



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 0621297-2 A2**



* B R P I 0 6 2 1 2 9 7 A 2 *

(22) Data de Depósito: 23/03/2006
(43) Data da Publicação: 24/04/2013
(RPI 2207)

(51) *Int.Cl.:*
C01F 5/08

(54) **Título:** PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)

(30) **Prioridade Unionista:** 31/01/2006 IN 258/DEL/2006

(73) **Titular(es):** Council of Scientific and Industrial Research

(72) **Inventor(es):** Hajibhai Deraiya Hasina, Harshadrai Dave Rohit, Jethalal Langalia Kaushik, Kumar Ghosh Pushpito, Labhshanker Joshi Himanshu, Puthoor Mohandas Vadakke, Ramniklal Ghandi Maheshkumar

(74) **Procurador(es):** Guerra Adv.

(86) **Pedido Internacional:** PCT IB2006000646 de 23/03/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/088409de 09/08/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO).A presente invenção oferece um processo aprimorado para a preparação de MgO de alta pureza >99% a partir de águas-mãe das salinas por meio da formação intermediária de Mg(OH)₂ obtido a partir da reação de MgCl₂ e cal, ainda que indiretamente, i.e., MgCl₂ é primeiro reagido com NH₃ em meio aquoso e a solução é então filtrada com facilidade.O filtrado resultante contendo NH₄Cl é então tratado com cal para regenerar o NH₃ em meio aquoso e a solução é então filtrada com facilidade.O filtrado resultante contendo NH₄Cl é então tratado com cal para regenerar o NH₃ enquanto que a cal em si é transformada em CaCl₂ cru é sacado e calcinado diretamente para produzir MgO puro, aproveitando o fato de que as impurezas aderentes no Mg(OH)₂ ou passam por volatilização ou são transformadas no produto desejado, i.e., MgO.

PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO).

Campo da invenção

A presente invenção relaciona-se com um processo aprimorado para a preparação de magnésia (MgO). Mais particularmente, a invenção diz respeito a um processo
5 aprimorado para a preparação de MgO de alta pureza a partir de $Mg(OH)_2$ sem a necessidade de lavar o $Mg(OH)_2$ ou MgO.

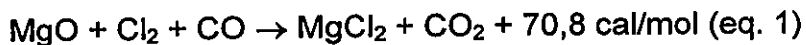
Informações preliminares da invenção

A magnésia é um composto importante que encontra aplicação em vários setores. O óxido de magnésio tem o mais elevado ponto de fusão dos óxidos de preço
10 moderado e é, portanto, uma matéria-prima importante para tijolos refratários e outros materiais. Trata-se do único material além de ZrO_2 que pode resistir ao calor acima de 2000 °C.

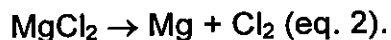
Pode-se fazer referência à Enciclopédia de Ullmann, sexta edição (versão eletrônica) em que se afirma que: “As maiores exigências em relação aos materiais refratários
15 como resultado de temperaturas operacionais mais elevadas e ciclos mais curtos nas fornalhas de metalúrgicas e reatores somente podem ser satisfeitas por escórias de magnésia pura e de alta densidade. Pequenas quantidades de “contaminantes” são desvantajosas caso formem eutéticos de baixa fusão com MgO (p ex., com CMS a 1485°C) ou com C_2F a 1200°C porque isso leva à deterioração das propriedades
20 mecânicas (p.ex., resistência e estabilidade volumétrica) a altas temperaturas. As escórias de alta qualidade portanto têm um baixo teor de fases de silicato de alta fusão (como C_2S), um baixo teor de B_2O_3 e um alto grau de contato direto periclase – periclase (sem fases de silicato intermediárias). Os tijolos de magnésia tem uma alta capacidade de armazenamento no calor e uma elevada condutividade térmica.
25 Eles são utilizados em aquecedores eficientes de armazenamento em horário de

menor demanda. O calor gerado por um elemento de aquecimento é transferido para o tijolo de magnésia e aumenta sua temperatura. A condutividade térmica é aumentada por um teor de periclase elevado e uma baixa porosidade. O calor específico é apenas ligeiramente reduzido por SiO_2 e Al_2O_3 , mas é significativamente
 5 reduzido por CaO , Cr_2O_3 e Fe_2O_3 . Os tijolos não devem conter CaO livre (risco de hidratação) ou fases de cristal com diferentes modificações.

A MgO pode ser hidratada sob pressão para formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ela também pode ser convertida em MgCl_2 anídrico através da reação da eq. 1 (Electrolytic Production of
 10 Magnesium, Kh. L. Strelets, Keter Publishing House Jerusalém Ltd., 1977, p. 28)



e o MgCl_2 anídrico pode ser convertido em Mg e Cl_2 por eletrólise (eq. 2)



Alternativamente, a MgO pode ser termicamente reduzida com Si para obter Mg .

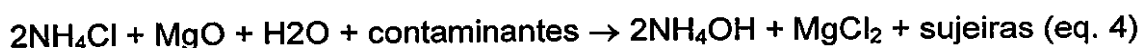
15 Faz-se referência à enciclopédia de Ullmann em que é relatado que a magnésia pode ser preparada pela decomposição de magnesita (MgCO_3). A principal desvantagem desse método é que o minério de magnesita pode ter altos níveis de impureza. As magnesitas de qualidade mais alta, particularmente aquelas para aplicações refratárias, são necessárias para um produto de magnésia com um alto
 20 teor de MgO , uma relação de massa de $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ de 2-3 e baixos teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 . A presença de minerais de baixa fusão acompanhantes pode afetar adversamente as propriedades da magnésia sinterizada.

Também se pode fazer referência a uma publicação intitulada "Magnesite – A Market Survey" publicada por Indian Bureau of Mines, Nagpur, e "Magnesite" no Indian
 25 Minerals Year Book Vol. 2 (1989), publicado pelo Indian Bureau of Mines, Nagpur,

página 698 a 699, em que a magnésia é preparada por calcinação de depósitos de magnesita que ocorrem naturalmente. A desvantagem desse processo é que os minérios de magnesita contêm uma quantidade variável de sílica, ferro, óxido, alumina e cal como silicatos, carbonatos e óxidos. O minério seletivamente extraído é passado por vários métodos de beneficiamento como compressão e separação por tamanho, separação de meios pesados e flutuação em espuma para reduzir o teor de cal e sílica antes da calcinação. A separação magnética reduz a concentração de ferro, mas é eficaz somente quando o ferro está presente na forma de minerais ferromagnéticos distintos ao invés de carbonato ferroso. Devido a tudo isso, a magnésia de alta pureza é difícil de produzir por esse processo e a maior parte dessa magnésia tem menos do que 95% de pureza.

Faz-se referência ao processo Sulmag II (W.S. Ainscow: "Aufbereitung von Magnesit zu hochwertiger Sintermagnesia", TIZ 110 (1986) n. 6,363-368. Sulmag II the Sinter Magnesite Process, Sulzer Brothers Ltd., Winterthur, Suíça) para a produção de magnésia cáustica levemente queimada em um forno de suspensão a gás a partir de minérios de baixo teor de magnesita. O cloreto de magnésio dissolvido é obtido através de extração seletiva com solução de NH_4Cl reciclada (eqs. 3, 4) e todas as impurezas insolúveis são removidas através de filtração.

