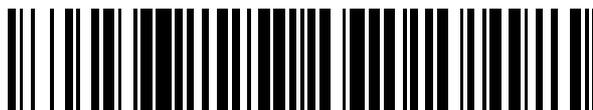


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 429**

51 Int. Cl.:

C25C 3/04 (2006.01)

C22B 26/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2015 PCT/CA2015/050670**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16008056**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2015 E 15821684 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3169817**

54 Título: **Proceso hidrometalúrgico para producir metal de magnesio puro y diversos subproductos**

30 Prioridad:

18.07.2014 US 201462026105 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.03.2020

73 Titular/es:

**ALLIANCE MAGNÉSIUM (100.0%)
9160 Leduc Blvd, Quartier DIX30, Suite 410
Brossard, (Québec) J4Y 0E3, CA**

72 Inventor/es:

**FOURNIER, JOËL y
GAUTHIER, LAURY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 748 429 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso hidrometalúrgico para producir metal de magnesio puro y diversos subproductos

Campo técnico

5 La presente descripción se refiere a la producción de metal de magnesio y diversos subproductos a partir de menas que contienen magnesio.

Técnica anterior

El magnesio es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre. Este metal de peso ligero se usa en muchas aplicaciones y un cambio reciente en la legislación sobre emisiones de la industria automovilística ha creado una recuperación de la demanda.

10 Por encima del 75% de la producción primaria de magnesio se realiza actualmente por el proceso térmico y presenta preocupaciones medioambientales importantes y un elevado consumo de energía. Se usa también la ruta de producción electrolítica y generalmente se realiza por electrólisis de la sal de agua de mar o del mar muerto. La sal del Mar Muerto generalmente contiene menos del 3,5% de magnesio.

15 Una de las dificultades relacionadas con el uso de las sales es aislar el cloruro de magnesio del resto de la alimentación, entre otros, para producir una sal de magnesio pura que se introducirá en una celda electrolítica por ejemplo.

20 La explotación de importantes depósitos de serpentina para la fibra de amianto en las últimas décadas ha generado una enorme cantidad de desechos. Esta mena consiste en más del 90% de serpentina (conocida también como hidróxido de silicato de hierro y magnesio), principalmente como lizardita $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ con cantidades minoritarias de antigorita $(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$, brucita $Mg(OH)_2$, magnetita Fe_3O_4 , awarita Ni_8Fe_3 , trazas de cromita $Fe(Cr, Fe)_2O_4$ y espinela rica en cromo $(Cr, Fe, Al, Mg)_3O_4$.

Los desechos de amianto contienen entre 23-27% de magnesio y pueden extraerse para producir magnesio puro. Contienen también aproximadamente 38% de SiO_2 , 1-6% de Fe, 0,2-0,3% de Al y 0,1-0,2% de Ni. Están presentes también cantidades traza de otros elementos.

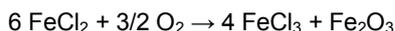
25 Se desarrollaron diversos procesos hidrometalúrgicos y electrolíticos para la mena que contiene magnesio pero ninguno de estos procesos está en producción en este momento debido a las difíciles condiciones de operación. En general, el cloruro de magnesio resultante aún contiene cantidades significativas de impurezas que deben ser retiradas antes de que se le pueda considerar como material de alimentación para la producción de magnesio por electrólisis. Estas impurezas pueden conducir a un pobre rendimiento de la celda y dar como resultado una baja eficiencia de corriente. Asimismo, estos procesos tienen como único objetivo producir cloruro de magnesio o magnesio metálico en detrimento de productos secundarios con valor comercial.

35 En el pasado, se ha propuesto un método para producir una disolución de cloruro de magnesio a partir de minerales silíceos de magnesio (Patente de EE.UU. 5.091.161). El método implica lixiviar el material con una disolución de ácido clorhídrico a una temperatura por encima de 50°C. El pH se mantiene por debajo de 1,5 para evitar la formación de gel de sílice. El lixiviado puede llevarse a cabo de una manera continua. El pH de la disolución de lixiviado se aumenta a 4,0-4,5 con magnesia para precipitar el grueso de las impurezas, seguido de una separación sólido/líquido para obtener un licor de cloruro de magnesio depurado. Una segunda etapa de purificación a pH 6,0-7,0 con sosa caustica y gas cloro permite oxidar y precipitar el hierro residual y el manganeso. Se realiza una última fase de purificación mediante una columna de intercambio iónico para retirar las cantidades traza de impurezas tales como níquel y boro.

40 De la misma manera, el documento WO 2000/017408 propone un método para producir una disolución de cloruro de magnesio a partir de materiales que contienen magnesio, pero con una única etapa de separación de impurezas.

45 Estos procesos representan una etapa significativa hacia delante por encima de aquellos conocidos previamente, pero aún tienen algunas desventajas. Por ejemplo, el uso de magnesia caustica para la retirada de impurezas de hierro es costoso y supone una fuerte carga económica. Asimismo, estos procesos no permiten la recuperación de la sílice para una venta futura, porque esta está contaminada con hierro y otras impurezas, incluyendo níquel. Aunque estos procesos contienen fases de purificación, no permiten la eliminación de algunas impurezas, tales como sulfatos. Se sabe que la introducción de sulfato en la celda electrolítica ocasiona una caída de la eficiencia de corriente por aumento de la tensión.

50 Para retirar las impurezas de hierro de la salmuera de cloruro de magnesio, se han propuesto métodos de hidrólisis tales como los descritos en los documentos WO 2014/029031 y WO 2009/153321. Brevemente, la salmuera en primer lugar se concentra y se oxida, donde el cloruro ferroso se convierte a una forma férrica y de óxido. El cloruro férrico posteriormente se hidroliza generando hematita y cloruro de hidrógeno. Las siguientes reacciones describen las etapas de oxidación e hidrólisis.



5 Aunque la recuperación de ácido clorhídrico y hematita puede conseguirse usando estos procesos, su aplicación tiende a estar limitada a licores que contienen únicamente cloruro ferroso/férrico. Cuando están presentes otros cloruros en una gran cantidad en disolución, por ejemplo cloruro de magnesio, la actividad de los iones cloruro y protones tiende a ser demasiado alta como para permitir un funcionamiento apropiado. Tales procesos transcurrirán en el laboratorio en modo discontinuo, pero no en un modo continuo, debido al aumento de concentración de cloruro de magnesio con respecto a la del hierro, entonces la disolución se congela y se hace sólida. Además, el método de hidrólisis se realiza a presión y a una temperatura elevada, de aproximadamente 200°C. Requiere un equipo caro y también consume mucha energía. Asimismo, la hidrólisis de una salmuera que contiene algo de magnesio conduce a una eficiencia de purificación pobre para el hierro. Se observó una pérdida de aproximadamente 6 a 11% del magnesio mientras se retiraba únicamente del 62 al 70% del hierro. Por lo tanto, la hidrólisis no es un método selectivo y se requieren etapas de purificación adicionales. Por lo tanto, este método no puede ser viable económicamente para grandes volúmenes.

