



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ AI
	⑫	459.604	
	⑬	FECHA DE PRESENTACION	
		8-6-1977	

PATENTE DE INVENCION

⑨ PRIORIDADES:	⑭ PAIS
⑪ NUMERO	⑮ FECHA
76/3419	9-6-76
	R. Africa del Sur

⑯ FECHA DE PUBLICIDAD	⑰ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑱ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COIF	

⑳ TITULO DE LA INVENCION
"UN METCDO DE RECUPERAR MAGNIESIA DE MATERIAS PRIMAS QUE CON TIENEN CARBONATO DE MAGNESIO"

㉑ SOLICITANTE (S)
ANGLO AMERICAN CORPORATION OF SOUTH AFRICA LIMITED (ACC/vb P/77/32420)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
44 Main Street, Johannesburgo, Transvaal, República de Africa del Sur

㉒ INVENTOR (ES)
Peter Jurgen Brandt y John Selby

㉓ TITULAR (ES)

㉔ REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P-66.170)

1 La presente invención se refiere al enriquecimiento
de fuentes de magnesio. Más en particular, la invención
trata de la producción de óxido de magnesio adecuado para
posterior tratamiento químico, y de óxido de magnesio re-
5 fractario, de alta pureza y/o alta calidad, a partir de
fuentes de magnesio que en general están contaminadas en tal
magnitud que son inaceptables para la producción de refrac-
tarios.

10 La magnesita y dolomita existen ampliamente en la
naturaleza pero muchos depósitos están contaminados y otras
impurezas que son difíciles de eliminar, en tal medida que se
ha de emprender el beneficio de la mena antes de poder obte-
ner una calidad de óxido de magnesio aceptable para seguir
tratándolo.

15 Se ha propuesto solubilizar la magnesita cruda, y
otros materiales que contienen magnesio, por calcinación se-
guida por reacción de una suspensión acuosa del material cal-
cinado con dióxido de azufre para formar bisulfito de magne-
sio soluble. Luego se filtra la solución para eliminar impu-
20 rezas insolubles, y se precipita sulfito de magnesio, rela-
tivamente puro, por eliminación de dióxido de azufre del
bisulfito, por ejemplo elevando la temperatura de la solu-
ción a 90°C. Luego se recupera el óxido de magnesio calen-
tando el sulfito para expulsar dióxido de azufre.

25 La calcinación del material que contiene magnesio
representa una proporción sustancial del coste global de la
anterior vía de purificación por bisulfito, pero los inten-
tos de hacer reaccionar el material sin calcinar con dióxi-
do de azufre no han tenido éxito, ya que se consigue una
30 recuperación demasiado baja.

1 Además, la calcinación de la magnesita tiene un
marcado efecto sobre la reacción de una suspensión del ma-
terial calcinado con SO_2 , a temperaturas tan bajas como 30°C . Como se puede ver en el Gráfico I de la presente, no so-
5 lo el Mg y Ca, sino también el SiO_2 , se disuelven en propor-
ción creciente con las temperaturas de calcinación aumenta-
das.

 La patente de los EE.UU. nº 3.679.362 describe la
vía del bisulfito para recuperación de MgO puro a partir
10 de magnesita cruda, sin calcinación previa, por reacción
de una suspensión de la magnesita cruda con SO_2 a tempera-
tura ambiente, pero en este caso se requieren que haya io-
nes sulfato presentes durante la reacción con SO_2 , y esto
puede ser responsable, al menos en parte, de un contenido
15 de sulfato relativamente alto en el producto de MgO . Los
iones sulfato sólo se pueden descomponer por calcinación
del sulfito de magnesio a temperaturas tan altas como 1170°C .
En la patente sudafricana nº 74/1871 se ha propuesto li-
mitar la formación de sulfato por descomposición instantá-
20 nea del sulfito de magnesio a una temperatura del orden de
 600°C . Aunque tal descomposición instantánea limita la for-
mación de sulfato durante la etapa de calcinación, no pue-
de descomponer los iones sulfato ya presentes si la tempera-
tura de descomposición es menor que 1170°C .

25 Un objeto de la invención es proporcionar un proce-
dimiento para solubilizar materiales sin calcinar que contie-
nen magnesio, en la recuperación de óxido de magnesio de ellos
por la vía de purificación por bisulfito.