Cristais em forma de agulha da nesquehonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) são precipitados no reator e filtrados. A magnésia cáustica com uma área de superfície específica elevada é obtida através do aquecimento da nesquehonita.



O processo não tem sido aplicado na produção de MgO por meio de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o que

produziria a magnésia com as características desejadas adequadas para aplicações refratárias, enquanto que a produção direta a partir da nesquehonita daria um produto de densidade aparente muito baixa.

Faz-se referência à preparação de MgO a partir de Mg(OH)₂ por calcinação.

5 Também é feita referência a Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, quarta edição, Vol. 15, p. 690, em que se afirma que “Para precipitar e recuperar o hidróxido de magnésio a partir de soluções de sais de magnésio, uma forte base é adicionada. A base mais comumente utilizada é hidróxido de cálcio derivado da cal (CaO) ou cal dolomítica (CaO-MgO). Hidróxido de sódio é utilizado como um
10 precipitante caso um produto com baixo teor de CaO seja desejado.

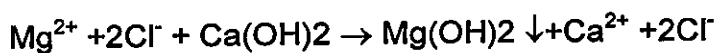


Pode ser feita referência ao artigo intitulado “Carbonation of Aqueous Suspensions containing Magnesium Oxides or Hydroxides” de Robert L. Evans e Hillary W. St. Clair em “Industrial and Engineering Chemistry” 1949, 41(12), 2814-2817, em que
15 uma modificação do processo de Pattinson (carbonatação do hidróxido de magnésio para bicarbonato de magnésio) é descrita. Uma suspensão de hidróxido de magnésio é carbonatada para formar uma solução metastável de bicarbonato de magnésio. Após a separação de impurezas insolúveis, a solução é descarbonatada por aquecimento ou aeração e o carbonato de magnésio precipita-se como trihidrato,
20 pentahidrato ou carbonato básico. O precipitado é recuperado a partir da solução por filtração e convertido em óxido de magnésio por decomposição térmica. A desvantagem principal do processo é que o processo é bastante sensível à pressão parcial do dióxido de carbono e à temperatura. A estabilidade da solução metastável do bicarbonato de magnésio reduz-se pronunciadamente à medida que a
25 temperatura sobe acima da temperatura ambiente normal. Além disso, a densidade

aparente da MgO seria baixa demais para as aplicações refratárias.

Pode-se fazer referência ao artigo "Chemical Engineering Problems in the Sea Water Magnesia Process" lido por H. W. Thorp e W. C. Gilpin em um encontro do grupo de engenharia química, ocorrido no apartamento da Sociedade Geológica, Burlington House, Londres, W. I. na terça-feira, 25 de outubro, 1949, em que a recuperação da magnésia da água do mar reside na dificuldade de se precipitar o hidróxido de magnésio em uma forma que rapidamente se sedimente e que produza um lodo fácil de desidratar. Percebe-se que cada tonelada de magnésia deve ser separada de cerca de 300 toneladas de água, cuja quantidade não inclui a que foi usada para lavar o precipitado. É necessário assegurar a contaminação mínima pela cal; a água do mar é tratada antes da remoção do hidróxido de magnésia, com uma pequena proporção de cal para precipitar o íon de bicarbonato como carbonato de cálcio.

Faz-se referência à Enciclopédia de Ullmann em que a produção de MgO a partir da água do mar e salmoura é descrita. 470m³ de água do mar são exigidos para produzir 1 t de MgO; na prática, 600 m³ são necessários. O processo é baseado na precipitação de hidróxido de magnésio (solubilidade na água 0,0009 peso%) por adição de hidróxido de cálcio (solubilidade 0,185 peso%):



As principais desvantagens do processo acima são que um suprimento de água fresca (>40m³ por tonelada de MgO) é necessário para lavar o Mg(OH)₂ e produzir o leite da cal. A pedra calcária de alta pureza ou depósitos de dolomita devem estar disponíveis nas proximidades; eles são calcinados e enfraquecidos para fornecer Ca(OH)₂ como o agente precipitante e devem, portanto, conter quantidades mínimas de elementos que formem carbonatos insolúveis, sulfatos ,etc. A água fresca também requer ser descarbonatada. A não ser que especialmente tratada, a

magnésia cáustica e sinterizada produzida a partir da água do mar geralmente contém cerca de 0,2% de B_2O_3 e pequenas quantidades de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 derivadas da pedra calcária ou resíduos na água do mar. O teor de B_2O_3 da magnésia é também geralmente reduzido para cerca de 0,05% utilizando um
5 excesso de cal de 5-12% para a precipitação (calagem excessiva); isso aumenta o pH para 12 e minimiza a adsorção do boro.

Também se pode fazer referência ao artigo "Recovery of Magnesium Compounds from Sea Water" de W. C. Gilpin e N. Heasman em "Chemistry and Industry", 6 de julho, 1977, 567-572, em que o processo de recuperação da magnésia a partir da
10 água do mar e os problemas com o processo são claramente delineados. As desvantagens do processo são semelhantes às aquelas descritas acima.

Pode-se também fazer referência à técnica de pirohidrólise. A salmoura rica em $MgCl_2$ é purificada para remover o brometo e os traços de boro e então enviada por canos de aço até os bicos de aspersão do reator. Ela é aspergida para dentro do
15 reator cilíndrico, externamente isolado, a cerca de $600^\circ C$. A água evapora a partir de gotículas atomizadas de salmoura deixando uma crosta de cloreto perfurada que reage com o vapor para formar MgO e HCl . O produto cru é lavado com água e hidratado em um tanque agitado e então concentrado em um espessante. A solução resultante é difícil de filtrar e é lavada e desidratada em um filtro de tambor a vácuo
20 de dois estágios. O produto calcinado costuma conter $\geq 99,5$ peso% de MgO . <1 peso% de CaO , $\leq 0,05$ peso% de SiO_2 , $\leq 0,05$ peso% de Fe_2O_3 , $\leq 0,005$ peso% de Al_2O_3 e $\leq 0,01\%$ de B_2O_3 ; sua área de superfície específica é 2-50 m^2/g , a densidade aparente solta varia de 0,8 a 0,2 g/cm^3 . A desvantagem principal é que o produto calcinado por aspersão precisa ser lavado para remover o $MgCl_2$ não reagido e os
25 sais solúveis e mais uma vez submetido à calcinação. A calcinação por aspersão é

um processo de energia intensa e o engasgo dos bicos pode se constituir em um problema. Pode-se fazer referência à patente americana n. 4,255,399, datada de 10 de março de 1981, intitulada “Processo para a recuperação do óxido de magnésio de alta pureza” por Grill et al, em que o óxido de magnésio é obtido por decomposição térmica de uma salmoura de cloreto de magnésio previamente purificada. O cloreto de magnésio concentrado é decomposto em um reator térmico onde os gases quentes o convertem em óxido de magnésio e ácido clorídrico. Sem dúvida os problemas seriam semelhantes àqueles descritos acima.

Faz-se referência à patente americana n. 6,776,972, DT. 17-08-2004 em que Vohra e al. descrevem o uso de gás de HCl gerado a partir de pirólise por aspensão para a reação com a pedra calcária para preparar CaCl_2 , que pode então ser usado para a remoção de sulfato da água-mãe do subsolo e do mar para uma fácil produção de sal duplo de carnalita donde se pode produzir KCl. Porém, o problema da calcinação por aspensão persiste.