15 Para concentrar una salmuera de cloruro de magnesio para obtener una sal hidrato, actualmente se usa evaporación. Sin embargo, este método requiere mucha energía y, en consecuencia, supone un coste importante. Por esta razón, el uso de la evaporación debe estar limitado.

20 De la misma manera, el consumo eléctrico de las fábricas de magnesio mediante un proceso electrolítico se debe principalmente a la etapa de electrólisis por la tensión de descomposición del MgCl_2 . Este consumo tiene por tanto un impacto significativo sobre el coste de producción y la rentabilidad.

Mediante un proceso de electrólisis convencional de magnesio en sal fundida, los ánodos de carbono tienden a descomponerse por reacción con el Cl_2 emitido para formar compuestos de organocloro, que tienen un impacto medioambiental negativo. El tiempo de vida del ánodo también se reduce.

25 Por consiguiente, sigue habiendo una necesidad de proporcionar un proceso global mejorado para producir metal de magnesio a partir de menas que contienen magnesio, tales como desechos de producción de amianto y de mejorar la economía global generando un subproducto valioso, limitando la adquisición de bases químicas, reduciendo el consumo energético y restringiendo las emisiones de organocloro.

Compendio

30 De acuerdo con la presente invención, se proporciona ahora un proceso para producir metal de magnesio a partir de menas que contienen magnesio, que comprende las etapas de: (a) lixiviar las menas que contienen magnesio con HCl obteniendo una suspensión que comprende cloruro de magnesio; (b) filtrar la suspensión para obtener una disolución de cloruro de magnesio y un subproducto de sílice; (c) purificar la disolución de cloruro de magnesio aumentando el pH por adición de un agente de neutralización, produciendo un agente oxidante una disolución de cloruro de magnesio; (d) separar los residuos de hierro de la disolución de cloruro de magnesio; (e) recuperar el níquel contenido en la disolución de cloruro de magnesio aumentando una segunda vez el pH añadiendo una base y recuperando por filtración una fracción rica en níquel; (f) añadir un agente oxidante y aumentar el pH de la disolución de cloruro de magnesio una tercera vez añadiendo una base y haciendo precipitar y las impurezas metálicas residuales; (g) añadir una sal neutra a dicha disolución de cloruro de magnesio haciendo precipitar iones sulfato de dicha disolución de cloruro de magnesio y separando las impurezas metálicas y sulfatos de dicha disolución de cloruro de magnesio produciendo una salmuera de magnesio puro; (h) evaporar el agua de la salmuera de magnesio y recuperar $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por cristalización usando cloruro de hidrógeno gaseoso seco; (i) deshidratar el $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtener cloruro de magnesio anhidro; y (j) electrolizar el cloruro de magnesio anhidro en una celda electrolítica alimentada, que contiene un ánodo y un cátodo, en donde se recupera el metal de magnesio.

En una realización, las menas que contienen magnesio son de serpentina.

45 En una realización complementaria, la serpentina es serpentina magnética.

En otra realización, la serpentina magnética es silicato de magnesio no activado y/o activado.

En una realización adicional, el agente de neutralización es al menos uno de serpentina activada y no activada.

50 En otra realización, el silicato de magnesio activado se obtiene moliendo la serpentina a 250 μm o menor, haciendo pasar la serpentina molida a través de un separador magnético y calcinando la fracción no magnética de la serpentina.

En otra realización, el proceso comprende además una etapa inicial de molienda de las menas que contienen magnesio antes de la etapa (a) de lixiviado.

En una realización adicional, la etapa (b) de filtración de la suspensión es una separación sólido/líquido.

- En otra realización, la separación sólido/líquido se realiza en una prensa de filtro o en un filtro prensa.
- En una realización adicional, el pH es hasta 3-4 en la etapa (c).
- En otra realización, la serpentina no magnética se activa por calcinación.
- 5 En otra realización, el agente oxidante es gas cloro, clorato de sodio, clorato de potasio, clorito de sodio, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, dióxígeno, aire o una mezcla de los mismos.
- En una realización adicional, el proceso comprende además una etapa de decantación de la disolución de cloruro de magnesio para retirar los residuos de hierro.
- En una realización, los residuos de hierro se retiran de la disolución de cloruro de magnesio por al menos una de decantación y centrifugación.
- 10 En otra realización, la base es un óxido de magnesio, un hidróxido de sodio, un hidróxido de potasio o una mezcla de los mismos.
- La fracción rica en níquel se recupera por precipitación.
- En otra realización, que no está incluida dentro del alcance de la invención reivindicada, la fracción rica en níquel se captura en un sistema de resina quelante.
- 15 En una realización, el sistema de resina quelante es la resina quelante DOWEX™ M4195.
- En una realización, la sal neutra es cloruro de bario.
- En una realización adicional, las impurezas metálicas y sulfatos se separan mediante una separación sólido/líquido de dicha salmuera de magnesio después de las etapas (f) y (g).
- En otra realización, la etapa (i) de deshidratación se realiza en primer lugar en una secadora de lecho fluidizado.
- 20 En otra realización, el cloruro de magnesio hídrico ($MgCl_2 \cdot 2H_2O$) se deshidrata adicionalmente una segunda vez en la secadora de lecho fluidizado por pulverización de gas cloruro de hidrógeno seco calentado hasta aproximadamente 450°C.
- En otra realización, la celda electrolítica comprende un electrolito de sal fundida.
- En otra realización, el cloruro de hidrógeno se recupera adicionalmente en y/o después de la etapa (j).
- 25 En otra realización, el cloruro de hidrógeno recuperado se redistribuye a las etapas (a), (h) o (i).
- En otra realización, la celda electrolítica es una celda monopolar o multipolar.
- En otra realización, el ánodo es un ánodo poroso.
- En otra realización, el gas hidrógeno se alimenta a lo largo de un tubo o conducto no poroso al ánodo poroso.
- En otra realización, la celda electrolítica se alimenta con gas hidrógeno.
- 30 En una realización más, el cloruro de hidrógeno se recupera adicionalmente después de la etapa j).
- En otra realización, una unidad de deshidratación deshidrata el HCl gaseoso recuperado de la etapa (j) produciendo cloruro de hidrógeno gaseoso seco que se recicla de vuelta a las etapas (a), (h) o (i).

Breve descripción de los dibujos

Se hará referencia ahora a los dibujos adjuntos.

- 35 La Fig. 1 ilustra un diagrama de bloques de un proceso según una realización para producir metal de magnesio.
- La Fig. 2 ilustra el efecto de la adición de serpentina sobre el pH de la disolución.
- La Fig. 3 ilustra la disolución de $MgCl_2$ como una función de la concentración de HCl.