30 Otro objeto de la invención es proporcionar una
contaminación reducida de óxido de magnesio por SiO_2 , donde

1 tal óxido de magnesio se produce por la vía del bisulfito.

5 Según la invención, un método para recuperar óxido de magnesio a partir de materia prima que contiene carbonato de magnesio comprende las etapas de formar una suspensión de material crudo sin calcinar, calentar la suspensión hasta una temperatura entre 40 y 90°C, tratar la suspensión con dióxido de azufre para formar bisulfito de magnesio soluble, separar las impurezas sin disolver de la solución de bisulfito de magnesio, precipitar sulfito de magnesio de la solución, separar el precipitado de las aguas madres, y recuperar óxido de magnesio del precipitado separado.

10 Es sorprendente que se forme bisulfito de magnesio a temperaturas entre 40 y 90°C, y más especialmente a las temperaturas preferidas de 55 a 65°C, ya que un método para formar el precipitado de sulfito de magnesio comprende calentar la solución de bisulfito filtradas a aproximadamente 90°C, para expulsar dióxido de azufre. Sin embargo, se ha hallado que el mantenimiento de la suspensión caliente al nivel de saturación respecto al dióxido de azufre impulsa a la reacción hacia la formación del bisulfito soluble. Calentando la suspensión al intervalo preferido a temperaturas de 55 a 65°C, la velocidad de solubilización del bisulfito de magnesio se aumenta de tal manera que se puede tratar así la magnesita sin calcinar, reduciendo el coste de la vía del bisulfito para producción de óxido de magnesio, sin afectar de modo adverso a la velocidad de reacción.

25 También se ha hallado, muy sorprendentemente, que evitando la calcinación de la magnesita tratada en el procedimiento de la invención, la cantidad de SiO₂ disuelto se reduce apreciablemente. Así, como se puede ver en el Gráfi-

30

1 co I, a una temperatura de calcinación de aproximadamente
600°C se disuelve tanto como 4% de SiO_2 , mientras que a una
temperatura de calcinación del orden de 1000°C puede pasar
a solución 8% del SiO_2 presente. Durante la reacción según
5 la invención sólo se solubiliza una pequeña proporción, de
1% o menos, de sílice y compuestos de silicato que pueden
estar presentes en la materia prima, de manera que se ob-
tiene una purificación eficaz de los compuestos de magne-
sio en solución tras filtración, centrifugación u otra for-
10 ma de separación de los sólidos sin disolver. En particular,
se ha hallado que la solubilización de sílice y silicatos
se mantiene a un nivel satisfactoriamente bajo si la concen-
tración de la suspensión de magnesita sin calcinar es tal
que proporcione al menos 24 g/l de magnesio, consiguiéndose
15 los mejores resultados a un contenido de magnesio en la sus-
pensión de aproximadamente 48 g/l. Una concentración dema-
siado grande de la suspensión, respecto a su contenido de
magnesio, puede originar la precipitación prematura de com-
puestos de magnesio, y se ha hallado que el límite superior
20 práctico está alrededor de 72 g/l de magnesio. Haciendo re-
ferencia al Gráfico IV, se verá que a una concentración de
suspensión de 100 g/l, correspondiente a 24 g/l de Mg, y una
temperatura de lixiviación de 55°C y tiempo de 180 minutos,
casi el 95% del Mg es disuelto por reacción de la suspensión
25 con SO_2 , mientras que aproximadamente 5% del SiO_2 se disuel-
ve. La proporción de disolución de Mg permanece a aproxima-
damente 95%, con aumento de la concentración de la suspen-
sión a 200 g/l, es decir, 48 g/l de Mg, mientras que la diso-
lución de SiO_2 cae significativamente a menos de 1%.

30 En teoría se puede mezclar directamente la suspen-

1 sión con ácido sulfuroso, pero en realizaciones prácticas
de la invención se inyecta dióxido de azufre en la suspen-
sión caliente para formar el bisulfito de magnesio soluble.
El tratamiento con SO_2 de la suspensión caliente se debe con-
5 tinuar hasta que se alcance un nivel de pH de 2,5. Por deba-
jo de un pH de 2,0 el SO_2 se esta añadiendo simplemente en
exceso, mientras que a un pH mayor que 5,0 la sílice y los
silicatos tienden a disolverse. Como se muestra en el Grá-
fico V, una suspensión que contiene 200 g/l de magnesita
10 cruda, correspondiente a 48 g/l de Mg, se trata con SO_2 ga-
seoso, y al disminuir el pH la disolución de Mg aumenta y
la disolución de SiO_2 cae.