Pode-se fazer referência à “Encyclopedia of chemical reactions” compilada e editada por C. A. Jacobson, pág. 427, reação n. –IV- 1757 e outra referência pode ser feita à “Encyclopedia of chemical technology”, terceira edição, Vol. 14, editada por Herman F. Mark et al., pág. 624, em que os compostos de adição com amônia que incluem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ e $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ são obtidos pela reação entre o MgCl_2 anídrico e o gás de NH_3 em um sistema fechado. Ficará evidente que complexos de magnésio somente se formam sob certas condições específicas.

Pode-se fazer referência ao artigo “Efeito do pH sobre o crescimento de cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em um meio aquoso a 60°C ” por V. A. Phillips et al. em “Journal of Crystal Growth” 41 (1977) 228-234 em que o hidróxido de magnésio foi precipitado a 60°C em vários níveis constantes na faixa de 8,7 a 12,5 a partir do cloreto de magnésio e

hidróxido de amônio. Os resultados mostraram que a morfologia da partícula, diâmetro médio, razão diâmetro para espessura e área de superfície variou com o pH. Nenhuma menção é feita sobre qualquer processo de separação de MgO a partir do hidróxido.

- 5 Pode-se fazer referência à “Preparação do retardante da chama de hidróxido de magnésio pelo método de amônia’ por Li, Kemin; Zhang, Li, Wujiayn Gongye, (33(2), 14-16 (chinês), 2001, Wujiyan Gongye Bianjib; CA 135:115882; CA seção: 78 (Substâncias químicas inorgânicas e reações), em que o agente de retardo da chama foi preparado permitindo que a água-mãe após a reciclagem do K_2SO_4
- 10 reagisse com o tratamento hidrotérmico de NH_4OH para obter $Mg(OH)_2$, tratando por tratamento de superfície, lavando, secando e comprimindo. O teor de $Mg(OH)_2$ do agente de retardo da chama era de 97%. Não se menciona qualquer processo que produza MgO a partir do $Mg(OH)_2$ cru e não lavado.

- Pode-se fazer referência a “Recuperação do hidróxido de magnésio, gesso e outros
- 15 produtos das salmouras naturais e técnicas, em particular de lixívia finais de trabalhos de potassa” de Krupp, Ralf (Alemanha) (Ger. Offen. DE 10154004 A1,15 de maio de 2003, pp. 9 (alemão): CA 138:371080), em que a recuperação de $Mg(OH)_2$ e gesso a partir de $MgSO_4$ - e $MgCl_2$ - contendo salmouras resulta da precipitação de íons de Mg com NH_3 ou NH_4OH . O NH_3 gasoso é recuperado pela
- 20 adição de CaO e reciclado para a etapa de precipitação. O método permite a fabricação de $Mg(OH)_2$ sem impurezas como Fe, Mn, Al e Ca. Contudo, embora não afirmado explicitamente, a preparação de $Mg(OH)_2$ puro indubitavelmente envolveria a lavagem do sólido para remover o NH_4Cl e $MgCl_2$ aderentes, etc. Nenhuma menção é feita de qualquer processo que produza MgO do $Mg(OH)_2$ não lavado e
- 25 cru.

Pode-se fazer referência ao “Processo de única etapa para fabricação de hidróxido de magnésio” por Wang Fuwen; Zhang Jun; Liu, Jianhua; Dong, Yijun (Shandong Haihua Group Corp., Ltd., República Popular da China). Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu CN 1332117 A 23 de janeiro de 2002, pp. 7 (chinês),
5 (República Popular da China). A água-mãe contendo $MgCl_2$ e hidróxido de amônio [relação molar de $MgCl_2$ /amônia = 1(1.3-2.0)] é reagida a 45-90° por 5-30 min, filtrada, lavada, secada e pulverizada para produzir hidróxido de magnésio sólido. Não se faz menção da preparação do MgO a partir de $Mg(OH)_2$ cru.

Pode-se fazer referência à “Recuperação do hidróxido de magnésio, gesso e outros
10 produtos de salmouras naturais e técnicas, em particular de lixívia finais de trabalhos de potassa” de Krupp, Ralf (Alemanha) (Ger. Offen. DE 10154004 A1,15 de maio de 2003, pp. 9 (alemão): CA 138:371080), em que a recuperação de $Mg(OH)_2$ e gesso a partir de $MgSO_4$ - e $MgCl_2$ - contendo salmouras resulta da precipitação de íons de Mg com NH_3 ou NH_4OH . O NH_3 gasoso é recuperado pela
15 adição de CaO e reciclado para a etapa de precipitação. O método permite a fabricação de $Mg(OH)_2$ sem impurezas como Fe, Mn, Al e Ca. Contudo, embora não afirmado explicitamente, a preparação de $Mg(OH)_2$ puro sem dúvida envolveria a lavagem do sólido para remover o NH_4Cl , $MgCl_2$ aderentes, etc. Nenhuma menção é feita a qualquer processo que produza MgO a partir de $Mg(OH)_2$ cru e não lavado.

20 Pode-se fazer referência ao “Processo de uma etapa para fabricação de hidróxido de magnésio” por Wang, Fuwen; Zhang Jun; Liu, Jianhua; Dong, Yijun (Shandong Haihua Group Corp., Ltd., República Popular da China). Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu CN 1332117 A 23 de janeiro de 2002, pp. 7 (chinês), (República Popular da China). A água-mãe contendo $MgCl_2$ e hidróxido de amônio
25 [relação molar de $MgCl_2$ /amônia = 1(1.3-2.0)] é reagida a 45-90° por 5-30 min,

filtrada, lavada, secada e pulverizada para produzir hidróxido de magnésio sólido. Não se faz menção da preparação do MgO a partir de $Mg(OH)_2$ cru.

Pode-se fazer referência ao artigo de J. A. Fernandez-Lozano intitulado "Uso de salmouras de água do mar para a produção de óxido de magnésio de alta pureza e hidróxido de magnésio" publicado nos Procedimentos do Quinto Simpósio Internacional sobre Sal – Northern Ohio Geological Society, 1979, pp. 269-279, em que o autor afirma que o $Mg(OH)_2$ passível de obtenção a partir da reação de salmoura de água do mar rica em $MgCl_2$ e amônia pode ser feito com alta pureza através da lavagem do hidróxido e que, a princípio, a MgO de alta pureza pode ser obtida como resultado. Não se faz menção à possibilidade de obter MgO de alta pureza diretamente do hidróxido cru. Nem há qualquer menção da reciclagem de amônia para fazer o processo economicamente viável.

Objetivos da invenção

O principal objetivo da presente invenção é oferecer um processo aprimorado para a preparação de magnésia a partir do cloreto de magnésio por meio da formação intermediária de hidróxido de magnésio em que nenhuma lavagem é exigida seja do hidróxido de magnésio ou da magnésia enquanto que ao mesmo tempo se obtém MgO de pureza bastante elevada.

Um outro objetivo da presente invenção é descartar o processo tedioso de lavagem do hidróxido de magnésio a que se recorria na arte anterior.

Um outro objetivo é utilizar amônia aquosa em uma reação com cloreto de magnésio.

Um outro objetivo é conduzir a reação de equilíbrio controlado entre o cloreto de magnésio e a amônia até uma formação $\geq 85\%$ de $Mg(OH)_2$ sob condições ambientais, através da utilização de um pequeno excesso de amônia.

