

AÑO .....

Expediente núm. ....



249723

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** ..... **INVENCION.** .....

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** ..... **INVENCION** ..... por 20 años, en España

a favor de

UNITED STATES BORAX & CHEMICAL CORPORATION, ..... de nacionalidad  
entidad norteamericana domiciliado en 630, Shatto Place, Los Angeles 5  
~~xxxx~~ California, EE.UU. de A. .... núm. ....

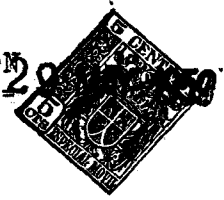
por:

« Procedimiento de tratamiento de minerales que contengan  
cloruro potásico y además sulfato y magnesio".  
.....  
.....

Nº 15211

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCIÓN



Ref. P. 535

249723

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de tratamiento de minerales que contengan cloruro potásico y además sulfato y magnesio".

=====

*Solicitante:* UNITED STATES BORAX & CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, domiciliada en: 630, Shatto Place, LOS ANGELES 5, California, EE. UU. de A.

=====

Este invento se refiere al tratamiento de minerales que contengan potasio, y se relaciona más especialmente con un método para separar los sulfatos de los mencionados minerales.

5

Los minerales que contienen potasio, del tipo syl



5 vinita, explotados en Nuevo Méjico, contienen cloru  
ro potásico, cloruro sódico y sales de ácido sulfuri  
co tales como sulfato magnésico y sulfato sódico. Es  
tos minerales pueden beneficiarse con objeto de recu  
perar el cloruro potásico de los mismos, por medios  
tales como la flotación "tabling" disolución y cris  
talización. En general, en estos procedimientos de be  
neficio, el mineral se coloca en salmuera, y la diso  
lución del mineral por la salmuera, introduce en la  
10 solución sulfatos que en determinadas etapas del pro  
cedimiento reaccionan para formar glaserita, o sea  
 $K_2Na(SO_4)_2$ , sulfato doble de potasio y sodio. Esta  
glaserita no solo impurifica el cloruro potásico, si  
no que además se cristaliza en el equipo de trata  
15 miento, obstruyendo tuberías y obstaculizando de  
otros modos la operación, con lo que ha de interrump  
irse el procedimiento y es preciso desmontar el equi  
po con objeto de retirar la glaserita. Evidentemente  
esto puede resultar muy costoso, en especial cuando  
20 la economía del procedimiento depende del funciona  
miento continuo, en alto grado.

Así pues un objeto de este invento es proporci  
onar un método para eliminar sulfatos, tan económica  
mente como sea posible, de las soluciones de minera  
les que contengan potasio, y además permitir la recu  
25 peración del sulfato potásico, si se desea, de los  
sulfatos retirados de las soluciones de minerales que  
contengan potasio.

De acuerdo con este invento, una solución acuo  
30 sa prácticamente saturada con respecto al cloruro só-



29 MAY

dico, despues de usarse para el tratamiento de un mineral que contenga cloruro potásico y que además contiene sulfato y magnesio, se prepara para usarse en un tratamiento ulterior del mineral, separando una pequeña parte de la misma, cristalizando - sulfato sódico junto con cloruro potásico, de esta pequeña parte de solución acuosa, por enfriamiento, y volviendo a combinar la solución madre de la cristalización de sulfato sódico, con la parte mayor de solución usada.

La cantidad de sulfato sódico que se separará, puede decidirse adecuadamente determinando la relación  $Mg/SO_4$  del líquido de tratamiento mineral.

Así se ha encontrado que la gliserita cristaliza de una solución en salmuera acuosa de un mineral potásico saturada con respecto al  $KCl$  y  $NaCl$  a los  $10^{\circ}$  aproximadamente, o más, cuando la solución contiene más de 27 gm./litro de  $Na_2SO_4$  y tiene una relación  $Mg/SO_4$  de 1:2, y que una solución acuosa en salmuera de un mineral potásico, tolera hasta 33 gm./litro de  $Na_2SO_4$ , a una relación  $Mg./SO_4$  de 1:1 sin formación de glaserita, y tambien que a una relación  $Mg/SO_4$  de 2,7:1 puede hallarse presente cualquier proporción de  $Na_2SO_4$ , sin formación de glaserita. Sin embargo, dado que casi todos los minerales potásicos conocidos tienen una relación  $Mg/SO_4$  inferior a 2,7:1, y en muchos minerales potásicos esta relación es inferior a 1:2, resulta necesario ajustar la concentración de  $Na_2SO_4$  en el líquido madre, con objeto de impedir la formación de gliseri-