Descripción detallada

Se proporciona un proceso para producir metal de magnesio a partir de menas que contienen magnesio.

- 40 En una realización, las menas que contienen magnesio son de serpentina.
- El proceso descrito en la presente memoria consiste en una preparación y clasificación del mineral seguida de

lixiviado con ácido clorhídrico diluido. La parte no lixiviada se filtra y la disolución residual se purifica por precipitación química con serpentina no activada y activada para retirar el hierro y otras impurezas. La parte no disuelta, tal como serpentina de hierro en la suspensión, se retira. El níquel también se recupera por precipitación. Una etapa final de neutralización y purificación de la disolución de cloruro de magnesio por precipitación permite eliminar cualquier traza de impurezas residuales. El cloruro de magnesio en disolución cristaliza en un medio ácido. El $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ se deshidrata y la posterior electrólisis del cloruro de magnesio anhidro produce metal de magnesio puro y ácido clorhídrico.

El proceso de la presente descripción puede ser eficaz para tratar diversas menas de silicato de magnesio tales como, por ejemplo, y sin limitación, lizardita, olivina, talco, sepiolita y serpentina, o mezclas de las mismas, que pueden usarse como material de partida.

El proceso descrito en la presente memoria permite extraer y producir metal de magnesio y diversos subproductos a partir de desechos, tal como desechos de una mina de amianto, obtenido después del procesamiento de las menas que contienen magnesio.

Como puede observarse a partir de la Fig. 1 y según una realización, el proceso comprende una primera etapa de acondicionamiento del material de partida.

Preparación (etapa 1) y separación magnética (etapa 2)

Adyacente a una planta, la serpentina de una pila se carga en camiones y se suministra a trituradoras de piedra para su acondicionamiento mecánico.

Los desechos, y en particular los desechos del amianto, pueden triturarse (molienda, etapa 1) para ayudar durante las siguientes etapas. Los desechos de minería se reducen para pasar a través de un tamiz de 250 μm . La parte magnética de la serpentina triturada se recupera por separación magnética (etapa 2) a baja y posiblemente a alta intensidad para conseguir un mejor rendimiento en la recuperación de níquel. El porcentaje de la fracción en peso magnética para dos separaciones sucesivas a 1.200 y 17.000 gauss de densidad de flujo sobre el material inicial es de aproximadamente 40%. Esta fase permite concentrar el níquel mientras mantiene un elevado porcentaje de magnesio en la fracción.

Los desechos de serpentina son un material de silicato de magnesio básico y contienen una cantidad variable de brucita. Por estas razones, se considera como un agente de neutralización. La disolución de magnesio en una disolución de ácido clorhídrico, tal como un lixiviado, es relativamente eficiente a un pH por debajo de 1 pero menor a valores de pH altos. En este caso, se necesita una cantidad apreciable de material para aumentar el pH.

La serpentina usada para la precipitación está sometida también a lixiviado por disolución ácida pero esta disolución es menos efectiva a medida que el pH aumenta progresivamente. La separación magnética primaria de la fracción proporcionada en la presente memoria optimiza la extracción de níquel de toda la mena y tiene un impacto económico positivo sobre el proceso global.

En una realización complementaria, la serpentina es serpentina magnética.

En otra realización, la serpentina magnética es silicato de magnesio no activado y activado.

La calcinación de la serpentina influye sobre el comportamiento de disolución del magnesio y permite obtener un mejor rendimiento en base al material usado. Durante la calcinación, se libera agua, lo que provoca un material desordenado. Entre 575 y 700°C, la serpentina se descompone en magnesia activa y sílice. El grado de activación varía según el tiempo de calcinación y el tamaño de grano del material. El uso de serpentina como un agente de neutralización permite enriquecer la salmuera en magnesio y aumentar el rendimiento de producción del metal de magnesio.

A partir del proceso de separación magnética, la fracción no magnética residual se usa para la calcinación y, más preferiblemente, se refina el tamaño de grano, haciéndola pasar a través de un tamiz de 106 μm . La serpentina activada se introduce en la etapa 5 como un agente de neutralización como se explica a continuación en la presente memoria. La siguiente tabla es un análisis típico de los desechos de serpentina.

Tabla 1

Composición elemental de serpentina, fracciones no magnética y magnética

Composición (%)	Desechos de serpentina	Fracciones magnéticas		Fracciones no magnéticas	
		(1.200 gauss)	(17.000 gauss)	(-106 µm)	(-177 a +125 µm)
SiO ₂	38,9	28,9	39,5	41,7	43,1
Al ₂ O ₃	1,73	1,30	1,14	2,36	2,79
Fe ₂ O ₃	7,91	29,9	5,48	3,59	3,76
MgO	36,3	27,7	38,5	37,0	37,6
CaO	0,91	0,53	0,52	1,66	1,68
Na ₂ O	0,19	0,13	0,09	0,22	0,28
K ₂ O	0,27	0,16	0,12	0,36	0,47
TiO ₂	0,05	0,03	0,03	0,06	0,07
P ₂ O ₅	0,02	0,02	< 0,01	0,07	0,03
MnO	0,11	0,11	0,11	0,12	0,11
Cr ₂ O ₃	0,37	0,88	0,46	0,22	0,16
LOI	13,9	9,83	14,3	12,9	10,2
Suma	100,7	99,4	100,2	100,3	100,3
Ni	0,21	0,54	0,31	ND	ND
Co	0,01	0,03	0,02	ND	ND
S	0,02	ND	ND	ND	ND

ND: no determinado

Fuente: SGS report

5 Lixiviado (etapa 3)

La fracción magnética se lixivia en una disolución de ácido clorhídrico durante un periodo de tiempo dado que permite disolver el magnesio y otros elementos como hierro y níquel. La sílice permanece totalmente sin disolver después del lixiviado.

10 El lixiviado se realiza a una temperatura entre 60 y 125°C, por ejemplo a 80°C. Estas condiciones son posibles debido al alto contenido de sal en la mezcla de reacción, que evita que la disolución acuosa llegue a ebullición. La reacción de lixiviado convierte la mayor parte del magnesio, hierro, aluminio, potasio, calcio, níquel y manganeso en compuestos de cloruro solubles en agua. Una parte significativa del material es inerte a la digestión con HCl y permanece sólido en la mezcla de reacción.

Filtración y purificación (etapas 4 y 5)

15 La suspensión experimenta entonces una separación sólido/líquido mediante un equipo de filtración adecuado, tal como un filtro de banda o un filtro prensa (etapa 4), para recuperar la sílice amorfa (SiO₂), caracterizada por un área superficial muy grande. Esta sílice ha mostrado tener una buena pureza y puede tener, potencialmente, una importancia económica.

