

P.- 9568.-

Nº. 19719 - Case C - 1064
U.S. Ser. 204.983 Dancy &
Mac Donald.



E. 1952

201285

201285

MALA REPRODUCCION -
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

E. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL MINERALS & CHEMICAL CORPORATION,
entidad NORTEAMERICANA, establecida en 20 North Wacker Drive,
Chicago, Illinois, Estados Unidos, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERAR CONSTITUYENTES
POTÁSICOS Y MAGNÉSICOS DE LÍQUIDOS DE DESECHO".

Esta solicitud se refiere a procedimientos para el tratamiento de líquidos para recuperar constituyentes potásicos y magnésicos desde ellos, y más especialmente a procedimientos para el tratamiento de líquidos de desecho de sulfato potásico o sus equivalentes, para recuperar desde ellos compuestos de potasio y de magnesio.

En los procedimientos de producir sulfato potá-

201285



952

sico por el intercambio de bases o metátesis del contenido en magnesio de langbeinita con el contenido en potasio de cloruro de potasio, se producen aguas madres desde las cuales han sido separados los cristales de sulfato de potasio.

5 Estas aguas madres se evaporan usualmente y se enfrían para separar de ellas cristales de cloruro de potasio y de leonita. Las aguas desde las cuales han sido separadas las sales cristalizadas se han desechado hasta ahora, incluso aunque contienen compuestos de magnesio y de potasio. Sería deseable recuperar de tales aguas de desecho productos de magnesio y de potasio que pueden ser vendidos.

10

Un objeto del presente invento es el de recuperar los compuestos de magnesio, de potasio, o ambos, de aguas que contienen cloruros y sulfatos de magnesio y de potasio.

15

Otro objeto del presente invento es el de recuperar productos vendibles de potasa y de magnesio de aguas de desecho del sulfato potásico u otras equivalentes.

20

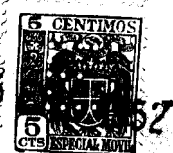
Otro objeto es el de recuperar sales potásicas sustancialmente exentas de cloruro de magnesio, y una solución de cloruro de magnesio de aguas de desecho del sulfato potásico o sus equivalentes.

25

Otro objeto del presente invento es el de recuperar sales potásicas, sustancialmente exentas de cloruro de magnesio, y una solución de cloruro de magnesio que puede tratarse para obtener productos magnésicos, de aguas de desecho del sulfato potásico o sus equivalentes.

Estos objetos, y otros, del presente invento,

201285



resultarán más evidentes al comprender plenamente el invento tal como se expone a continuación.

5 El presente invento implica el tratamiento de líquidos o soluciones que contienen cloruros y sulfatos de magnesio y potasio en condiciones que aquí se describen con una papilla de carnalita en condiciones que dan como resultado la formación de kainita ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y una solución de cloruro de magnesio. Las sales sólidas de kainita se separan de la solución de cloruro de magnesio. Las sales potásicas pueden emplearse como producto fertilizante. 10 La solución de cloruro de magnesio puede seguirse tratando para obtener productos de magnesio, como se desea.

De acuerdo con el método general empleado en el presente invento para la recuperación de constituyentes potásicos como sales de kainita, y de constituyentes magnésicos, como cloruro de magnesio, desde soluciones o líquidos que contienen cloruros, sulfatos, o ambos, de magnesio y de potasio, el líquido es mezclado con una papilla cuya fase sólida comprende carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y la fase acuosa de la cual está sustancialmente saturada con respecto al 15 cloruro de magnesio. El cloruro de magnesio procedente de la carnalita da como resultado un aumento en la concentración de cloruro de magnesio en la solución, y las sales de kainita son cristalizadas. La formación de cristales de kainita va acompañada por una reducción de la concentración de 20 iones de sulfato en la solución de cloruro de magnesio. Las sales de kainita son separadas de la solución de cloruro de magnesio, la cual es evaporada hasta un punto cercano a la sa- 25

201285



5 turación con respecto a la Bischofita. El cloruro de sodio y la Kieserita cristalizan desde la solución que luego se decanta o espesa, por ejemplo, en el espesador de tipo convencional que efectúa la separación de líquido sustancialmente exento de sólidos de una mezcla que contiene líquido y sólidos. El flujo inferior del espesador, que contiene las sales de la fase sólida, es devuelto al ciclo a la operación inicial del proceso en la cual se forma kainita. La Kieserita presente en las sales reacciona, según se cree, con cloruro de potasio para formar kainita adicional. El rebose del espesador, que es una solución concentrada de cloruro de magnesio, se sigue tratando para obtener productos de magnesio.