29 Ms  
ta. En este invento, sin embargo, la formación de glaserita puede controlarse determinando primero la relación  $Mg/SO_4$  en el líquido madre, y ajustando a continuación el  $Na_2SO_4$  presente en el líquido madre, de acuerdo con la relación  $Mg/SO_4$ . Así si el líquido madre después de la disolución del mineral en el mismo tiene una relación de  $Mg/SO_4$  de 1,2 prácticamente, la concentración de  $Na_2SO_4$  ha de hacerse inferior a 27 gm/litro, y si la relación  $Mg/SO_4$  es prácticamente de 1:1, la concentración de  $Na_2SO_4$  ha de hacerse inferior a unos 33 gm/litro, Para determinar la cantidad de solución que es necesario separar del líquido madre por cristalización de sulfato sódico, con objeto de mantener la concentración de  $Na_2SO_4$  inferior al punto crítico indicado por la relación  $Mg/SO_4$  solo hace falta un cálculo relativamente sencillo.

Un método para separar KCl de los minerales que contengan potasio, a los que puede aplicarse este invento, es por aglomeración tabular, o flotación. En este procedimiento el mineral se pone en contacto con una solución de salmuera acuosa prácticamente saturada con respecto a KCl y a NaCl, a la vez. La salmuera se utiliza para descalcificar el mineral triturado, para desplazarlo por las mesas y luego llevar los barros o lodos a los tanques de posado, desde los cuales la salmuera vuelve a introducirse en el sistema de tratamiento. Durante este contacto con el mineral, la sal-



5 muera disuelve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  del mismo, y puede llegar a la concentración crítica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la que la glaserita puede depositarse en el sistema y, como ya se ha dicho, producir obstrucciones en las tuberías, etc. Esto puede evitarse sin embargo aplicando la técnica de este invento.

10 En otro método para separar KCl de un mineral al que este invento puede aplicarse, se calienta en un tanque de disolución que contenga mineral triturado, una salmuera inicialmente saturada con respecto a KCl y NaCl. Puede utilizarse cualquier aumento en la temperatura de la salmuera, ya que cualquier elevación hace que se convierta en menos saturada con respecto a KCl permitiendo así que el

15 KCl del mineral se disuelva en la salmuera, pero se prefiere disolver el mineral en la salmuera, a temperatura de unos  $65^\circ\text{C}$ . o superiores. El cloruro potásico se cristaliza de la solución de salmuera por enfriamiento, y el líquido madre vuelve a

20 hacerse circular de nuevo para disolver más mineral. Evidentemente, el líquido madre pronto podrá alcanzar una concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  superior al valor crítico. Sin embargo, esto puede evitarse, como antes aplicando la técnica de este invento.

25 Como ya se dijo, la pequeña parte de líquido o solución separada del verdadero sistema, no se desecha, sino que las sales de ácido sulfúrico se separan, y el líquido se hace retornar al sistema para nuevo uso, como medio circulante, en la producción de cloruro potásico. Las sales de ácido

30



5

10

15

20

25

30

sulfúrico separadas, pueden secarse y utilizarse como tales, o pueden hacerse reaccionar con el cloruro potásico, para formar un subproducto más valioso aún, a saber, el sulfato potásico, especialmente en el caso en que el mineral se disuelva en una salmuera caliente, prácticamente saturada con respecto al NaCl e insaturada con respecto al KCl. El sulfato sódico o sal de Glauber que cristaliza del sistema, puede disolverse en agua con cloruro potásico, a la temperatura atmosférica, cuando la temperatura de la mezcla o solución desciende, al disolverse las sales, por debajo de 0°C., y se precipita sulfato potásico comercialmente puro, que puede recuperarse fácilmente por métodos convencionales.

