

240952

MEMOR LA DESCRIPTIVA

SOCIETE D'ETUDES CHIMIQUES POUR L'AGRICULTURE.- F R A N C I A.-



240952

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento de separación de los iones K y Mg a partir de una sal doble que los contenga, eventualmente mezclados con sales sódicas" - - - - -

a favor de: SOCIÉTÉ D'ÉTUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE, de nacionalidad francesa, domiciliada en: 11, Avenue de Friedland, PARIS.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente memoria descriptiva se refiere a una patente de invención cuyo objeto es un procedimiento de separación de los iones Mg a partir de una sal doble que contenga iones K y Mg tal como, por ejemplo, la carnalita, en la que el magnesio presente en la primera materia es separado bajo forma de un producto valioso. La carnalita está generalmente considerada como una fuente de potasio y en la mayor parte de los procedimientos efectivamente empleados para la extracción de este metal el magnesio queda en estado de cloruro de magnesio que constituye su subproducto casi sin valor. Una de las ventajas importantes del procedimiento que constituye la invención consiste en valorizar el mag-



nesio recuperandolo en forma de magnesia hidratada o de carbonato de magnesio.

En estado natural, las sales dobles contenedoras de potasio y magnesio estan generalmente mezcladas, además, con otras sales de magnesio tales como el sulfato, con cantidades relativamente importantes de sales de sodio y, en particular, con cloruro de sodio; los minerales carnalíticos, por ejemplo, contienen frecuentemente hasta un 30 o un 40 por ciento de cloruro de sodio.

El procedimiento que constituye la invención presenta la ventaja esencial de permitir el tratamiento de tales minerales constituidos por mezclas más o menos ricas en sales solúicas.

En la patente nº 235.521 de 6 de Diciembre de 1955, de la solicitante fué descrito un procedimiento en el cual, por tratamiento de la carnalita, en medio acuoso, por medio de una amina alifática y de gas carbónico, en cantidad correspondiente sensiblemente a la estequiométrica, se precipita conjuntamente el potasio y el magnesio bajo la forma de una sal doble, $KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$, denominada sal de Engel.

Se ha descubierto asimismo que se puede separar el potasio del magnesio en una sal doble que las contenga y en particular, en la carnalita, mediante una amina alifática o un carbonato de amina alifática operando en condiciones perfectamente determinadas tal como se describirá más adelante. Durante el tratamiento de un mineral carnalítico que contenga cloruro de sodio, es posible efectuar la separación de los iones ya sea precipitando únicamente el magnesio en for-



ma de un compuesto insoluble, quedando el sodio y el potasio en solución, ya sea precipitando a la vez el magnesio y el sodio, quedando solo en solución el potasio. Tal procedimiento, según la invención, permite realizar uno y otro de estos modos de separación.

Por tratamiento en medio acuoso de un mineral carnalítico que contenga una proporción cualquiera de sodio por una cantidad de amina alifática o de carbonato de amina alifática que no sobrepase un 20 por ciento de exceso en relación a la estequiometría correspondiente al magnesio puesto en función, se precipita por lo menos un 98 por ciento de magnesio en forma de magnesia hidratada o de carbonato de magnesio según se utilice la amina o el carbonato de amina, mientras que el potasio y el sodio quedan en solución. Las reacciones se efectúan ya a la temperatura ordinaria pero son favorecidas por una elevación de temperatura lo cual permite obtener un producto más puro y de buen filtrado; para la obtención de magnesia en condiciones óptimas, es preferible trabajar a temperatura superior a 60 grados centígrados, en particular entre 60 y 80 grados centígrados, y para la obtención de carbonato de magnesio, con los mejores resultados, se opera ventajosamente a las proximidades de 80 grados centígrados y por encima. La separación del compuesto de magnesio de la solución caliente se efectúa seguidamente por filtrado o por cualquier otro medio análogo.

Operando según este primer modo de separación, es decir precipitando únicamente el magnesio bajo la forma de un compuesto insoluble, es posible tratar un mineral carnalítico



- 4 240952

que contenga unas proporciones cualesquiera de cloruro de sodio; sin embargo, para facilitar la recuperación ulterior del potasio, es preferible escoger este modo operativo para el tratamiento de productos carnalíticos prácticamente exentos de sodio o pobres en cloruro de sodio que dan, después de la separación del compuesto magnesiano, una solución concentrada de potasio y que no contiene o que tan solo contiene un poco de sodio. A título de ejemplo de productos susceptibles de dar resultados particularmente interesantes mediante la aplicación de este modo operativo, se puede citar la carnalita "artificial" obtenida como producto intermedio en el curso del tratamiento por disolución de minerales carnalíticos en vistas a la extracción del cloruro de potasio.

