

280305

25



280305

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España y sus Posésiones, se solicita a favor de la Firma: KALI-FORSCHUNGS-ANSTALT G.M.B.H., entidad alemana, residente en HANNOVER (ALEMANIA), Georgstrasse, 29, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION ELECTROSTATICA DE SALES EN BRUTO QUE CONTIENEN CARNALITA".

Memoria Descriptiva

En un gran número de yacimientos de sales potásicas se presenta carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$) en unión con silvinita ($KCl + NaCl$) o con sal de carnalita ($KCl + NaCl + MgSO_4 \cdot H_2O$). En ello se está obligado por razones económicas y técnicas a explotar y sacar estas sales en conjunto. La presencia de carnalita en estas "sales mixtas carnalíticas" exige sin embargo un procedimiento de preparación especial, en que la carnalita es descompuesta en una fase adecuada del proceso de fabricación, siendo separado el KCl contenido en ella del $MgCl_2$. En patentes anteriores de la solicitante (patentes alemanas 1.060.331 y -

5

10

1.092.401) fueron descritos ya procedimientos para la preparación

280305 25 AGO



15 electrostática de tales sales mixtas, que consisten en que se
obtiene de la mezcla de sal en bruto molida la carnalita sin
condicionamiento químico a determinadas temperaturas y conte-
nidos de humedad del aire determinados mediante una separación
por conductibilidad electrostática en forma de un concentrado
rico en carnalita. Seguido a esto el residuo que contiene sil-
vina y que está librado de carnalita puede ser elaborado, o
según los conocidos métodos de procedimiento de disolución o
20 flotación o electrostáticamente según el condicionamiento quí-
mico, por ejemplo según las patentes alemanas ~~1.056.551 e~~
~~1.076.593~~, o sea por el condicionamiento con sustancias orgá-
nicas que contienen uno o varios grupos de $SO_4 Me-$ o de $SO_3 -$
Me y 6 y más C-átomos en la molécula, aplicándose el agente de
25 condicionamiento en forma disuelta o emulgente al producto que
se ha de elaborar, separándose después el disolvente según mé-
todos conocidos, siendo elegido el potencial electrostático en
la separación en dependencia de la cantidad de agentes de con-
dicionamiento aplicados, o sea que se procede al condicionamien-
30 to con ácidos carbónicos con por lo menos 3 C-átomos de la serie
alifática, cicloalifática, aromática o hidroaromática, sus sales
o ésteres que pueden llevar en la molécula también, todavía otros
grupos carboxílicos y/o grupos de ácidos sulfónicos y/u otros
grupos funcionales, siendo empleados los ácidos carbónicos como
35 sustancias uniforme o como mezclas, sea de ácidos carbónicos en-
tre sí o sea también de ácidos carbónicos con otras sustancias -
conocidas como agentes de condicionamiento para la preparación
electrostática de productos que contienen silvina, por ejemplo,
los sulfatos o sulfonato orgánicos o sus mezclas.

40 Con aplicación de los medios de condicionamiento indi-
cados en las ^{o anteriormente} ~~patentes alemanas 1.056.551 y 1.076.593~~ es además
posible por cierto separar electrostáticamente la carnalita de
sustancias que no contienen potasa; pero, si se somete a este



procedimiento sales mixtas carnalíticas, o sea sales que, ad-
45 más de carnalita, contienen también silvina, entonces se encuen-
tra la carnalita después de la separación electrostática también
en el concentrado de silvina. Sin embargo y debido a que por un
lado la carnalita hace bajar fuertemente, por consecuencia de su
muy bajo contenido de K_2O (17% K_2O), la magnitud del concentrado
50 de silvina, mientras que por otro lado una descomposición de la
carnalita es posible solamente por vía húmeda, es necesario se-
parar la carnalita de las demás sustancias, especialmente también
de la silvina, para poder elaborarla separadamente. Más hasta el
presente no era posible aumentar electrostáticamente la carnali-
55 ta a partir de un concentrado previo de esta índole que contiene
carnalita y silvina, y separarla de la cantidad principal de la
silvina, o sea, obtener por un lado un concentrado de silvina -
pobre de carnalita y por otro lado un concentrado de carnalita
pobre en silvina.

