

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

(21) **PI0621296-4 A2**

(22) Data de Depósito: 22/03/2006
(43) Data da Publicação: 06/12/2011
(RPI 2135)



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

(54) Título: PROCESSO APERFEIÇOADO PARA PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO

(30) Prioridade Unionista: 31/01/2006 IN 2622/DEL/2006

(73) Titular(es): Council Of Scientific And Industrial Research

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

(74) Procurador(es): Guerra ADV.

(86) Pedido Internacional: PCT IB2006000627 de 22/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/088407de
09/08/2007

(57) Resumo: PROCESSO APERFEIÇOADO PARA PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO. Esta invenção fornece um processo aperfeiçoado para a preparação do MgO a partir da reação do sal e do alcalóide/cal de magnésio. O Magnésio natural (OH) 2 é calcinado diretamente e então tratado com água para desintegrar espontaneamente a massa e produzir uma pasta e dissolver os sais solúveis. Esta pasta é muito mais fácil de filtrar e lavar do que a pasta original do Mg(OH)2, o que auxilia a acelerar a operação de purificação e também para preservar a água potável. Outra vantagem importante do método atual é que mesmo os produtos com uma reação pastosa ou de massa e que são processados utilizando bate-deiras de massa e equipamentos similares podem ser trabalhados com facilidade. Não há qualquer comprometimento da qualidade do MgO obtido desta maneira.

**PROCESSO APERFEIÇOADO PARA PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO****Campo da Invenção**

Esta invenção refere-se à preparação de magnésia pura (MgO) a partir do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ natural. Mais especificamente, a invenção está relacionada à preparação desse MgO sem submeter o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a uma lavagem elaborada, conforme praticado anteriormente, mas ao invés disso calcinar levemente a massa crua para obter um material prontamente filtrável que seja mais fácil de purificar.

Antecedentes da invenção

O óxido de magnésio é um composto importante que encontra aplicação em várias indústrias. O óxido de magnésio tem o ponto de fusão mais elevado do que os óxidos com preços moderados e, portanto, é uma matéria prima para tijolos refratários e outros materiais. É o único material diferente do ZrO_2 que pode suportar um aquecimento durante períodos longos acima de 2000°C .

Pode-se consultar a Enciclopédia de Ullmann, 6ª edição (versão eletrônica) onde se afirma que: "As crescentes demandas por materiais refratários em consequência de temperaturas operacionais mais elevadas e tempos mais curtos em fornos metalúrgicos e reatores somente podem ser obtidos por meio da sinterização de óxido de magnésio puro de alta densidade. Pequenas quantidades de "contaminante" são desvantajosas se formarem substâncias de baixa fusão com o MgO (por exemplo, com CMS a 1485°C ou com o C_2F a 1200°C , porque isso conduz à deterioração das propriedades mecânicas (por exemplo, estabilidade da resistência e do volume) sob altas temperaturas. Portanto, os sinterizados de alta qualidade contêm um baixo teor de fases de silicato com alta fusão (tais como o C_2S), e um baixo teor de B_2O_3 , e um alto nível de contato direto de periclásio – periclásio (sem fases intermediárias do silicato).

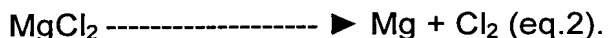
Os tijolos de óxido de magnésio possuem uma alta capacidade de armazenagem de calor e uma alta condutividade térmica. São utilizados em aquecedores eficientes de armazenagem com baixa demanda. O calor gerado por um elemento de aquecimento é transferido ao tijolo de óxido de magnésio e aumenta a sua temperatura. A condutividade térmica é aumentada por um alto teor de periclásio e por uma baixa porosidade. O calor específico somente é ligeiramente reduzido pelo SiO_2 e pelo Al_2O_3 , mas é significativamente reduzido pelo CaO , pelo Cr_2O_3 . Os tijolos não devem conter CaO livre (risco de hidratação) ou fases de cristal com diferentes modificações.

Anteriormente, a magnésia cáustica era produzida exclusivamente à base de magnesita criptocristalina com um baixo teor de ferro, mas agora também é obtida de todos os tipos de magnesita e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O seu teor de MgO varia de ca. 65 a 99 wt %, e pode alcançar até 99,9%. O óxido de magnésio é freqüentemente triturado antes da utilização. A magnésia extremamente cáustica reativa pode ter uma área de superfície de até $160 \text{ m}^2/\text{g}$. Dependendo da temperatura de combustão, o produto é denominado de *queimado leve* ($870^\circ\text{b} - 1000^\circ\text{C}$) ou *queimado forte* ($1550 - 1650^\circ\text{C}$). A magnésia cáustica com *queima leve* torna-se hidratada em água fria e é solúvel em ácido diluído. Possui uma densidade intrínseca de $0,3\text{-}0,5 \text{ g/cm}^3$ e uma área de superfície específica (BET) de $10\text{-}65 \text{ m}^2/\text{g}$. A magnésia cáustica com queima forte possui uma densidade intrínseca a granel de $1,2 \text{ g/cm}^3$ (densidade intrínseca de 2 g/cm^3).

A MgO pode ser hidratada com pressão para formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Pode igualmente ser convertida em MgCl_2 anídrico por meio da reação de eq. 1 (*Produção Eletrolítica de Magnésio*, Kh. L. Strelets, Keter Publishing House Jerusalém Ltd., 1977, pág. 28)



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



Alternativamente, o MgO pode ser termicamente reduzido para obter Mg.

Referência é feita à Enciclopédia Ullmann onde é relatado que a magnésia pode ser

5 preparada pela decomposição da magnesita (MgCO_3). O principal inconveniente deste método é que o minério da magnesita pode ter elevados níveis de impurezas.

As magnesitas de mais alta qualidade, especialmente aquelas para aplicações refratárias, são necessárias para um produto de magnésia com um teor elevado de MgO , um $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ proporção de massa de 2 – 3 e baixos teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 .

10 A presença de metais que acompanham e com baixa fusão podem afetar adversamente as propriedades da magnésia sinterizada.

Referência também pode ser feita a uma publicação intitulada “Magnesita – Uma pesquisa de mercado” publicada pelo Departamento Indiano de Minas, Nagpur e à “Magnesita” no Livro do Ano Indiano de Minerais, Vol. - 2 (1989), publicados pelo

15 Departamento Indiano de Minas, Nagpur, páginas - 698 a 699, onde a magnésia é preparada pela calcinação de depósitos naturais da magnesita. O inconveniente

deste processo é que os minérios de magnesita contêm uma quantidade variada de sílica, óxido de ferro, alumina e de cal como silicatos, carbonatos e óxidos. O minério seletivamente minerado passa por vários métodos de beneficiamento como a

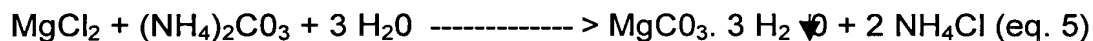
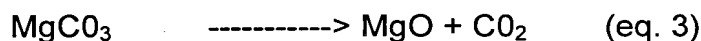
20 trituração e separação por tamanhos, separação de meios pesados, e flutuação de espuma para reduzir o teor de cal e de sílica antes da calcinação. A separação magnética reduz a concentração de ferro, mas somente é eficaz quando o ferro

estiver presente na forma de minerais ferromagnéticos discretos, ao invés de carbonato ferroso. Devido a tudo isso, a magnésia de alta pureza é difícil de ser

25 produzida por este processo. Referência é feita ao processo de Sulmag II (W. S.

Ainscow: "Aufbereitung von Magnesit zu hochwertiger Sintermagnesia," *TIZ* 110 (1986) no. 6, 363 -368. *Sulmag II the Sinter Magnesite Process*, Sulzer Brothers Ltd., Winterthur, Suíça) para produzir magnésia cáustica levemente queimada em uma estufa de suspensão de gás das minas de baixa magnesita. O cloreto dissolvido de magnésio é obtido pela extração seletiva com solução reciclada de NH_4Cl (eqs. 3, 4) e todas as impurezas insolúveis são removidas por meio da filtragem. Os cristais em formato de agulha de nesqueonita ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) são precipitados fora do reator e filtrados (eq. 5).

A magnésia cáustica com uma alta área de superfície específica é obtida aquecendo a nesqueonita.



O processo acima possui muitas vantagens, mas daria ao produto uma densidade intrínseca muito baixa, que pode não ser apropriada em aplicações refratárias, que compreendem o volume de aplicações da magnésia.

Referência também pode ser feita à técnica do pirohidrólise. A salmoura rica em MgCl_2 é purificada para remover o brometo e os traços de boro e então alimentada por meio de tubos de aço para os bocais do pulverizados do reator. É pulverizada dentro do reator cilíndrico, externamente isolado a ca. 600°C . A água evapora a partir das gotas atomizadas de salmoura deixando uma crosta perfurada de cloreto que reage com o vapor para formar MgO e HCl . O produto bruto é lavado com água e hidratado em um tanque agitado e concentrado em um espessador. A pasta resultante é difícil de filtrar e é lavada e seca em um filtro com tambor de vácuo de

dois estágios 5. O produto calcinado tipicamente contém $\geq 9,5$ wt% MgO, < 1 wt % CaO, $\leq 0,05$ wt% SiO₂, $\leq 0,05$ wt% Fe₂O₃, ≤ 0.005 wt% Al₂O₃, e $\leq 0,01$ % B₂O₃; sua área de superfície específica é de 2 - 50 m²/g, sendo que a densidade intrínseca a granel varia de 0,8 to 0,2 g/cm³. O principal inconveniente é que a calcinação em pulverização é um processo intensivo da energia e o bloqueio dos bocais pode causar um problema. Outro inconveniente é que o MgO obtido após a primeira calcinação conduz a uma pasta que é indicada como sendo “difícil de filtrar”, a qual compensaria qualquer vantagem que poderia ser obtida.