El caudal de alimentación de SO_2 a la suspensión ca-
liente también es un factor importante para conseguir una
15 velocidad económica de solubilización de magnesio a partir
de magnesita cruda. La velocidad de tal solubilización aumen-
ta rápidamente con un aumento del caudal de alimentación de
 SO_2 , hasta una disolución global de aproximadamente 85% del
magnesio de la suspensión. Después, la velocidad de reacción
20 del magnesio disminuye apreciablemente. Se ha hallado que la
disolución óptima de magnesio se consigue en un periodo de
aproximadamente 120 minutos, y que ni siquiera un aumento
del caudal de SO_2 acortará este periodo. Así, se ha hallado
que el caudal más económico de SO_2 es el que proporcione un
25 equivalente estequiométrico de SO_2 respecto al contenido to-
tal de magnesio en la materia prima, en 60 a 200 minutos, y
más específicamente en 100 a 120 minutos. Dado que aproxima-
damente 85% de la magnesita cruda entra en reacción con SO_2
en este periodo, el anterior caudal de alimentación de SO_2
30 proporciona un exceso de aproximadamente 15% de SO_2 , lo que

1 es deseable.

En el método preferido según la invención, la suspensión se pasa de un recipiente a otro en una serie de recipientes, y el dióxido de azufre se pasa de recipiente a
5 recipiente de la serie, en flujo en contracorriente respecto al de la suspensión.

Así, el recipiente final de la serie, en relación al flujo de la suspensión, tiene el suministro más rico de SO_2 y también el mayor caudal de alimentación de este gas.
10 El SO_2 sin reaccionar, que contiene una proporción de CO_2 desprendido por la reacción en el recipiente final, se pasa al penúltimo recipiente de la serie, y así hasta que la alimentación de gas al primer recipiente contiene sustancialmente más CO_2 que SO_2 . Así, el caudal de alimentación de SO_2 no se mantiene en caudal constante en lo que se
15 refiere a la suspensión en los diversos recipientes, pero el caudal de alimentación de SO_2 global para la suspensión que pasa por la totalidad de la serie de recipientes se mantiene dentro de los límites más económicos, según se ha expuesto antes.
20

A temperaturas de la suspensión de 55 a 65°C, el calcio también reacciona con SO_2 , aunque la formación de bisulfito cálcico soluble es algo más lenta que la de bisulfito de magnesio. De todas formas, si se requiere óxido de
25 magnesio que sólo contenga pequeñas proporciones de CaO , la magnesita cruda tratada debe tener bajo contenido de calcio. Preferiblemente, la magnesita tratada según la invención contiene menos de 1% de calcio, para producir un óxido de magnesio de gran pureza.

30 La solución de bisulfito de magnesio, purificada

1 separando por filtración las impurezas sin disolver, se puede
de tratar luego para formar un sulfito de magnesio hidratado,
que precipita y se puede recuperar para subsiguiente
conversión a óxido de magnesio de calidad para refractario.
5 La recuperación de sulfito de magnesio a partir de la solución
de lixiviación de bisulfito de magnesio se puede conseguir de
manera conocida, simplemente calentando la solución de bisulfito,
inyectando vapor de agua en las aguas de lixiviación, o por
adición de óxido de magnesio. Las
10 aguas madres, tras separación del sulfito de magnesio hidratado
precipitado, se pueden recircular para formación de más suspensión.

Como se ha indicado antes, la suspensión está preferiblemente a una
temperatura de aproximadamente 55 a 65°C
15 cuando entra en contacto con el dióxido de azufre. Se ha hallado
que a esta temperatura se consigue la mejor velocidad de formación
de bisulfito de magnesio soluble, junto con una disolución
adecuadamente baja de impurezas tales como sílice y compuestos
de hierro. Así, en el funcionamiento del método de la invención
20 se debe mantener la temperatura de reacción cerca de la temperatura
de reacción preferida, por control adecuado. La suspensión también
se debe agitar vigorosamente durante la reacción, y se debe introducir
en el recipiente de reacción dióxido de azufre gaseoso a caudal
25 constante, para asegurar que haya un exceso de dióxido de azufre
presente.