20 Posteriormente, el licor de cloruro de magnesio experimenta entonces una etapa de purificación (etapa 5) por neutralización para retirar el hierro disuelto y otras impurezas de cloruro susceptibles de precipitación al valor de pH diana. Para precipitar el grueso de las impurezas, el pH se aumenta hasta 3-4 por adición de serpentina no magnética (serpentina no activada y activada) u otros minerales de silicato de magnesio susceptibles de neutralización. El contenido de base neutraliza la acidez de la salmuera y convierte los contaminantes en una forma insoluble. El uso de desechos de serpentina tales como la fracción no magnética, constituye una ventaja económica sobre los procesos propuestos previamente, puesto que está disponible en el sitio y proporciona un ahorro sobre la adición de productos químicos y el transporte. Asimismo, la combinación de serpentina no activada y activada para la neutralización permite limitar la cantidad de material que se va a calcinar. La purificación por precipitación es un método rentable en condiciones de operación fáciles en comparación con la hidrólisis. Por consiguiente, un agente de neutralización es tal serpentina activada y/o activada o no activada.

30 El peso de la serpentina que se va a añadir depende de la cantidad de ácido clorhídrico libre en el lixiviado y la cantidad de impurezas que pueden precipitar al pH diana. Durante la etapa de neutralización, la temperatura se mantiene a aproximadamente 80°C para favorecer la disolución de la serpentina. La concentración de magnesio en la salmuera aumenta, por tanto, y el contenido de hierro en primer lugar se disuelve y posteriormente precipita.

35 Se añade un agente oxidante para convertir el hierro bivalente en hierro trivalente, tal como gas cloro, clorato de sodio o potasio, clorito de sodio, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, dióxígeno, aire o una mezcla de los mismos. Esta conversión permite eliminar todo el hierro a un pH bajo y evitar así la contaminación con níquel, que precipita en el mismo intervalo de pH que el Fe²⁺.

Separación (etapa 6)

El hierro y otras impurezas (residuos de serpentina de hierro) precipitados también como la parte de serpentina no disuelta se separan entonces de la segunda suspensión por decantación o centrifugación.

Recuperación de níquel (etapa 7)

- 5 Después de las etapas de purificación y separación, el níquel en la disolución de cloruro puede precipitarse también como un hidróxido aumentando el pH con una base, tal como óxido de magnesio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o una mezcla de los mismos, hasta pH 6-7. La etapa de precipitación de níquel se realiza a 80°C. El metal se recupera entonces por filtración.

10 Alternativamente, la disolución de cloruro de magnesio puede pasar por un conjunto de lechos de resina de intercambio iónico que comprende un sistema de resina quelante para captar específicamente el níquel. Por ejemplo, puede usarse la resina DOWEX™ M4195 para recuperar el níquel de la disolución de salmuera ácida. En la Patente de EE.UU. n.º 5.571.308, se describe el uso de una resina selectiva para retirar el níquel de un licor de lixiviado. El elemento absorbido se recupera adicionalmente de la resina de intercambio iónico poniendo en contacto esta con un ácido mineral que eluye el níquel.

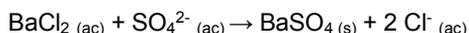
- 15 Puede obtenerse óxido de níquel (NiO) o níquel (Ni) por piro-hidrólisis o extracción electrolítica de la disolución de níquel.

Purificación a pH neutro (etapa 8)

20 El pH de la disolución de magnesio se aumenta hasta 7-8 por adición de una base, tal como por ejemplo, hidróxido de sodio, para eliminar por precipitación las impurezas de metales residuales. La temperatura de la disolución se mantiene a aproximadamente 80°C. Asimismo, se añade un agente oxidante para convertir el manganeso bivalente en manganeso cuadrivalente (tal como permanganato de potasio como un ejemplo). A este pH, se obtiene la mejor cinética de oxidación del Mn²⁺. Esta etapa permite eliminar el manganeso a pH neutro en lugar de usar un pH más alto para las especies de Mn²⁺, tal como pH > 11.

25 La salmuera de magnesio contiene iones sulfato y es preferible eliminarlos para aumentar el rendimiento de la electrólisis del cloruro de magnesio.

Se usa cloruro de bario como una sal neutra con una buena solubilidad en disolución acuosa. Este reacciona con los sulfatos para formar un precipitado blanco.

**Filtración (etapa 9)**

- 30 Las impurezas metálicas y el sulfato de bario precipitados se eliminan de la disolución por separación sólido/líquido, tal como filtración, para obtener una salmuera de magnesio relativamente pura. CaCl₂, KCl y NaCl no se consideran como impurezas porque son los constituyentes del electrolito usado en las celdas electrolíticas.

Evaporación y cristalización (etapas 10 y 11)

35 La disolución de la etapa de filtración se evapora hasta que la concentración de cloruro de magnesio alcanza la saturación. Se sabe que la solubilidad del MgCl₂ en agua a 100°C es 727 g/l. La presencia de pequeñas cantidades de otras sales en el medio, tales como Ca, K y Na, no afecta significativamente a la solubilidad. La disolución concentrada se transfiere a un cristalizador donde el cloruro de magnesio precipita adicionalmente por adición de cloruro de hidrógeno gaseoso.

En una disolución de HCl concentrada, la solubilidad de la sal disminuye por el efecto de ión común.

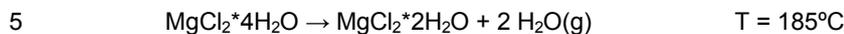
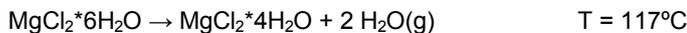
40 La cristalización se realiza en un cristalizador conocido en la técnica y el HCl se rocía o burbujea a través del líquido enfriado (procedimiento conocido también como lavado con gas) para facilitar su absorción. Para un rendimiento máximo de recuperación de cloruro de magnesio, se introduce HCl en la disolución hasta que la concentración alcanza 34-37%. Esta técnica permite ahorrar energía evitando la evaporación de toda el agua como en el proceso convencional. La sal, en forma de hexahidrato, se separa de la salmuera por filtración continua.

45 La disolución ácida saturada con bajo contenido de magnesio se usa adicionalmente para deshidratar el HCl gaseoso de la etapa de deshidratación de MgCl₂•2H₂O como se explica en la siguiente sección. En una unidad de deshidratación que comprende un condensador, se deseca el HCl hídrico poniéndolo en contacto con la disolución fría que actúa como un agente deshidratante. La solubilidad del gas hidrógeno es pequeña en una disolución casi saturada, en consecuencia el gas tiende a volatilizarse y la disolución se enriquece en agua. Una parte del HCl seco se devuelve al cristalizador, y la otra va a deshidratar la nueva llegada de MgCl₂•2H₂O. La disolución de HCl residual se combina con vapor de agua ácido de la primera etapa de deshidratación de cloruro de magnesio y la mezcla se dirige a una etapa de lixiviado.