Si se trata un mineral carnalítico contenedor por lo menos de un 20 por ciento de cloruro de sodio por cantidades de carbonato de amina en exceso importante sobre la estequiometría con relación al magnesio (exceso superior al 20 por ciento) se precipita una sal compleja de sodio y de magnesio que es el clorocarbonato $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Es posible el precipitar bajo esta forma por lo menos el 98 por ciento del magnesio y más del 80 por ciento del sodio presentes inicialmente utilizando proporciones convenientes de carbonato de amina, esta es, por lo menos iguales a la cantidad estequiométrica correspondiente al sodio y al magnesio puestos en función. Como en el caso precedente, se efectúa ventajosamente la reacción en las proximidades de 80 grados centígrados y por encima, y se separa el precipita-



do de la solución caliente que contiene todo el potasio
inicialmente presente y solamente débiles cantidades de
sodio. Según la riqueza en sodio de la carnalita empleada,
se obtiene el clorocarbonato de sodio y de magnesio solo
5 o mezclado con una cantidad más o menos importante de
carbonato de magnesio.

Este segundo modo de separación es particularmente
conveniente para las mezclas ricas en cloruro de sodio.
A partir del clorocarbonato de sodio y de magnesio precipitado,
10 se obtiene fácilmente el producto valioso, es decir el compuesto
magnesiaco: esta recuperación se efectúa del modo conocido,
por ejemplo, por extracción de las sales sódicas por medio
de agua caliente para obtener el carbonato de magnesio,
o por calentamiento al rojo y lavado
15 con agua para obtener la magnesia.

Cualquiera que sea el modo operativo empleado, las
reacciones del procedimiento según la invención se efectúan
en medio acuoso y las cantidades de agua introducidas,
que desempeñan un papel importante en la marcha de la
operación, han de estar comprendidas entre límites bien
20 determinados para obtener los mejores resultados en condiciones
económicas satisfactorias. Un efecto, para permitir una
recuperación económica de las sales restantes en solución,
después de la separación del compuesto magnesiaco insoluble
25 las aguas madres no deben ser demasiado diluidas. De otra
parte, si se emplea una cantidad de agua escasa, se obtienen
mezclas muy viscosas, difíciles de agitar y en las cuales
la reacción se efectúa mal; además una parte de las sales



solubles no quedan disueltas y son separadas con el precipitado magnesiaco, lo que acarrea pérdidas en potasio durante el lavado de este precipitado.

Se ha encontrado que para colocarse en las condiciones más favorables, es necesario operar en presencia de cantidades de agua comprendidas entre 80 y 110 partes en peso de agua por 100 partes en peso de verdadera carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) contenida en el producto que se ha de tratar.

Si este producto inicial esta constituido por una carnalita que contenga poco o no contenga cloruro de sodio, se trabaja ventajosamente a la proximidad del limite, inferior del intervalo, por ejemplo entre 80 y 95 partes en peso de agua por 100 partes de carnalita. Por el contrario, si la mezcla carnalítica inicial es rica en cloruro de sodio (por ejemplo del 30 a 40 por ciento de NaCl), es preferible operar en una cantidad de agua comprendida entre 90 y 110 partes en peso por 100 partes de carnalita.

La puesta en práctica del procedimiento según la invención es determinada principalmente por la calidad del producto magnesiaco que se desea obtener. En efecto, ciertos empleos particulares de la magnesia o del carbonato de magnesio exigen que estos productos sean muy puros, mientras que para otros empleos, una cierta cantidad de impurezas (como por ejemplo el calcio) es perfectamente admisible.

El procedimiento según la invención presenta la ventaja esencial de adaptarse a las condiciones del mercado de los compuestos magnesianos, permitiendo fabricar ya sea productos muy puros, ya sea productos de calidad más ordinaria.