Referência pode ser feita à patente dos E.U. A no.: 4.255.399 datada de 10 de março de 1981 “Processo para a Recuperação do Óxido de Magnésio de Alta Pureza” de Grill et. al, onde o óxido de magnésio é obtido pela decomposição térmica de uma salmoura de cloreto de magnésio purificada previamente. O cloreto concentrado de magnésio é decomposto em um reator térmico onde os gases quentes o convertem em óxido de magnésio e em ácido clorídrico. Os problemas, sem dúvida, seriam similares aos mencionados acima.

Referência é feita à patente dos EUA de no. 6,776,972, DT. 17-08-2004 onde Vohra et al. descreveram o uso do gás HCl gerado da pirólise do pulverizador para reagir com pedra calcária, para preparar o CaCl₂, o qual pode então ser utilizado para água de salinas/subsolo para uma produção fácil de sal com o dobro de carnalita, de onde o KCl pode ser produzido. Contudo, o problema da calcinação pulverizada permanece.

Referência pode ser feita à “Preparação da chama do hidróxido de magnésio retardada pelo método da amônia.” de Li, Kemin; Zhang, Li, Wujiyan Gongye, (33 (2), 14-16 (Chinês) 2001, Wujiyan Gongye Bianjib; CA 135:115882; Seção CA: 78 (Produtos Químicos Inorgânicos e Reações), onde o retardador da chama foi

preparado permitindo a água salina após a reciclagem do K_2SO_4 , para reagir com o NH_4OH , com o tratamento hidrotérmico, para obter $Mg(OH)_2$, tratando a superfície, por meio da lavagem, secagem e esmagamento. O teor de $Mg(OH)_2$ do retardador da chama foi de 97%. Nenhuma menção é feita a qualquer processo que produza

5 MgO a partir do $Mg(OH)_2$ bruto não lavado.

Referência pode ser feita à “Recuperação do hidróxido de magnésio, da gipsita e outros produtos de salmouras naturais e técnicas, em particular das lixívias finais do trabalho da potassa.” por Krupp, Ralf (Alemanha) (Ger. Offen. DE 10154004 A1 15 de maio de 2003, 9 pp. (Alemão); CA 138:371080), onde a recuperação do $Mg(OH)_2$

10 e a gipsita de $MgSO_4$ e do $MgCl_2$ contendo resultados da salmoura pela precipitação dos Mg -íons com NH_3 ou NH_4OH . O NH_3 gasoso é recuperado pela adição de CaO e reciclado para a etapa de precipitação. O método permite a manufatura de $Mg(OH)_2$ sem impurezas tais como Fe , Mn , Al , e Ca . Embora não afirmado explicitamente, a preparação de $Mg(OH)_2$ puro, sem dúvida, envolveria a lavagem do sólido para

15 remover a aderência de NH_4Cl , de $MgCl_2$, etc.

Referência pode ser feita a “Processo de uma etapa para a manufatura do hidróxido de magnésio” por Wang, Fuwen; Zhang, Jun; Liu, Jianhua; Dong, Yijun (Shandong Haihua Grupo Corp., Ltd., República Popular da China). Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu CN 1332117 A 23 Jan 2002, 7 pp. (Chinês). (República

20 Popular da China). A água salina contendo $MgCl_2$ e uma proporção de hidróxido de amônio de $MgCl_2$ /amônia=1/(1,3-2,0)] são reagidos a 45-90° durante 5-30 minutos, filtrados, lavados, secos e pulverizados para fornecer o hidróxido de magnésio sólido. Nenhuma menção é feita às dificuldades encontradas na purificação do $Mg(OH)_2$ além da desvantagem de utilizar a amônia ao invés da cal mais

25 econômica.

A água do mar contém magnésio e tem a vantagem inerente de não ter virtualmente qualquer contaminação por sílica. Assim sendo, o Mg(OH)_2 de alta qualidade pode ser produzido principalmente utilizando água do mar/salmoura/água salina de origem marinha.

- 5 Referência pode ser feita ao trabalho de J. A. Fernández-Lozano intitulado “Utilização de Salmouras de Águas Marinhas para a Produção de Óxido de Magnésio de Alta Pureza e de Hidróxido de Magnésio” publicado nos Procedimentos do Quinto Simpósio Internacional da Sociedade Geológica de Salt - Ohio do Norte, 1979, páginas 269-279 onde o autor afirma que o Mg(OH)_2 que pode ser obtido da
 10 reação da salmoura de água marinha rica em MgCl_2 e amônia pode ser composto por alta pureza pela lavagem do hidróxido e que, em princípio, o MgO de alta pureza pode ser obtido como resultado. Nenhuma menção é feita às dificuldades encontradas na purificação do Mg(OH)_2 , além da desvantagem de utilizar a amônia ao invés da cal mais econômica.

- 15 Referência é feita à preparação de MgO de Mg(OH)_2 pela calcinação (eq. 6).
 $\text{Mg(OH)}_2 \text{ ----- } \blacktriangleright \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ (eq. 6)

- Referência é feita igualmente a Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª Ed., Vol. 15, pág. 690 onde se afirma que “Para precipitar e recuperar o hidróxido de magnésio de soluções de sais de magnésio, uma base forte é adicionada. A base
 20 mais comumente utilizada é o hidróxido de cálcio derivado da cal (CaO) ou da cal (CaO-MgO).” O hidróxido de sódio é utilizado como um precipitador se um produto com baixo teor de CaO for desejado.

- Referência pode ser feita ao trabalho intitulado “Carbonação de Suspensões Aquosas contendo Óxidos ou Hidróxidos de Magnésio” por Robert L. Evans e Hillary
 25 W. St. Clair em “Química Industrial e de Engenharia” 1949, 41 (12), 2814-2817, onde

uma modificação do processo de Pattinson (carbonação do hidróxido de magnésio em bicarbonato de magnésio) é descrito. Uma suspensão do hidróxido de magnésio é carbonatada para formar uma solução metastável de bicarbonato de magnésio. Após a separação de impurezas insolúveis, a solução é descarbonatada pelo aquecimento ou aeração e o carbonato de magnésio precipita como tridrato, pentahidrato ou carbonato básico. A precipitação é recuperada a partir da solução pela filtragem e convertida em óxido de magnésio pela decomposição térmica. O principal inconveniente do processo é que o processo é muito sensível à pressão parcial do dióxido de carbono e à temperatura. A estabilidade da solução metastável de bicarbonato do magnésio reduz significativamente conforme a temperatura acima da temperatura ambiente normal. Além disso, a densidade intrínseca do MgO seria demasiado baixa para aplicações refratárias.

Referência pode ser feita ao trabalho "Problemas de Engenharia Química no Processo de Magnésia da Água Marinha" lido por H. W. Thorp e W. C. Gilpin em uma reunião do grupo de engenharia química, realizada no apartamento da sociedade geológica, Burlington House, Londres, W. I, na terça-feira, 25 de outubro de 1949 onde a recuperação da magnésia da água do mar encontra dificuldades de precipitação do hidróxido de magnésio de forma que se estabeleçam rapidamente e que produzam um sedimento que seja fácil de secar. Percebe-se que cada tonelada de magnésia deve ser separada de cerca de 300 toneladas de água, cuja quantidade não inclui a água utilizada para lavar o precipitado. É necessário garantir a contaminação mínima pela cal; a água do mar é tratada antes da remoção do hidróxido de magnésio, com uma proporção pequena de cal para precipitar o íon do bicarbonato como o carbonato de cálcio.

Referência é feita à Enciclopédia Ullmann onde a produção de MgO a partir da água

do mar e de salmouras é descrita. 470 m³ de água do mar são necessários para produzir uma 1 t de MgO; na prática 600 m³ são necessários. O processo baseia-se na precipitação do hidróxido de magnésio (solubilidade em água 0,0009 wt %) pela adição de hidróxido de cálcio (solubilidade de 0,185 wt%):



Os inconvenientes principais do processo são que uma alimentação de água doce (> 40 m² por tonelada de MgO) é necessária para lavar o Mg (OH) 2 e para produzir o leite de cal. Depósitos de calcário ou dolomita de alta pureza devem estar disponíveis nos arredores; eles são calcinados e hidratados para fornecer Ca (OH)₂

10 como o agente de precipitação e devem, conseqüentemente, conter quantidades mínimas de elementos que formem carbonatos, sulfatos, etc. insolúveis. A água doce também exige ser descarbonatada. Exceto se tratadas especialmente, a magnésia cáustica e sinterizada produzida da água do mar, usualmente contém ca. 0.2 % B₂O₃ e pequenas quantidades de CaO, SiO₂, Al₂O₃, e Fe₂O₃ derivadas de

15 calcário ou resíduos na água do mar. O teor de B₂O₃ de magnésia normalmente é reduzido até ca. 0,05% utilizando um excesso de cal de 5 a 12% para a precipitação (limitação excessiva); isto aumenta o pH a 12 e minimiza a adsorção do boro. Exceto por todos os inconvenientes óbvios, nenhuma menção é feita às dificuldades de lavar o Mg(OH)₂ e que o problema é ainda mais complexo em conseqüência da

20 limitação excessiva.

Referência também pode ser feita ao trabalho "Recuperação de Compostos de Magnésio da Água do Mar" por W. C. Gilpin e N. Heasman em "Química e Indústria", de 6 de julho de 1977, 567 - 572, onde o processo de recuperação da magnésia da água do mar e os problemas com o processo são claramente esboçados. Os

25 inconvenientes do processo são similares aos descritos acima.

Será óbvio a partir da invenção prévia que onde quer que o magnésio $(\text{OH})_2$ foi utilizado como intermediário na manufatura de MgO , o mesmo é primeiramente purificado para obter $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puro antes da calcinação para obter o MgO . Infelizmente, por ser naturalmente viscoso, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtido na reação da precipitação é difícil de filtrar e a purificação tem cada vez mais dificuldades para alcançar altos níveis de pureza.

