

278974



278 974

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España
y todos sus territorios y plazas de soberanía a favor de

SINOAT - Soc. Industriale Catanese S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Via
C.Nigra 3, PALERMO (Italia), relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA TRATAR MINERALES CAI-
NÍTICOS"

=====

Inventores: Alberto SCARFI y
Emanuele GUGLIOTTA

Prioridad: Solicitud de Patente italiana
nº 11.884/61 del 28 junio 1961.



La presente invención se refiere a un procedimiento para tratar minerales cainíticos para obtener sulfato potásico y/o KCl.

5. Los obstáculos más importantes para el tratamiento de minerales cainíticos para obtener sulfato potásico y cloruro potásico nacen de la imposibilidad práctica de conseguir el equilibrio postulado por la teoría referente a los productos de reacción de cainita.

10. Pues la velocidad con que se disuelven los cristales de cainita, que es bastante baja en agua comparada con la del cloruro sódico, desciende rápidamente a medida que avanza la reacción, consiguiendo valores próximos a cero para concentraciones de solución de $MgCl_2$ muy alejadas de las adecuadas para la concentración de equilibrio.

15. Los equilibrios citados en la bibliografía se refieren en general a condiciones adquiridas después de 15 días de agitar en presencia de un sedimento de cainita (Autenrieth, Neue fuer die Kalirohsalzverarbeitung, etc., Kali und Steinsalz - 1955 - H.11.).

20. La velocidad con que se disuelve el cristal de cainita se reduce además si el procedimiento tiene lugar en presencia de NaCl (minerales cainíticos crudos) pues el NaCl, que se disuelve más rápidamente que la cainita, conduce a una elevación en la concentración del ion de cloro en la solución y con ello una reducción en la velocidad de disolución de la cainita como consecuencia de la ley de acción de las masas.

25. Por esta razón, todos los procesos conocidos

30.

278970



para tratar cainita prevén un enriquecimiento previo, en general por flotación, que comporta un apreciable coste de tratamiento y pérdidas considerables de potasio.

35. De ello se deduce que los rendimientos obtenidos en cualquier procedimiento de tratamiento basado en los equilibrios en la solución serán mucho menores que los que resultan de cálculos teóricos.

40. Por ejemplo, el procedimiento que da el rendimiento teórico máximo en sulfato potásico por medio de la reacción entre cainita y silvita (según procedimientos conocidos), proporciona en la práctica un rendimiento de aproximadamente 72%, contra el 83,18% calculado.

45. Como el obstáculo para obtener el equilibrio va ligado a las propiedades estructurales del cristal de cainita, no se pueden esperar ventajas importantes de la influencia de factores físicos (por ejemplo, reacciones de contraflujo, agitación, temperatura de reacción, grado de trituración, etc.).

50. Se ha encontrado, según la presente invención, que si se somete mineral cainítico a tratamiento térmico antes de introducirlo en cualquier ciclo de tratamiento húmedo, no solamente es posible conseguir rápidamente el equilibrio teórico, sino también obtener equilibrios metastables que son más favorables desde el punto de vista del rendimiento en potasio, tanto si se usa mineral cainítico enriquecido como si se usa mineral crudo con un contenido elevado de NaCl.

Esto se deriva del hecho de que el tratamiento

278974



60. térmico destruye el aspecto cristalino del mineral por medio de una deshidratación parcial o completa; la eliminación del sedimento de cainita así realizada destruye el impedimento debido a la estructura cristalina del mineral y que obstaculiza su capacidad para reaccionar.

65. Por lo tanto, después del tratamiento térmico el mineral con que se opera no es la cainita habitual sino otra forma cristalina (que puede llamarse cainita anhidra) que permite obtener en soluciones los equilibrios mencionados en la teoría relativa a las mezclas de KCl y MgSO₄, equilibrios que son mucho más favorables desde el punto de vista del rendimiento en potasio por el hecho de que las salmueras son más ricas en MgCl₂ y por lo tanto más pobres en potasio.

75. Esta activación térmica tiene que llevarse a cabo, según la invención, con mineral triturado a temperaturas superiores a 70°C o durante tiempos suficientes para permitir la eliminación de toda o una parte del agua de la estructura cristalina y solamente pequeñas cantidades de ácido clorídrico.

80. Cuanto más alta es la temperatura de activación, más corto es el tiempo requerido para obtener una expulsión suficiente de agua.