15 Los líquidos que se usan como materiales de alimentación contienen cloruros, sulfatos, o ambos, de magnesio y de potasio. En una realización del presente invento, los líquidos de desecho del sulfato potásico, son por ejemplo los líquidos de desecho producidos en procesos de permutación de bases, como arriba se ha descrito. Un líquido de desecho típico de sulfato potásico adecuado para la práctica del presente invento contiene entre aproximadamente 5,3% y aproximadamente, 6,7% en peso de cloruro potásico, entre aproximadamente 1,8% y aproximadamente 3,3% en peso de cloruro sódico, entre aproximadamente 6,2% y aproximadamente 7,5% en peso de sulfato magnésico, entre aproximadamente 15,5% y 18,3% en peso de cloruro magnésico, y entre aproximadamente 66% y aproximadamente 68% en peso de agua.

No es esencial en la operación de formación de

201285



5 kainita, es decir, en la mezcla de una papilla cuya fase
acuosa está sustancialmente saturada con respecto al cloru-
ro de magnesio y cuya fase sólida contiene carnalita y Kieserita y cantidades menores de cloruro sódico, que esté pre-
10 sente kieserita y cloruro de sodio. El presente procedi-
miento puede practicarse y se inicia usualmente por la adi-
ción de una solución sustancialmente saturada de cloruro de
magnesio que contiene una suspensión de carnalita a líqui-
do de desecho de sulfato potásico o líquidos equivalentes
15 sin alterar en esencia el procedimiento general. La presen-
cia de kieserita en la papilla aumenta el rendimiento en
kainita, y, así, aumenta la eficacia de la reacción. Por
ello, en la realización preferida del presente nuevo pro-
cedimiento, la papilla que contiene carnalita y kieserita
20 obtenida como antes se ha descrito como flujo inferior del
espesador se devuelve al ciclo a la operación de formación
de kainita.

En la operación de formación de kainita, se aña-
de suficiente papilla de carnalita al líquido de desecho de
25 sulfato potásico de modo que el líquido resultante esté ca-
si saturado con respecto a la carnalita. Por ejemplo, se
obtiene kainita mezclando entre aproximadamente 1,15 y aproxi-
madamente 1,35 partes en peso de líquido de desecho de sul-
fato potásico por parte de papilla de carnalita. La kaini-
ta se forma en la papilla arriba descrita a una temperatura
de entre unos 10°C y unos 35°C. Sin embargo, la reacción
se lleva a cabo con preferencia a una temperatura de entre
unos 60°C y unos 85°C. Aunque se forma kainita en la papi-

201285



5 lla a través de toda la gama de temperaturas antes mencionada, la rapidez de formación de la kainita es suficientemente grande para ser comercialmente factible sólo a temperaturas de más de unos 60°C. Las sales de kainita, que se separan de la solución, tienen un contenido en K_2O de aproximadamente 22% y un contenido en óxido de magnesio de aproximadamente 15%.

10 Después de la separación de las sales de kainita de la solución de cloruro de magnesio, dicha solución se evapora a un punto cercano a la saturación con respecto a la bischofita, es decir, a una concentración en cloruro de magnesio de entre aproximadamente 36 y aproximadamente 40% en peso. La evaporación se realiza usualmente a una temperatura de más de unos 60°C, con preferencia a una temperatura de entre unos 115°C y unos 120°C. La mezcla resultante se enfría luego y se espesa, con preferencia a una temperatura de unos 90°C, que es la temperatura máxima para esta operación de espesamiento. Sin embargo, pueden emplearse también temperaturas de menos de unos 90°C para la operación de espesamiento. Si la evaporación se realiza a una temperatura de más de unos 90°C, la mezcla de concentración se enfría y espesa a una temperatura de menos de unos 90°C: Si la evaporación se realiza a una temperatura de menos de unos 90°C, la papilla se espesa a la temperatura de evaporación sin enfriamiento adicional.