Um outro objetivo é recuperar o precipitado de hidróxido de magnésia assim formado por rápida filtração e submeter o sólido cru diretamente à calcinação após a secagem.

Ainda outro objetivo é explorar a propriedade de sublimação do cloreto de amônia para expulsá-lo durante calcinações e obter diretamente a magnésia de alta pureza.

Um outro objetivo é converter simultaneamente o $MgCl_2$ aderente em vapor de MgO e HCl .

Um outro objetivo é recuperar o cloreto de amônia e vapores de HCl ao absorver estes no cloreto de amônio/filtrado de amônia obtido a partir da reação de formação de hidróxido de magnésio, por meio disso aumentando a concentração de cloreto de amônio.

Um outro objetivo é utilizar cal para a regeneração de amônia.

Um outro objetivo é ter um processo contínuo em que as operações de preparo do hidróxido de magnésio, filtração, secagem, calcinação e regeneração da amônia são realizadas simultaneamente para obter a produção de alta pureza desejada de MgO e licor rico em $CaCl_2$ como subproduto.

Um outro objetivo é utilizar o subproduto licor de $CaCl_2$, com ou sem clarificação, para remoção do sulfato de água-mãe bruta conforme descrito na arte anterior, para facilitar a cristalização do sal dublo de carnalita e também minimizar a impureza do sulfato na água-mãe final.

Um outro objetivo é utilizar a água-mãe final contendo 440-480 gpl de $MgCl_2$, que é quase livre de outras impurezas, como matéria-prima diretamente para a preparação do MgO com $\geq 98\%$ de pureza.

Um outro objetivo é obter uma alta produção de MgO com pureza $\geq 99\%$ e B_2O_3 de impureza muito baixa diretamente durante a calcinação, útil para aplicações

refratárias.

Ainda um outro objetivo é produzir produtos de magnésio de alta pureza como leite de magnésia, metal de magnésia, retardante de chamas de $Mg(OH)_2$, etc., utilizando o MgO da presente invenção.

5 Resumo da invenção

A meta da presente invenção visa a oferecer um processo aprimorado para a preparação de MgO de alta pureza a partir de água-mãe de salinas por meio da formação intermediária de $Mg(OH)_2$ obtido a partir da reação de $MgCl_2$ e cal, ainda que indiretamente, i.e., $MgCl_2$ é primeiro reagido com NH_3 em meio aquoso e a
10 solução é então filtrada com facilidade. O filtrado resultante contendo NH_4Cl é então tratado com qualquer cal, preferivelmente a cal mais cara, para regenerar o NH_3 enquanto a própria cal é transformada em $CaCl_2$, que é utilizado para remover o sulfato da água-mãe a fim de recuperar a carnalita e a partir daí o $MgCl_2$ da qualidade desejada exigido na presente invenção. O $Mg(OH)_2$ cru é secado e
15 calcinado diretamente para produzir MgO puro, aproveitando o fato de que as impurezas aderentes no $Mg(OH)_2$ ou são volatizadas ou são transformadas no produto desejado, isto é, MgO .

Descrição detalhada da invenção

Conseqüentemente, a presente invenção oferece um processo aprimorado para a
20 preparação de MgO , o dito processo compreendendo as etapas de:

- i) remoção de sulfato da salmoura ou água-mãe com cloreto de cálcio,
- ii) evaporação da salmoura/água-mãe clarificada após a separação do gesso para separar o sal comum e a carnalita ($KCl.MgCl_2.6H_2O$),
- iii) recuperação da água-mãe final rica em $MgCl_2$ e da outra água-mãe livre
25 de sal da etapa (ii),

- iv) evaporação adicional da água-mãe final da etapa (iii) para obter $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristalino,
- v) semeadura do $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obtido na etapa (iv) como tal ou após a recristalização, em forma sólida ou de solução, com uma pequena quantidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e tratando-o com amônia (NH_3),
- 5 vi) filtração da solução resultante obtida na etapa (v) para obter $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cru e NH_4Cl /filtrado residual de NH_4OH ,
- vii) secagem do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cru acima, seguida por calcinação para converter o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO e converter o MgCl_2 aderente em MgO e gás de HCl e NH_4Cl em
- 10 vapor sublimado,
- viii) absorção do vapor quente sublimado de NH_4Cl gerado na etapa (vii) a partir do calcinador para o filtrado residual $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ da etapa (vi) para enriquecer ainda mais o filtrado no NH_4Cl e também para aquecer o filtrado,
- ix) tratar o tal filtrado quente acima com cal para obter a solução de CaCl_2 e
- 15 vapor de amônia,
- x) utilizar o vapor de amônia obtido na etapa (ix) em uma etapa do processo (v) para completar o ciclo enquanto que se utiliza o subproduto solução de CaCl_2 na etapa (i).

Em uma incorporação da presente invenção, a água-mãe utilizada na etapa (i) é

20 obtida da salmoura oceânica, salmoura do mar, salmoura do subsolo ou salmoura do lago.

Em uma outra incorporação, as águas-mãe contendo sulfato usadas na etapa (i) são dessulfurizadas na faixa de densidade de $29\text{-}32^\circ\text{Be}'$.

Em outra incorporação, a carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) obtida na etapa (ii) é

25 cristalizada entre $32\text{-}36^\circ\text{Be}'$ seja por evaporação solar ou forçada e a água-mãe final

na etapa (iii) com densidade de 35.5-36.0°Be' contém 450-460 gpl de $MgCl_2$, 5-10 gpl de $NaCl$, 5-10 gpl de KCl , 5-15 gpl de Ca , 0-5 gpl de sulfato, 6-7 gpl Br^- , 0,03% de B_2O_3 .

Em uma outra incorporação a água-mãe final da etapa (iii) é preferivelmente submetida à remoção do bromo a fim de recuperar o mesmo e simultaneamente
5 reduzir a impureza de Br^- na água-mãe destituída de bromo até <0.5 gpl.

Em outra incorporação, a água-mãe final pura da etapa (iii) é utilizada para recuperação do MgO , preferivelmente como o bromo removido e usada sem a cristalização da etapa (iv).

10 Em outra incorporação, a água-mãe final da etapa (iii) é utilizada com ou sem remoção do bromo e é evaporada conforme o procedimento da etapa (iv) para reduzir o volume em 20-25% para cristalizar o $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ na produção de 60-80% contendo 0,020-0,015% de impureza de B_2O_3 e é livre de outros sais.

Em uma outra incorporação a amônia usada para o início da reação na etapa (v) e
15 uma solução de amônia aquosa contendo 20-25% de amônia (peso/peso).

Em uma outra incorporação, a relação molar de NH_3 para $MgCl_2$ usada na etapa (v) fica na faixa de 0.5:1 para 2.0:1, preferivelmente na faixa de 1.1:1 para 2.0:1 para obter o nível de $MgCl_2$ residual no filtrado de $<1,5\%$ e preferivelmente $<0,5\%$.

Em uma outra incorporação, a operação de filtração usada na etapa (vi) é realizada
20 com facilidade em um filtro Nutsche ou filtro de disco giratório ou filtro prensa.

Em uma outra incorporação, a operação de filtração usada na etapa (vi) é realizada em uma centrífuga.

Em outra incorporação, a operação de secagem e calcinação usada na etapa (vii) é realizada diretamente ou alternativamente após lavar o $Mg(OH)_2$ cru com uma
25 quantidade mínima de água e aditivos para remover uma parte das impurezas

aderentes e repousar durante a calcinação.