85. Se han obtenido excelentes resultados durante la operación de descomponer cainita en schoenita llevando a cabo el pretratamiento térmico de mineral cainítico con 65% de cainita y 35% en NaCl, triturado a menos de 4 mallas, en un horno giratorio de cocción con calentamiento

278974



a llama directa a temperaturas situadas entre los 130° y los 190°C y durante tiempos comprendidos entre 20 y 5 minutos respectivamente.

90. Se ha visto que bajo estas condiciones aproximadamente una cuarta parte del agua de cristalización contenida en el cristal de cainita, es expulsada sin que ocurran pérdidas apreciables de HCl. El tamaño y forma del grano permanecen prácticamente invariables el cristal de cainita se hace opaco a causa de las pequeñas grietas que pueden observarse al microscopio.

95. Además de las obtenidas en un horno de cocción giratorio, se han obtenido también buenas condiciones de activación térmicas utilizando hornos de lecho fluido; se han obtenido también buenos resultados con hornos de otros tipos tales como los de pluralidad de pisos.

100. También se han obtenido excelentes resultados triturando el mineral a una medida de partícula inferior a 4 mallas y activando el mineral cainítico crudo de un tamaño inferior a 5 pulgadas en una sola etapa con un molino giratorio del tipo "Aerofall" en un sistema cerrado de aire caliente a una temperatura de 150-190°C.

105. Se ilustra la invención por medio de algunos ejemplos de conversión de cainita en schoenita utilizando salmueras derivadas de dos ciclos de tratamiento típicos - el ciclo de metátesis y el ciclo de conversión combinada - para atacar la cainita.

Los ejemplos cuantitativos que se dan no tienen



115. por objeto limitar la validez y la amplitud del procedimiento según la invención.

Los ejemplos 1, 3, 5 y 7 se dan solamente con finalidades comparativas, mientras que los ejemplos 2, 4, 6 y 8 ilustran las ventajas de la etapa de pretratamiento térmico.

120. Ciclo de metátesis

El ciclo de metátesis para el tratamiento de cainita se basa en el uso de cainita y KCl para obtener sulfato potásico.

El ciclo puede resumirse del modo siguiente:

125. Etapa 1 - Producción de sulfato potásico y aguas madres de sulfato (salmueras de metátesis) por reacción con agua y cloruro potásico, a temperaturas situadas entre 20 y 30°C de una mezcla de schoenita y KCl obtenida en una operación anterior.

130. Etapa 2 - Producción de una mezcla de schoenita y KCl y una salmuera de schoenita haciendo reaccionar, a temperaturas situadas entre 20 y 30°C, la salmuera de metátesis obtenida en la etapa 1 con cainita enriquecida (conteniendo menos del 10% de NaCl).

135. La mezcla de schoenita - KCl así obtenida se recicla a la etapa 1 con la adición de agua y KCl, mientras que la salmuera schoenítica es desechada o utilizada para otros procedimientos.

140. En la práctica, según los procedimientos conocidos, no es posible obtener la conversión completa de la

278974



145. cainita en schoenita, de modo que la etapa de metátesis (etapa 1), es llevada a cabo en presencia de cainita, y esto comporta un descenso en el rendimiento de K_2O de todo el ciclo.

150. Se facilita a continuación un ejemplo de la conversión de cainita flotada en schoenita por medio de salmuera de metátesis, procedente del proceso de obtención de sulfato potásico según el procedimiento descrito sumariamente más arriba.

Ejemplo 1

155. 104,98 gramos de concentrado cainítico (cainita 100 g, NaCl 4,98 g) obtenido por la flotación de mineral cainítico crudo conteniendo 65% de cainita y 35% de NaCl y teniendo un tamaño de grano entre 250 y 28 mallas, son tratados con 159,54 gramos de salmuera de metátesis procedente de un ciclo de obtención de sulfato potásico y teniendo la siguiente composición en tanto por ciento en peso: K 7,61, Mg 2,81, Na 0,36, Cl 12,48, SO_4 4,30, H_2O 72,43.