Para la obtención de un producto puro el mineral carnalítico es puesto en solución en el agua antes de la reacción, lo que permite eliminar, por ejemplo por filtración, todas las impurezas insolubles. Se añade seguidamente el reactivo aminado constituido, de preferencia, por amina prácticamente exenta de agua, sea sola sea con adición de gas carbónico o por un carbonato de amina en estado sólido con el fin de no diluir exageradamente el medio. La adición de amina o de carbonato de amina en solución acuosa puede ser sin embargo escogida en el caso que se desee preparar un compuesto magnésico de muy elevada pureza pues en estas condiciones, el trabajo en medio más diluido no presenta inconveniente, siendo la extracción del potasio, más costosa, compensada entonces por la recuperación de un producto magnesiano de mayor valor.

La fabricación de los compuestos magnesianos en los cuales se puede tolerar una cierta proporción de impurezas se efectúa por adición, en una o varias veces, del producto sólido que se ha de tratar a una solución de amina o de carbonato de amina.

El título del reactivo aminado puede ajustarse exactamente al valor deseado antes de la introducción del sólido; se puede igualmente introducir al principio de la operación un reactivo aminado más concentrado que será ajustado al título deseado por una o varias adiciones de cantidades determinadas de agua efectuadas durante la reacción. El ajuste del título del reactivo durante la operación presenta un interés particular para el tratamiento de minerales carnalíticos pobres en



El CaCl_2 que tienen tendencia a dar mezclas más viscosas cuando son introducidas en un reactivo aminado relativamente diluido.

Después de haber realizado la mezcla reaccional según uno u otro de los métodos descritos, se mantiene la temperatura deseada agitando durante un tiempo suficiente para que la precipitación del compuesto insoluble sea completa; el precipitado es seguidamente separado de la solución caliente, por ejemplo por filtración o por cualquier otro medio análogo. Por enfriamiento del filtrado, el cloruro de potasio se separa de la solución: enfriando hasta la proximidad de la temperatura ambiente (aproximadamente 20 grados centígrados), se recupera del 80 al 85 por ciento del KCl puesto en función y a temperatura inferior (entre 0 y 10 grados centígrados) del 85 al 90 por ciento del KCl introducido.

Según una variante del procedimiento, se puede enfriar la mezcla reaccional antes de la separación del compuesto magnesiano insoluble: se precipita así el cloruro de potasio o la mezcla de cloruros de sodio y de potasio presentes en la solución. Según esta variante, se puede operar en presencia de una cantidad de agua relativamente débil puesto que no es necesario disolver el o los cloruros alcalinos presentes en la primera materia. Se ha comprobado que, en estas condiciones es posible disminuir la cantidad de agua empleada hasta 45 partes en peso de agua por 100 partes de carnalita sin perjudicar la marcha de la operación.

La mezcla sólida obtenida después del enfriado es tratada, antes o después de la eliminación de la solución, para separar los diversos constituyentes; se puede operar por cualquier medio conocido, por ejemplo, por flotación.



La solución residual obtenida después de la recuperación del cloruro de potasio es tratada del modo conocido para regenerar la amina que es seguidamente reincorporada al ciclo. Con el fin de que la regeneración de la amina se pueda efectuar en condiciones interesantes, bajo el punto de vista económico, se emplea para la puesta en práctica del procedimiento según la invención, aminas de bajo peso molecular cuyo punto de ebullición es relativamente bajo; se emplean de preferencia las aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias cuyo radical hidrocarbonado contiene de 1 a 4 átomos de carbono (metilaminas, etilaminas, propilaminas, butilaminas) y cuyo punto de ebullición es inferior a 100 grados centígrados a la presión atmosférica.

Se describen, seguidamente a título no limitativo, algunos modos de puesta en práctica del procedimiento según la invención.