15

20

25

En la realización preferida, el presente procedimiento comprende las operaciones de añadir una papilla de carnalita, cuya fase acuosa está virtualmente saturada

201285

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



con respecto a cloruro de magnesio, a un líquido de desecho
de sulfato potásico o líquido equivalente a una temperatura
de entre unos 60°C y unos 85°C. La mezcla resultante se agi-
ta durante entre unas dos y unas cuatro horas o hasta que la
5 formación de kainita esté virtualmente terminada. Las sales
producidas comprenden kainita, cloruro de potasio, y cloruro
de sodio y se retiran del líquido de cloruro de magnesio, por
ejemplo, por filtración. Este producto es adecuado para su
uso como composición fertilizante o componente fertilizan-
te. El líquido del cual ha sido retirado el producto sólido
10 se evapora hasta una concentración en cloruro de magne-
sio de entre aproximadamente 36% y aproximadamente 40% en
peso a una temperatura de entre aproximadamente 115°C y apro-
ximadamente 120°C, y se espesa a una temperatura de unos
15 90°C. El flujo inferior del espesador se devuelve al ciclo
a la operación en la cual se forma kainita, y el rebose, que
es una solución concentrada de cloruro de magnesio, se sigue
tratando para recuperar su constituyente magnésico.

En otra realización de este nuevo procedimiento,
20 se deja que líquido de desecho de sulfato potásico reac-
cione con una papilla caliente, obtenida de una operación
posterior del proceso, como luego se describe, que compren-
de carnalita y pequeñas cantidades de kieserita y cloruro
de sodio en fase sólida en una solución de cloruro de mag-
25 nesio. La mezcla se calienta a una temperatura de entre unos
60°C y unos 85°C durante entre aproximadamente dos y aproxi-
madamente cuatro horas. La carnalita y la kieserita se di-
suelven en el líquido, y una mezcla de sales, que comprenden

201285



kainita con pequeñas cantidades de cloruro potásico y cloruro sódico, se cristaliza. Estas sales se separan de la solución resultante por filtración y se lavan y secan. Las sales de kainita tienen un análisis típico como sigue:

5

	<u>% en peso</u>
Cloruro potásico	34,97
Sulfato de magnesio	44,67
Cloruro de sodio	19,77

10

Las sales dan en el análisis aproximadamente 22,09% de óxido de potasio y aproximadamente 15% de óxido de magnesio. Como 92,7% del óxido de potasio se recupera en forma de sales de kainita.

15

La solución de la cual se han evaporado las sales se evapora luego hasta un punto cercano a la saturación con respecto a la bischofita, por ejemplo, la solución se evapora hasta una concentración en cloruro de magnesio de entre aproximadamente 36% y aproximadamente 40% en peso.

20

Durante esta evaporación, la carnalita y algo de kieserita y cloruro de sodio cristalizan desde la solución. La evaporación se lleva a cabo a una temperatura por encima de unos

25

60°C y se retira usualmente agua en la medida de aproximadamente 25% de la solución de alimentación, pero es expulsada más o menos agua, dependiendo de la concentración de sólidos disueltos en ella. La papilla evaporada se decanta luego, por ejemplo, en un espesador del tipo convencional para producir en el flujo inferior una papilla de aproximadamente 45% de sólidos. Esta papilla de carnalita se devuelve al ciclo a la operación en la cual se forma kainita.

201285



La solución concentrada de cloruro de magnesio, que rebosa del espesador, se trata con cloruro de calcio para separar cantidades adicionales de sulfato, y luego se trata para obtener productos de magnesio. El líquido de cloruro de magnesio procedente del espesador, tiene una composición típica de aproximadamente como sigue:

	<u>% en peso</u>
Cloruro de magnesio	36,07
Sulfato de magnesio	1,80
Cloruro de sodio	0,51
Cloruro de potasio	0,65
Agua	60,89

Este líquido se sigue tratando para su empleo en la preparación de compuestos de magnesio por adición de un exceso de cloruro de calcio a la solución a una temperatura elevada y separando los sólidos que se forman. El líquido tratado por cloruro de calcio tendrá aproximadamente el análisis siguiente:

	<u>% en peso</u>
Magnesio	9,65
Cloruro	28,44
Potasio	0,10
Sodio	0,17
Sulfato	0,07
Agua	61,50

Para una comprensión más completa del presente nuevo procedimiento, puede hacerse referencia a la figura que es un diagrama de paso de una realización preferida del presente nuevo procedimiento.

Un líquido de desecho de sulfato potásico 1 se deja entrar en el tanque de reacción 3 por medio de la tubería 2. El flujo inferior 29 de papilla decarnalita proce-

201285



dente del espesador 15 entra en el tanque de reacción 3 por medio de la tubería 30. La mezcla se agita y se deja reaccionar a una temperatura de entre unos 60°C y unos 85°C hasta que la formación de kainita esté sustancialmente terminada. Luego, la mezcla reaccionada se transfiere al filtro 5 por medio de la tubería 4. El producto sólido de kainita se retira del filtro 5 por medio de la tubería 6. El producto de kainita 7 es llevado al secador y a almacenaje 9 por la tubería 8.