160. Después de agitar la lechada resultante durante 5 horas a una temperatura de 25°C, se han formado:

165. 97,02 gramos de sedimento consistente en:
13,29 g de KCl
52,35 g de schoenita
31,38 g de cainita no convertida,
y 167,50 g de aguas madres schoeníticas con la siguiente composición en peso:
K 3,46, Mg 4,79, Na 1,52, SO_4 5,00, Cl 15,75, H_2O 69,48



170. Rendimiento de conversión = $\frac{K_{KCl} + K_{schoenita}}{K_{cainita\ de\ entrada} + K_{cainita\ no\ convertida} + K_{salmuera\ de\ metátesis}}$ = 74,77%

Ejemplo 2

175. Si, por otro lado, la operación descrita más arriba se lleva a cabo con cainita que ha sido sometida al pretratamiento térmico según el nuevo procedimiento se obtienen los siguientes resultados:

180. 104,98 gramos de concentrado cainítico (100 g de cainita y 4,98 gramos de NaCl) obtenida por flotación de mineral cainítico crudo conteniendo 65% de cainita y 35% de NaCl y teniendo un tamaño entre 250 y 28 mallas, son sometidos a tratamiento térmico a una temperatura de 150°C en un horno de cocción giratorio calentado por una llama directa durante un tiempo de contacto de 10 minutos. El calentamiento comporta una pérdida de peso del mineral cainítico de un 5,51%.

185. El producto activado es tratado a continuación con 159,54 gramos de salmuera de metátesis que tiene la siguiente composición en tanto por ciento en peso: K 7,61, Mg 2,81, Na 0,36, Cl 12,48, SO₄ 4,30, H₂O 72,43.

190. Después de 2 horas de agitar a una temperatura de 25°C se han formado 92,03 gramos de sedimento consistente en:

195. 74,30 g de schoenita
17,73 g de KCl
y 166,70 gramos de salmuera schoenítica poseyendo la siguiente composición en tanto por ciento en peso:
K 2,47, Mg 5,87, Na 1,51, SO₄ 6,01, Cl 17,25, H₂O 66,87.

200. Rendimiento de conversión = $\frac{K_{KCl} + K_{schoenita}}{K_{cainita\ de\ entrada} + K_{salmuera\ de\ metátesis}}$ = 85,18%

Las ventajas que se derivan del nuevo procedi-



miento son por lo tanto:

- 205. a) un aumento en el rendimiento de conversión de 74,77% a 85,18%;
- b) conversión total de la cainita en schoenita y, por lo tanto, un mayor rendimiento en la etapa de metátesis aun cuando se utilice una cantidad específica menor de salmuera de metátesis;
- 210. c) una reducción en el tiempo de conversión de 5 a 2 horas.

Ejemplo 3

215. Si la conversión de cainita cruda en schoenita se lleva a cabo sin efectuar la operación preliminar de enriquecerla por flotación a fin de eliminar la sal gema la reacción de conversión se hace más lenta como resulta de los datos que se darán a continuación.

220. 153,85 gramos de cainita cruda conteniendo 65% de cainita y 35% de NaCl, teniendo un tamaño entre 250 y 28 mallas, son tratados con 159.54 g de salmuera de metátesis de la siguiente composición en tanto por ciento en peso:

K 7,61, Mg 2,81, Na 0,36, Cl 12,48, SO₄ 4,30, H₂O 72,43.

225. Después de 5 horas de agitar a una temperatura de 25°C se han formado 140,36 gramos de sedimento consistente en:

13,49 g de KCl

41,24 g de schoenita

230. 43,24 g de cainita no convertida

42,39 g NaCl y

173,03 gramos de salmuera schoenítica de la siguiente com-



posición en tanto por ciento en peso: K 3,46, Mg 4,35, Na 2,95, SO₄ 5,25, Cl 16,50, H₂O 67,49.

235. Rendimiento = $\frac{K_{KCl} + K_{schoenita}}{K_{cainita} - K_{cainita\ no\ de\ entrada} + K_{salmuera\ de\ metátesis}} = 71,59\%$

Ejemplo 4

240. Si la conversión se efectúa con cainita cruda que ha sido sometida a pretratamiento térmico, se obtienen los siguientes resultados:

245. 153,85 gramos de cainita cruda conteniendo 65% de cainita y 35% de NaCl y teniendo un tamaño situado entre 250 y 28 mallas, son tratados térmicamente a una temperatura de 150°C en un horno giratorio de llama directa durante un tiempo de contacto de 10 minutos. El calentamiento comporta una pérdida de peso del material cainítico de un 3,60%.