Em outra incorporação, a operação de secagem usada na etapa (vii) é realizada a uma temperatura de 70-150°C em um forno convencional ou em forno solar para produzir calombos macios brancos que se esfalelam facilmente, tornando-se pó.

5 Em outra incorporação, a operação de calcinação empregada na etapa (vii) é realizada em um alto-forno a uma temperatura de cerca de 900°C por 2-3 horas e preferivelmente gradualmente elevando a temperatura para expelir o NH₄Cl e HCl aderentes (do MgCl₂.6H₂O aderente), H₂O e NH₃ (do NH₄OH aderente) a uma temperatura ≤ 600°C, para produzir MgO de alta pureza.

10 Em outra incorporação ainda, o MgO obtido na etapa (vii) tem uma pureza de 98,0-98,9% quando produzido diretamente a partir da água-mãe final da etapa (iii) e uma pureza na faixa de 99.1-99.7 quando preparado a partir de MgCl₂.6H₂O cristalizado ou recristalizado obtido na etapa (iv). Em outra incorporação o MgO obtido a partir da água-mãe final da etapa (iii) tem um nível de impureza de B₂O₃ na faixa de 0,10-
15 0,12%.

Em uma outra incorporação, o MgO obtido a partir do MgCl₂.6H₂O cristalizado da etapa (iv) tem um nível de impureza de B₂O₃ na faixa de 0,060-0,080%.

Em outra incorporação, o MgO obtido do MgCl₂.6H₂O recristalizado tem um nível de impureza de B₂O₃ na faixa de 0,010-0,015%.

20 Em uma outra incorporação, o nível de B₂O₃ no MgO pode ser tornado ainda mais baixo através do tratamento apropriado ou do Mg(OH)₂ precursor ou do próprio MgO.

Em outra incorporação, o filtrado de NH₄Cl/NH₄OH obtido como subproduto da preparação de Mg(OH)₂ na etapa (vi) contém 0,5-2,0% de Mg e preferivelmente 0,5-

25 1,0% de Mg, para minimizar a formação de Mg(OH) durante o tratamento com cal.

Em outra incorporação, a cal usada na etapa (ix) ou é cal hidratada ou cal virgem na forma de um sólido ou suspensão sólida.

Em outra incorporação, os vapores de NH_3 gerados na etapa (ix) são retirados com ar ou evaporação e são absorvidos em uma solução de MgCl_2 sendo introduzidos na câmara de reação a uma taxa de forma a manter a relação molar desejada de NH_3 para MgCl_2 para uma reação ideal.

Em ainda outra incorporação, a solução obtida na etapa (ix) contém 20-30% de CaCl_2 e é usada diretamente na reação de dessulfurização na etapa (i) ou é clareada através de filtração e/ou adição de ácido para redissolver o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ antes da execução na etapa (i).

A etapa inventiva da presente invenção repousa na preparação de magnésia a partir de cloreto de magnésio por meio da formação intermediária de hidróxido de magnésio em que nenhuma lavagem é exigida seja do hidróxido de magnésio, seja da magnésia enquanto que ao mesmo tempo se obtém MgO de pureza bastante elevada.

As características importantes da presente invenção são:

(1) Reconhecimento de que a produção de MgO a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ por meio do processo convencional de tratamento com cal ou soda cáustica sofre com a desvantagem da baixa filtrabilidade e o requisito de uma grande quantidade de água fresca para a lavagem repetida e que quando a cal é utilizada por causa de seu baixo custo, a matéria insolúvel na cal como sílica, CaCO_3 , etc., pode contaminar o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e, conseqüentemente, a MgO derivada do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ por calcinação.

(2) A argumentação a partir daí que, quando a MgO é o produto requerido, pode ser possível conceber um esquema para obter MgO em forma pura sem, assim, desperdiçar esforços na purificação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

(3) Conceituação a partir daí de que seria desejável conceber um esquema através do qual em uma única operação de calcinação o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é convertido em MgO e simultaneamente o produto é “auto-purificado” pela eliminação das impurezas indesejadas.

5 (4) O reconhecimento de que a formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir da reação da água-mãe final rica em MgCl_2 , a qual é quase livre de outras impurezas, e NH_3 se ajustaria bem ao esquema proposto do item (3) acima visto que o NH_3 aderente ao produto seria removido, o NH_4Cl aderente seria sublimado e o MgCl_2 aderente também seria simultaneamente convertido em MgO , enquanto que o gás de HCl
10 seria removido sob a condição de calcinação conforme evidenciam os termogramas da Figura 1.

(5) O reconhecimento de que, visto que o NH_4Cl é altamente solúvel em água, o NH_4Cl sublimado quente pode ser absorvido no filtrado contendo NH_4Cl no item (4) acima para elevar a concentração de NH_4Cl da solução e também sua temperatura.

15 Reconhecendo também que o HCl e NH_3 liberados e água do item (4) acima também seriam absorvidos no mesmo filtrado.

(6) O reconhecimento de que a etapa de recuperação da amônia do Processo Solvay pode ser adotada para liberar NH_3 a partir do NH_4Cl aquoso através da reação com qualquer cal barata e o NH_3 liberado pode ser reciclado pela absorção
20 direta do mesmo no MgCl_2 aquoso para produzir $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mais uma vez.

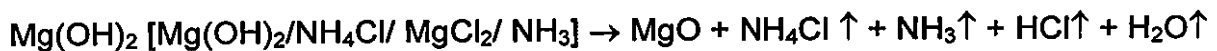
(7) O reconhecimento de que a solução de NH_4Cl concentrada obtida acima seria convertida em uma solução de CaCl_2 durante a reação com cal e essa solução pode ser filtrada para remover a matéria insolúvel, ou clareada de outras maneiras, para produzir uma solução clara de CaCl_2 concentrada que seja adequada para uso.

25 (8) O reconhecimento de que a solução de CaCl_2 pode ser usada para

dessulfurizar a água-mãe do mar e a água-mãe resultante, após a separação do gesso, pode ser evaporada para cristalizar a carnalita (da qual o MOP pode ser recuperado) deixando a água-mãe final rica em $MgCl_2$ e livre de outras impurezas, conforme relatado na arte anterior.

- 5 (9) O processo da invenção dispensa a necessidade de água para lavagem e permite a reação desejada total:

$MgCl_2$ (aq) + CaO \rightarrow MgO+CaCl₂ a ser obtida indiretamente da seguinte forma:



com grandes conseqüências práticas em termos de (a) facilidade de processamento, (b) eliminação do requisito de água fresca para a lavagem, (c) utilização de CaO barato como base consumível para a produção de Mg(OH)₂, (d) preparação de MgO com $\geq 98\%$ de pureza sem qualquer operação de lavagem e (e) utilização do

15 subproduto CaCl₂ para dessulfurização da água-mãe de forma a obter muriato de potássio (por meio da carnalita) e água-mãe final contendo MgCl₂ quase puro que é usado diretamente para a preparação de Mg(OH)₂ ou evaporado adicionalmente para obter MgCl₂.6H₂O.

Os seguintes exemplos são dados como ilustração e, portanto, não devem ser

20 interpretados como limitativos do escopo da invenção.