Se apreciará que el tamaño de partícula de la magnesita usada para
formar la suspensión también tiene un efecto apreciable sobre las
velocidades de reacción. Cuando menor sea el tamaño de partícula
30 mayor será la velocidad de

1 reacción. Sin embargo, no se consigue aumento sustancial de las velocidades de reacción con tamaños de partícula menores que aproximadamente 297 micras. Por tanto, toda la magnesita debe tener menos de 297 micras.

5 EJEMPLO:

Se preparó una suspensión que contenía 80 kg de magnesita cruda sin calcinar y 400 kg de agua. La magnesita cruda estaba molida para tener un tamaño de partícula tal que el 100% era menor que 841 micras, y el 95% menor que 297; siendo el análisis de la magnesita:

10

<u>Elemento</u>	<u>Concentración</u>
Mg	24,0 %
Ca	0,48%
Al	0,20%
15 SiO ₂	13,2 %
Fe	0,68%
Cu	19 ppm
Ni	400 ppm
Mn	122 ppm
20 B	<10 ppm

20

La suspensión, que tenía una concentración de 200 g/l, se introdujo en un recipiente con camisa de agua caliente, provisto de medios de agitador propulsor, y calentado a una temperatura de 55°C, tras lo cual se inyectó SO₂ en el recipiente mediante una lanza, con un caudal de 1 kg por minuto de SO₂. La alimentación de dióxido de azufre se continuó durante un periodo de 100 minutos, tiempo durante el cual se mantuvo el agitador a una velocidad de 500 r.p.m.

25

30

Se efectuó una segunda lixiviación con una suspensión similar bajo las mismas condiciones, excepto en que el

1 caudal de alimentación de dióxido de azufre se mantuvo a 6
kg por minuto.

5 En ambos casos, como se ilustra en el Gráfico II,
el 85% del magnesio contenido en la suspensión se disolvió
como bisulfito de magnesio, por lo que el aumento del cau-
dal de alimentación de SO_2 desde 1 kg por minuto a 6 kg por
minuto resultó no tener efecto beneficioso sobre la veloci-
dad de disolución del magnesio, tras haber sido disuelto el
85% del magnesio.

10 Durante el periodo de lixiviación de 100 minutos
se disolvió el 85% de la carga total de 19,2 kg de magne-
sio, proporcionando 16,3 kg de magnesio en solución. Al cau-
dal de alimentación de SO_2 de 1 kg por minuto se introdujo
15 en la suspensión un total de 100 kg de SO_2 , de los cuales se
usaron 86,9 kg en la reacción con magnesio para formar bi-
sulfito de magnesio. El equivalente estequiométrico para la
reacción con la carga total de magnesio era 102,3 kg de dió-
xido de azufre, y el exceso de dióxido de azufre empleado era
aproximadamente 12,8%.

20 Como se verá por la Gráfica III, la proporción de
calcio disuelto en el periodo de lixiviación de 100 minutos
fue aproximadamente 80%, mientras que se disolvieron aproxi-
madamente 25% del hierro y menos de 1% de la sílice presen-
tes en la magnesita cruda.

25 Así, se apreciará que por filtración de la solución,
recuperación de un precipitado de sulfito de magnesio y cal-
cinación del mismo de manera conocida, se obtiene como pro-
ducto un óxido de magnesio de gran calidad, que contiene me-
nos de 0,77% de calcio, 0,2% de SiO_2 y 0,4% de Fe.

30 Existen muchas más realizaciones de la invención

1 que difieren solo en cuestión de detalle. La esencia de la
invención estriba en la formación de una solución acuosa
relativamente pura de bisulfito de magnesio, por reacción
5 de una suspensión de materiales sin calcinar que contienen
magnesio, tal como magnesita, con dióxido de azufre, a tem-
peraturas elevadas, para proporcionar un procedimiento rela-
tivamente económico y como producto un óxido de magnesio
que solo contiene pequeñas proporciones de SiO_2 .

EXPLICACION DE LAS GRAFICAS I-V DE LOS DIBUJOS.