60 A base de ensayos muy detenidos y largos se ha encon-
trado ahora que se pueden separar los concentrados previos que
contienen la mayor parte de la carnalita y que eran obtenidos
con aplicación de los medios de condicionamiento reivindicados
en las patentes alemanas 1.076.593 y 1.056.551, en concentrados
65 máximos ricos en silvina y en fracciones pobres en silvina, pero
en cambio ricos en carnalita, cuando se realiza un condiciona-
miento químico de los concentrados previos obtenidos con aplica-
ción de una selección de medios muy determinados, separándolos
a continuación electrostáticamente. Los concentrados que con-
70 tienen la carnalita son conducidos a continuación convenientemente
a una descomposición de carnalita con agua o soluciones
salinas adecuadas. En ello resultan sales potásicas para abonos
libres de $MgCl_2$, cuyos contenidos de K_2O pueden llevarse hasta
40 - 60% e más; así pues contenidos que corresponden a los pro-
75 ductos corrientes en el comercio que llegan a emplearse en la



1305

agricultura. La cantidad principal de la silvina existente en el concentrado previo (más de 88%) es obtenida en cambio en la separación electrostática directamente como concentrado pobre en carnalita con 58 - 61% de K_2O , que no exige ninguna elaboración posterior.

80

Como medios especialmente adecuados para el condicionamiento ulterior de concentrados previos que contienen carnalita, fueron encontradas las siguientes combinaciones: 1) ácido benzóico, 2) ácido ftálico, 3) ácido salicílico, 4) ácido cinámico, 5) ácido atréptico, 6) ácido fenilacético, 7) α -nitroso- β -naftol, 8) β -nitroso- α -naftol así como sus sales, productos de sustitución y derivados, como por ejemplo, ácido metilbenzóico, ácido clorobenzóico, ácido metil y etil-salicílico, ácido sulfobenzóico, ácido vainílico y otros. Condición para una realización eficaz del procedimiento es sin embargo el que los medios antes mencionados no sean empleados ya como medios de condicionamiento en la primera fase con ocasión de la preparación del concentrado previo que contiene carnalita, ya que de lo contrario se obtienen sólo malos rendimientos en K_2O .

85

90

95

El procedimiento según invención trae una solución muy sencilla del problema que hasta ahora era especialmente difícil de resolver en la preparación de sales mixtas carnalíticas y que, con respecto al alcance actual de la técnica trae ventajas muy considerables.

100

Los procedimientos descritos en las patentes alemanas 1.060.331 y 1.092.401 para la separación previa de la carnalita sin aplicación de agentes de condicionamiento químico tienen el inconveniente decisivo de que la humedad del aire ambiente, en la que se lleva a cabo la separación, debe ser regulada muy exactamente, para que la carnalita se cubra selectivamente de una película de lejía. Esta graduación del contenido de humedad así como la regulación del equilibrio de vapor de agua entre aire y mineral salino que se ha de elaborar ocasiona sin embargo,

105

25 AGO



2 03 05

110

como interin se habia averiguado, especialmente en condiciones atmosféricas inestables en la práctica dificultades considerables. Además son generalmente pequeñas las cargas específicas de los separadores en separaciones que se basan en la conductibilidad distinta de los componentes minerales. En el presente procedimiento se atribuía con la aplicación del condicionamiento

115

químico la separación a la carga eléctrica por fricción en sentido contrario de los componentes minerales. Se trabajan en ello en condiciones que estan muy lejos del punto de rocío del vapor de agua del aire y quedan mucho margen para la humedad del aire ambiente y la temperatura de separación. Los rendimientos de -

120

carga de los separadores son en ello mucho mayores que en separaciones por conductibilidad y los resultados de separación - corresponden absolutamente a las exigencias prácticas.

125

Comparado con los procedimientos químicos en humedad corrientes hasta el presente para la preparación de sales mixtas carnalíticas presenta el procedimiento descrito aquí ventajas - convincentes, debiéndose mencionar entre ellas:

1º). Los contenidos K_2O en los productos fabricables son de 10 - 20% más elevados;

130

2º). El rendimiento en K_2O es según el contenido de carnalita y el procedimiento químico en humedo aplicado de 5 - 15% más elevado;

3º) El consumo de energía calorífica está por una unidad más bajo que en procedimientos químicos en humedo.

135

4º) Supresión de la separación de lejías salinas y - secado en la extracción del concentrado máximo pobre en carnalita y una reducción esencial del consumo en aparatos para la descomposición del concentrado de carnalita. Esto significa una - reducción decisiva de los gastos de explotación para instalaciones, energías y reparaciones.