250. El producto activado es tratado entonces con 159,54 gramos de salmuera de metátesis de la siguiente composición en tanto por ciento en peso:
K 7,61, Mg 2,81, Na 0,36, Cl 12,48, SO₄ 4,30, H₂O 72,43.

255. Después de agitar durante dos horas a una temperatura de 25°C se han formado 127,96 gramos de sedimento consistente en:

- 74,30 g de schoenita
- 17,00 g de KCl
- 48,88 g de NaCl

260. y 167,43 gramos de salmuera schoenítica de la siguiente composición en tanto por ciento en peso: K 2,69, Mg 5,85, Na 1,51, Cl 17,39, SO₄ 5,98, H₂O 66,58.



$$\text{rendimiento de conversión} = \frac{K_{KCl} + K_{\text{schoenita}}}{K_{\text{cainita de entrada}} + K_{\text{salmuera de metatesis}}} = 83,80\%$$

265. Como se puede ver, en el caso en que la reacción se ha llevado a cabo con cainita activada bastan aún dos horas para obtener aproximadamente los mismos equilibrios que en el ejemplo 2.

Ciclo de conversión combinado

270. El ciclo de conversión combinado para el tratamiento de cainita se basa en el uso de cainita sola para la producción de sulfato potásico.

El ciclo puede resumirse del siguiente modo:

275. Etapa 1 - Producción de K_2SO_4 y aguas madres de sulfatos por la reacción entre schoenita procedente de una operación anterior y agua a temperaturas situadas entre 25°C y 50°C, con preferencia 45°C.

280. Etapa 2 - Producción de schoenita y salmuera schoenítica haciendo reaccionar a temperaturas situadas entre 20°C y 30°C cainita enriquecida (conteniendo menos del 10% de NaCl) con salmuera de sulfato procedente de la etapa 1. La schoenita así obtenida es total o parcialmente reciclada a la etapa 1 para la producción de K_2SO_4 , mientras que la salmuera schoenítica es desechada o utilizada para otros procedimientos.

285.

Ejemplo 5

290. Este es un ejemplo de conversión de cainita flotada en schoenita por medio del empleo de salmuera de sulfato procedente de la producción de sulfato potásico según el procedimiento resumido más arriba.



97274

295. 104,61 gramos de concentrado cainítico (cainita 100 g NaCl 4,61 g) obtenido por medio de la flotación de mineral cainítico crudo conteniendo 65% de cainita y 35% de NaCl y teniendo un tamaño entre 250 y 28 mallas son tratados con 129,28 g de aguas madres de sulfato procedentes de un ciclo de obtención de sulfato potásico y de la siguiente composición en tanto por ciento en peso:
 K 5,70, Mg 3,20, SO₄ 19,64, H₂O 71,46.

300. Después de 5 horas de agitación de la lechada resultante a una temperatura de 25°C, se han formado 108,60 gramos de sedimento consistente en:

75,71 g de schoenita

32,89 g de cainita no convertida

305. y 125,30 g de salmuera schoenítica de la siguiente composición en tanto por ciento en peso: K 2,55, Mg 4,88, Na 1,45, Cl 9,97, SO₄ 12,09, H₂O 68,92.

$$\text{Rendimiento de conversión} = \frac{K_{\text{schoenita}}}{K_{\text{cainita}} - K_{\text{cainita no convertida}} + K_{\text{salmuera de entrada de sulfato}}} = 82,06\%$$

310. Ejemplo 6

Si, por otro lado, la operación descrita más arriba es llevada a cabo con cainita sometida a pretratamiento térmico según el nuevo procedimiento, se obtienen los siguientes resultados:

315. 104,61 gramos de concentrado cainítico (cainita 100 g NaCl 4,61 g) obtenido por flotación de mineral cainítico crudo conteniendo 65% de cainita y 35% de NaCl y teniendo un tamaño entre 250 y 28 mallas, son sometidos a tratamiento térmico a una temperatura de 150°C en un

273974



320. horno giratorio calentado por llama directa, durante un tiempo de contacto de 10 minutos.

El calentamiento comporta una pérdida de peso del 3,60%.

325. El producto activado es entonces tratado con 129,28 g de aguas madres sulfáticas de la siguiente composición en tanto por ciento en peso: K 5,70, Mg 3,20, SO₄ 19,64, H₂O 71,46.

