteado y subsiguiente sinterización para producir óxido de magnesio de calidad para refractarios, de gran densidad y gran pureza. Para material de calidad química, cualquier pequeña cantidad de residuo de sulfato de magnesio se puede eliminar por lavado.

Existen muchas realizaciones de la invención que solo difieren en cuestiones de detalle de los principios antes expuestos. La esencia de la invención estriba en la formación de bisulfato de magnesio soluble, lo que permite la fácil separación de impurezas insolubles y la subsiguiente precipitación de sulfato de magnesio, y luego la reconstitución del óxido de magnesio en forma relativamente pura.

Para ilustrar la invención se describirá ahora un ejemplo con referencia al dibujo adjunto, que es

un diagrama de procesos de una instalación empleada para efectuar el método de la invención.

#### EJEMPLO 1

5 Una mena de magnesita cruda, según sale de mina, se machaca a -2,5 cm. El material contenía 80%  $MgCO_3$ , 1,0%  $CaCO_3$ , 1% cuarzo, y el resto principalmente de serpentina, un silicato de magnesio hidratado, y algo de óxido de hierro. Tras machacar, la mena se transportó  
10 a hornos en los que se calcinó a  $1000^{\circ}C$ , para descomponer el carbonato de magnesio y formar en  $H_2O$  reactivo.

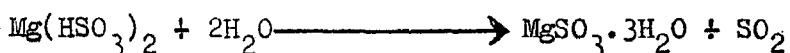
El calcinado se mezcló con agua y se molió en molino de bolas, en húmedo, para dar una suspensión de hidróxido de magnesio e impurezas de silicato molida al 90%  
15 con 149 micras. A causa del desprendimiento de calor debido a la hidratación, se dejó enfriar la suspensión resultante, que contenía 132 g/l de sólidos suspendidos ó 68 g/l de  $MgO$  disponible.

Luego se burbujeó dióxido de azufre gaseoso  
20 a través de la suspensión, en un recipiente de reacción, hasta que se alcanzó un pH de 5, lo que indica que sustancialmente todo el hidróxido de magnesio se había convertido en un hidrato de sulfito de magnesio insoluble, según la reacción (2) antes expuesta. Se desprendió calor, y tras  
25 un tiempo de reacción de 1 hora la temperatura de la suspen

sión de sulfito de magnesio era 75°C.

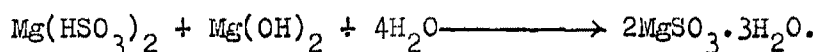
5 Se enfrió de nuevo la suspensión hasta 50°C, y se burbujeó más SO<sub>2</sub> en la suspensión. Tuvo lugar un aumento de temperatura de aproximadamente 5°C, el pH cayó a pH 3, y la suspensión se clarificó parcialmente. El sulfi-  
to de magnesio insoluble se convirtió en bisulfito de mag-  
nesio soluble según la reacción (3), de manera que la solu-  
ción contenía aproximadamente 65 g MgO/litro y 0,5 g CaO/li-  
tro, principalmente en forma de bisulfitos, quedando las im-  
10 purezas sin disolver. El residuo consistía principalmente en cuarzo, silicatos de magnesio calcinados, compuestos que llevan hierro, y algo de sulfito cálcico insoluble.

15 La solución de bisulfito de magnesio se separó de los residuos insolubles por filtración, y se calentó hasta su punto de ebullición. Se desprendió SO<sub>2</sub> gaseoso, y tras 1 hora permanecían en solución 23,7 g/l de MgO. Se pre-  
cipitaron 41,5 g/l de MgO como MgSO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. La reacción tiene  
lugar como sigue:



25 Si en vez de calentar la solución hasta ebullición a presión atmosférica se calentase a 80°C bajo una presión reducida de 30 cm de mercurio, permanecen en solu-  
ción 20,4 g/l de MgO, y precipitan 44,6 g/l de MgO como  
MgSO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O insoluble.

En esta etapa se puede precipitar sulfito de magnesio adicional sin desprendimiento de más SO<sub>2</sub>, elevando el pH de la solución por adición de 15 g/l de MgO reactivo y la masa equivalente de Mg(OH)<sub>2</sub>, según la reacción siguiente:



Alternativamente, la solución se puede recircular a la etapa inicial de formación de suspensión.