Sin embargo, se ha comprobado que con objeto de producir  $K_2SO_4$  sin interferencia debida a la formación de glaserita, es necesario mantener el NaCl presente por debajo de 8 partes por 100 partes de agua.

En general, la cristalización de sulfato sódico junto con cloruro potásico de la pequeña parte de líquido usado, de acuerdo con este invento, se realiza adecuadamente enfriando esta pequeña parte a  $-13,9^\circ C.$  aproximadamente, o a una temperatura inferior.

El ejemplo siguiente aclara este invento.

EJEMPLO 1.- Se pulverizó mineral de sylvinita cuyo análisis acusaba alrededor del 21 por 100 de  $K_2O$  y que tenía una relación de  $Mg/SO_4$  de 1:2 aproximadamente y luego se añadió a una salmuera acuosa que se calentaba a unos  $93^\circ C.$  y que, prácticamente esta



ba saturado con respecto al cloruro sódico e insatu  
rada con respecto al cloruro potásico. La salmuera  
disolvió el mineral y, por tanto, se saturó con res  
pecto al cloruro potásico. La salmuera, a continua  
5 ción, se condujo por medio de una bomba a un crista  
lizador en el que se enfrió a unos 36°C. Durante es  
te enfriamiento, cristalizó y se recuperó el cloru  
ro potásico de la salmuera. Esta se transformó en  
un líquido madre que, a la temperatura de unos 35,5º  
10 C. estaba prácticamente saturado con respecto a los  
cloruros de potasio y de sodio. Los cálculos demos  
traron que para mantener una concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
en este líquido madre, no superior a 27 gm/litro  
aproximadamente, era necesario separar, para la -  
15 eliminación de sulfato, alrededor de 25 galones/mi  
nuto, en un ritmo de circulación de 3.000 ganoles/  
/minuto. La parte de líquido madre separada de la  
masa principal del mismo, se enfriaba ulteriormen  
te hasta unos -14,4°C., a cuya temperatura la sal  
de Glauber ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) se separaba de la solu  
20 ción y se recuperaba junto con el cloruro potásico  
y algo de cloruro sódico adherido. El líquido re  
sultante, sin los sulfatos, se hacía retornar a la  
masa principal de líquido madre para la ulterior so  
25 lución de mineral. La cantidad de sal de Glaubert y  
de cloruro potásico recogida, se disolvió en agua  
suficiente a la temperatura atmosférica, de tal mo  
do que el cloruro sódico en solución fuera inferior  
a unas 8 partes de  $\text{NaCl}$  por 100 partes de agua. A  
30 esta concentración de  $\text{NaCl}$ , el  $\text{KCl}$  y el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  reac



conaron para formar  $K_2SO_4$ , sin formación de <sup>29 MA</sup> glase-  
rita.

5 Una solución de salmuera que está saturada con  
respecto al KCl y al NaCl a unos  $93^{\circ}C.$ , empezará a  
desprender KCl de la solución, prácticamente inme-  
diatamente despues de enfriarse. La cantidad de KCl  
puede obtenerse más eficientemente enfriando desde  
unos  $93^{\circ}C.$  a  $37,5^{\circ}C.$  aproximadamente, o menos, y -  
con preferencia a  $34,4-35,5^{\circ}C.$  A esta temperatura  
10 el NaCl permanece prácticamente en solución, no se  
precisa para el enfriamiento equipo especial de re-  
frigeración, y la solución se recalienta con facili-  
dad a la temperatura de disolución.

15 Este invento comprende la producción de  $K_2SO_4$   
de los sulfatos separados, lo mismo que la produc-  
ción de KCl.