Objetivos da invenção

O objeto principal desta invenção é fornecer um processo aperfeiçoado para a preparação da magnésia a partir do hidróxido de magnésio bruto, onde o hidróxido de magnésio bruto na forma de uma sedimentação filtrada ou de uma pasta não filtrada é, primeiramente, convertido em MgO através da calcinação leve e a massa é então lavada e filtrada para remover as impurezas aderentes com maior facilidade do que possível no processo convencional de lavagem do hidróxido de magnésio precipitado sem impurezas antes da calcinação.

Outro objeto é produzir o hidróxido de magnésio bruto na forma de uma pasta fluida filtrável.

Ainda outro objeto é obter o hidróxido de magnésio sob a forma de uma pasta ou de uma massa sólida que possa ser submetida à secagem e a uma calcinação leve, diretamente, sem utilizar qualquer filtragem.

Mais outro objeto é produzir tal hidróxido de magnésio bruto a partir da reação entre o MgCl_2 e o alcalóide com ou sem a utilização de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como origem.

Ainda outro objeto é conduzir a reação tanto em temperatura ambiente ou sob temperaturas elevadas para garantir a mistura adequada da massa durante a reação.

Outro objeto é utilizar uma batedeira sigma ou um amassador de massa ao invés de

um reator convencional para promover a reação entre o MgCl_2 e o alcalóide na massa semi-sólida.

Contudo, outro objeto é fazer a massa mais filtrável após uma leve calcinação a 600-900°C.

- 5 Ainda outro objeto é explorar a estabilidade térmica relativa do cloreto de cálcio no domínio da temperatura da calcinação leve, de maneira a obter uma mistura do MgO e de CaCl_2 durante a calcinação leve do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Outro objeto é converter simultaneamente a aderência do MgCl_2 em vapor de MgO e de HCl no processo de calcinação leve.

- 10 Ainda outro objeto é tratar a massa levemente calcinada com a quantidade exigida de água para desintegrar espontaneamente as protuberâncias e dissolver os sais solúveis onde a pasta fluida resultante for facilmente filtrável.

Ainda outro objeto é garantir que o aumento da temperatura durante o tratamento da massa levemente calcinada com água seja mantido a $\leq 50^\circ\text{C}$ para minimizar o

- 15 reidratação do MgO .

Outro objeto é mostrar que mesmo quando a reidratação ocorre até uma extensão, a capacidade de filtragem da massa permanece superior à do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipitado.

Outro objeto é mostrar que o MgO não oclui os sais de maneira irreversível e como tal, o MgO pode ser prontamente lavado sem os sais.

- 20 Ainda outro objeto é lavar o MgO sem sais e tratá-lo com água contendo aditivos apropriados para reduzir as impurezas do boro no MgO .

Outro objeto é descongestionar a produção de MgO acelerando a taxa que determina a operação, especialmente a lavagem de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, não lavando o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e ao invés disso lavar moderadamente o MgO bruto calcinado com muito mais

- 25 facilidade.

Outro objeto é preservar o uso de água fresca.

Outro objeto ainda é obter CaCl_2 sob a forma de uma solução concentrada quando a reação da precipitação for realizada com cal.

5 Ainda outro objeto é utilizar a solução concentrada de CaCl_2 para a dessulfatagem da água salina para garantir uma matéria prima de MgCl_2 sem sulfato.

Outro objeto é recalcinar o MgO purificado a $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ para produzir o MgO calcinado cáustico, ou em temperaturas ainda mais elevadas para produzir a magnésia queimada ou sinterizada.

10 Ainda outro objeto é utilizar o MgO levemente calcinado diretamente após a lavagem, filtragem e secagem em aplicações onde algum grau de hidrólise MgO - que pode ocorrer durante a lavagem pode ser tolerado, por exemplo, na preparação do carvão comprimido antes da sinterização ou para preparar leite de magnésia.

Ainda outro objeto é obter MgO sem esforços e sem comprometer a sua pureza.

Sumário da invenção

15 O objetivo desta invenção é fornecer um processo aperfeiçoado de preparação de MgO a partir do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, onde o principal gargalo do processo convencional, especialmente a natureza tediosa da purificação para livrar o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ das impurezas, é superado eliminando-se a lavagem do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bruto e até a necessidade de filtragem em um caso de aplicação especial da invenção e ao invés

20 de calcinar levemente a massa para converter o hidróxido em óxido, que é mais facilmente lavável e filtrável, reduzindo assim a necessidade de água potável enquanto acelera a operação de lavagem. O processo de calcinação leve também ajuda a converter o MgCl_2 aderente em MgO . Também é demonstrado na invenção que os sais residuais no MgO , tais como o NaCl e o CaCl_2 não são irreversivelmente

25 ocluídos e que tais sais são facilmente lavados com água, e como resultado disso, a

pureza que pode ser obtida do MgO é a mesma que aquela que pode ser alcançada pro meio do processo elaborado de pré-purificação do Mg(OH)_2 , com um grande consumo de água conforme praticado na técnica anterior. A lavagem adicional com aditivos apropriados pode simultaneamente reduzir a impureza do boro no MgO . Um

5 benefício simultâneo é a alta concentração de CaCl_2 que pode ser obtida por meio deste processo, que torna a dessulfatagem mais econômica ao reduzir a carga de evaporação após a dessulfatagem. O MgO lavado pode recalcinado se necessário, ou pode ser utilizado diretamente na preparação de carvões comprimidos que podem então ser sinterizados para obter materiais refratários. O MgO parcialmente

10 hidrolisado pode também ser utilizado na preparação do Mg(OH)_2 com a hidrólise da pressão conforme praticado na técnica prévia.

Descrição da invenção

Assim sendo, esta invenção fornece um processo aperfeiçoado para a preparação do MgO . Tal processo inclui as etapas de:

- 15 i) dessulfatagem da salmoura ou da água de salinas com CaCl_2 ,
- ii) evaporação da salmoura/água de salinas purificadas após a separação de gipsita para separar o sal comum e a carnalita ($\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$),
- iii) recuperação do MgCl_2 puro e outras águas sem sal da etapa (ii),
- iv) evaporação adicional da água de salinas da etapa (iii) para obter $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$
- 20 cristalino,
- v) misturando $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ com as fontes de Mg(OH)_2 , e continuar tratando com alcalóides ou com pasta líquida de cal/ cal hidratada para obter a pasta fluída/pasta de Mg(OH)_2 ,
- vi) filtrar a pasta/pasta líquida resultante para obter Mg(OH)_2 bruto e cloreto de
- 25 cálcio, utilizando alternativamente a pasta bruta de Mg(OH)_2 sem filtrar,

vii) secagem da pasta bruta acima de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, seguida por calcinações para converter $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO , e converter o MgCl_2 aderente em MgO e gás HCl ,

viii) tratar a massa calcinada de MgO obtida na etapa (vii) com água para desintegrar as protuberâncias e dissolver assim o cloreto de cálcio e outros sais solúveis em

5 água para obter a pasta fluida,

ix) filtrar a pasta fluida resultante e em seguida lavar os resíduos com água para torná-la livre de impurezas,

x) secagem do resíduo de massa resultante contendo principalmente MgO e recalcinando o mesmo para obter o MgO altamente purificado desejado e xi) utilizar

10 a solução do CaCl_2 obtida nas etapas (vi) e (ix), para dessulfatar a salmoura ou água de salinas da etapa (i) se cal for utilizada na etapa (v).

Em uma representação desta invenção, a água de salinas utilizada na etapa (i) é obtida de salmoura do oceano, salmoura de mar, salmoura de subsolo e de lagos.

Em outra representação, a água de salinas contendo sulfato utilizada na etapa (i) é

15 dessulfatada na faixa de densidade de $29\text{-}32^\circ\text{Be}'$.

Em outra representação, a carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), obtida na etapa (ii) é cristalizada entre $32\text{-}36^\circ\text{Be}'$ ou com evaporação solar ou forçada e a água de

salinas da etapa (iii) com uma densidade de $35,5\text{-}36,0^\circ\text{Be}'$ contém $450\text{-}460\text{ gL}^{-1}$ de MgCl_2 , $5\text{-}10\text{ gL}^{-1}$ de NaCl , $5\text{-}10\text{ gL}^{-1}$ de KCl , $5\text{-}15\text{ gL}^{-1}$ de Ca , $0\text{-}5\text{ gL}^{-1}$ de sulfato, $6\text{-}7$

20 gL^{-1} , $\text{Br- } 0,02 - 0,04\%$ B_2O_3 .

Em ainda outra representação a água salina da etapa (iii) é utilizada como tal ou, de preferência, desbromada para recuperar o bromo e reduzir simultaneamente as impurezas de Br na água salina desbromada $<0.5\text{ gL}^{-1}$..

Em ainda outra representação a água salina da etapa (iii) pode ser utilizada para a

25 recuperação de MgO ou, de preferências, pode ser desbromada e utilizada sem a

cristalização da etapa (iv).

Em ainda outra representação, a água salina final da etapa (iii) é evaporada na etapa (iv) para reduzir o volume em 20-25% de maneira a cristalizar o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rendimento de 60-80%) que está livre dos sais acima e contém 0,020-0,015% de impurezas B_2O_3 .

Em ainda outra representação, outros sais de magnésio solúveis tais como sulfato de magnésio ou nitrato de magnésio podem ser utilizados como uma fonte de magnésio.

Em ainda outra representação, o alcalóide utilizado na etapa (v) é cal, soda cáustica e amônia.

Em ainda outra representação, a cal utilizada na etapa (v) é selecionada entre cal viva, cal hidratada, e cal dolomítica na forma sólida ou de pasta fluida.

Em ainda outra representação, a cal hidratada utilizada na etapa (v) é preparado pela hidratação da cal viva seguida pela ciclonagem e secagem para produzir uma cal hidratada sólida melhorada e água de cal que pode ser utilizada para hidratar um lote novo de cal viva.