10 FIG. I.-

Se refiere al efecto de la temperatura de calcina-
ción sobre la disolución de Mg, Ca, Fe y SiO_2 de la magne-
sita calcinada.

En ordenadas se representa el % de disolución.

15 En abscisas se representa la temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

Condiciones.- Tiempo de lixiviación: 150 minutos

Temperatura de lixiviación: 30°C .

FIG. II.-

20 Se refiere al efecto de caudal de alimentación de
 SO_2 sobre la disolución de Mg de la magnesita.

En ordenadas se representa % de disolución

En abscisas se representa el tiempo en minutos.

Condiciones.- Conc. de suspensión: 200 g/l

Temp. de suspensión: 55°C .

25 La curva de trazo continuo se refiere a un caudal de SO_2 de
6 Kg/minuto. La curva de trazo discontinuo se refiere a un
caudal de SO_2 de 1 Kg/minuto.

FIG. III.-

30 Se refiere al efecto del caudal de SO_2 sobre la di-
solución de Ca, Fe y SiO_2 de magnesita.

- 1 En ordenadas se representa el % de disolución.
En abscisas se representa el tiempo en minutos.
Condiciones.- Concentración de la suspensión 200 g/l.
Temperatura de la suspensión 55°C.
- 5 El par de curvas de la parte superior se refiere al Ca a un caudal de 6 Kg/minuto (trazo discontinuo) o 1 Kg/minuto (trazo continuo).
El par de curvas de la parte central se refiere al Fe a un caudal de 6 Kg/minuto (trazo discontinuo) o 1 Kg/minuto (trazo continuo).
- 10 La curva casi paralela al eje de abscisas se refiere a la disolución de SiO₂ a caudales de 1 Kg/minuto y 6 Kg/minuto.
FIG. IV.-
Se refiere al efecto de concentración de la suspensión sobre la disolución de Mg, Ca, Fe, y SiO₂ de magnesita.
En ordenadas se representa el % de disolución
En abscisas se representa la concentración de la suspensión en g/l.
Condiciones.- Temperatura ----- 55°C
Tiempo ----- 180 minutos.
- 20 FIG. V.-
Se refiere al efecto del pH sobre la disolución de Mg, y SiO₂ de magnesita.
En ordenadas se representa el % de disolución.
En abscisas se representa el pH.
Condiciones.- Temperatura ----- 55°C.
Tiempo ----- 200 minutos
Concentración de la suspensión 200 g/l.

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método de recuperar magnesia de materias primas que contiene carbonato de magnesio, que comprende las etapas de formar una suspensión de materia prima sin calcinar, calentar la suspensión a una temperatura entre 40 y 90°C, tratar la suspensión con dióxido de azufre para formar bisulfito de magnesio soluble, separar las impurezas
15 disueltas de la solución de bisulfito de magnesio, precipitar sulfito de magnesio de la solución, separar el precipitado de las aguas madres y recuperar óxido de magnesio del precipitado separado.

20 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde la suspensión de materia prima sin calcinar se calienta a una temperatura comprendida entre 55 y 65°C.

25 3ª.- Método según la reivindicación 1ª, o reivindicación 2ª, donde la materia prima se muele a un tamaño de partícula menor de 297 micras, antes de formar con ella la suspensión.

30 4ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la suspensión se forma de manera que contenga materia prima que proporcione entre 24,0 y 72,0 g/l de magnesio.

1 5ª.- Método según la reivindicación 4ª, donde la suspensión se forma de manera que contenga materia prima que proporcione aproximadamente 48,0 g/l de magnesio.

5 6ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión calentada se trata con dióxido de azufre hasta que el nivel de pH de la solución de bisulfito de magnesio producida está entre 2,0 y 5,0.

10 7ª.- Método según la reivindicación 6ª, donde la suspensión se trata con dióxido de azufre hasta que el nivel de pH de la solución de bisulfito de magnesio es aproximadamente 2,5.

15 8ª.-, Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la suspensión se trata con un equivalente estequiométrico de dióxido de azufre en un periodo entre 60 y 200 minutos.

9ª.- Método según la reivindicación 8ª, donde la suspensión se trata con el equivalente estequiométrico de dióxido de azufre en un periodo de 100 a 120 minutos.

20 10ª.- Un método de recuperar magnesia de materias primas que contienen carbonato de magnesio.