E J E M P L O 1

Se mezclan a 216 partes en peso de una solución acuosa de carbonato neutro de dimetilamina, titulado en 50,5 por ciento de carbonato de amina 143 partes de una carnalita sódica (Mg = 5,95 por ciento, K = 9,65 por ciento, Na = 12 por ciento). Se calienta esta mezcla hacia 80 grados centígrados y se mantiene esta temperatura agitando durante aproximadamente dos horas. Se filtra en caliente la mezcla reaccional y se separa así el precipitado de la solución contenedora del potasio; después de un lavado sumario del precipitado, se obtienen 65 partes de sólido titulado en Na = 18,0 por ciento

240952



Lg = 15,0 por ciento Cl = 8,95 por ciento, CO_2 = 49,4 por
ciento, K = 0,4 por ciento. Este sólido está constituido
por un 66 por ciento de clorocarbonato $KaCl \cdot Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$, y
un 33 por ciento de carbonato básico de magnesio. Por calen-
5 tamiento al rojo de este sólido y lavado con agua, se recu-
para la magnesia. La solución contendora del potasio es
enfriada hasta la proximidad de 0 grados centígrados y se
recupera así el cloruro de potasio prácticamente exento de
sodio con un rendimiento de 88 por ciento en relación al clo-
10 ruro de potasio introducido inicialmente. Después de la
separación del precipitado, la solución residual es tratada
del modo conocido para regenerar la dietilamina.

EXPERIMENTO 3:

Se toma una cantidad de sal que contenga aproximada-
mente el 10 por ciento de cloruro de sodio (Lg = 7,65 por
15 ciento, K = 18,2 por ciento Na = 4,1 por ciento). Se toman
151 partes de esta sal y 240 partes de carbonato de
dietilamina que contenga un 47 por ciento de carbonato de
amino. La mezcla se calienta entre 80 y 85 grados centígra-
dos y es mantenida a esta temperatura bajo agitación incesan-
20 te aproximadamente tres horas y luego es filtrada en caliente.
Se obtienen así 47 partes en peso de sólido constituido por
carbonato básico de magnesio que titula el 33,9 por ciento de
Lg y el 47,8 por ciento de CO_2 . El filtrado es enfriado ha-
cia los 15 grados centígrados precipitándose así el 82 por
25 ciento del cloruro de potasio empleado en la reacción.



- 10 -

240053

N. J. 4. 1. 2. 10. 3

En una autoclave contenedora de una solución constituida por 100 partes en peso de carnalita que titule un 97,8 por ciento de $KCl.MgCl_2.6H_2O$ disueltas en 94 partes de agua, a 80 grados centígrados, se introducen 47 partes de isopropilamina que contengan el 98,7 por ciento de amina. Se agita esta mezcla, manteniéndose la temperatura entre los 75 y 80 grados centígrados, durante aproximadamente dos horas. Se filtra la solución caliente para separar la magnesia formada durante la operación y, después de lavada y secada, se obtienen 21 partes de sólido contenedoras del 59,7 por ciento de Mg. Por enfriamiento del filtrado a la proximidad de 20 grados centígrados, se recupera un 85 por ciento de cloruro de potasio puesto en función.

10

N. J. 4. 1. P. 1. 0. 4

En 312 partes de una solución de carbonato neutro de dietilamina que contenga un 62 por ciento de amina, se introducen 107 partes de una carnalita que titule $Mg = 5,1$ por ciento, $K = 8,35$ por ciento, $Ca = 15,85$ por ciento. Esta mezcla calentada hasta 85 grados centígrados es agitada durante aproximadamente dos horas manteniendo la temperatura. Después de la reacción, la mezcla es enfriada hasta las proximidades de 0 grados centígrados. Se filtra a esta temperatura y se obtienen de una parte una solución residual que es tratada para recuperar la amina y de otra parte 111 partes de un sólido que titula: $K = 11,5$ por ciento $Mg = 7,6$ por ciento, $Ca = 31,5$ por ciento, $Cl = 20,9$ por ciento, $CO_2 = 38,0$

15

20



por ciento. Este sólido que está constituido por una mezcla de cloruro de potasio y de clorocarbonato de sodio y de magnesio, contiene un 92,5 por ciento del KCl puesto en reacción que se recupera, de modo conocido, por flotación. Después de la separación del cloruro de potasio, el clorocarbonato es tratado para obtener carbonato de magnesio.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se RENUNCIA la propiedad y la explotación exclusiva de:

10 1.- Un procedimiento de separación de los iones K y Mg en una sal doble contenedora de los mismos, eventualmente mezclados con sales sódicas y en particular con los minerales carnalíticos que contengan proporciones cualesquiera de cloruro de sodio, caracterizado por el hecho de que el magnesio es precipitado bajo la forma de un compuesto insoluble
15 (carbonato o hidróxido) por acción en medio acuoso de una amina alifática, eventualmente en presencia de gas carbónico, en cantidad correspondiente por lo menos a la estequiometría establecida con relación al ion Mg, manteniéndose el ion K en solución, efectuándose con preferencia la reacción a una
20 temperatura superior a 60 grados centígrados.