El sulfito de magnesio trihidratado insoluble se recuperó luego por filtración, y se calentó a 300°C para eliminar la humedad combinada. El material deshidratado se sometió luego a descomposición instantánea, por introducción rápida en un horno calentado. Se analizó el producto final, y se halló que contenía 94,64% de MgO, 3,8% de MgSO<sub>4</sub>, 1,2% de CaO, 0,2% de SiO<sub>2</sub> y 0,16% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como comparación, cuando el material deshidratado se calentó a 10°C/minuto, en argón, hasta 800°C, el material contenía 40% de MgSO<sub>4</sub>.

Con el material obtenido de la descomposición instantánea se formaron briquetas, y se sinterizó a 1700°C a 1800°C, tras lo cual el análisis del material era 98,44% de MgO, 1,2% de CaO, 0,2% de SiO<sub>2</sub> y 0,16% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

EJEMPLO 2

Se repitió el ejemplo anterior con una magnetita dolomítica que contiene:

5	94,6%	MgCO <sub>3</sub>
	4,6%	CaCO <sub>3</sub>
	0,8%	SiO <sub>2</sub>

10 Normalmente, tras sinterización, este material produciría un óxido de magnesio de calidad para refractarios, que contendría:

	92,9%	MgO
15	5,5%	CaO
	1,6%	SiO <sub>2</sub>

20 Sin embargo, por tratamiento por el método de la invención hasta la etapa de recuperación de una solución de bisulfito filtrada, esta última contenía:

42,3 g/l de MgO como bisulfito de magnesio

0,5 g/l de CaO como bisulfito cálcico

Esto corresponde a un óxido de magnesio de calidad para refractarios que contiene:

25 1,2% de CaO, siendo el resto MgO, con pequeñas cantidades de impurezas de sílice.

Los símbolos representados en el esquema de los dibujos tienen los significados siguientes:

- 5
- A = carbonato de magnesio bruto  
B = calcinación a 1.000°C para obtener MgO.  
C = CO<sub>2</sub>  
D = H<sub>2</sub>O  
E = Hidratación y molienda con bolas en húmedo, hasta el 90%-100 m  
F = enfriamiento.
- 10
- G = suspensión  
H = reacción con SO<sub>2</sub> para formar sulfito de magnesio insoluble  
I = enfriamiento  
J = reacción con SO<sub>2</sub> para formar bisulfito de magnesio soluble.
- 15
- K = filtración  
L = residuo silíceo para desechar  
M = calentamiento a ebullición para precipitar sulfito de magnesio insoluble y ajuste del pH a 8.
- 20
- N = SO<sub>2</sub>  
O = filtración del sulfito de magnesio insoluble.  
O' = Filtrado
- 25
- P = MgSO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O

Q = deshidratación a 300°C.

R =  $MgSO_3$

S = Descomposición súbita a 800°C

T = MgO puro

U = MgO para prebriquetado y briquetado.

V = MgO sinterizado a 800°C.

La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en Africa del Sur, con fecha 22 de Marzo de 1974,  
bajo el número 74/1871, se acoge a los beneficios del Artí-  
culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método de separar impurezas de com-  
puestos que contienen magnesio, incluyendo las etapas de  
formar una suspensión acuosa de materiales que contienen

magnesio, tratar la suspensión con dióxido de azufre para formar una solución de bisulfito de magnesio y un residuo insoluble que contiene impurezas no disueltas, separar las impurezas y otros residuos insoluble de la solución de bisulfito de magnesio, precipitar un sulfito de magnesio hidratado a partir de la solución, separar el hidrato de las aguas madres, deshidratar el sulfito de magnesio hidratado y someter el sulfito de magnesio así obtenido a descomposición instantánea introduciendo dicho sulfito rápidamente en un horno calentado a una temperatura superior a 600°C, con lo que la mayor parte del sulfito se convierte en óxido de magnesio y dióxido de azufre y se forma menos de 5% de sulfato de magnesio.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que solo se forma alrededor de un 3,8% de sulfato de magnesio durante dicha descomposición instantánea del sulfito de magnesio.

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, en el que los compuestos tratados que contienen magnesio se seleccionan de la clase que comprende magnesita, dolomita, silicato de magnesio y óxido de magnesio.

4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el que los compuestos que contienen magnesio se calcinan antes de la formación de la suspensión acuosa.

5 5ª.- Un método según la reivindicación 1ª,  
en el que el sulfito de magnesio se recupera en forma  
de su hidrato y, antes de calentarlo instantáneamente  
hasta 600°C, el sulfito de magnesio se deshidrata por  
calentamiento del mismo hasta más de 280°C, pero menos  
de 350°C.