Em outra representação, o estequiométrico equivalente ao alcalóide utilizado na etapa (v) está na faixa de 0,8-1,0.

Em ainda outra representação, a quantidade de fontes de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ utilizadas na etapa (v) está na faixa de 0-10% mol para o mol de sal de magnésio capturado.

Em outra representação a temperatura da reação da precipitação na etapa (v) está na faixa de 20-120°C.

Em ainda outra representação, o tempo de reação utilizado na reação da precipitação na etapa (v) está na faixa de 5-90 minutos sob condições de mistura específicas.

Em outra representação, a secagem da massa pastosa obtida na etapa (vi) é executada a 70-120°C em fornos convencionais ou através da secagem solar.

Em outra representação a operação de calcinação na etapa (vii) é executada a uma temperatura na faixa de 500-1000°C, de preferência 600-900° C, em um alto-forno
5 ou em um calcinador giratório ou forno vertical, dependendo da forma física da matéria seca.

Em ainda outra representação, a operação de calcinação da etapa (vii) converte o MgCl_2 aderente em MgO , com uma liberação concomitante de vapor de HCl e de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no CaCl_2 fundido que é hidratado com a liberação do calor e fornece a
10 força motriz para a desintegração da massa bruta e também a solubilização rápida do CaCl_2 .

Em outra representação, a água utilizada na etapa (viii) inclui amplamente as lavagens recicladas dos lotes anteriores e a quantidade de água é suficiente para 10 dissolver todos os sais solúveis no MgO e também garantir que a temperatura da
15 pasta fluida seja controlada a uma temperatura de 40-90°C, de preferência na faixa de 55-65°C, para uma maior solubilidade dos sais, tais como o CaCl_2 em uma temperatura mais elevada e para minimizar a hidrólise do MgO .

Em outra representação, a água utilizada nas etapas (viii) e (ix) contém aditivos para remover as impurezas do boro no MgO ou não contém aditivos.

20 Em outra representação, as operações da lavagem e de filtragem da etapa (ix) são aceleradas em consequência da filtrabilidade aperfeiçoada do levemente calcinado MgO em comparação ao Mg(OH)_2 .

Outra representação, o requisito da água para a purificação da massa calcinada na etapa (ix) é reduzida por um fator duplo de 2-5 como consequência da filtrabilidade
25 melhorada do MgO levemente calcinado em comparação ao Mg(OH)_2 .

Em ainda outra representação, o resíduo molhado obtido na etapa (vii) é útil para a preparação do leite de magnésia.

Em ainda outra representação, o resíduo molhado obtido na etapa (vii) é seco para produzir MgO ou recalcinado a uma temperatura em uma faixa de 500-2200° C para
5 obter o produto desejado.

Outra representação, quando o alcalóide utilizado na etapa (v) for amônia, a operação das calcinações da etapa (vii) remove todas as impurezas para produzir um MgO de alta pureza e ajuda a evitar a operação das etapas (viii) e (ix).

Um ainda outra representação, a velocidade do trabalho e a preservação de água
10 potável não comprometem a qualidade e o MgO é obtido com uma pureza similar àquela obtida através do processo de trabalho convencional do $Mg(OH)_2$.

Em ainda outra representação desta invenção, o produto intermediário obtido na etapa (vii) é lavado com água e filtrado para remover o cloreto de cálcio conforme as etapas (viii) & (ix).

15 Em ainda outra representação desta invenção, a operação de filtragem, seguida pela lavagem das etapas (viii) & (ix) pode ser realizada facilmente em um filtro Nutsche ou no filtro de disco rotativo ou na prensa do filtro.

Em outra representação desta invenção, a filtragem foi considerada rápida.

Em outra representação desta invenção, a operação de calcinação da
20 etapa (x) foi realizada em um alto forno a 900°C durante 2-3 horas e com a elevação gradual da temperatura.

Em ainda outra representação desta invenção, o MgO possui uma pureza de 98,0-98,9% quando produzido diretamente da água salina da etapa (iii) e é obtida uma pureza na faixa de 99,1-99,7 quando preparado com $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ cristalizado ou
25 recristalizado da etapa (iv).

Em outra representação desta invenção, o MgO obtido da água salina final da etapa (iii) possui um nível de impureza B_2O_3 de 0,10-0,12%, enquanto o nível for 0,060-0,080% quando preparado de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ cristalizado da etapa (iv) e 0,010-0,015% quando preparado de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ recristalizado.

- 5 Em ainda outra representação desta invenção, o nível de B_2O_3 no MgO pode ser ainda mais reduzido através do tratamento apropriado do precursor do $Mg(OH)_2$ ou do próprio MgO.

Em ainda outra representação, a cal utilizada na etapa (v) é cal hidratada ou cal viva na forma de uma suspensão sólida ou de sólido.

- 10 Em outra representação a solução das etapas (vi) e (ix) contém 20-30% de $CaCl_2$ e pode ser utilizada diretamente na reação de dessulfatação da etapa (i), ou pode ser purificada através de filtração e/ou adição de ácido para dissolver novamente o $Mg(OH)_2$ antes da execução da próxima etapa (i) ou utilizando de outra forma se a dessulfatação da água salina não for necessária.

- 15 A etapa inventiva está na preparação de magnésia a partir do cloreto de magnésio, via formação intermediária de hidróxido de magnésio na sua reação com alcalóide ou cal hidratada. O resíduo filtrado ou a pasta não filtrada de hidróxido de magnésio é convertida posteriormente em MgO através de calcinação leve, seguida pela lavagem com água e filtração, para remover as impurezas aderentes com maior
20 facilidade do que no processo convencional de lavagem do hidróxido de magnésio precipitado antes da calcinação.

As características importantes desta invenção são:

(1) Reconhecer que o principal inconveniente da produção de MgO a partir do $Mg(OH)_2$ é pouca capacidade de filtração do último, devido à sua natureza coloidal.

- 25 Isto torna a purificação do magnésio $(OH)_2$ uma questão de consumo de tempo e

exigente em termos de volume de água potável por tonelada de MgO.

(2) Reconhecer que quando o objetivo é o MgO, não há necessidade de purificar o Mg(OH)_2 precursor.

5 (3) Observar que a pasta fluída do MgO puro é mais fácil de filtrar do que a pasta aquosa do Mg(OH)_2 puro.

(4) Observar que enquanto a mistura inicial do produto é relativamente fácil de filtrar, o processo de filtração torna-se cada vez mais tedioso quando o Mg(OH)_2 se torna cada vez mais livre do sal.

(5) Concluindo, com base na literatura disponível que a reidratação de MgO é um
10 processo fácil em alta temperatura e pressão mas mais difícil sob condições ambientais, apesar de alguma quantidade de formação de Mg(OH)_2 ocorrer indubitavelmente conforme evidenciado nos exemplos da invenção atual. Raciocinando então que a elevação da temperatura durante a lixiviação dos sais da massa calcinada do MgO pode ser controlada resfriando a massa calcinada até a
15 temperatura ambiente e adicionando o volume adequado de água para minimizar a elevação da temperatura.

(6) Raciocinando depois disso que se o Mg(OH)_2 bruto é levemente calcinado e tratado com água, então o MgCl_2 aderente se converteria em MgO para aumentar o rendimento do MgO, enquanto sais residuais no MgO (NaCl e CaCl_2 quando a
20 precipitação é realizada com NaOH e cal, respectivamente) se dissolverão na água exceto se ocluído no MgO e a massa deve ser mais facilmente filtrável utilizando a lógica dos itens (3) e (5) acima. Quando a amônia for utilizada como o agente de precipitação, o subproduto NH_4Cl se dissolveria mesmo sob condições de calcinações leves e não haveria necessidade de qualquer purificação.

25 (7) Na hipótese de que mesmo se o MgO bruto de (6) acima está sob a forma de

protuberâncias, tais protuberâncias devem se desintegrar espontaneamente em contato com a água e produzir uma pasta fluída, o que evitaria a necessidade de triturar o material e também forneceria um contato direto necessário para lavar a matéria solúvel em MgO .

5 (8) Realizar experiências para demonstrar o que é suposto em (6) e (7) acima certamente é verdadeiro e as protuberâncias do MgO bruto não exigem trituração e podem ser mais facilmente purificadas do que o Mg(OH)_2 anterior.

(9) Tirar vantagem do processo de purificação após as calcinações para reduzir não somente os sais solúveis, mas também o B_2O_3 com o uso dos aditivos incorporados
10 na solução de lavagem.

(10) Perceber que a maior vantagem de operar a invenção é a possibilidade de produzir Mg(OH)_2 bruto sob a forma de uma massa que pode ser seca e calcinada diretamente, evitando assim a filtragem conjunta, e ao mesmo tempo ajudando a preservar a água e aumentar a produção.

15 (11) Provar o conceito de (10) fazendo Mg(OH)_2 a partir reação da cal sólida hidratada (obtida pela purificação da pasta fluida através da hidrociclonagem e secagem da pasta fluída, e reciclando a água da cal para preparar mais pasta de cal e, dessa maneira, preservar também a água) e uma solução quente altamente concentrada de água salina final rica em MgCl_2 promovida pela mistura em
20 misturador sigma coberto.

(12) Reconhecer que se o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sólido for cristalizado a partir da água salina para aumentar a sua pureza, então tal sólido pode ser derretido no misturador sigma e reagido com pasta fluida de cal melhorada e seca sob condições de calor, para produzir uma massa tipo pão que poderá ser adicionalmente seca antes das
25 calcinações ou diretamente submetidas a calcinações, seguidas pela purificação da

massa, conforme descrito em (6) e (7) acima.

(13) Estender o conceito a outras bases tais como NaOH e cal dolomítica.

(14) Utilizar a fonte de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para melhorar a natureza granulada do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formada da reação da precipitação.