Exemplo 1

200 g de MgCl₂.6H₂O (0,985 móis) foram reagidos com 75,53 g de NaOH (1,890 móis). O resíduo obtido na filtração foi lavado com água. A massa do bolo úmido foi de 270,65 g. Desta, 235,34 g foram secados a 110°C para obter 77,98g de resíduo

25 seco. 60 g desse resíduo seco foram calcinados para obter 22,55g de MgO com

mais de 995 de pureza. A perda na ignição foi de 62,42% (LOI teórico = 30,88%). As observações desse exemplo são que, embora o MgO de alta pureza possa ser obtido, o mesmo é obtido apenas através de uma lavagem minuciosa e tediosa.

Exemplo 2

5 250 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,232 móis) foram reagidos com 190,8g de 23,8% (peso/peso) de solução de amônia (2,671 móis) e a mistura foi agitada por 15 min e então filtrada. A filtração mostrou ser bastante fácil. O resíduo foi lavado com 280 mL de água pura para obter 152 g de bolo úmido que, na secagem a 110°C produziu um peso de 43,40 g. Deste, 31,83 g foram calcinadas a 900°C para proporcionar 21,13 g

10 de MgO (rendimento de 58,46% em relação a MgCl_2) com mais de 99,31% de pureza. A perda na ignição foi de 33,71% (LOI teórico = 30,88%) indicando que o material seco antes das calcinações era essencialmente $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puro. Esse exemplo estabelece que não existe uma forma complexa de amônia na mistura do produto e que todas as impurezas são, portanto, de natureza aderente. Espera-se

15 que estas sejam MgCl_2 , NH_3 e NH_4Cl além de algumas impurezas menores, caso existam, que podem estar presentes no $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sólido. Ficará também evidente que as principais impurezas aderentes ou serão convertidas em MgO ou serão volatizadas durante a calcinação e, portanto, caso o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ não seja lavado minuciosamente, de fato, mesmo se não seja lavado absolutamente, a MgO que se

20 pode esperar obter será de alta pureza.

Exemplo 3

100 gm de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (grau AR) (0,493 móis) com um teor de MgCl_2 disponível de 46,8 gm foram misturados sob agitação com 73,44 ml ($\text{NH}_3 = 23,84\%$ peso/peso; sp. Gr. 0,91) de licor de amônia (0,937 móis) de gravidade específica 0,91. Permitiu-se

25 que a mistura permanecesse por 2 horas. A suspensão aquosa resultante pôde ser

filtrada imediatamente por filtração a vácuo. O bolo úmido pesando 51,5 gms e 92 ml do filtrado com gravidade específica de 1,12 e composição química Ca = ND%, Mg = 2,68%, Cl=20,38% foi obtida. O bolo úmido foi lavado com 50ml de água. A composição do filtrado é Ca = ND, Mg = 0,83%, Cl = 5,44%. O bolo foi secado a 110C para obter uma massa seca de 43,43 gm que foi calcinada ainda mais a 900C para obter 13,78 gm (0,344 móis; 70% de rendimento) de MgO mostrando pureza de 99,35%, CaO = ND e Cl = 0,37% e B₂O₃ = 0,012%. Ficará evidente a partir desse exemplo e do pó XRD da Figura 2 que a pureza da MgO combinando com a do Exemplo 1 pode ser obtida caso o MgCl₂ retirado seja livre de sais impuros, como é o caso quando o MgCl₂.6H₂O de grau AR é utilizado. Será evidente a partir deste exemplo que a afirmação no Exemplo 2 de que uma MgO de boa qualidade pode ser obtida mesmo sem qualquer lavagem do Mg(OH)₂ é confirmada pelo resultado obtido.

Exemplo 4

200 ml (0,958 móis de MgCl₂) de água-mãe final com gravidade específica de 1,324 e composição química Ca = 0,504% (p/v), Mg = 11,50%, SO₄ = ND, Na = 0,41%, K = 0,4%, B₂O₃ = 0,032, foi misturada sob agitação com 123,8 gm de solução de licor de amônia de gravidade específica 0,91 com teor de amônia como NH₃ = 23,84%, i.e., 1,736 móis de NH₃. Permitiu-se que a mistura permanecesse por 7 horas. A suspensão líquida resultante foi filtrada por filtração a vácuo. Obteve-se um bolo úmido pesando 109,52 gms e 242 ml de filtrado com gravidade específica de 1,12 e composição química Ca = 0,40%, Mg = 2,75%, Cl = 20,74%. O bolo úmido foi secado e calcinado a 900C para obter 23 gm (0,575 móis; 66,24% de rendimento em relação a NH₃) de MgO mostrando uma pureza de 98,5%, CaO=0,99%, Cl=0,7% e B₂O₃ = 0,106%. Ficará evidente a partir deste exemplo que a alegação no Exemplo

2 de que o MgO de muito boa qualidade pode ser obtido sem qualquer lavagem do Mg(OH)₂ sustenta-se mesmo quando a água-mãe final da qualidade descrita acima é usada. Ainda assim, a pureza da MgO é um tanto inferior do que aquela adquirida com o Mg(OH)₂ lavado obtido através da precipitação de NaOH após o processo convencional do Exemplo 1. Como será mostrado no exemplo abaixo, a água-mãe
5 dessa qualidade pode ser obtida por dessulfurização da água-mãe bruta utilizando CaCl₂ gerado no processo da invenção.

Exemplo 5

1 L de água-mãe do Exemplo 4 foi parcialmente evaporado por evaporação forçada
10 para reduzir seu volume até 800 ml. A massa resultante foi resfriada até temperatura-ambiente seguida por filtração para obter 619,7 gm de cloreto de magnésio cristalino com composição química, Ca=0,22%, Mg = 11,17%, B₂O₃ = 0,0147% e 370 ml de filtrado com gravidade específica 1,338 e B₂O₃ = 0,0657%, 500 gm (2, 327 móis) desse cloreto de magnésio foi misturado com sementes de 5 gm
15 (0,08 móis) de Mg(OH)₃ junto com 400 ml de solução de amônia com concentração de NH₃ de 23,84% (p/p) (5,104 móis). Permitiu-se que a mistura permanecesse por 2 horas. A suspensão aquosa foi filtrada a vácuo para obter 283,56 gm de bolo úmido e 512,00 ml de filtrado contendo cloreto de amônio com gravidade específica de 1,08 e Ca=0,12%, Mg = 1,54%. O bolo foi secado e calcinado a 900C para obter 80,5 gm
20 (2,012 móis; 86,48%) de MgO com teor de MgO de 99,09%, CaO = 0,38% e Cl = 0,23%. Esse exemplo nos ensina que a água-mãe final rica em MgCl₂ do Exemplo 4 pode ser usado para a preparação de MgCl₂.6H₂O que pode produzir MgO com mais de 99% de pureza e contendo somente 0,0737% de B₂O₃ mesmo sem qualquer lavagem do Mg(OH)₂ ou do MgO. Seria evidente que a recristalização do
25 MgCl₂.6H₂O aprimoraria ainda mais a pureza da MgO.

Exemplo 6

9,543 g de MgO do Exemplo 3 foram submetidas a um banho d água simples e recalcinadas para produzir 9,371 g de MgO purificada em que a impureza do Cl estava ausente, a impureza do B₂O₃ foi reduzida de 0,0121% para 0,0061% e a
5 pureza da MgO foi melhorada de 99,3% para 99,7%. O presente exemplo dá uma indicação da possibilidade de produzir MgO de pureza excepcional caso tal pureza seja requerida para aplicações altamente exigentes.