140

El método operatorio se desarrolla según el procedimien-

33 05 5 AGO.



to de la invención en detalles como sigue:

La sal en bruto molida según el grado de coherencia hasta 0,7 - 1,5 m/m de tamaño de grano es condicionada en la primera fase primero con un agente del grupo de los ácidos car-
bónicos con por lo menos 3 C-átomos de la serie alifática, ciclo-
alifática, aromática o hidroaromática, sus sales o ésteres, que
145 pueden llevar en la molécula todavía otros grupos carboxílicos
y/o grupos de ácido sulfónico y/u otros grupos funcionales, o
con un agente del grupo de las sustancias orgánicas que contienen
150 uno o varios grupos de $\text{SO}_4 \text{ Me}$ o $\text{SO}_3 \text{ Me}$ y 6 y más C-átomos en la
molécula, así como mezclas de las citadas combinaciones entre sí
o también mezclas de las citadas combinaciones con otras sustan-
cias conocidas como medios de condicionamiento para la prepara-
ción electrostática de un producto que contiene silvina, estando
155 excluidos en esto solamente los agentes de condicionamiento que
encontramos la aplicación en la segunda fase a saber: ácido ben-
zóico, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido cinámico, ácido
atrópico, ácido fenilacético, α -nitroso - β - naftol, β - nitroso
- α - naftol, así como sus sales, productos de sustitución y
160 derivados. El condicionamiento se realiza, llevando el reactivo
en contacto con el producto que se ha de elaborar de una manera
conocida, por ejemplo, por mezclado, inyectado por tobera, rocía-
do, vaporización remolinado en una corriente de gas y otros posi-
bles métodos, pudiendo aplicarse el reactivo en forma sólida, -
165 disuelta o emulgente. A continuación se lleva el producto a pre-
parar a la temperatura de separación que puede estribar entre
temperatura ambiente y temperatura de fusión de la carnalita
(167,5 $^{\circ}$), preferentemente entre 30 $^{\circ}$ C y 80 $^{\circ}$ C. La separación elec-
trostática se realiza en un separador de construcción conocida
170 (separador de caída libre y/o de cilindros) a un potencial de -
separación de 3 - 9 kV/cm aproximadamente.

25 AGO.



280305

175 El concentrado previo obtenido en él y que contiene carnalita es condicionado según invención en la segunda fase con uno de los medios anteriormente citados o una mezcla de los mismos, pudiendo realizarse la manera de aplicación de los agentes de condicionamiento a la sal de la misma manera como en la primera fase y emplear los agentes de condicionamiento igualmente en forma sólida, disuelta o emulgente. Si se ha empleado en esto un disolvente, entonces el mismo es separado a continuación del
180 condicionamiento de la mezcla salina por calentamiento. En esto es conveniente hacer pasar por la sal una corriente de gas caliente (por ejemplo aire), que ocasiona la expulsión completa de los vapores del disolvente. A continuación se lleva el producto a tratar a la temperatura de separación, que estriba entre la
185 temperatura ambiente y la temperatura de fusión de la carnalita, preferentemente entre 30 y 80°C, separándose en un separador de construcción conocida (separador de caída libre o por cilindros) a un potencial separador de 3 - 9 kV/cm aproximadamente.

190 Con ayuda de los siguientes ejemplos se desea demostrar, cuales son los resultados alcanzables con este procedimiento:

195 De dos diferentes sales mixtas carnalíticas con 4 y 12% de carnalita se producía por condicionamiento con ácidos grasos o, respectivamente con ácido oxiesteárico sulfonado por vía electrostática a una temperatura de separación de 65°C y un rendimiento en K₂O de 91 o 93% respectivamente, concentrados previos de la siguiente composición:

1º 49,5% K₂O y 19,5% de carnalita

2º 42,5% K₂O y 38,0% de carnalita

200 Otra separación de los dos concentrados previos en una fracción rica en carnalita, pero pobre en silvina, así como rica

280305 25 AG



en silvina pero pobre en carnalita no se consigue con los agentes de condicionamiento empleados en la 1ª fase.

Los concentrados previos son sometidos ahora en la segunda fase mediante el uso de los agentes de condicionamiento mencionados en tabla 1 y 2 a un condicionamiento ulterior y separados de nuevo a las temperaturas de separación indicadas en las tablas, habiéndose indicado en las tablas igualmente los resultados cada vez obtenidos.