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

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

Madrid, 24.02.1977

J. A.

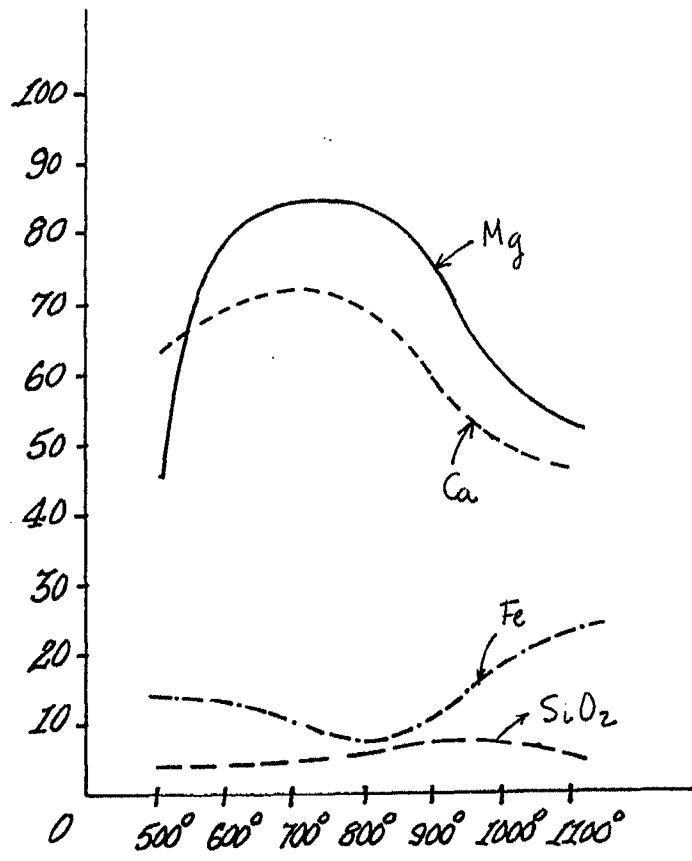
Fernando de Elzaburu
Por Poder.

30
03107
VAL

m/e

66/70

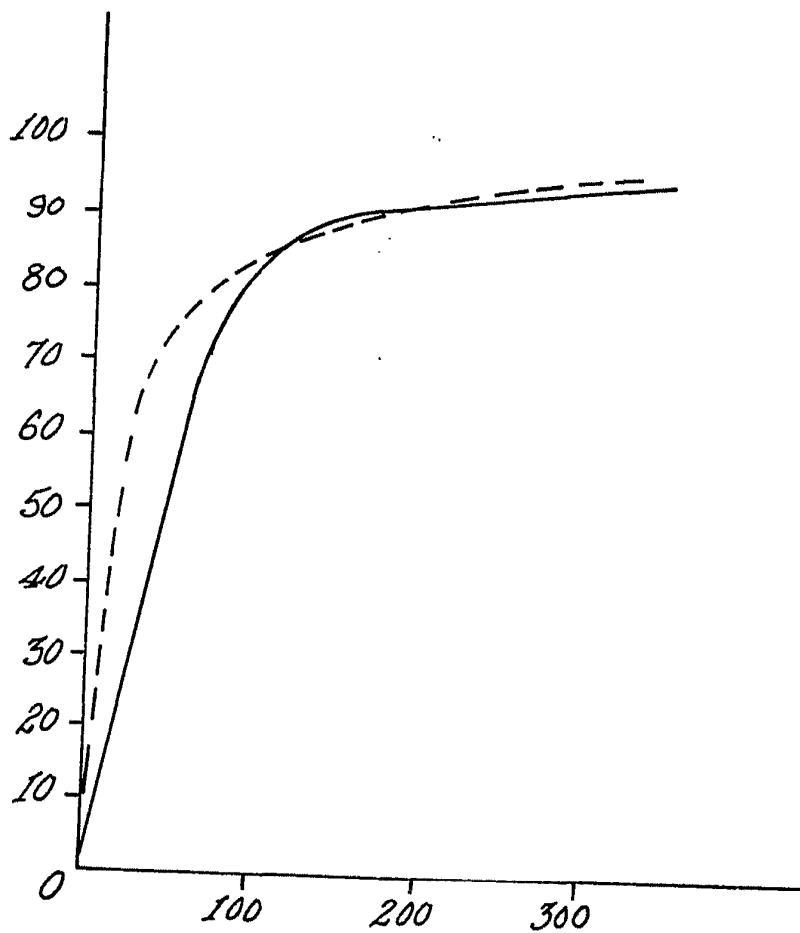
I



Fernando de Elzaburu
Por Poder.