330. Después de dos horas de agitación de la lechada resultante a una temperatura de 25°C se han formado 121,92 gramos de sedimento consistente en:

105,22 g de schoenita

16,70 g de MgSO₄.7H₂O

335. y 106,18 g de aguas madres schoeníticas de la siguiente composición en tanto por ciento en peso: K 2,48, Mg 5,56, Na 1,71, Cl 16,05, SO₄ 6,84, H₂O 67,36.

$$\text{Rendimiento de conversión} = \frac{K_{\text{schoenita}}}{K_{\text{cainita}} + K_{\text{salmuera de sulfato}}} = 88,59\%$$

Ejemplo 7

340. Si no se elimina la sal gema por flotación también se nota en este caso una disminución en la velocidad de conversión de la cainita en schoenita como se comprueba en los siguientes valores cuantitativos.

345. 153,85 g de mineral cainítico crudo conteniendo 65% de cainita y 35% de NaCl y teniendo un tamaño de partícula entre 250 y 28 mallas son tratados con 129,28 g de salmuera de sulfato de la siguiente composición en tanto

278974



por ciento en peso:

K 5,70, Mg 3,20, SO₄ 19,64, H₂O 71,46.

350. Después de 5 horas de agitación de la lechada resultante a 25°C, se forman 148,94 g de sedimento de la siguiente composición:

60,64 g de schoenita

44,64 g de cainita

43,66 g de NaCl

355. y 134,18 g de aguas madres schoeníticas de la siguiente composición en tanto por ciento en peso:

K 3,19, Mg 4,38, Na 2,99, Cl 10,48, SO₄ 13,28, H₂O 65,68

360. Rendimiento de conversión = $\frac{K_{schoenita}}{K_{cainita\ de\ entrada} - K_{cainita\ no\ convertida} + K_{salmuera\ de\ sulfato}}$ = 73,31%

Ejemplo 8

365. Si, en cambio, la cainita cruda es sometida a un tratamiento preliminar térmico de activación, toda la cainita se convierte en schoenita incluso si el tiempo de agitación es inferior a dos horas.

Se dan más abajo los resultados obtenidos.

370. 153,85 gramos de mineral cainítico crudo conteniendo 65% de cainita y 35% de NaCl y teniendo un tamaño entre 250 y 28 mallas son sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de 150°C en un horno giratorio calentado por llama directa durante un tiempo de contacto de 10 minutos.

El calentamiento comporta una pérdida de peso del mineral cainítico de un 3,60%.

278974



375.

El producto activado es tratado entonces con 129,28 g de salmuera sulfática de la siguiente composición en tanto por ciento en peso:

K 5,70, Mg 3,20, SO₄ 19,64, H₂O 71,46.

380.

Después de dos horas de agitación a una temperatura de 25°C se han formado 171,14 g de sedimento consistente en:

104,82 g de schoenita

17,22 g de MgSO₄·7H₂O

49,10 g de NaCl

385.

y 106,20 g de salmuera schoenítica de la siguiente composición en tanto por ciento en peso:

K 2,25, Mg 5,53, Cl 16,12, SO₄ 6,83, H₂O 67,21.

$$\text{Rendimiento de conversión} = \frac{K_{\text{schoenita}}}{K_{\text{cainita}} + K_{\text{salmuera sulfática}}} = 88,26\%$$

390.

N o T A

Se declaran de novedad y propiedad para España y todos sus territorios y plazas de soberanía las siguientes

R E I V I N D I C A C I O N E S

395.

1.- Procedimiento para tratar minerales cainíticos caracterizado porque, para obtener sulfato potásico y/o KCl, se somete el mineral cainítico antes de ser puesto en contacto con el medio de reacción a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a los 70°C.

400.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento térmico se efectúa

278974



a una temperatura situada entre los 130°C y 190°C.

405. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento térmico se continua hasta que se ha expulsado mediante calor de un cuarto a un tercio del agua de la estructura cristalina del mineral cainítico.

410. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque el mineral cainítico, antes de ser tratado térmicamente, es triturado a un tamaño preferentemente de menos de 4 mallas.

415. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las operaciones de trituración y activación por el calor del mineral cainítico son efectuadas en una sola etapa en un molino de gas caliente de sistema cerrado.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de partida es mineral cainítico crudo.

420. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material de partida es mineral cainítico enriquecido.

8.- "PROCEDIMIENTO PARA TRATAR MINERALES CAINITICOS".

425. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 28 JUN. 1962

P. A.
MARCELINO CURELL SUÑOL

P. P. *Marcelino*