2.- Un procedimiento de separación de los iones K y Mg a partir de una sal doble que los contenga, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de partir de una
25 mezcla carnalítica contenedora de proporciones cualesquiera de cloruro de sodio, y precipitar el magnesio en forma de

24-952



- 13 -

magnesia hidratada por acción, en medio acuoso, de una amina alifática, quedando la sal de sodio en solución con el ion potasio.

5 3.- Un procedimiento de separación de los iones K y Mg a partir de una sal doble que los contenga eventualmente mezclados con sales sódicas, tal como el especificado en 1 y 2, caracterizado por el hecho de que a partir de una mezcla carnalítica contenedora de proporciones cualesquiera de cloruro de sodio, se precipita el magnesio en forma de carbonato de magnesio por acción, en medio acuoso, de una amina alifática en forma de carbonato, siendo la cantidad de este último por lo menos igual en estequiometría con relación al magnesio, pero inferior a un 20 por ciento de exceso, quedando el cloruro de sodio en solución con el ion potasio.

10

15

4.- Un procedimiento de separación de los iones K y Mg a partir de una sal doble que los contenga eventualmente mezclados con sales sódicas, tal como el especificado en 1 a 3, caracterizado por el hecho de que a partir de una mezcla carnalítica que contenga más de un 20 por ciento de cloruro de sodio se precipitan el magnesio y el sodio en forma de clorocarbonato de magnesio y de sodio, por acción en medio acuoso de una amina alifática en forma de carbonato, siendo la cantidad de este último por lo menos igual en estequiometría a la correspondiente al magnesio y al sodio.

20

25

5.- Un procedimiento de separación de los iones K y Mg a partir de una sal doble que los contenga eventualmente mezclados con sales sódicas, tal como el especificado en

240952



- 13 -

1 o 2, caracterizado por el hecho de que la precipitación de la magnesia hidratada se efectúa a una temperatura superior a 60 grados centígrados, de preferencia entre 60 y 80 grados centígrados.

5 6.- Un procedimiento de separación de los iones K y Mg a partir de una sal doble que los contenga, eventualmente mezclados con sales sódicas, tal como el especificado en 1, 3 y 4, caracterizado por el hecho de que la precipitación del carbonato de magnesio y de clorocarbonato de magnesio y de sodio se efectúa, de preferencia, a una temperatura igual o superior a 80 grados centígrados.

15 7.- Un procedimiento de separación de los iones K y Mg a partir de una sal doble que los contenga, eventualmente mezclados con sales sódicas, tal como el especificado en 1 a 6, caracterizado por el hecho de que después de la separación del compuesto magnesiano insoluble de la solución madre, se enfría esta solución hasta una temperatura igual o inferior a 20 grados centígrados para precipitar el cloruro de potasio.

20 8.- Un procedimiento de separación de los iones K y Mg a partir de una sal doble que los contenga, eventualmente mezclados con sales sódicas, tal como el especificado en 1 a 7, caracterizado por el hecho de enfriar la suspensión del compuesto magnesiano insoluble en la solución madre hasta
25 una temperatura igual o inferior a 20 grados centígrados y tratar seguidamente la mezcla sólida obtenida para separar los diversos constituyentes de la misma.

9.- Un procedimiento de separación de los iones K y Mg

240952



a partir de una sal doble que los contenga, eventualmente mezclados con sales sódicas, tal como el especificado en 1 a 8, caracterizado por el hecho de que para poner en práctica el mismo se emplee, de preferencia, una amina alifática primaria, secundaria o terciaria, cuyo radical hidrocarbonado contenga de 1 a 4 átomos de carbono y cuyo punto de ebullición sea inferior a 100 grados centígrados a la presión atmosférica.

10.- Un procedimiento de separación de los iones K y NH₄ a partir de una sal doble que los contenga, eventualmente mezclados con sales sódicas".

Consta la presente memoria descriptiva de catorce hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 12 de Marzo de 1958.

B. P. de SOCIÉTÉ D'ÉTUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE
ET L'AGRICULTURE,