66170

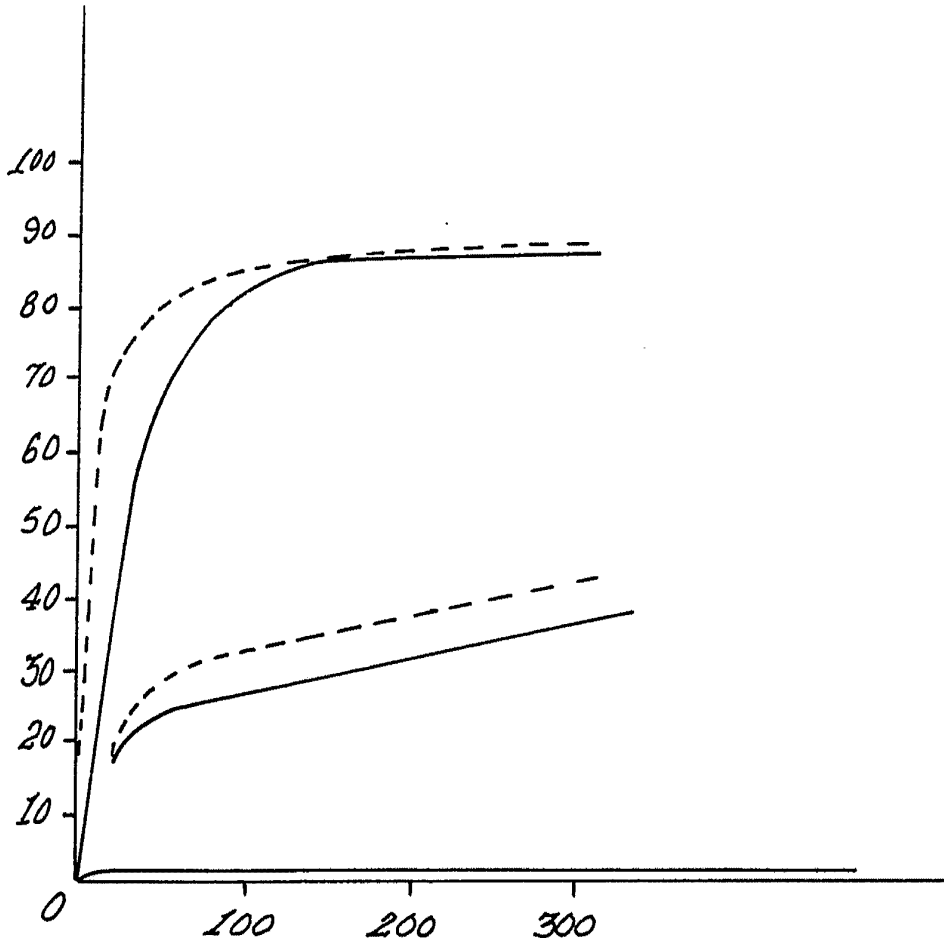
II



Fernando de Elizaburu
Per Poder.