5 (15) Provar através de experiências com novos cálculos que quando a invenção é praticada com mais cuidado, não há perda na ignição (LOI) durante a segunda calcinação e, portanto, estabelecer que pode não ser necessário recalcar a massa após a purificação com água e, ao invés disso, poder ser utilizado diretamente para briquetagem e depois disso sinterizado para fornecer materiais refratários que são a principal utilidade do MgO .

(16) Raciocinar igualmente que a massa purificada pode ser utilizada diretamente para a produção de leite de magnésia através da hidratação da pressão conforme praticado na técnica anterior.

15 (17) Reconhecer que quando a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ for realizada com cal barata para tornar o processo econômico, maior economia pode ser obtida pela utilização do subproduto do CaCl_2 para a dessulfatação da água salina que é exigida para evitar a contaminação de magnésia com gipsita.

20 (18) Reconhecer que as calcinações de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para produzir MgO bruto permitirão obter CaCl_2 em solução concentrada durante o processo de purificação que aumentaria ainda mais a economia do processo de dessulfatação pois a carga subsequente da evaporação seria reduzida.

Os seguintes exemplos são fornecidos para fins de ilustração e não conseqüentemente não devem ser interpretados como limitando o escopo da invenção.

25 EXEMPLO-1

1 L (4.79 mol de MgCl_2) da água salina final com gravidade específica de 1.324 e composição química $\text{Ca} = 0,504 \%$ (w/v), $\text{Mg} = 11,50\%$, $\text{SO}_4 = \text{ND}$, $\text{Na} = 0,41\%$, $\text{K} = 0,4\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 0,032$ foi parcialmente evaporado pela evaporação forçada para reduzir o seu volume até 800 ml. A massa resultante foi refrigerada a uma temperatura ambiente seguida pela filtração para obter o cloreto cristalino de magnésio de 619,7 g com uma composição química, $\text{Ca} = 0,22\%$, $\text{Mg} = 11,17\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 0,0147\%$ e 370 ml de filtrado que possui uma gravidade específica de 1.338 e $\text{B}_2\text{O}_3 = 0,0657\%$. 100 g (0,465 mol MgCl_2) do produto sólido foram adicionados em uma solução NaOH (NaOH de 37g com pureza de 98% em 50 mL de água) e misturados por agitação.

A temperatura subiu até 88°C e a consistência tornou-se semi-sólida. 147 g do total de 182,7 g da massa de reação foram coletados para processamento posterior. Destes 147g, 100 g foram calcinados diretamente a 600°C para obter 41,28 g de massa calcinada, a qual foi então tratada com 50 mL de água. As protuberâncias desintegraram-se e uma pasta uniforme foi formada espontaneamente em 5 minutos. Isto foi filtrado em um funil Buchner de 2,5 de diâmetro. A massa foi então submetida a três ciclos de lavagem e filtração (2x50 mL + 1x75 mL) e o ciclo médio recebeu 1% de aditivo para reduzir as impurezas do boro. O volume total filtrado foi de 213 mL enquanto o tempo total de filtração foi de 25-30 minutos. Os resíduos molhados pesando 23,64 g foram secos em um forno a 110°C para 14,15 g de massa seca, calcinada a 900°C em um alto forno para produzir 9,67 g de MgO (isto é, perda de 31,7% na ignição) com uma pureza de 99,43% (veja o pó XRD na figura 1A). Os restantes 47g de massa de reação foram dispersos em 50 mL de água e então filtradas. Foram então submetidos a três ciclos de lavagem e filtração (3x25 mL) para produzir um total de 137 mL de filtrado, sendo o tempo de filtração total de 90-100 minutos. Os resíduos molhados pesando 19,14 g foram secos em um forno a

110°C para produzir 6,92 g de massa seca, calcinada a 900°C em um alto forno para produzir 4,59 g de MgO (perda de 33,7%% na ignição) com uma pureza de 96,15% (veja pó XRD na figura IB). Pode-se ver neste exemplo que, apesar do funil Buchner utilizado ser o mesmo em ambos os casos, demorou um terço a um quarto do tempo para filtrar a pasta fluida quando a massa calcinada inicialmente e então lavada. Como dois terços da massa total da reação foram processados dessa maneira, isto é, a base do filtro possuía uma espessura dupla e um volume duplo de água de lavagem, a velocidade real da filtração foi ainda mais pronunciada. Pode-se ver também que o processo desta invenção produziu um MgO com pureza mais elevada.

EXEMPLO-2

25 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,122 mol) grau AR com 99% de pureza foram misturados completamente com 9,5 g de cal hidratada (0,122 mol) [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] = ensaio de 95%] para formar uma massa sólida pastosa com um peso de 34 g que, ao secar a 100 - 110°C por duas horas, rendeu uma massa seca de 28,31 g. A perda na secagem foi de 16,73%. Esta massa seca foi calcinada a 600°C por duas horas e após as calcinações, 15,87 g do material calcinado, com uma perda na ignição de 43,94%, foram coletados. Esta massa calcinada foi submetida à lavagem com água, sucessivamente por três vezes, para recuperar uma quantidade máxima de cloreto de cálcio, purificando simultaneamente o produto. Na primeira lavagem de 25 mL, a concentração de CaCl_2 foi de 40,8%, recuperando 10,2 g (0,092 mol) de CaCl_2 que era de 75,4% da quantidade esperada de cloreto de cálcio (a quantidade prevista baseada na cal hidratada é de 13,54 g; 0,122 mol). Ao todo, 0,2 litros da água de lavagem foram utilizados na operação de lavagem, recuperando assim um total de 11,8 (0,106 mol; rendimento de 87,1%) de CaCl_2 . Como no caso do Exemplo 1, a

filtragem foi muito mais fácil do que no processo convencional de purificação de Mg(OH)_2 . O sedimento molhado lavado foi calcinado a 900°C por duas horas para obter 3,89 g (0,095 mol; rendimento isolado de 11,9%) do óxido de magnésio calcinado, com a seguinte composição química: $\text{MgO} = 98,80\%$ e $\text{CaO} = 1,53\%$.

- 5 Este exemplo mostra que a lavagem do produto intermediário calcinado a 600°C facilita a lavagem e a filtragem sem comprometer a qualidade do produto. Além disso, o CaCl_2 poderia ser obtido em uma forma altamente concentrada, que seria benéfica para a dessulfatação pois a carga subsequente da evaporação seria reduzida.

10 EXEMPLO - 3

- 0,10 litros (0,479 mol de MgCl_2) da água salina final do Exemplo 1 foram misturados sob agitação com 30 g [0,385 mol de Ca(OH)_2] de cal hidratada com ensaio de 95% w/w (8,3% do requisito estequiométrico para a formação de Mg(OH)_2). A pasta resultante foi filtrada sob vácuo, o que foi lento. Resíduos molhados pesando 95,12 g e 45 mL do filtrado com a seguinte composição química: $\text{CaCl}_2 = 30,06\%$, [total de 13,53 g (0,122 mol de CaCl_2), $\text{Mg} = 2,94\%$ foram coletados. Dos 42,73 g totais (0,385 mol) supõe-se a formação de CaCl_2 , (baseada na adição de cal hidratada), 31,6% de CaCl_2 foram obtidos neste filtrado. O resíduo molhado foi calcinado a 600°C por três horas e 46,1 g do material calcinado foram obtidos. O material calcinado desintegrou-se facilmente em 70 mL de água. 62 mL do filtrado com uma concentração de 35% de CaCl_2 e 21,73 g (0,196 mol) totais de CaCl_2 foram obtidos, o que foi 50,9% da quantidade prevista de cloreto de cálcio. Outras três lavagens, cada uma de 50 mL (total de 150 mL) foram repetidas utilizando aditivo em uma concentração de 1% para minimizar as impurezas do boro no produto. 144 mL do filtrado contendo um total de 4,7 g de CaCl_2 (0,042 mol de CaCl_2) foram obtidos. A

recuperação total do CaCl_2 foi de 39,96 g, (0,36 mol), o que foi 93,5% do previsto. A filtragem em cada lavagem foi considerada fácil. O resíduo molhado lavado pesando 40,5 g foi seco em um forno a 100-110°C por duas horas e 16,88 g de material seco foram obtidos. Isto foi calcinado a 900°C por duas horas para obter 13,60 g (0,329 mol) de MgO calcinado, com perda de 19,43%, com a seguinte composição: MgO = 96,65%), CaO = 2,04% e boro como B_2O_3 = 0,0312%. A recuperação do MgO com relação à cal hidratada foi de 85,45%). Este exemplo indica que a água salina final pode ser utilizada na preparação do MgO com uma etapa adicional de filtragem para obter o resíduo para calcinações intermediárias. O teor de boro do produto pode ser reduzido através de lavagem com aditivo 5.

EXEMPLO - 4

2.0 litros da água salina final (9,58 mol de MgCl_2) conforme a composição do exemplo 1 acima foram aquecidos para evaporar a água até 150°C e reduzir o volume a 1,2 L. A água salina quente foi coletada em um misturador Sigma no qual 0,725 kg (8,81 mol); 92% da exigência estequiométrica para a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de cal hidratada comercial com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = 89,9%) (w/w) foram adicionados e bem misturados durante meia hora para formar uma massa pastosa. Do total de 2.573 kg de massa pastosa da qual se presumia nenhuma perda de peso, 0,305 kg foram secos em um forno a 110° C para obter 0,27 kg de material seco, foram calcinados em 600°C por duas horas para render 0,215 kg de massa calcinada. O material calcinado foi refrigerado à temperatura ambiente e tratado com 0,15 litros de água e depois disso lavado com 0,75 litros adicionais de água em lotes. O resíduo molhado foi seco e calcinado a 900°C para obter 61,27 g de MgO calcinado (1,44 mol) com uma composição química de MgO = 93,95%, CaO = 2,488%, Cl = 1,768%, Boro como B_2O_3 = 0,107%.