50

Deshidratación (etapas 12 y 13)

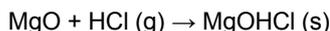
El cloruro de magnesio hidrato experimenta entonces un proceso de deshidratación para producir un producto parcialmente deshidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Esta etapa se realiza usando calentadores de gas indirectos, que sirven también para fluidizar el lecho en la secadora. El secado con aire del cloruro de magnesio se lleva a cabo en dos o tres etapas y la temperatura se selecciona para optimizar el secado y minimizar la oxidación.

10 Para retirar las últimas moléculas de agua (etapa 13), la sal se envía una segunda vez a un lecho fluido donde se pulveriza gas de cloruro de hidrógeno seco a aproximadamente 450°C . Alternativamente, el cloruro de magnesio hidrato puede secarse usando un horno rotatorio o una secadora de pulverización en una atmósfera de gas HCl.

15 Esta fase se realiza con HCl gaseoso calentado para evitar la hidrólisis y obtener cloruro de magnesio seco con calidades de óxido de magnesio de aproximadamente 0,1%. En presencia de aire a alta temperatura, el magnesio se oxida parcialmente y se convierte en un producto indeseable, tal como MgOHCl. El uso de HCl gaseoso reducirá fundamentalmente las reacciones de hidrólisis, reduciendo de esta manera la concentración del óxido de magnesio en el producto. Además, con el HCl tienen lugar reacciones opuestas a la hidrólisis, lo que también reduce la concentración de óxido de magnesio.



20 La razón para esto es evitar consecuencias negativas. Si está presente óxido de magnesio en el MgCl_2 , posteriormente se concentrará como un lodo en las celdas de electrólisis y reaccionará con los ánodos de grafito y afectará negativamente a la eficiencia energética del proceso. Asimismo, una parte del material de alimentación se perderá durante el proceso por su no transformación en metal de magnesio.

25 El gas HCl hidrato liberado se deshidrata entonces por contacto con una disolución saturada de ácido clorhídrico generada en la etapa 11, que contiene también un bajo porcentaje de MgCl_2 . La presencia de esta sal aumenta la volatilidad del HCl. En una disolución saturada, la solubilidad del gas hidrógeno es pequeña. El gas tiende a volatilizarse y la disolución se enriquece en agua.

Electrolisis (14)

El metal de magnesio se obtiene entonces por electrólisis adicional del cloruro de magnesio (etapa 14).

30 Se incluyen en la presente memoria procesos para la producción electrolítica de magnesio a partir de cloruro de magnesio en una celda electrolítica que tiene un ánodo y un cátodo, como se describe en el documento WO 2014/124539.

El cloruro de magnesio se alimenta a las celdas de electrólisis.

35 Por consiguiente, el metal de magnesio puro puede obtenerse por producción electrolítica que comprende las etapas de electrolizar cloruro de magnesio obtenido de las etapas descritas anteriormente en la presente memoria en un electrolito de sal fundida en una celda de electrólisis que tiene un cátodo y un ánodo, con formación de metal de magnesio en el cátodo, alimentar gas hidrógeno al ánodo y hacer reaccionar los iones cloruro en el ánodo con el gas hidrógeno para formar cloruro de hidrógeno, recuperar el metal de magnesio de la celda y recuperar el cloruro de hidrógeno de la celda.

40 Se incluye también en la presente memoria el uso de una celda electrolítica conocida en donde no se alimenta gas hidrógeno. Además, se incluye también en la presente memoria una etapa electrolítica en donde solo se recupera metal de magnesio y puede generarse cloruro de hidrógeno en una etapa separada si se desea, o incluso no generarse.

45 Las celdas de electrólisis son de tipo monopolar o multipolar. La composición de electrolito permite que el metal de magnesio producido forme una fase ligera que flota encima del baño de electrólisis. El ánodo puede ser un ánodo de alta área superficial, tal como, por ejemplo, un ánodo poroso, en cuyo caso un gas hidrógeno permea a través de los poros del ánodo, tal como por difusión, o un electrolito fundido que contiene el cloruro de magnesio permea por los poros del ánodo, para proporcionar el contacto entre el gas hidrógeno y los iones cloruro. Este diseño novedoso del ánodo electrolítico permite la inyección de hidrógeno en el baño. El gas hidrógeno puede alimentarse a lo largo de un tubo o conducto no poroso al ánodo poroso. Si este tubo o conducto está en contacto con el baño no debe ser un material que funcione como un ánodo para la electrólisis.

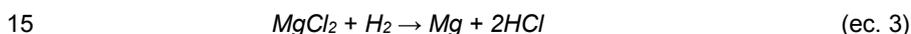
Alternativamente, puede emplearse cualquier ánodo que tenga una estructura que permite suministrar hidrógeno al baño de la celda en el ánodo, tal como por ejemplo, aunque sin que ello pretenda ser limitante, un ánodo que tiene canales perforados para comunicación con una fuente de gas hidrógeno. Los ánodos adecuados pueden ser de grafito, carburo de silicio o nitruro de silicio.

- 5 El gas hidrógeno reaccionará entonces con los átomos de cloro nativos en la superficie del electrodo, donde se están creando. Este mecanismo producirá gas ácido clorhídrico seco directamente en la superficie del electrodo y aumenta la eficiencia de la celda. Se conocen los ánodos de difusión de hidrógeno para usarlos para la oxidación electroquímica de hidrógeno y/o reducción electroquímica de oxígeno en celdas de combustible de hidrógeno, baterías metal/aire, etc. El uso de un ánodo de difusión de hidrógeno proporciona un modo de proteger el carbono frente a la oxidación mediante cloro, proporcionando el gas H₂ reductor en la interfase.

Durante la electrólisis de magnesio convencional, el MgCl₂ se descompone en magnesio líquido en el cátodo y cloro gaseoso en el ánodo según la Ec. 1. En este caso, la tensión teórica de la reacción es de 2,50 V.



Para el proceso que usa un ánodo de difusión de gas hidrógeno, la reacción global se convierte en:



Para tal reacción, la tensión de descomposición disminuye a 1,46 V, permitiendo una reducción de tensión teórica de aproximadamente 1 V, pudiendo alcanzar la tensión de celda global una reducción de 0,86 V. Esto representa una reducción del 25% en el consumo de energía.

