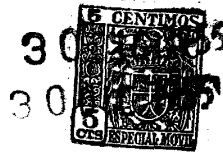


223617

P - 13.672

9296

223617



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

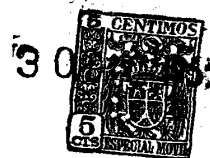
por VEINTE años

a nombre de MAKHTSAVEI ISRAEL, entidad israelita, establecida en Hakiria, Tel Aviv, Israel, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR SULFATO DE POTASIO,
CLORURO DE MANGANESO Y/O HIDROXIDO DE MANGANESO".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a un procedimiento cuyos productos finales son, por una parte, sulfato de potasio y, por otra parte, cloruro de manganeso o hidróxido u óxidos de manganeso.



223617

5 Considerado desde un aspecto, el invento tiende a recuperar manganeso desde sus minerales u otras fuentes en una forma tan barata como sea posible y virtualmente sin desechos en forma de subproductos inutilizables.

Considerado desde otro aspecto, el invento consiste en la conversión de cloruro potásico en sulfato potásico sin tener que recurrir a ácido sulfúrico.

10 Considerado desde su primer aspecto el procedimiento de acuerdo con el invento es especialmente útil para la recuperación barata de manganeso desde sus minerales y especialmente desde minerales pobres. La primera operación de este proceso de recuperación consiste como norma en tratar una papilla acuosa del mineral triturado con SO_2 gaseoso y separar la solución acuosa de sulfato de manganeso así producido desde los sólidos no disueltos. En los procedimientos hasta ahora conocidos, la solución de sulfato de manganeso se ha hecho reaccionar con sustancias aptas para precipitar el ión sulfato
15 o con sustancias que precipiten el ión manganeso. En el primer caso, se ha usado como agente de precipitación cloruro de calcio, produciendo un precipitado de sulfato de calcio y dejando una solución de cloruro de manganeso. Como usualmente no puede hallarse empleo comercial para el sulfato de calcio precipitado, el total del azufre
20 gastado para la disolución del manganeso desde el mineral se pierde como norma. Como el invento no se refiere en sí



223617

mismo a procedimientos en los cuales el manganeso es precipitado desde la solución de sulfato, no es precisa descripción detallada de los procedimientos conocidos de esta índole.

5 Desde este punto de vista, el objeto del invento es el de dirigir de tal modo la separación del sulfato que el sulfato formado sea utilizable como producto comercial de valor.

10 si se considera el segundo aspecto del invento, el sulfato potásico se refiere comercialmente al cloruro potásico para su empleo como fertilizante. La conversión del cloruro que, naturalmente ocurre en cantidades mucho mayores que el sulfato, se efectúa usualmente por medio de ácido sulfúrico lo cual, por supuesto, es un procedimiento costoso ya que el ácido sulfúrico ha de fabricarse primero. Además, es difícil encontrar una utilización plena para el ácido clorhídrico que es el producto secundario de este proceso y en la medida en que no puede ser vendido su eliminación presenta
15 dificultades. De acuerdo con ello, el invento tiene por objeto crear un procedimiento para la conversión de cloruro potásico en sulfato potásico sin el uso de ácido sulfúrico libre.
20

25 El invento consiste en un procedimiento en el cual se hace reaccionar sulfato de manganeso en solución acuosa con cloruro potásico; el sulfato potásico se deja cristalizar, y la solución que sobrenada de cloruro



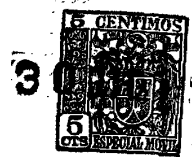
223617

de manganeso se separa del precipitado de sulfato potásico.

Se ha encontrado que es preferible usar cloruro potásico en exceso de la cantidad estequiométricamente requerida. Eligiendo apropiadamente la concentración de la mezcla de reacción, puede obtenerse en un ciclo operativo una separación de aproximadamente 70% o incluso mayor del ión sulfato desde la solución en forma de sulfato potásico cristalizado.

Las aguas madres pueden devolverse en parte al ciclo, si se desea. La parte de las aguas madres no devuelta al ciclo, o todas las aguas madres, cuando no se devuelve al ciclo ninguna parte de ellas, pueden trabajarse en diferentes formas.

Por ejemplo, por medio de cristalización fraccionada, y si se desea nueva disolución y nueva cristalización, puede separarse del cloruro de manganeso fracciones de cloruro potásico y sulfato potásico. Así, las aguas madres pueden someterse a una primera operación de concentración por evaporación de algo del agua y puede obtenerse cloruro potásico sustancialmente puro por cristalización desde la solución concentrada. Después de la separación de este sedimento, otro ciclo de evaporación y cristalización da un producto mixto que contiene iones de manganeso, potasio, sulfato y cloro. Este producto puede usarse comercialmente como fertilizante o fraccionarse por nueva disolución y cristalización fraccionada



223617

repetidas. La solución residual contiene principalmente cloruro de manganeso, pero contiene todavía algo de iones de potasio y cloro. Puede trabajarse en cualquier forma deseada.