10 El filtrado 11 es transferido del filtro 5 por la tubería 10 y transportado al evaporador 13 por la tubería 12. El filtrado 11 es evaporado a entre aproximadamente 36% y aproximadamente 40% en peso de cloruro de magnesio a una temperatura de más de unos 60°C.

15 El líquido concentrado es transferido luego por la tubería 14 al espesador 15 donde se enfría hasta al menos por debajo de unos 90°C y se espesa. La solución concentrada de cloruro de magnesio 17 que rebosa del espesador 15 por la tubería 16 es transferida por la tubería 18 al tanque de reacción 19 y análogamente se transporta cloruro de calcio 20 al mismo por la tubería 21. La mezcla reaccionada se lleva por la tubería 22 al filtro 23. Se retiran por la tubería 24 compuestos de calcio sólidos 25, y la solución concentrada de cloruro de magnesio purificado 27, que se obtiene por la tubería 26, se trata para obtener productos de cloruro de magnesio. El paso inferior 29 del espesador 15 es una papilla de aproximadamente 45% de sólidos, cuyos sólidos comprenden carnalita, kieserita, y cloruro de

20

25

201285



sodio. El paso inferior 29 es retirado del espesador 15 por la tubería 28 y devuelto por la tubería 30 al tanque de reacción 3 para su uso en la reacción como antes se ha descrito.

EJEMPLO

5 Unas 121 partes en peso de líquido de desecho de sulfato potásico con la composición indicada en la Tabla I, se añadieron a unas 100 partes en peso de una papilla espesada de sales de carnalita bruta y aguas madres de carnalita de la composición indicada en la Tabla I. La mezcla
10 resultante se agitó a una temperatura de unos 65°C, hasta que la concentración en sulfato del líquido había sido reducida a por debajo de aproximadamente 2%. Las sales de kainita que cristalizaron se separaron del líquido. El líquido de kainita se evaporó luego a una temperatura de unos
15 115°C hasta una concentración en cloruro de magnesio de aproximadamente 36% en peso. La papilla descargada del evaporador se espesó en un espesador del tipo convencional a una temperatura de aproximadamente 90°C. El paso inferior del
20 espesador se devolvió al ciclo a la operación de formación de la kainita. El rebose de solución de cloruro de magnesio se trató luego con cloruro de calcio a una temperatura de entre unos 85°C y unos 95°C. Se usaron unas 1,7 partes de cloruro de calcio por 100 partes de líquido concentrado. Los sólidos que se formaron se retiraron por filtración de
25 la solución purificada de cloruro de magnesio y se desecharon. La Tabla I muestra el análisis de los materiales usados y recuperados.

201285



1952

TABLA I

Análisis de materiales (por ciento en peso)

Material	Temp. °C.	K	Mg	Na	Cl	SO ₄	H ₂ O
5 Líquido de desecho		3,40	5,44	1,12	16,84	5,19	68,01
Rebose del espesador	90	0,26	9,57	0,38	27,44	1,75	60,60
Paso inferior del id.	90	6,01	8,94	1,29	32,20	1,78	49,78
10 Líquido de kainita	65	3,02	6,96	0,79	22,90	1,84	64,49
Producto no lavado (Sólidos).		14,19	8,54	3,98	21,	31	21,18
15 Producto lavado con agua (Sólidos)		14,26	8,25	3,32	18,80	31,58	23,79

La Tabla II muestra la composición estimada de las sales de kainita.

TABLA II

Composición estimada de las sales de kainita

Material	Kainita	KCl	MgCl ₂	NaCl	H ₂ O
No lavado	80,66	2,91	2,60	10,14	3,69
Lavado con agua	81,85	2,68	1	8,44	6,03

Las sales del producto lavado con agua estaban sustancialmente libres de carnalita. El lavado con agua de las sales eliminó el líquido de carnalita y redujo el contenido de magnesio de los sólidos desde aproximadamente 2,6% a aproximadamente 1%.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos, el 8 de Enero de 1951, bajo el

201285



Número 204.933, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

-----NOTA-----

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

10 1º. Un procedimiento que comprende tratar un líquido que contiene cloruros y sulfatos de magnesio y potasio con carnalita suspendida en un medio acuoso sustancialmente saturado con respecto al cloruro de magnesio, y separar la kainita de la mezcla resultante al estar terminada en esencia la reacción.