N O T A  
=====

20 Descrita suficientemente la naturaleza del in-  
vento, así como la manera de realizarlo en la prác-  
tica, debe hacerse constar que las disposiciones an-  
teriormente indicadas son susceptibles de modifica-  
ciones de detalle, en cuanto no alteren su princi-  
pio fundamental. Tambien se hace constar que este  
invento se refiere a una solicitud de patente pre-  
25 sentada en Norteamérica con fecha 23 de junio de  
1958, número ser. 743.995 acogiéndose, por lo tanto,  
a los beneficios que conceden los convenios interna-  
cionales en vigor, y siendo lo que constituye la -  
esencia del referido invento y por lo que se solici-  
30 ta Patente de Invención por 20 años en España: "PRO-

24972329 MA

29 MAY. 1959



CEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE MINERALES QUE CONTENGAN CLORURO POTÁSICO Y ADemás SULFATO Y MAGNESIO"; caracte\_rizándose por lo siguiente:

5 1ª.- Procedimiento de tratamiento de minerales que contengan cloruro potásico y además sulfato y magnesio, caracterizado por tratar los minerales con un líquido acuoso prácticamente saturado con respecto al cloruro sódico, y en el que el líquido despues de usarse para tratar el mineral, se prepara para en

10 plearse en un tratamiento ulterior de dicho mineral, separando una parte pequeña de líquido, cristalizando sulfato sódico junto con cloruro potásico de esta pequeña parte de líquido usado, por enfriamiento, y volviendo a combinar el líquido madre de la cristali

15 zación de sulfato sódico, con la mayor parte del líquido empleado.

2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el mineral se trata con un líquido acuoso prácticamente saturado no solo con respecto al cloruro sódico, sino tam

20 bien con respecto al cloruro potásico.

3ª.- Procedimiento, caracterizado por tratar por aglomeración tabular, de acuerdo con la reivindicación 2ª, un mineral que contenga cloruro potásico.

25 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el mineral se trata con un líquido acuoso caliente, prácticamen

30 te saturado con respecto al cloruro sódico, pero insaturado con respecto al cloruro potásico; el líquido se convierte en prácticamente saturado con respec

249723 29



to al cloruro potásico, en el curso de este tratamiento, y se cristaliza cloruro potásico por enfriamiento, del líquido resultante, antes de la separación de la pequeña parte de líquido, para la cristalización de sulfato sódico.

5

5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4ª, caracterizado porque el líquido acuoso caliente empleado para tratar el mineral, se usa a una temperatura mínima de 65°C. aproximadamente, y el cloruro potásico se cristaliza enfriando a unos 37,5°C. o a una temperatura inferior.

10

6ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las anteriores reivindicaciones caracterizado porque la cristalización de sulfato sódico junto con cloruro potásico, se realiza enfriando la pequeña parte de líquido usado a unos -13,9°C. o a una temperatura más baja.

15

7ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualesquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el peso de sulfato sódico cristalizado de la pequeña parte de líquido usado, es suficiente para asegurar que la concentración de sulfato sódico en el líquido obtenido por la recombinación, no excede prácticamente de 27 gramos por litro, siendo prácticamente de 1:2 la relación  $Mg/SO_4$  en este último líquido.

20

25

8ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualesquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el peso de sulfato sódico cristalizado de la pequeña parte de líquido usado, es suficiente

30

249723<sup>29</sup> MAY



te para asegurar que la concentración de sulfato  
sódico en el líquido obtenido por la recombina-  
ción, no excede prácticamente de 33 gramos por  
litro, siendo prácticamente de 1:1 la relación  
5 Mg/SO<sub>4</sub> en este último líquido.

9ª.- Procedimiento, según lo especificado en  
cualesquiera de las reivindicaciones anteriores,  
caracterizado porque el sulfato sódico y el clo-  
ruro potásico cristalizados de la pequeña parte  
10 de líquido usado, se hacen reaccionar para formar  
sulfato potásico.

10ª.- Procedimiento, según lo especificado en  
la reivindicación 9ª, caracterizado porque el sulfa-  
to potásico se forma disolviendo el sulfato sódico  
y el cloruro potásico a la temperatura atmosférica,  
15 en un peso de agua suficiente para asegurar que la  
concentración de cualquier cloruro sódico en solu-  
ción, no es prácticamente superior a 8 partes por  
100 partes de agua, y recuperando el sulfato potá-  
sico que se separa de la solución.  
20

11ª.- Procedimiento de tratamiento de minera-  
les que contengan cloruro potásico y además sulfa-  
to y magnesio, tal y como queda sustancialmente des-  
crito en la presente Memoria.

.....  
Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a ma-  
quina por una sola cara .

Madrid,

29 MAY. 1959

UNITED STATES BORAX & CHEMICAL CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y CAÑA  
S. A.