6ª.- Un método de separar impurezas de com-  
puestos que contienen magnesio.

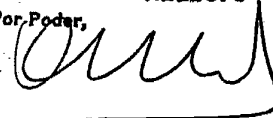
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede, representado en los dibujos que se acompañan  
y para los fines que se han especificado.

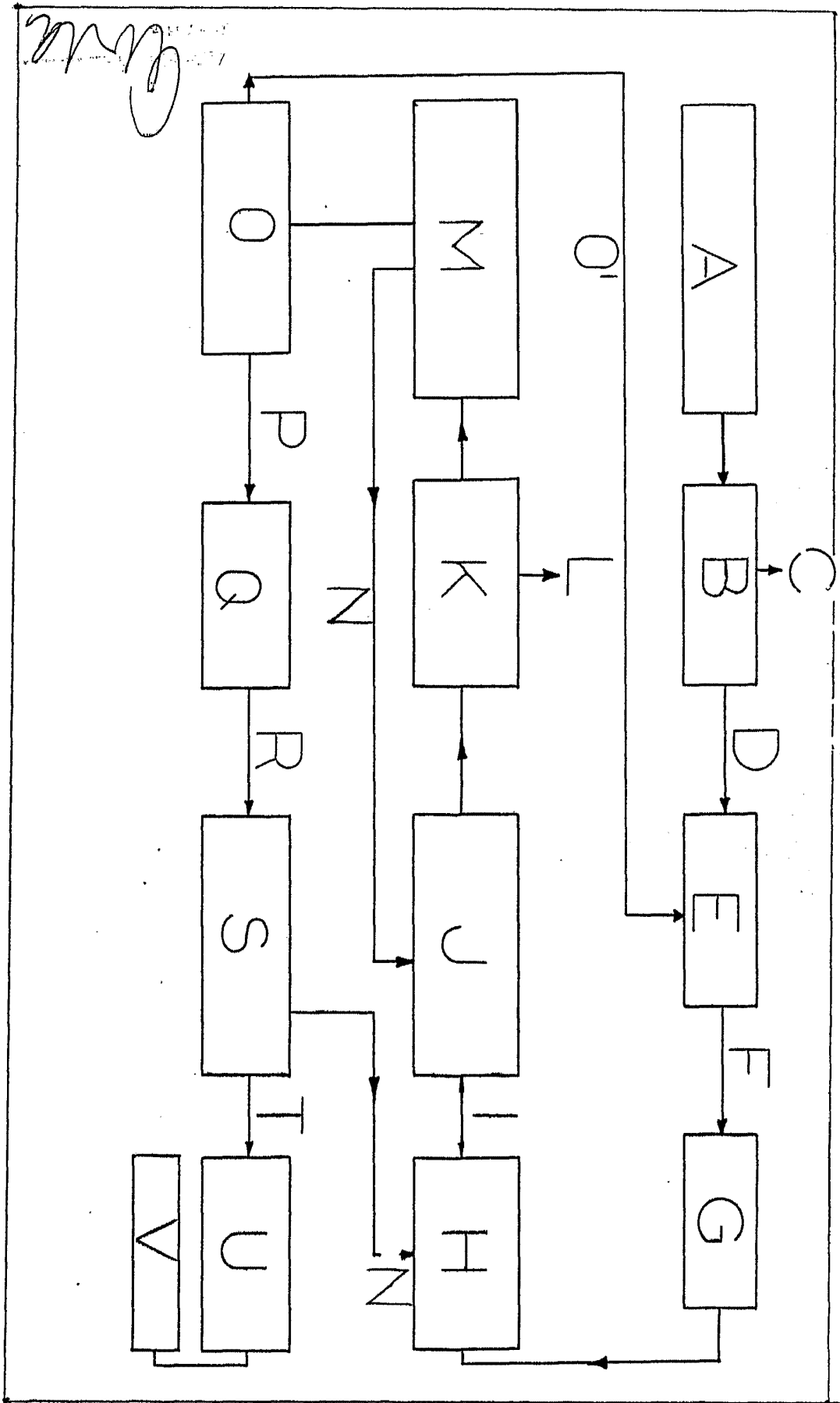
Esta Memoria consta de dieciocho hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29.OCT.1976

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,





*QMA*

179009