Exemplo 7

100 ml do filtrado contendo cloreto de amônio e com gravidade específica de 1,08
10 obtido no Exemplo 5 acima foram misturados com 32 gm de cal hidratado [Ca(OH)₂ = 89,90%] em banho de água. Os conteúdos foram aquecidos para expelir a amônia gerada a partir da reação da cal e cloreto de amônio. Permitiu-se que o amônio gerado absorvesse 200 ml do Exemplo 4. A mistura do destilador da cal para o gerador de amônia e cloreto de cálcio foi filtrada para obter 99 ml de licor de cloreto
15 de cálcio com teor de CaCl₂ de 24,51% e teor de Mg de 0,12%. A suspensão aquosa contendo hidróxido de magnésio preparado por absorção da amônia foi filtrada e secada a 110°C para obter 12,00 g de sólido que nas calcinações a 900C produziu 4,66 de MgO (54% de rendimento em relação ao CaCl₂ gerado e, conseqüentemente, o NH₃ gerado) e com MgO de 98,9% de pureza. Esse exemplo
20 nos ensina a reciclagem de amônia para a produção de Mg(OH)₂, com a geração concomitante de cloreto de cálcio útil para a dessulfurização da água-mãe.

Vantagens da presente invenção

A principal vantagem da presente invenção é que Mg(OH)₂ obtida a partir da reação de MgCl₂ e amônia em meio aquoso, que é muito fácil de filtrar, não requer
25 purificação adicional e pode produzir diretamente MgO de alta pureza, por meio

disso em grande parte eliminando a natureza tediosa do trabalho no processo convencional de preparação de MgO a partir de Mg(OH)₂ purificado.

Uma outra vantagem é a conversão da água fresca que é um bem escasso em algumas regiões onde se pretende a produção de MgO a partir da água-mãe, integrada com a recuperação de outras substâncias marinhas.

Uma outra vantagem ainda é que a qualidade da MgO obtida a partir da presente invenção ultrapassa, em muitos casos, a qualidade da MgO obtida a partir de Mg(OH)₂ preparada conforme o processo convencional descrito na arte anterior.

Uma outra vantagem é que o processo da presente invenção também se compara favoravelmente com outros métodos de produção de MgO, como através da pirohidrólise do MgCl₂ e decomposição do carbonato de magnésio. No primeiro caso, duas etapas de calcinação com uma etapa de lavagem difícil estão envolvidas, além da complexidade operacional, enquanto que no segundo caso, a MgO obtida ou é impura demais ou sofre do problema de baixa densidade aparente que a torna inadequada para aplicações refratárias.

Uma outra vantagem é que o trabalho mais fácil e a melhor qualidade do produto em relação àquela obtida com o processo convencional envolvendo MgCl₂ e cal – não incluem um custo mais elevado de matéria-prima visto que a reação líquida ainda é a mesma, isto é, o MgCl₂ e a cal são as matérias-primas consumíveis enquanto que MgO e CaCl₂ são os produtos.

Ainda uma outra vantagem é que a cal não só é a base mais barata, mas também o CaCl₂ gerado como co-produto da reação da cal e o NH₄Cl intermediário é útil na dessulfurização da água-mãe marinha que produz MgCl₂ da qualidade desejada requerido para a produção de MgO pelo processo da presente invenção, além disso também permitindo a produção de KCl por meio da formação de carnalita.

REINVINDICAÇÕES

1. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO), o dito processo compreendendo as etapas de:

- i) remoção de sulfato da salmoura ou água-mãe com cloreto de cálcio,
- 5 ii) evaporação da salmoura/água-mãe clarificada após a separação do gesso para separar o sal comum e a carnalita ($\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$),
- iii) recuperação da água-mãe final rica em MgCl_2 e da outra água-mãe livre de sal da etapa (ii),
- iv) evaporação adicional da água-mãe final da etapa (iii) para obter
10 $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ cristalino,
- v) semeadura do $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, obtido na etapa (iv) como tal ou após a recristalização, em forma sólida ou de solução, com uma pequena quantidade de Mg(OH)_2 e tratando-o com amônia (NH_3),
- vi) filtração da solução resultante obtida na etapa (v) para obter Mg(OH)_2 cru
15 NH_4Cl /filtrado residual de NH_4OH ,
- vii) secagem do Mg(OH)_2 cru acima, seguida por calcinação para converter o Mg(OH)_2 em MgO e converter o MgCl_2 aderente em MgO e gás de HCl e NH_4Cl em vapor sublimado,
- viii) absorção do vapor quente sublimado de NH_4Cl gerado na etapa (vii) a
20 partir do calcinador para o filtrado residual $\text{NH}_4\text{OH/NH}_4\text{Cl}$ da etapa (vi) para enriquecer ainda mais o filtrado no NH_4Cl e também para aquecer o filtrado,
- ix) tratamento do tal filtrado quente acima com cal para obter a solução de CaCl_2 e vapor de amônia,
- 25 x) utilização do vapor de amônia obtido na etapa (ix) em uma etapa do

processo (v) para completar o ciclo enquanto que se utiliza o subproduto solução de CaCl_2 na etapa (i).

2. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO),

como reivindicado na reivindicação 1 em que a água-mãe utilizada na etapa (i) é obtida a partir da salmoura oceânica, salmoura marinha, salmoura do subsolo ou salmoura do lago.

3. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO),

conforme reivindicado nas reivindicações 1 e 2, em que as águas-mãe contendo sulfato utilizadas na etapa (i) são dessulfurizadas na faixa de densidade de 29-32°Be'.

4. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO),

conforme reivindicado nas reivindicações 1-3, em que a carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) obtida na etapa (ii) é cristalizada entre 32-36°Be' através de evaporação solar ou forçada e a água-mãe final da etapa (iii) com uma densidade de 35.5-36.0°Be' contém 450-460 gpl de MgCl_2 , 5-10 gpl de NaCl , 5-10 gpl de KCl , 5-15 gpl de Ca , 0-5 gpl de sulfato, 6-7 gpl de Br^- , 0,03% de B_2O_3 .

5. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO),

conforme reivindicado nas reivindicações 1-4, em que a água-mãe (iii) tem preferivelmente o bromo removido a fim de recuperar o bromo e simultaneamente reduz a impureza do Br^- na água-mãe com bromo removido até <0,5 gpl.

6. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO),

conforme reivindicado nas reivindicações 1-5, em que a água-mãe final pura da etapa (iii) é utilizada para a recuperação da MgO , preferivelmente com o bromo removido e usada sem a cristalização da etapa (iv).

7. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO),

conforme reivindicado nas reivindicações 1-6 em que a água-mãe final da etapa (iii) é utilizada com ou sem remoção do bromo e é evaporada segundo o procedimento da etapa (iv) para reduzir o volume em 20-25% para cristalizar o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em um rendimento de 60-80% contendo 0,020-0,015% de impureza de B_2O_3 e é livre de outros sais.

8. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO), conforme reivindicado nas reivindicações 1-7, em que a amônia utilizada para o início da reação na etapa (v) é uma solução aquosa de amônia contendo 20-25% de amônia (p/p).

9. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO), conforme reivindicado nas reivindicações 1-8, em que a relação molar do NH_3 para MgCl_2 utilizada na etapa (v) fica na faixa de 0,5:1 a 2,0:1, preferivelmente na faixa de 1,1:1 para 2,0:1 para obter um nível de MgCl_2 residual no filtrado inferior a 1,5% e preferivelmente inferior a 0,5%.

10. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO), conforme reivindicado nas reivindicações 1-9, em que a operação de filtração utilizada na etapa (vi) é realizada com facilidade em um filtro Nutsche ou filtro de disco giratório ou filtro-prensa.

11. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO), conforme reivindicado nas reivindicações 1-10, em que a operação de filtração utilizada na etapa (vi) é realizada em uma centrífuga.

12. PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO), conforme reivindicado nas reivindicações 1-11, em que a operação de secagem e calcinações utilizada na etapa (vii) é realizada diretamente ou alternativamente após a lavagem do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cru com uma quantidade mínima de água e aditivos para

remover parte das impurezas aderentes e repousar durante a calcinação.

13. **PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)**, conforme reivindicado nas reivindicações 1-12, em que a operação de secagem utilizada na etapa (vii) é realizada a uma temperatura de 70-150°C em um forno convencional ou solar para produzir calombos brancos macios que se esfalelam facilmente, tornando-se pó.

14. **PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)**, conforme reivindicado nas reivindicações 1-13, em que a operação de calcinação na etapa (vii) é realizada em um alto-forno a uma temperatura de cerca de 900°C por 2-3 horas e preferivelmente gradualmente aumentando a temperatura para expelir o NH₄Cl e HCl aderentes (do MgCl₂.6H₂O aderente) a uma temperatura ≤ 600°C, para produzir MgO de alta pureza.

15. **PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)**, conforme reivindicado nas reivindicações 1-14, em que a MgO obtida na etapa (vii) tem uma pureza de 98,0-98,9% quando produzida diretamente da água-mãe final da etapa (iii) e uma pureza na faixa de 99,1-99,7 quando preparada a partir de MgCl₂.6H₂O cristalizado ou recristalizado obtido na etapa (iv).

16. **PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)**, conforme reivindicado nas reivindicações 1-15, em que a MgO obtida a partir da água-mãe final da etapa (iii) tem um nível de impureza de B₂O₃ na faixa de 0,10-0,12%.

17. **PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)**, conforme reivindicado nas reivindicações 1-16, em que a MgO obtida a partir do MgCl₂.6H₂O cristalizado da etapa (iv) tem um nível de impureza de B₂O₃ na faixa de 0,060-0,080%.

18. processo aprimorado conforme reivindicado nas reivindicações 1-17, em que a MgO obtida a partir do $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ recristalizado tem um nível de impureza de B_2O_3 na faixa de 0,010-0,015%.

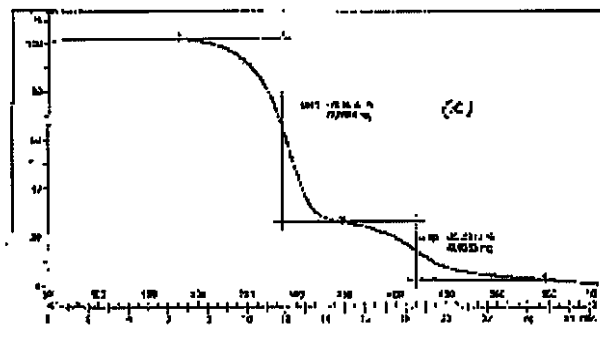
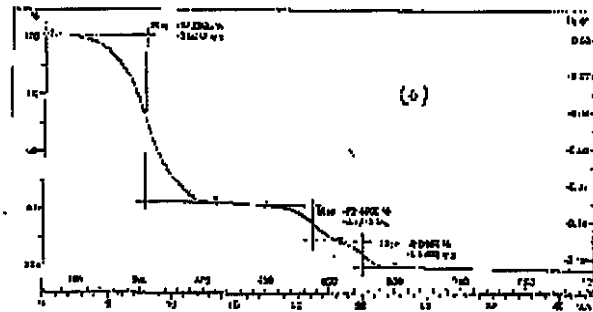
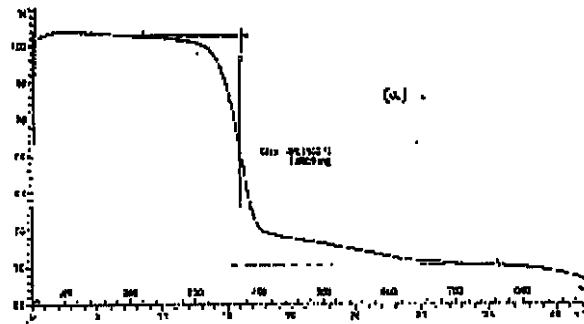
19. **PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)**,
5 conforme reivindicado nas reivindicações 1-18, em que o nível de B_2O_3 na MgO pode ser reduzido ainda mais através do tratamento apropriado ou do $Mg(OH)_2$ precursor ou da própria MgO.

20. **PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)**,
conforme reivindicado nas reivindicações 1-19, em que o filtrado de NH_4Cl/NH_4OH
10 obtido como subproduto da preparação do $Mg(OH)_2$ na etapa (vi) contém 0,5-2,0% de Mg e preferivelmente, 0,5-1,0% de Mg para minimizar a formação de $Mg(OH)$ durante o tratamento com cal.

21. **PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)**,
conforme reivindicado nas reivindicações 1-20, em que a cal usada na etapa (ix) ou
15 é cal hidratada ou cal virgem na forma de um sólido ou suspensão sólida.

22. **PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)**,
conforme reivindicado nas reivindicações 1-21, em que os vapores de NH_3 gerados
na etapa (ix) são removidos com ar ou evaporação e são absorvidos em uma
solução de $MgCl_2$ sendo introduzidos na câmara de reação a uma taxa a fim de
20 manter a relação molar desejada de NH_3 para $MgCl_2$ para uma reação ideal.

23. **PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO)**,
conforme reivindicado nas reivindicações 1-22, em que a solução obtida na etapa
(ix) contém 20-30% de $CaCl_2$ e é usada diretamente na reação de dessulfurização
na etapa (i) ou é clareada através da filtração e/ou adição de ácido para redissolver
25 o $Mg(OH)_2$ antes da execução na etapa (i).



Termogramas de (a) $Mg(OH)_2$, (b) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e (c) NH_4Cl

RESUMO**PROCESSO APRIMORADO PARA A PREPARAÇÃO DE MAGNÉSIA (MGO). A**

presente invenção oferece um processo aprimorado para a preparação de MgO de alta pureza >99% a partir de águas-mãe das salinas por meio da formação intermediária de Mg(OH)₂ obtido a partir da reação de MgCl₂ e cal, ainda que indiretamente, i.e., MgCl₂ é primeiro reagido com NH₃ em meio aquoso e a solução é então filtrada com facilidade. O filtrado resultante contendo NH₄Cl é então tratado com cal para regenerar o NH₃ enquanto que a cal em si é transformada em CaCl₂, que é usado para remover o sulfato da água-mãe a fim de recuperar a carnalita e a partir daí o MgCl₂ da qualidade desejada exigido na presente invenção. O Mg(OH)₂ cru é secado e calcinado diretamente para produzir MgO puro, aproveitando o fato de que as impurezas aderentes no Mg(OH)₂ ou passam por volatilização ou são transformadas no produto desejado, i.e., MgO.