

Case F.321



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

295016

por "UN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR SULFATO POTÁSICO DE LAS AGUAS MADRES FINALES DE ELABORACIÓN DE LOS MINERALES POTÁSICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en Milan (Italia) Largo G. Donegani 1-2.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para recuperar el sulfato potásico de las soluciones de deshecho obtenidas en la elaboración de los minerales potásicos, en particular de la kainita.

5. El sulfato potásico se recupera en forma de singenita ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$), que luego se descompone con agua caliente para obtener $CaSO_4$ sólido, que se vuelve a usar, y una solución de K_2SO_4 ; esta puede utilizarse de varios modos.

10. En una patente anterior de la peticionaria

295016



(patente italiana n° 627.887) se revela un método para precipitar sulfato potásico en forma de singenita por reacción entre el yeso y las soluciones de deshecho (aguas madres finales) que se obtienen en la elaboración de la kainita.

5.

Dicho método implica el empleo de una cantidad apropiada de cristales de singenita dentro de la solución que ha de precipitarse, a fin de acelerar la propia precipitación, que de otro modo se desarrollaría en un período de tiempo completamente inadecuado para las necesidades industriales.

10.

Más tarde, en la patente italiana n° 637.933 y en su solicitud de patente de adición n° 21.038/61, registrada el 23 de noviembre de 1961, se han descrito algunas modalidades de inserción del procedimiento singenítico, tal como antes se ha caracterizado, en el proceso normal de elaboración de la kainita.

15.

En todo caso, la precipitación de singenita está ligada a la presencia, en la solución sometida a la propia precipitación, de una cantidad apropiada de cristales de singenita con la función de iniciar la reacción que ha de realizarse.

20.

Tal expediente, aunque permite efectuar la precipitación en pocas horas, implica en cambio el inconveniente de que requiere una reciclización de singenita sólida, por lo general en cantidades notables, y por consiguiente requiere un equipo adecuado para filtrar, trasladar, dosificar, etc. con el correspondiente recargo de las instalaciones y de la operación.

25.

30.

Ahora se ha descubierto que es posible ob-

295016-2



tener la precipitación de singenita, por medio de yeso, de las aguas madres finales (AMF) aún en ausencia de cristales inductores, si se reduce la concentración de Cl^- en dichas AMF mientras se mantiene sin embargo constante, o en ocasiones aún creciente, la concentración de K^+ .

5. Esto se logra mezclando las AMF con soluciones o suspensiones acuosas de schoenita o de otras sales potásicas que no contienen cloro (salvo en pequeños porcentajes), o aún con lejías intermediarias de la elaboración de la kainita, como por ejemplo con las llamadas aguas madres sulfáticas (AMS), tanto frías como calientes, que se obtienen en la etapa de disolución incongrua (lixiviado) de la schoenita.

10. En la precipitación de la singenita efectuada según el invento aquí expuesto carece de importancia la eventual presencia de una fase sólida (representada por la schoenita); la cual puede ocurrir, ya sea a causa de estar siempre presente en el agente de dilución (agua + schoenita, por deficiencia de agua) ya sea por reacción entre las aguas madres finales y el agente de dilución, cuando este está constituido por las aguas madres sulfáticas.

15. La rapidez de precipitación de la singenita es influida, a igualdad de las cantidades de Cl^- en la fase líquida, por la concentración de K^+ existente en ella, en el sentido de que dicha rapidez es mayor cuanto mayor es tal concentración.

20. En cambio, a igualdad de concentración de K^+ , dicha rapidez es tanto mayor cuanto menor es la concentración de Cl^- .

25. En cambio, a igualdad de concentración de K^+ , dicha rapidez es tanto mayor cuanto menor es la concentración de Cl^- .

30. En cambio, a igualdad de concentración de K^+ , dicha rapidez es tanto mayor cuanto menor es la concentración de Cl^- .

295016



Una manera particular de efectuar la precipitación, que se ha hallado provechosa por lo que atañe a la rapidez de reacción, es la de añadir el yeso al agente de dilución y luego mezclar la lechada correspondiente con las aguas madres finales.

5.

Según este invento, el procedimiento para precipitar sulfato potásico de las aguas madres finales o de otros líquidos de desecho que contienen cloro se desarrolla en la manera siguiente:

10.