EXEMPLO - 5

10 litros da água salina final contendo 115 gL - ¹Mg foram evaporados em refrigeração e forneceram 7 kg de massa sólida. 2 kg de sólido contendo 0,329 kg de Mg (1,285 kg MgCl₂) foram coletados juntamente com 0,7 litros de água e

5 aquecidos a 150°C para obter uma solução quente que foi derramada em um misturador de fita. 0,972 kg (94% dos requisitos estequiométricos para Mg(OH)₂) de cal hidratada pulverizada (preparada com cal viva, hidratando e hidrociclonando) foram adicionados ao misturador e o conteúdo foi totalmente misturado. Após ca. 30 minutos, o pH encontrado foi de cerca de 8-9, indicando a conclusão da reação e de

10 que a mistura foi interrompida, produzindo uma massa pastosa. Do total de 3.672 kg de massa pastosa da qual se presumia nenhuma perda de peso, 1 kg foi seco em um forno elétrico a 110°C para obter 0,845 kg de massa seca. O material foi então calcinado na forma de protuberâncias a 600°C por duas horas em um alto forno para obter 0,481 kg de sólido (quantidade prevista = 0,52 kg para MgO + CaCl₂). 0,24 kg

15 de massa calcinada foram resfriados em temperatura ambiente e então adicionados a 0,45 L de água em temperatura ambiente. As protuberâncias sólidas do sólido calcinado começaram a se desintegrar em uma pasta quente (50°C). A pasta podia ser facilmente filtrada em um funil Buchner para obter 0,275 litros de filtrado contendo 29,4% fr CaCl₂. O resíduo molhado foi lavado sucessivamente com 3 x

20 0,300 litros de água e em cada caso a filtragem considerada fácil. A lavagem final continha 1,2% de CaCl₂. O resíduo foi então seco e recalcinado a 900°C para render 0,068 kg de MgO com a seguinte análise: MgO = 95,14% (veja pó XRD na Figura 2). CaO = 1,435%, Cl = 0,477%. Com reciclagem das lavagens, a exigência de água potável é de 6-8 L/kg de MgO e todas as lavagens podem ser feitas com uma alta

25 concentração de CaCl₂ (20-40%), a qual é benéfica para a uma dessulfatação

econômica da água salina.

EXEMPLO - 6

1 litro da água salina do Exemplo 5 foi aquecido para evaporar a água. Quando o volume chegou a 800 mL o aquecimento foi interrompido e a solução foi esfriada em temperatura ambiente de onde 587 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sólido e 362 mL de água salina de 36.7°Be' foram obtidos. 200 g de sólido (0,954 mol de Mg) foram aquecidos a 115°C para liquefazer a massa e nestes 3 g de fonte de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foram acrescentados sob agitação seguida da adição de [60,51 g (0,817 mol) de resíduo de cal, grau AR em 60,5 mL de água] nos lotes ao longo de 3 minutos. Depois da adição de cal, a temperatura foi registrada em 100°C, e os conteúdos se mostraram razoavelmente fluidos e o aquecimento foi interrompido. A massa foi agitada por 15-20 minutos adicionais e no momento em que alcançou a temperatura ambiente a aparência era pastosa. Esta massa pastosa (303,7 g; pH ca. 8) foi seca em um forno a 150°C e depois disso calcinada a 600°C (veja pó XRD da Figura 3A). A massa calcinada (126 g) foi resfriada a ar até a temperatura ambiente e então colocada em contato com 200 mL de água e a temperatura subiu até 64°C (esta elevação da temperatura foi devida principalmente à hidratação e à dissolução do CaCl_2 fundido conforme provado em separado pelas experiências com CaCl_2 puro fundido). A pasta fluida foi filtrada facilmente para render uma solução de CaCl_2 contendo 32,3% de CaCl_2 , e o resíduo foi também lavado facilmente com 50x2 mL de água deionizada e a seguir secado a 110°C (ver pó XRD da figura 3B) e parte da massa foi calcinada a 900°C (ver pó XRD da Figura 3C). Para g 11,0 g de massa seca, 10,8 da massa calcinada com pureza de 99,13% (impureza de somente 0,66% do CaO) foram obtidos. Pode-se ver dos perfis de pó XRD das figuras 3B e 3C que estes são virtualmente idênticos, sugerindo que a massa permanece principalmente

sob a forma do MgO mesmo depois de ser submetida à purificação com lavagem com água, o que está em linha com a LOI extremamente baixa (perda na ignição) (1,8%).

Os exemplos acima nos ensinam a maneira de aplicar a invenção, particularmente conforme aplicados a uma massa com reação semi-sólida, onde as matérias primas são utilizadas nas suas formas mais concentradas, pois do contrário não são viáveis com a tecnologia convencional. As invenções igualmente ilustram as vantagens em termos de filtrabilidade melhorada e da conservação da água, sem comprometer a qualidade do MgO. Os exemplos 5 e 6 também nos ensinam como desintegrações de massa tipo rocha e como se dispersam facilmente em contato com a quantidade de água exigida, sem necessitar de trituração ou de agitação. O exemplo 6 também nos ensina que a calcinação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 600°C não somente produz um MgO com boa capacidade de filtragem mas também produz cloreto de cálcio fundido, prontamente solúvel em água e fornece uma alta concentração de CaCl_2 aquoso. O exemplo 6 também nos ensina que o MgO bruto calcinado produzido pela rota da cal permanece não afetado durante o processo de purificação com água e não se converte em $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em nenhuma extensão significativa. O exemplo 6 também nos ensina que, através do método da invenção, é possível alcançar MgO com pureza de >99% utilizando $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristalizado e a cal barata após o aperfeiçoamento.

20 Vantagens da invenção

A principal vantagem da invenção é evitar o tedioso processo de purificação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Outra vantagem é que se pode lidar com a reação da massa, mesmo na forma de pasta ou de massa.

25 Outra vantagem importante é a preservação da água potável.

Ainda outra vantagem é a formação mínima de resíduos.

Ainda outra vantagem importante é o aumento da produção em consequência do uso dos reagentes em forma mais concentrada e acelerando a etapa de determinação da taxa, especialmente a purificação do Mg(OH)_2 .

- 5 Outra vantagem é a desintegração espontânea de protuberâncias calcinadas do MgO , eliminando a necessidade de triturar.

Outra vantagem é que o CaCl_2 no MgO bruto existe na forma de CaCl_2 fundido, o qual é imediatamente solúvel na água e rende uma solução de CaCl_2 com uma concentração de 35-40% (w/v), que ajuda a preservar a água e também melhora a

- 10 economia da dessulfatação da água salina.

Mais uma vantagem é a obtenção de um processo fácil de preparação do MgO sem comprometer a qualidade do produto.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO, caracterizado por incluir as etapas de:

- i) dessulfatagem da salmoura ou da água salina com CaCl_2 ,
- 5 ii) evaporação da salmoura/água de salinas purificadas após a separação de gipsita para separar o sal comum e a carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),
- iii) recuperação do MgCl_2 puro e outras águas sem sal da etapa (ii),
- iv) evaporação adicional da água de salinas da etapa (iii) para obter $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristalino,
- 10 v) misturando $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com as fontes de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e continuar tratando com alcalóides ou com pasta líquida de cal/cal hidratada para obter a pasta fluída/pasta bruta de $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
- vi) filtrar a pasta/pasta líquida resultante para obter $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bruto e cloreto de cálcio, utilizando alternativamente a pasta bruta de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sem filtrar,
- 15 vii) secagem da pasta bruta acima de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, seguida por calcinações para converter $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO , e converter o MgCl_2 aderente em MgO e gás HCl ,
- viii) tratar a massa calcinada de MgO obtida na etapa (vii) com água para desintegrar as protuberâncias e dissolver assim o cloreto de cálcio e outros sais solúveis em água para obter a pasta fluida,
- 20 ix) filtragem da pasta fluida resultante e em seguida lavar os resíduos com água para torná-la livre de impurezas,
- (x) secagem do resíduo molhado resultante contendo principalmente MgO e recalcinando o mesmo para obter o MgO altamente purificado desejado e
- (xi) utilizar o filtrado da solução de CaCl_2 obtido nas etapas (vi) e (ix), para
- 25 dessulfatação da salmoura ou da água salina (i) se cal for utilizado na etapa (v).

2. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, conforme solicitado na reivindicação 1, **caracterizado** pela água salina na etapa (i) da reivindicação 1 ser obtida de salmoura do oceano, salmoura do mar, salmoura do subsolo ou de lago.

5 3. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, conforme as reivindicações 1-2, **caracterizado** pelas águas salinas conterem sulfato, utilizadas na etapa (i) da reivindicação 1 dessulfatada na faixa de densidade de 29-32° Be'.

4. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, conforme as reivindicações 1-3, **caracterizado** pela carnalita 1-3 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), obtida na
10 etapa (ii) da reivindicação 1 ser cristalizada entre 32-36° Be' ou com evaporação solar ou forçada e a água de salinas da etapa (iii) da reivindicação 1 com uma densidade do 32-36° Be' contém 450-460 gL^{-1} de MgCl_2 , 5-10 gL^{-1} de NaCl , 5-10 gL^{-1} de KCl , 5-15 gL^{-1} de Ca , 0-5 gL^{-1} de sulfato, 6-7 gL^{-1} Br , 0,02-0,04 % B_2O_3 .

5. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, conforme as
15 reivindicações 1-4, **caracterizado** pela água salina da etapa (iii) da reivindicação 1 ser utilizada como tal ou, de preferência, desbromada para recuperar o bromo e reduzir simultaneamente as impurezas de Br na água salina desbromada até <0,5 gL^{-1} .

6. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as
20 reivindicações 1-5, **caracterizado** pela água salina final da etapa (iii) da reivindicação 1 ser evaporada na etapa (iv) da reivindicação 1, para reduzir o volume em 20-25% de maneira a cristalizar o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em um rendimento de 60-80%.

7. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, conforme as
25 reivindicações 1-6, **caracterizado** pelos outros sais de magnésio solúveis tais como sulfato de magnésio ou nitrato de magnésio poderem ser utilizados como uma fonte

de magnésio.

8. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-7, **caracterizado** pelo alcaóide utilizado na etapa (v) da reivindicação 1 ser cal, soda cáustica e amônia.

5 9. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-8, **caracterizado** pela cal utilizada na etapa (v) da reivindicação 1 ser selecionada entre cal viva, cal hidratada e cal dolomítica em forma sólida ou de pasta fluida.

10 10. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, conforme as reivindicações 1-9, **caracterizado** pela cal hidratada utilizada na etapa (v) da reivindicação 1 ser preparada pela hidratação da cal viva seguida pela ciclonagem e secagem para produzir uma cal hidratada sólida melhorada e água de cal que pode ser utilizada para hidratar um lote novo de cal viva.

15 11. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-10, **caracterizado** pelo equivalente estequiométrico do alcalóide utilizado na etapa (v) da reivindicação 1 estar na faixa de 0,8-1,0.

20 12. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-11, **caracterizado** pela quantidade de fontes de $Mg(OH)_2$ utilizada na etapa (v) da reivindicação 1 estar na faixa de 0-10% mol para o mol de sal de magnésio capturado.

13. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-12, **caracterizado** pela temperatura da reação da precipitação na etapa (v) da reivindicação 1 estar na faixa de 20-120°C.

25 14. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-13, **caracterizado** pelo tempo de reação utilizado na reação da

precipitação da etapa (v) da reivindicação 1 estar na faixa de 5-90 minutos, sob condições específicas de mistura.

15. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1- 14, **caracterizado** pela secagem da massa pastosa obtida na etapa (vi) da reivindicação 1 ser executada a 70-120°C em fornos convencionais ou através da secagem solar.

16. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-15, **caracterizado** pela operação de calcinação na etapa (vii) da reivindicação 1 ser executada a uma temperatura na faixa de 500-1000°C, de preferência 600-900°C, em um alto-forno ou em um calcinador giratório ou forno vertical, dependendo da forma física da matéria seca.

17. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-16, **caracterizado** pela operação de calcinação da etapa (vii) da reivindicação 1 converter o MgCl_2 aderente em MgO com uma liberação concomitante de vapor de HCl e de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em CaCl_2 fundido, que é hidratado com a liberação do calor e fornece a força motriz para a desintegração da massa bruta e também a solubilização rápida do CaCl_2 .

18. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, conforme as reivindicações 1-17, **caracterizado** pela água utilizada na etapa (viii) da reivindicação 1 compreender as lavagens recicladas dos lotes anteriores e a quantidade de água coletada é suficiente para dissolver todos os sais solúveis no MgO e também garantir que a temperatura da pasta fluida será controlada a uma temperatura de 40-90° C, de preferência na faixa de 55-65°C, para uma maior solubilidade dos sais, tais como CaCl_2 em temperaturas mais altas e para minimizar a hidrólise do MgO .

19. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-18, **caracterizado** pela a água utilizada nas etapas (viii) e (ix) da reivindicação 1 conterem aditivos para remover as impurezas do boro no MgO ou não contém aditivos.

5 20. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-19, **caracterizado** pelas operações da lavagem e de filtragem da etapa (ix) da reivindicação 1 serem aceleradas em misturas 2-5 em consequência da filtrabilidade aperfeiçoada do levemente calcinado MgO em comparação ao Mg(OH)_2 .

10 21. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-20, **caracterizado** pela necessidade de água para a purificação da massa calcinada na etapa (ix) da reivindicação 1 ser reduzida por um fator de dobra 2-5 em consequência da filtrabilidade melhorada do MgO levemente calcinado em comparação ao Mg(OH)_2 .

15 22. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-21, **caracterizado** pela sedimentação molhada obtida na etapa (vii) da reivindicação 1 ser útil para a preparação do leite de magnésia.

20 23. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-22, **caracterizado** pela sedimentação molhada obtida na etapa (vii) da reivindicação 1 ser seca para produzir MgO ou recalcinada a uma temperatura na faixa de 500-2200°C para obter o produto desejado.

25 24. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo reivindicações 1-23, **caracterizado** pelo alcalóide utilizado na etapa (v) da reivindicação 1 ser amônia, a operação das calcinações da etapa (vii) da reivindicação 1 remover todas as impurezas para produzir um MgO de alta pureza e

ajuda a evitar a operação das etapas (viii) e (ix) da reivindicação 1.

25. **PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DO MGO**, segundo as reivindicações 1-24, **caracterizado** pela velocidade do trabalho e a economia de água potável não prejudicam a qualidade e o MgO possuir uma pureza similar
- 5 àquela obtida por meio do processo convencional de produção de Mg(OH)_2 .

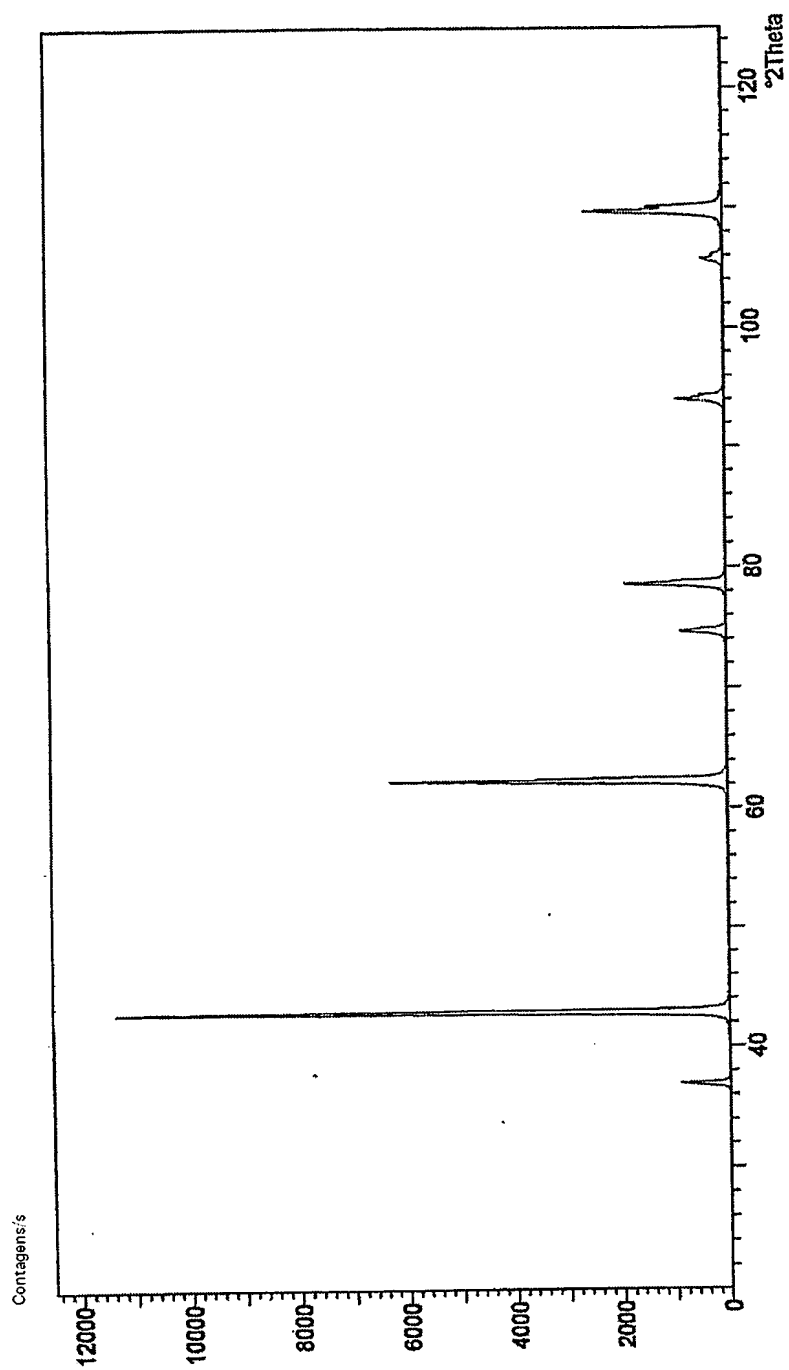


Fig. 1 (A) Pó XRD de MgO (pureza de 99,43%) do Exemplo 1 preparado pelo processo aperfeiçoado