- 20 Además, como se ve en la Fig. 1, se recupera HCl como un subproducto del proceso. Puesto que el proceso de purificación de la sal de MgCl₂ consume HCl gaseoso para la etapa de deshidratación por ejemplo, o la etapa de lixiviado, es de gran interés producir en el sitio el HCl requerido para este proceso. Esto conduce a beneficios económicos y una simplificación del proceso, porque el HCl seco producido por electrólisis podría usarse directamente para el proceso de deshidratación. La cantidad teórica de HCl que puede producirse durante la electrólisis del magnesio puede estimarse a partir de la Ec. 4:

$$25 \quad Q = \frac{i \times t}{n(e^-) \times F} \quad (\text{ec.4})$$

- donde *i* es la corriente (A), *n*(e⁻) el número de electrones intercambiados (en el presente caso *n*(e⁻) = 1 por mol de HCl), *F* es la constante de Faraday y *t* es el tiempo de electrólisis (s). De esta manera, la cantidad máxima de HCl que podría extraerse del proceso de electrólisis y suministrarse a las instalaciones de deshidratación de MgCl₂ puede alcanzar teóricamente los 37,3 10⁻³ mol h⁻¹ A⁻¹. Por lo tanto, para una celda electroquímica que funciona a 300 kA, pueden producirse aproximadamente 410 kg de HCl gaseoso por hora.

- 35 Adicionalmente, la formación de HCl en lugar de Cl₂ en el ánodo podría reducir drásticamente la formación de compuestos de organocloro indeseables, lo que conduce a un proceso más ecológico y un mejor ajuste a la creciente restricción concerniente a las emisiones de gases invernadero. Como beneficio adicional, reduciendo la reacción de los cloros con el carbono del ánodo, el tiempo de vida de este aumentará, conduciendo a una disminución de la frecuencia de sustitución del ánodo y, en consecuencia, a un menor coste de producción de Mg.

La presente descripción se entenderá más fácilmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos que se dan para ilustrar las realizaciones, más que limitar su alcance.

EJEMPLO I

Lixiviado

- 40 Para confirmar la extracción de magnesio y níquel, la fracción magnética de los desechos de serpentina presentada en la Tabla 1 se lixivió en las condiciones presentadas a continuación. Al final de esta etapa, las suspensiones se filtraron y los lixiviados se analizaron para conocer el rendimiento de extracción de varios elementos. Los experimentos se realizaron en un aparato a reflujo y con agitación. La extracción de magnesio fue superior al 90% y de aproximadamente 100% para níquel.

45

Tabla 2

Rendimiento de extracción de elementos solubles

Elementos	Lixiviado 1	Lixiviado 2	Lixiviado 3
	Condiciones	Condiciones	Condiciones
	300 g magnético 1.200 + 17.000 Proporción 50 : 50 HCl 7 M Estequiometría 1,05 90 minutos 85-90 °C	150 g magnético 1.200 + 17.000 Proporción 50 : 50 HCl 7 M Estequiometría 1,05 120 minutos 85-90 °C	200 g magnético 1.200 HCl 7 M Estequiometría 1,05 120 minutos 80-85 °C
	Rendimiento de extracción	Rendimiento de extracción	Rendimiento de extracción
	%	%	%
Al	57	58	54
Cr	18	24	24
Co	60	67	87
Ca	22	27	34
Fe	96	98	118
Mg	93	92	113
Mn	70	74	84
Ni	114	98	116
K	63	50	50
Ti	23	35	37
Sílice residual	169 g	76 g	79 g

5 La siguiente tabla muestra la composición química sobre una base de óxido y el área superficial específica de la parte no disuelta del lixiviado 2. El alto contenido de SiO₂ combinado con la característica amorfa demuestra un gran potencial de aplicación en diversos sectores industriales.

Tabla 3

Composición química de la fracción de sílice del lixiviado 2

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Mn ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	NiO	LOI	Suma
88,3%	1,1%	2,0%	4,6%	1,0%	0,1%	0,1%	0,1%	0,0%	0,1%	1,1%	0,0%	1,0%	99,5%
BET: 390.000 m ² /g													

10

EJEMPLO II

Neutralización por adición de serpentina

15 La calcinación de serpentina, que consistía principalmente en lizardita, permite su disociación por la pérdida de agua de hidratación para formar magnesia y sílice. La serpentina usada para los ensayos se había secado previamente a 100°C. El material se calcinó en crisoles en un horno tipo mufla a una temperatura y un tiempo predefinidos, tal como 650°C durante 60 minutos.

Tabla 4

Pérdida de peso por calcinación

N.º de ensayo	Fracción no magnética	Peso perdido %
1	Pasa -106 µm	3,88
2	Pasa -106 µm	3,94
3	Pasa -177 a +125 µm	4,44
4	Pasa -177 a +125 µm	4,48

20 Para validar la eficiencia de la serpentina no activada y activada para neutralizar, se preparó una disolución de HCl a pH 0,74. Para un volumen de 125 ml, se añadieron 10 g de material en cinco adiciones. El pH se midió 15 minutos después de cada adición. Los ensayos se realizaron a 80°C como los procesos propuestos.

Tabla 5

Aumento del pH por adición de serpentina

Adición acumulada (g)	-106 μm no calcinado	-106 μm 650°C, 60 minutos pH	-177 +125 μm 650°C, 60 minutos pH
0,0	0,74	0,74	0,74
3,0	0,87	0,92	0,88
5,0	1,01	1,08	1,06
7,0	1,22	1,41	1,35
8,5	1,58	1,93	1,89
10,0	2,10	3,35	2,87
Δ pH	1,36	2,61	2,13
Mg disuelto:	29,7%	31,5%	32,3%

5 Los resultados demuestran que la serpentina no activada tiene la misma eficiencia que la serpentina activada para elevar el pH a aproximadamente 1 (véase la Fig. 2). Sin embargo, más allá de este valor, su eficiencia es menor para una misma cantidad añadida. La calcinación aumenta por tanto la capacidad del material de neutralizar una disolución de ácido clorhídrico y más para una fracción de grano fino. Como para la disolución de magnesio, el experimento muestra que el porcentaje es similar para todas las neutralizaciones basándose en el contenido de magnesio en los materiales de partida.

10

EJEMPLO III**Recuperación de níquel**

15 Para recuperar el níquel por precipitación, se calentaron 741 ml de una disolución rica en magnesio a pH 3,8, que contenía níquel e impurezas, a 80°C y se añadieron 16 ml de NaOH 3 M para aumentar el pH a 6,3. Por filtración, se obtuvo una fracción rica en níquel, que se considera como un producto de alto valor. La Tabla 6 muestra que el 89% del níquel precipitó a este pH junto con aluminio residual, hierro e impurezas de cobalto, lo que dejaba una disolución de magnesio purificada.

Tabla 6

Elementos precipitados a pH 6,3

Elementos	Líquido que entra (mg)	Líquido que sale (mg)	Elementos precipitados (%)
Al	80	0	100
Fe	13	0	100
Co	23	1	95
Mn	74	65	11
Ni	582	62	89

20

EJEMPLO IV**Precipitación de sulfato**

25 Para demostrar la eficiencia del cloruro de bario para precipitar sulfatos, se preparó una disolución a pH 7 que contenía 175 g/l de MgCl_2 y 0,37 g/l de SO_4^{2-} . Esta se calentó a 80°C y se añadieron 0,96 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de modo que había un exceso estequiométrico del 9%. La disolución se filtró y analizó. El rendimiento de la retirada de sulfato fue del 97%.