La solución que ha de precipitarse se mezcla con uno o más de los diluentes antes mencionados, en proporción tal que la fase líquida resultante presenta una concentración de Cl^- inferior a 160 g/litro y una concentración de K_2O superior a 35 g/litro.

15.

Luego se añade sulfato cálcico en ligero exceso respecto al potasio precipitable, calculando este último como la diferencia entre todo el sulfato potásico existente (ya sea en la fase líquida o en la fase sólida ocasional) y el que permanece disuelto en el equilibrio, del orden de 20 + 25 g/litro en forma de K_2O .

20.

Se ha comprobado que una proporción apropiada para la reacción es la del orden de 1,2, como cociente entre la cantidad molar del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ introducido y la cantidad molar de sulfato potásico precipitable, según se ha definido antes.

25.

También se ha comprobado que una temperatura de trabajo apropiada es la de 30°C aproximadamente.

30.

Una alternativa del procedimiento mencionado



5016

antes, provechosa por lo que atañe a la rapidez de precipitación, consiste en introducir el yeso en el agente de dilución y añadir luego las aguas madres finales tal como se ha expuesto antes.

5. A continuación se exponen algunos ejemplos con el fin de ilustrar el procedimiento que acaba de describirse.

EJEMPLO 1

10. Una solución de desecho (AMF) de la elaboración de la kainita, que tiene la composición siguiente:

| | | | |
|-----|------------------|--------|-------|
| | K ₂ O | 38.62 | g/lit |
| | Na | 62.5 | " |
| | Cl | 163.97 | " |
| 15. | Mg | 57.77 | " |

20. y en la que el complemento aniónico está representado por SO₄⁻, cuando se la trata con sulfato cálcico, en ausencia de cristales preformados de singenita como cebador, no varía significativamente en su contenido de K₂O durante 10 horas.

| | | | |
|-----|--------------------|-------------------|---------------|
| | al cabo de 2 horas | K ₂ O: | 36,97 g/litro |
| | " " " 4 " | " | 36,97 " |
| | " " " 6 " | " | 36,59 " |
| | " " " 8 " | " | 36,59 " |
| 25. | " " " 10 " | " | 36,59 " |

295016



En consecuencia, dicha solución no se presta a una aplicación industrial provechosa del procedimiento de recuperación de singenita.

5. Se añaden entonces a 5 litros de la misma solución 100 g de schoenita (con 21% de K_2O y 0,1% de Cl) en 500 cc de agua y 180 g de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

El curso de la concentración de potasio resulta el siguiente

| | | | |
|-----|-------------------|----------|---------------|
| | al cabo de 1 hora | K_2O : | 39,15 g/litro |
| 10. | " " " 3 horas | " | 37,65 " |
| | " " " 5 " | " | 33,43 " |
| | " " " 7 " | " | 29,66 " |
| | " " " 9 " | " | 28,61 " |

15. En este caso se produce por tanto una precipitación singenítica con un tiempo practicamente interesante.

20. Cabe observar que la reacción se ha producido ahora en presencia de una fase líquida de 152,5 g/litro de Cl^- , contra los 164 g/litro de la precedente, y con una concentración inicial de potasio que es casi la misma en ambos casos.

EJEMPLO 2

25. Se repite la operación antes descrita con la alternativa de introducir la misma cantidad de yeso en la solución de 100 g de schoenita en 500 cc de agua y de añadir, al cabo de unos 30 minutos, 5 litros de las aguas madres finales del



295016

Ejemplo precedente.

La concentración de potasio en el líquido varia ahora de la manera siguiente:

| | | | |
|----|--------------------|-------------------|---------------|
| | al cabo de 2 horas | K ₂ O: | 30,12 g/litro |
| 5. | " " " 4 " | " | 28,53 " |
| | " " " 6 " | " | 27,03 " |
| | " " " 8 " | " | 26,20 " |
| | " " " 10 " | " | 25,90 " |

En este caso se produce mayor rapidez de reacción en comparación con el caso precedente, asimismo en presencia de una fase líquida de la misma concentración de Cl⁻ (152,5 g/litro).

EJEMPLO 3

Se efectua la precipitación con las mismas modalidades que en el Ejemplo 2, pero empleando como diluyente una suspensión de 250 g de schoenita en 500 cc de agua, a la que se añaden 250 g de yeso y luego 5 litros de las mismas aguas madres finales.