15 2º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual dicho líquido es un líquido de desecho de sulfato de potasio.

3º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual dicho tratamiento tiene lugar a una

201285



temperatura de entre unos 60°C y unos 85°C.

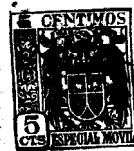
4°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1°. , que comprende evaporar el líquido del cual ha sido separada la kainita hasta un punto cercano a la saturación con respecto a la bischofita, y separar sólidos de la mezcla resultante para obtener una solución concentrada de cloruro de magnesio.

5°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 4°. , que comprende enfriar y decantar la mezcla resultante para obtener una solución concentrada de cloruro de magnesio y una papilla que contiene kieserita y carnalita.

6°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1°. , que comprende tratar un líquido de desecho de sulfato potásico con carnalita suspendida en un medio acuoso sustancialmente saturado con respecto a cloruro de magnesio, a una temperatura de entre unos 60°C y unos 85°C durante entre aproximadamente dos y aproximadamente cuatro horas, separar kainita de la mezcla resultante, evaporar el líquido del cual ha sido separada la kainita, a una temperatura por encima de unos 60°C hasta un punto cercano a la saturación con respecto a la bischofita, enfriar la mezcla resultante, y decantar la papilla resultante para obtener una solución concentrada de cloruro de magnesio, y una papilla que contiene kieserita y carnalita.

7°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1°. , o en el 5°. , en el cual la papilla que contiene kieserita y carnalita se devuelve al ciclo a la mezcla de

201285



1952

reacción.

5 8°. Un procedimiento que comprende tratar un líquido que contiene cloruros y sulfatos de magnesio y potasio con una papilla cuya fase acuosa está sustancialmente saturada con respecto al cloruro de magnesio, y cuya fase sólida comprende carnalita y kieserita, a una temperatura de entre unos 60°C y unos 85°C, y separar kainita de la mezcla resultante al terminar virtualmente la reacción.

10 9°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 8°, que comprende evaporar el líquido del cual ha sido separada la kainita hasta un punto cercano a la saturación con respecto a la bischofita y enfriar y decantar la mezcla resultante para obtener una solución concentrada de cloruro de magnesio y una papilla que contiene kieserita y carnalita.

15 10°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 8°, en el cual la papilla que contiene kieserita y carnalita se devuelve al ciclo a la mezcla de la reacción de formación de kainita.

20 11°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 5°, 6° o 9°, que comprende tratar la solución concentrada de cloruro de magnesio con cloruro de calcio, y retirar los sólidos resultantes de la solución purificada de cloruro de magnesio.

25 12°. Un procedimiento que comprende tratar un líquido de desecho de sulfato potásico con carnalita suspendida en un medio acuoso sustancialmente saturado con respecto

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



201283²

a cloruro de magnesio, a una temperatura de entre unos 60°C y unos 85°C, durante entre aproximadamente dos y aproximadamente cuatro horas, separar kainita de la mezcla resultante, evaporar el líquido del cual ha sido separada la kainita a una temperatura de entre unos 115°C y unos 120°C hasta un punto cercano a la saturación con respecto a bischofita, enfriar la mezcla resultante a una temperatura de unos 90°C, decantar la mezcla resultante para obtener una solución concentrada en cloruro de magnesio y una papilla que contiene kieserita y carnalita y devolver al ciclo la papilla a la mezcla de la reacción de formación de kainita.

13°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 12°, que comprende tratar la solución concentrada en cloruro de magnesio con cloruro de calcio, y retirar los sólidos resultantes de la solución purificada de cloruro de magnesio.

14°. Un procedimiento que comprende tratar un líquido de desecho de sulfato de potasio con una papilla cuya fase acuosa está sustancialmente saturada con respecto a cloruro de magnesio, y cuya fase sólida comprende carnalita y kieserita, a una temperatura entre unos 60°C y unos 85°C, durante entre aproximadamente dos y aproximadamente cuatro horas, separar kainita de la mezcla resultante, evaporar el líquido del cual ha sido separada la kainita a una temperatura de entre unos 115°C y unos 120°C, hasta un punto cercano a la saturación con bischofita, enfriar la mezcla resultante a una temperatura de unos 90°C, decantar la mezcla resultante para obtener una solución concentrada en cloruro de magnesio y una



201285

5 papilla que contiene kieserita y carnalita que se devuelve al ciclo a la mezcla de la reacción de formación de kainita, tratar la solución concentrada de cloruro de magnesio con cloruro de calcio, y retirar los sólidos resultantes de la solución purificada de cloruro de magnesio.