EJEMPLO V**Precipitación a pH neutro**

30 A 431 ml de una salmuera rica en magnesio que contenía 83 mg de manganeso, se le añadió H_2O_2 al 30% y NaOH 1 M para oxidar el manganeso y mantener el pH a aproximadamente 7,5 - 8,0. El experimento se realizó a 80°C como el proceso propuesto para la tercera fase de purificación. El precipitado en forma de óxido se retiró de la disolución por filtración. La siguiente tabla muestra que el 99% del manganeso, principalmente la última impureza en la disolución, precipitó produciendo una salmuera de magnesio puro.

Tabla 7

Precipitación de manganeso a pH neutro

Elementos	Líquido que entra (mg)	Líquido que sale (mg)	Elementos precipitados (%)
Mg	24.700	24.500	1
Mn	83	1	99

EJEMPLO VI

5

Solubilidad de MgCl₂ en un medio de HCl

Para demostrar el efecto de la concentración de cloruro de hidrogeno sobre la solubilidad del MgCl₂, se añadieron 47 g de sal hexahidrato a 38 ml de HCl a 25, 30 y 37% respectivamente. Las mezclas se agitaron durante 15 minutos a 35°C a reflujo. Los sólidos se retiraron por filtración a 24°C. Los resultados muestran que la solubilidad de la sal disminuye con el aumento de la concentración de HCl (véase la Fig. 3).

10

EJEMPLO VII**Retirada de hierro por el método de hidrólisis**

15

Para evaluar la eficiencia del método de hidrólisis para retirar el hierro de disoluciones concentradas de cloruro de magnesio, se realizaron experimentos en condiciones predefinidas. Durante la hidrólisis, la concentración de sal se mantuvo a aproximadamente 40-50% en agua y la temperatura entre 200-230°C. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 7 horas. La Tabla 10 muestra que solo se hidrolizó el 62 y el 70% del hierro, respectivamente. Estos resultados confirman que este método no es lo suficientemente efectivo para retirar el hierro y debería usarse un segundo método para completar la purificación, aumentando de esta manera el coste de producción. Asimismo, se hidroliza un porcentaje significativo de magnesio y níquel, lo que representa una pérdida.

Tabla 10

20

Hidrolisis de elementos de disoluciones concentradas de cloruro

Elementos	Líquido que entra (mg)	Líquido que sale (mg)	Elementos hidrolizados (%)	Líquido que entra (mg)	Líquido que sale (mg)	Elementos hidrolizados (%)
Al	34	1	97	21	0	100
Cr	9	0	100	7	0	100
Co	37	1	97	1	1	0
Fe	660	200	70	544	205	62
Mg	4.483	4.213	6	3.454	3.059	11
Mn	14	14	0	13	12	8
Ni	40	28	30	34	18	47

25

Aunque la invención se ha descrito en relación con realizaciones específicas de la misma, se entenderá que es susceptible de modificaciones adicionales y que esta solicitud pretende cubrir cualquiera de las variaciones, usos o adaptaciones que están incluidos dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir metal de magnesio a partir de menas que contienen magnesio, que comprende las etapas de:
 - 5 (a) lixiviar las menas que contienen magnesio con HCl obteniendo una suspensión que comprende cloruro de magnesio;
 - (b) filtrar la suspensión para obtener una disolución de cloruro de magnesio y un subproducto de sílice;
 - (c) purificar la disolución de cloruro de magnesio aumentando el pH añadiendo un agente de neutralización y un agente oxidante;
 - (d) separar los residuos de hierro de la disolución de cloruro de magnesio;
 - 10 (e) recuperar el níquel contenido en la disolución de cloruro de magnesio aumentando una segunda vez el pH añadiendo una base y recuperando por filtración una fracción rica en níquel;
 - (f) añadir un agente oxidante y aumentar el pH una tercera vez de la disolución de cloruro de magnesio añadiendo una base y precipitando las impurezas metálicas residuales;
 - 15 (g) añadir una sal neutra a dicha disolución de cloruro de magnesio precipitando los iones sulfato de dicha disolución de cloruro de magnesio y separando las impurezas metálicas y sulfatos de dicha disolución de cloruro de magnesio produciendo una salmuera de magnesio puro;
 - (h) evaporar el agua de la salmuera de magnesio y recuperar el $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ por cristalización usando cloruro de hidrógeno gaseoso seco;
 - (i) deshidratar el $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ para obtener cloruro de magnesio anhidro; y
 - 20 (j) electrolizar el cloruro de magnesio anhidro en una celda electrolítica, que contiene un ánodo y un cátodo, en donde se recupera metal de magnesio.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde las menas que contienen magnesio son serpentina, preferiblemente serpentina magnética, más preferiblemente silicato de magnesio no activado y/o activado.
- 25 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde el agente de neutralización es al menos una de serpentina activada y no activada.
4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el silicato de magnesio activado se obtiene por molienda de serpentina a 250 μm o menor, haciendo pasar la serpentina molida a través de un separador magnético y calcinando una fracción no magnética de la serpentina.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el pH se aumenta hasta 3-4 en la etapa (c).
- 30 6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el agente oxidante es gas cloro, clorato de sodio, clorato de potasio, clorito de sodio, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, dioxígeno, aire o una mezcla de los mismos.
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende además una etapa de decantar la disolución de cloruro de magnesio para retirar los residuos de hierro.
- 35 8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde los residuos de hierro se retiran de la disolución de cloruro de magnesio mediante al menos una de decantación y centrifugación.
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la base es un óxido de magnesio, un hidróxido de sodio, un hidróxido de potasio o una mezcla de los mismos.
- 40 10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la fracción rica en níquel se recupera por precipitación como un hidróxido.
11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde dichas impurezas metálicas y sulfatos se separan por separación sólido/líquido de dicha salmuera de magnesio puro después de las etapas (f) y (g).
12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde dicha sal neutra es cloruro de bario.
- 45 13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde la etapa (i) de deshidratación se realiza en primer lugar en una secadora de lecho fluidizado.

14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la celda electrolítica se alimenta con gas hidrógeno.

15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde el cloruro de hidrógeno se recupera adicionalmente en y/o después de la etapa (j).