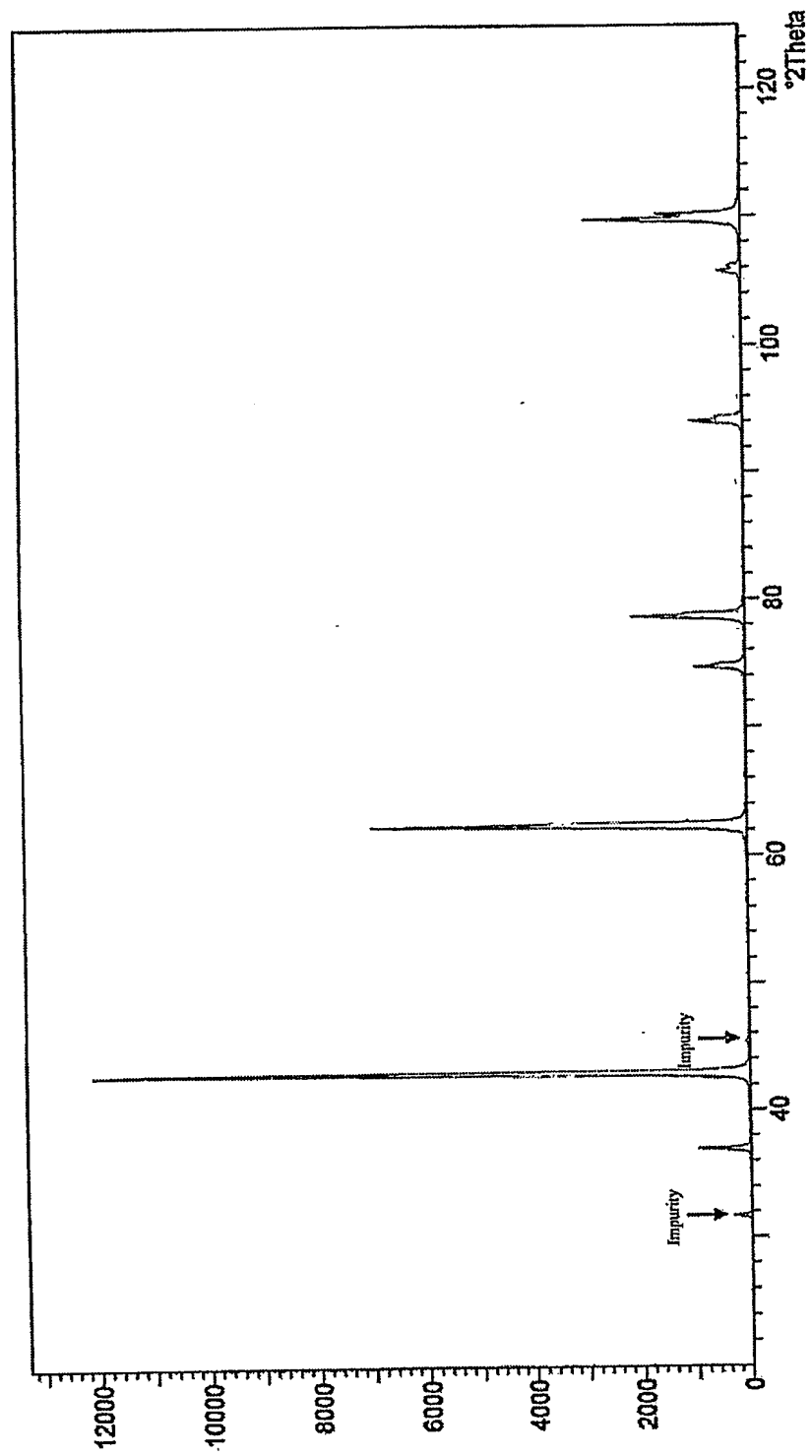


Fig. 1 (B) P6 XRD de MgO (pureza de 96,15%) do Exemplo 1 preparado pelo processo convencional.

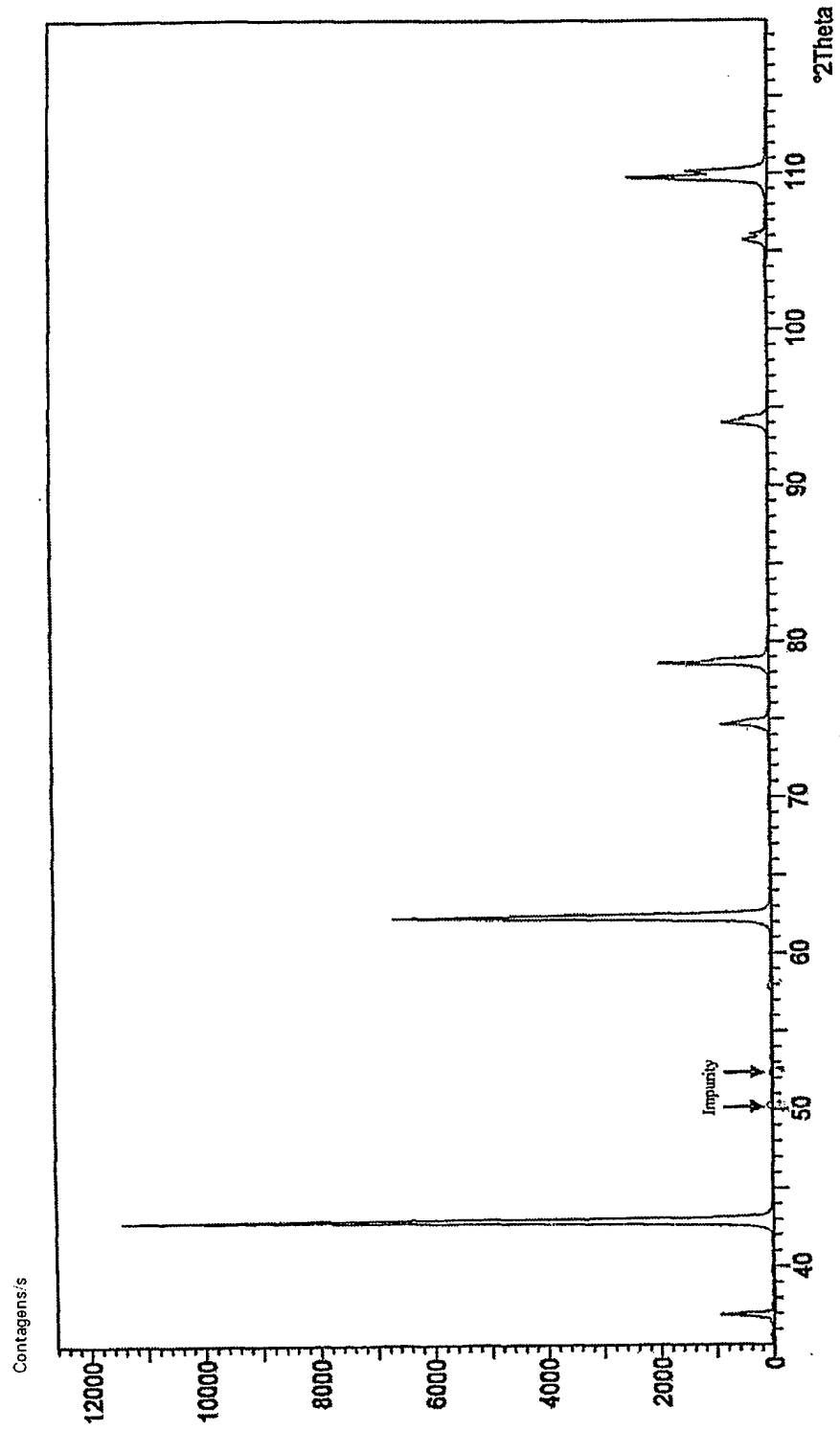


Fig. 2) Pó XRD de MgO (Pureza de 95,14%) do Exemplo 5

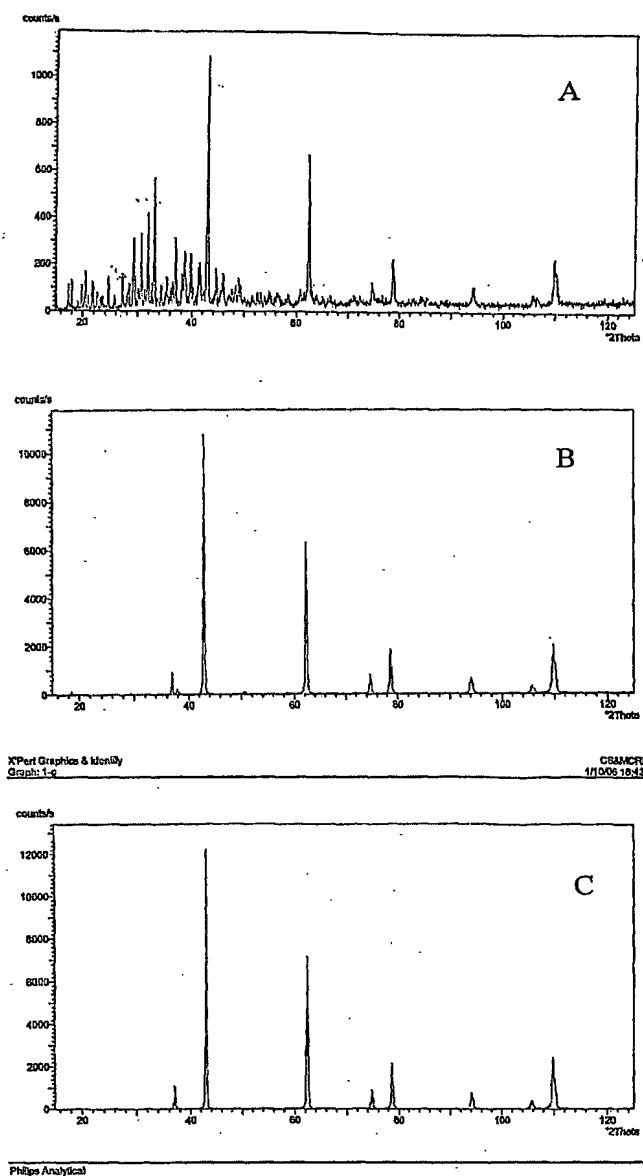


Figura 3. Padrões de pó XRD de MgO bruto (A) do Exemplo 6 (após a calcinação inicial em 600°C), (B) produto purificado obtido com a lavagem com água seguida pela secagem a 110°C, e (C) MgO purificado com pureza de 99,13%, obtida após recalcinação a 900°C.

RESUMO

PROCESSO APERFEIÇOADO PARA PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO.

Esta invenção fornece um processo aperfeiçoado para a preparação do MgO a partir da reação do sal e do alcalóide/cal de magnésio. O Magnésio natural $(OH)_2$ é calcinado diretamente e então tratado com água para desintegrar espontaneamente a massa e produzir uma pasta e dissolver os sais solúveis. Esta pasta é muito mais fácil de filtrar e lavar do que a pasta original do $Mg(OH)_2$, o que auxilia a acelerar a operação de purificação e também para preservar a água potável. Outra vantagem importante do método atual é que mesmo os produtos com uma reação pastosa ou de massa e que são processados utilizando bate-deiras de massa e equipamentos similares podem ser trabalhados com facilidade. Não há qualquer comprometimento da qualidade do MgO obtido desta maneira.