6-17-70

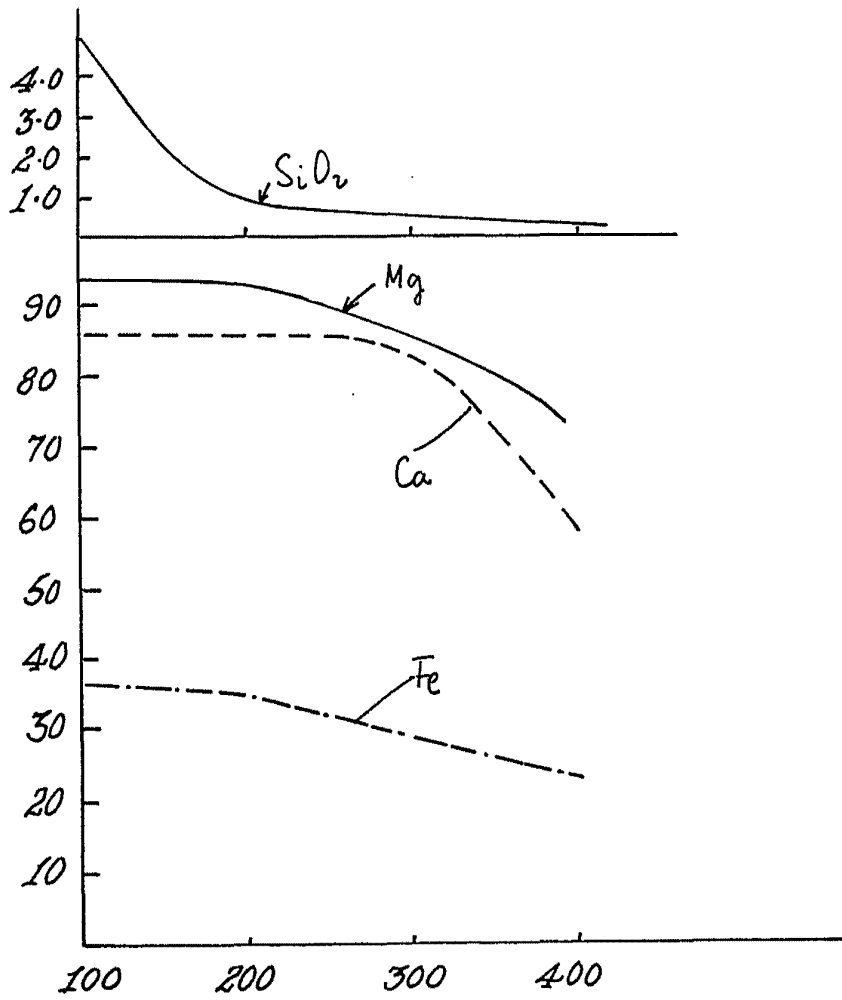
III



[Handwritten Signature]
Fernando de Elzaburu
Per Pedro.

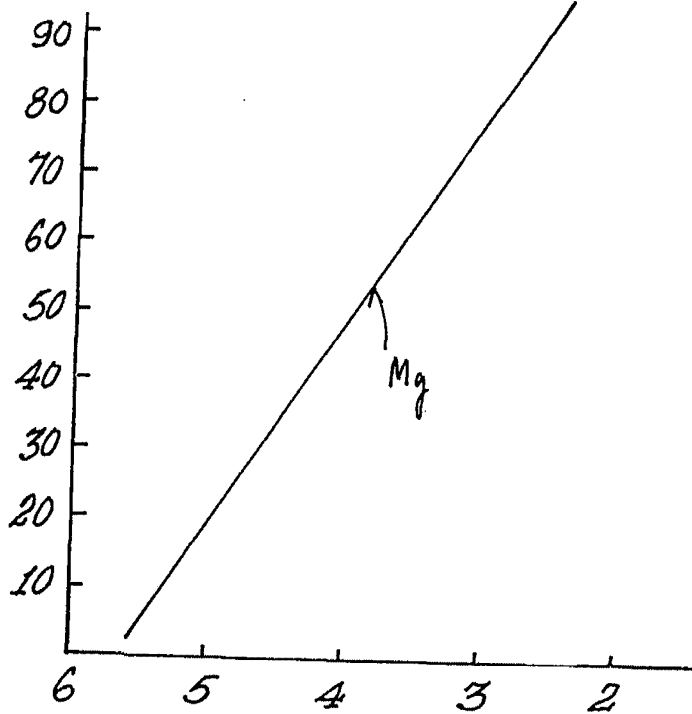
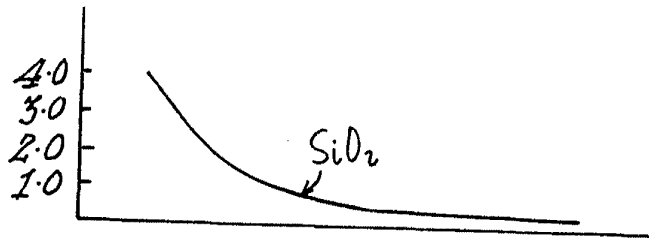
66-170

IV



Fernando de Lizabury
for the Director

V



Fernando de Elizaburo
Por Poder.