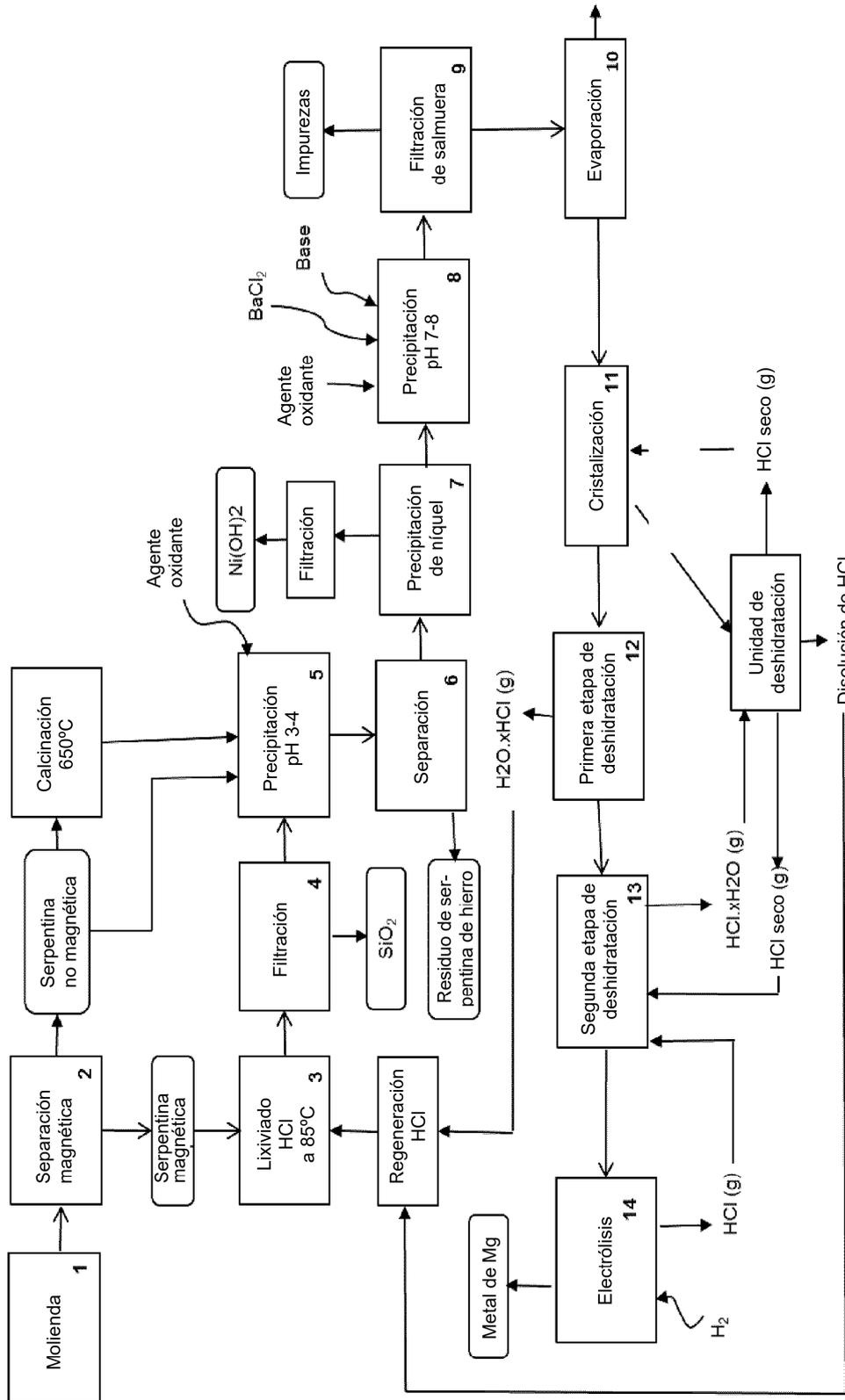


Fig. 1

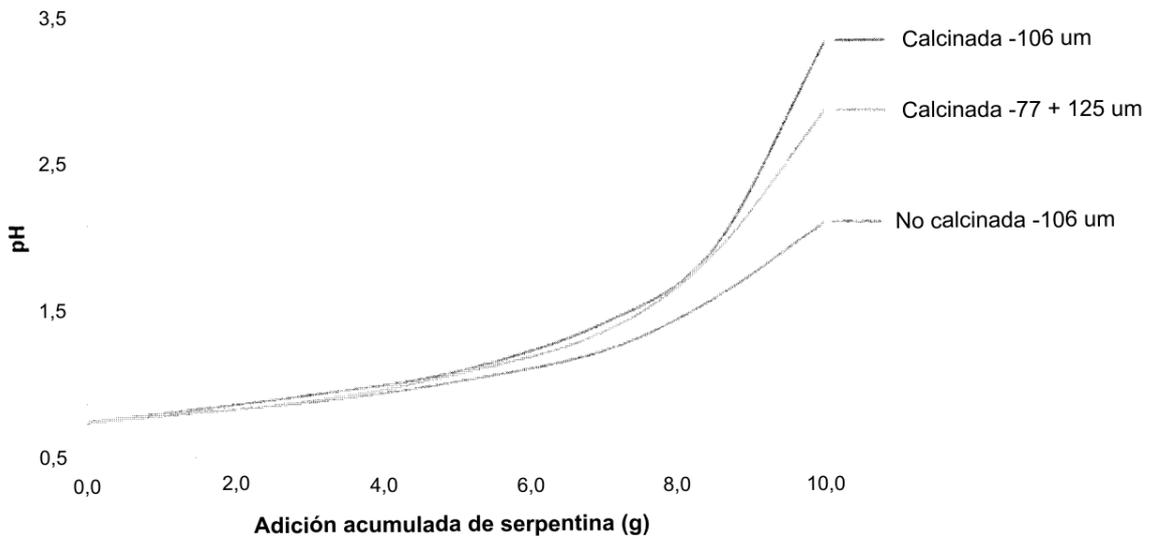


Fig. 2

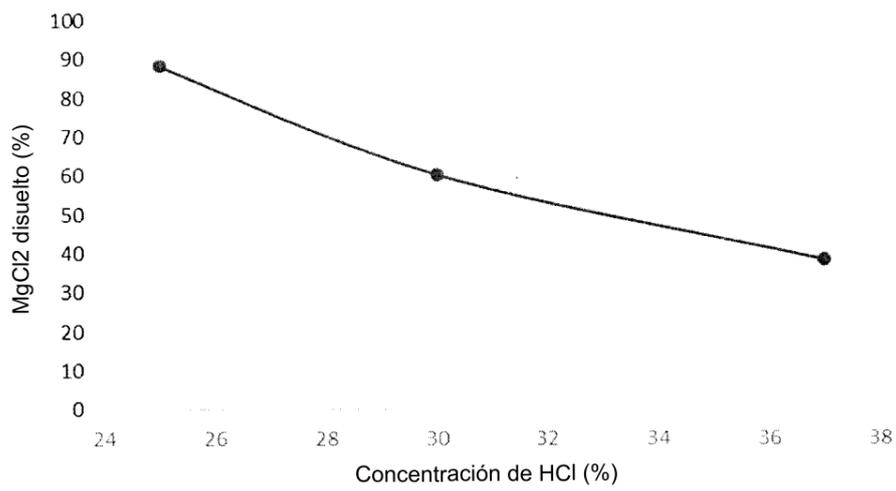


Fig. 3