5 O también puede efectuarse una separación por medio de precipitación fraccionada. En este caso, por ejemplo, el ión de sulfato residual se precipita primero por la adición de cloruro de calcio, luego, después de la separación del precipitado, se precipite hidróxido de manganeso por la adición de otro hidróxido adecuado, por ejemplo, hidróxido de calcio.

La salmuera residual contiene entonces solamente los cloruros de calcio y potasio que pueden separarse fácilmente por cristalización fraccionada.

15 La cristalización fraccionada y la precipitación fraccionada pueden combinarse también.

Por ejemplo, la solución de cloruro de manganeso antes mencionada, como solución residual del proceso de cristalización fraccionada, puede mezclarse primero con cloruro de calcio para precipitar la proporción relativamente pequeña de ión sulfato, y luego, después de la separación de este precipitado, con hidróxido de calcio para precipitar hidróxido de manganeso que a su vez se convertirá en óxidos.

25 El invento queda ilustrado por los ejemplos siguientes, a los cuales, sin embargo, no queda lí-



223617

mitado.

Ejemplo I.

A 82 mls. de solución de sulfato de manganeso al 22% que contienen 18 gr. de sulfato de manganeso disuelto, se añaden 35,7 grs. de cloruro potásico y 41 grs. de agua para dar una solución de 158,7 grs. Esta solución contiene 33,8% de sólidos por 100 grs. de solución.

Al principio, el cloruro potásico se disuelve por completo y comienza la precipitación de sulfato potásico. La solución se agita mientras está siendo enfriada en un baño de hielo hasta que sea completa la separación del sulfato potásico. El sulfato potásico se retira por filtración o por centrifugación y se seca. Por este método, se recupera como sulfato potásico más del 70% del ión sulfato disponible, es decir, más del 35% del ión potásico inicialmente usado.

El filtrado I que contiene los sólidos residuales, puede tratarse en una de diferentes formas, por ejemplo:

a) La solución puede concentrarse por evaporación del agua hasta que los sólidos formen el 45% en peso del total. El cloruro potásico comienza a cristalizar desde la solución caliente y la cristalización se completa por enfriamiento en baño de hielo. El cloruro potásico cristalizado se separa por filtración. Por este procedimiento puede recuperarse para nuevo uso más del



223617

80% del cloruro potásico en exceso empleado inicialmente, lo que corresponde a 40% del ión potasio presente en total al comienzo.

5 El filtrado II, después de la retirada de cloruro potásico, contiene aproximadamente 96% del ión manganeso inicial, 30% del ión sulfato inicial, 25% del ión potásico inicial y 60% del ión cloro inicial.

Este filtrado puede tratarse en una de diferentes formas, por ejemplo:

10 I. El filtrado que contiene 26% de sólidos en peso, se concentra por evaporación de agua hasta que contenga 50% de sólidos en peso y luego se enfría en baño de hielo. Por este procedimiento se obtiene una sal mixta que contiene iones de sulfato, potasio, cloro y manganeso. La solución residual, filtrado III, contiene todavía 80% del ión manganeso inicial, 20% del ión sulfato inicial, 8,5% del ión potasio inicial y 42% del ión cloro inicial.

20 A este filtrado III se añade una cantidad de cloruro de calcio equivalente en esencia estequiométricamente al ión sulfato residual, o preferiblemente un exceso de cloruro de calcio sobre la cantidad estequiométricamente equivalente, y el sulfato de calcio precipitado se separa de la solución por filtración.

25 Se añade ahora una papilla de lechada de cal al filtrado para llevar el pH de la solución a 9,5 y para precipitar óxidos hidratados de manganeso. Estos



223617

5 óxidos hidratados se separan por filtración y se secan. El producto así obtenido contiene 56% de manganeso y representa más del 97% de recuperación del manganeso presente en el filtrado III después de la separación de la sal mixta.

10 Después de la separación de óxidos de manganeso, el filtrado IV contiene cloruro de calcio y 8,5% del cloruro potásico inicial. De este cloruro potásico puede recuperarse como el 65% por evaporación y cristalización.

15 II) El filtrado frío II se trata con una cantidad de cloruro de calcio estequiométricamente equivalente al ión sulfato presente en la solución o con un exceso de cloruro de calcio y el sulfato de calcio precipitado se retira por filtración y se lava con agua de hielo. Las lavaduras y el filtrado V así obtenido se tratan con una papilla de lechada de cal para llevar el pH a 9,5 y precipitar el manganeso como óxidos hidratados de manganeso. Estos óxidos se separan por filtración y se secan. Por este método se obtiene un producto que contiene 56% de manganeso y que representa una recuperación sustancialmente completa del manganeso presente en el filtrado II. El filtrado VI, después de retirar óxidos de manganeso contiene cloruro de calcio y 25% del cloruro potásico inicialmente usado. Por evaporación y cristalización puede obtenerse como 65% de este cloruro potásico.