La concentración de potasio de la fase líquida varia de la manera siguiente:

| | | | |
|-----|--------------------|-------------------|---------------|
| | al cabo de 2 horas | K ₂ O: | 26,65 g/litro |
| | " " " 4 " | " | 25,07 " |
| | " " " 6 " | " | 24,69 " |
| | " " " 8 " | " | 24,02 " |
| 25. | " " " 10 " | " | 23,56 " |



295016

La rapidez de la reacción aumenta todavía más en comparación con el Ejemplo 2 y se presenta mayor concentración inicial de potasio, a igualdad de concentración de cloro.

5. EJEMPLO 4

Se repite la operación del Ejemplo 3, con la salvedad de emplearse 750 cc de agua en vez de 500 cc como diluyente y 236 g de yeso en vez de 250 g.

10. La precipitación de potasio en la fase líquida muestra el curso siguiente:

| | | | |
|-----|--------------|-------------------|---------------|
| | al cabo de 2 | K ₂ O: | 25,07 g/litro |
| | " " | " 4 " | 24,69 " |
| | " " | " 6 " | 23,56 " |
| | " " | " 8 " | 23,34 " |
| 15. | " " | " 10 " | 23,34 " |

20. Se observa todavía otro aumento de la rapidez de reacción en comparación con el caso precedente, pues la reacción se produce al contacto con una fase líquida de menor concentración de Cl⁻ (146 g/litro contra 152,5).



EJEMPLO 5

295016

A 5 litros de aguas madres finales como las de los Ejemplos anteriores se añaden 500 cc de una solución (aguas madres sulfáticas) en equilibrio con schoenita, a 15°C, de la composición:

| | | | |
|-----|------------------|-----|---------|
| | K ₂ O | 58 | g/litro |
| | Na | 1 | " |
| | Mg | 36 | " |
| | Cl | 8 | " |
| 10. | SO ₄ | 192 | " |

y luego 140 g de yeso.

La concentración de potasio de la fase líquida varia así:

| | | |
|-----|--------------------|---------------------------------|
| | al cabo de 2 horas | K ₂ O: 39,61 g/litro |
| 15. | " " " 4 " | " 33,13 " |
| | " " " 6 " | " 30,12 " |
| | " " " 8 " | " 28,08 " |
| | " " " 10 " | " 28,08 " |

con una concentración de Cl⁻ de 148,3 g/litro.

20. EJEMPLO 6

Se repite la misma operación que en el Ejemplo 5, pero añadiendo el yeso a las aguas madres sulfáticas y diluyendo luego con aguas madres finales.

295016.2



El curso de la concentración de potasio resulta el siguiente:

| | | | |
|----|--------------------|-------------------|---------------|
| | al cabo de 2 horas | K ₂ O: | 31,91 g/litro |
| | " " " 4 " | " | 26,95 " |
| 5. | " " " 6 " | " | 25,45 " |
| | " " " 8 " | " | 24,86 " |
| | " " " 10 " | " | 24,86 " |

Resultados practicamente iguales se obtienen empleando como diluyente aguas madres sulfáticas en equilibrio con sulfato, como por ejemplo las aguas madres sulfáticas, a 48,5°C, que tienen la composición siguiente:

| | | |
|-----|------------------|-------------|
| | K ₂ O | 92 g/litro |
| | Na | 0 + 2 " |
| 15. | Mg | 44 " |
| | Cl | 0 + 8 " |
| | SO ₄ | 268 + 261 " |



N O T A

295016

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana número 909/63 del 15 de Enero de 1963.

10. 1. Un procedimiento para recuperar sulfato potásico de las aguas madres finales de elaboración de los minerales potásicos, particularmente de la kainita, por precipitación del mismo en forma de singenita, procedimiento caracterizado porque comprende efectuar la precipitación de la singenita por medio de sulfato cálcico en las aguas madres finales diluidas con soluciones o suspensiones acuosas de schoenita, para llevar la concentración de cloro por debajo de 15. 160 g/litro y la de K_2O por encima de 35 g/litro.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por añadirse el yeso a la solución de schoenita y mezclarse luego la lechada obtenida con las aguas madres finales.

20. 3. Un procedimiento para recuperar sulfato potásico de las aguas madres finales de elaboración de los minerales potásicos.

295016 - 2



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que conste de doce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación reseñada en el índice.

5.

Madrid, a 2 ENE 1964

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER

L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

p.a.

JUANDE ISERN MIRALLES
R.F.