TABLA 1

Material base (concentrado previo)

49,5% K₂O con 19,5% de carnalita

Nº por relativo	Agentes de condicionamiento	g/t cantidad empleada	temperatura de separación	fracción rica en carnalita		fracción rica en silvina	
				% K ₂ O	% de carnalita	% K ₂ O	% de carnalita
1	ácido benzóico	150	60	28,97	60,1	58,3	2,1
2	bisalicilato sódico	150	60	20,68	69,0	59,1	3,0
3	oianmato sódico	100	60	13,33	78,42	60,3	1,9
4	α-nitroso β-naftol	200	75	26,7	70,5	57,1	2,5
5	ftalato sódico	150	75	19,74	66,82	60,5	2,0
6	sacarina	100	80	23,1	68,7	58,3	3,1

TABLA 2

Material base (concentrado previo)

42,5% K₂O con 38% de carnalita

7	oianmato sódico	100	75	22,78	78,97	59,3	3,1
8	bisalicilato sódico	100	75	20,6	88,85	57,1	4,1
9	mezcla de 7 y 8 proporción 1 : 1	150	75	18,33	87,02	60,0	2,5
10	ácido clorobenzóico	75	60	19,76	87,65	58,3	3,5
11	ácido sulfobenzóico	75	60	17,9	90,5	59,1	3,0
12	bivainillinato sódico	75	60	21,72	81,26	59,5	2,6

280305⁵ AGO.



210 Como se deducen de los datos de las tablas anteriores
se consigue de esta manera obtener por un lado la mayor parte de
la silvina en forma de un concentrado máximo de alto porcentaje
y pobre en carnalita con un rendimiento de silvina entre el 88 y
98% y fabricar por otro lado un producto de reducción relativame-
215 producidas por descomposición de la carnalita de manera conocida
sales potásicas para abono corrientes en el comercio con un con-
tenido de K_2O de 50 - 60%.

REIVINDICACIONES

220 Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y
explotación exclusivas de:

1.- Procedimiento para la preparación electrostática de sales en
bruto que contienen carnalita en dos fases con previo condicio-
namiento químico caracterizado porque:

225 a) se efectúa en la primera fase la separación de sustancias que
no contienen potasa a partir de la sal en bruto con aplicación de
los agentes de condicionamiento, sea ácidos carbónicos con por lo
menos 3 C-átomos de la serie alifática, cicloalifática, aromática
o hidroaromática, sus sales o ésteres que pueden llevar en la -
molécula también todavía otros grupos carboxílicos y/o grupos de
230 ácidos sulfónicos y/u otros grupos funcionales o, respectivamente,
con sustancias orgánicas que contienen uno o varios grupos de SO_4
Me o de SO_3 Me y 6 y más C-átomos en la molécula, a excepción
de los agentes que llegan a aplicarse en la segunda fase, y;

235 b) en la segunda fase la otra separación de los concentrados pre-
vios que contienen carnalita y que son obtenidos en la primera -
fase, en una fracción rica en silvina y pobre en carnalita, así
como una fracción rica en carnalita y pobre en silvina, bajo con-
dicionamiento ulterior con las siguientes combinaciones, que re-
presentan una selección de los agentes de condicionamiento emplea-
240 dos en la primera fase:

25 AGO

28305



245 ácido benzóico, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido cinamato, ácido atrópico, ácido fenilacético α - nitroso - β - naftol, β - nitroso - α - naftol, así como sus sales, productos de sustitución y derivados, como por ejemplo, ácido metilbenzóico, ácido - clorobenzóico, ácido metil- y etil-salicílico, ácido sulfobenzóico, ácido vainílico y otros, así como mezclas de las citadas combinaciones entre sí.

250 2.- Procedimiento para la preparación electrostática de sales en bruto que contienen carnalita, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la separación electrostática es realizada en ambas fases a temperaturas de separación que estriba entre la temperatura ambiente y la temperatura de fusión de la carnalita, - preferentemente entre 30º y 80º C.

255 3.- Procedimiento para la preparación electrostática de sales en bruto que contienen carnalita, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se aplica al producto que se ha de elaborar en ambas fases los agentes de condicionamiento en forma sólida o disuelta o emulgente.

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION ELECTROSTATICA DE SALES EN BRUTO QUE CONTIENEN CARNALITA".

Consta la presente memoria descriptiva de diez hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara.

MADRID, 25 AGO. 1962

Rodolfo de la Torre

r. r.