15º. Un procedimiento de recuperar constituyentes potásicos y magnésicos de líquidos de desecho.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de diez y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

5 ENE. 1952

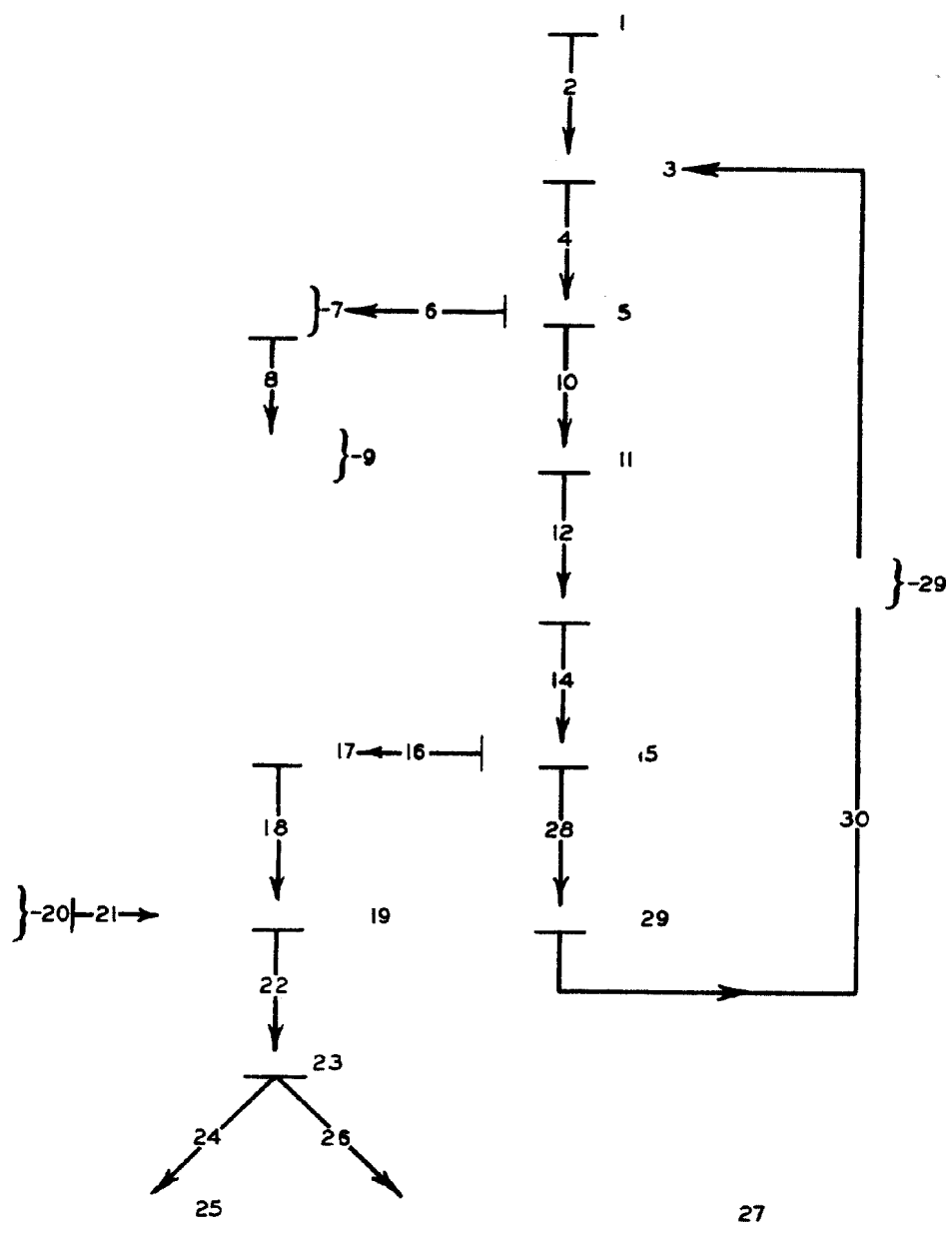
P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder
Alberto de Elzaburu

201285

201285

GENE



Alfonso de Eizabur
[Handwritten Signature]