20

25

3001



223617

b) El filtrado frío I que contiene todavía 65% del ión potasio inicialmente usado, se trata con una cantidad de cloruro de calcio estequiométricamente equivalente al 30% del ión sulfato inicial todavía presente en el filtrado I, o con un exceso de cloruro de calcio. El sulfato de calcio precipitado se separa por filtración y se lava con agua de hielo. Las lavaduras y el filtrado VII así obtenidos se tratan con una lechada de cal para llevar el pH a 9,5, y precipitar el manganeso como hidróxido de manganeso. Por este procedimiento se obtiene en esencia una recuperación del 100% del ión manganeso presente en el filtrado I. La precipitación de sulfato de calcio y el lavado con agua pueden realizarse a mayor temperaturas si se desea.

Después de la retirada de los óxidos de manganeso hidratados por filtración, el filtrado 8 que contiene principalmente cloruro de calcio y cloruro potásico se concentra por evaporación hasta que la solución esté casi saturada con respecto a cloruro de calcio a temperatura ambiente, es decir, contenga un poco menos de 38 gr. de cloruro de calcio por 100 gr. de solución. El cloruro potásico comienza a cristalizar desde la solución caliente y la cristalización se termina enfriando a temperatura ambiente. El cloruro potásico cristalizado se separa por filtración de la solución de cloruro de calcio. Por estos medios se recupera aproximadamente 80% del ión potasio presente en el filtrado I.



223617

Ejemplo II.

A 273 gr. de solución de sulfato de manganeso al 22%, que contienen 60 gr. de sulfato de manganeso se añaden 100 gr. de cloruro potásico sólido más 116 gr. de líquido de devolución al ciclo. Este líquido de devolución al ciclo corresponde al anterior filtrado I y se prepara como se ha descrito en el ejemplo I. 87 grs. más de agua se añaden para dar una solución que contenga 33% de sólidos en peso. Esta solución se enfría en baño de hielo con agitación y el sulfato potásico precipitado se separa por filtración. El rendimiento total de sulfato potásico basado en el ión sulfato total usado se aumenta en aproximadamente 5% en una de estas operaciones de devolución al ciclo. El filtrado puede devolverse parcialmente al ciclo otra vez o puede trabajarse de acuerdo con cualquiera de los procedimientos descritos en el ejemplo I.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Israel el 17 de Septiembre de 1954, bajo el No. 8311, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva

300
223617
5 CENTIMOS
DE
ESPAÑA

que se presentan para que sean objeto de esta patente de invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1ª. - Un procedimiento de preparar sulfato de potasio, cloruro de manganeso y/o hidróxido de manganeso, en el cual se hace reaccionar sulfato de manganeso en solución acuosa con cloruro potásico; se deja cristalizar sulfato potásico y la solución que sobrenada, que contiene sal de manganeso, se separa del precipitado de sulfato potásico.
10

2ª. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1ª, en el cual el cloruro potásico se añade en exceso de la cantidad estequiométrica correspondiente a la cantidad de ión sulfato presente en la solución de sulfato de manganeso.
15

3ª. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1ª ó 2ª, en el cual una parte de la solución que contiene sal de manganeso, que queda después de la cristalización del sulfato potásico es devuelta al ciclo a una nueva tanda de reacción compuesta originariamente de sulfato de manganeso y cloruro potásico.
20

4ª. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual la solución que contiene la sal de manganeso, que queda después de la cristalización del sulfato potásico o su parte no devuelta al ciclo, se somete a cristalización fraccionada para separar cloruro potásico y sulfato potási-
25



30

223617

co del cloruro de manganeso.

5 5º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 4º, en el cual dicha solución que contiene la sal de manganeso se concentra primero por evaporación de algo de agua; se recupera de ella cloruro potásico por cristalización y separación subsiguiente; y la solución restante se somete a otro ciclo de evaporación y cristalización para recuperar una mezcla de sulfatos y cloruros de manganeso y potasio.

10 6º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual la solución que contiene la sal de manganeso, que queda después de la cristalización del sulfato potásico, o su parte no devuelta al ciclo, se somete a precipitación fraccionada.

20 7º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 6, en el cual una sal acuosa soluble de un metal cuyo sulfato es insoluble o difícilmente soluble en agua, por ejemplo, cloruro de calcio, se mezcla con dicha solución que contiene la sal de manganeso a fin de precipitar los iones sulfato contenidos en ella.

25 8º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 7º, en el cual se precipita hidróxido de manganeso desde la solución que queda después de la precipitación y separación de dichos iones sulfato por la adición de un hidróxido de metal adecuado.



30 DIC 1955

223617

9^o. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 8^o, en el cual se usa hidróxido de calcio para la precipitación de hidróxido de manganeso.

5 10^o. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 8 ó 9, en el cual el hidróxido de manganeso es convertido subsiguientemente en óxidos de manganeso.

10 11^o. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 5^o, y en cualquiera de los puntos 6 a 9, en el cual la solución residual que contiene la sal de manganeso y que queda después de la cristalización y separación de la mezcla de sulfatos y cloruros de manganeso y potasio se somete a precipitación fraccionada para la retirada sucesiva de un sulfato insoluble o difícilmente soluble y de hidróxido de manganeso.

15 12^o. - Un procedimiento de preparar sulfato de potasio, cloruro de manganeso y/o hidróxido de manganeso.

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

Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 30 DIC 1955

P. A.

Alberto de Euzkadi

Por Poder