



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 673**

51 Int. Cl.:
C01D 5/00 (2006.01)
C05D 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05850953 .0**
96 Fecha de presentación : **27.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1945567**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

54 Título: **Proceso mejorado para la recuperación de sulfato de potasa (SOP) a partir de un agua madre rica en sulfato.**

30 Prioridad: **10.11.2005 IN DE3014/05**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.11.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.11.2010

73 Titular/es: **COUNCIL OF SCIENTIFIC AND
INDUSTRIAL RESEARCH
Anusandhan Bhawan 2, Rafi Marg
New Delhi - 110001, IN**

72 Inventor/es: **Paul, Parimal;
Ghosh, Pushpito Kumar;
Langalia, Kaushik Jethalal;
Subramanian, Palani Sivagnana;
Eringathodi, Suresh;
Patra, Subrata y
Agnihotri, Pragati**

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 347 673 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

PROCESO MEJORADO PARA LA RECUPERACIÓN DE SULFATO DE POTASA (SOP) A PARTIR DE UN AGUA MADRE RICA EN SULFATO

DESCRIPCIÓN

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo proceso integrado para la producción de sulfato de potasa (SOP) a partir de un agua madre rica en sulfato. Más específicamente, el proceso se refiere a la recuperación de KCl en forma de solución concentrada a partir de un efluente líquido generado durante la transformación de kainita en scohenita usando dipicrilamina como extractante reciclable y el uso de la solución de KCl como para la técnica anterior conocida, para la preparación de sulfato de potasa a partir de scohenita.

El SOP es un fertilizante doble que contiene un 50% de K_2O y un 18% de azufre. Tiene el índice de salinidad más bajo y está prácticamente libre de cloro, lo que lo convierte en un fertilizante mucho mejor que el muriato de potasa (MOP). Por otro lado, el MOP es fácil de producir, especialmente cuando la salmuera/agua madre tiene un bajo contenido de sulfato, tal como en el Mar Muerto, y esto justifica su menor precio, comparado con SOP. Los países tales como India, que no tienen aguas madre de bajo contenido de sulfato, pero que tienen un agua madre adecuada de origen marino y subterráneo, se beneficiarían en gran medida si el SOP pudiera producirse económicamente a partir de dichas fuentes de agua madre. Aparte su aplicación como fertilizante, el sulfato potásico tiene también numerosas aplicaciones industriales.

25

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Puede hacerse referencia al proceso Mannheim, bien conocido, que implica la reacción de MOP con ácido sulfúrico. El problema principal del proceso es que gasta mucha energía y supone un problema de gestión del ácido clorhídrico (HCl) cuando no hay una aplicación de gran volumen para el HCl disponible en las proximidades.

En un documento titulado "Production of potassium sulphate by an ammoniation process", Chemical Engineer, 349, pág. 688-690, octubre de 1979, de J. A. Fernandez Lozano y A. Wint, se describe el proceso de fabricación de SOP a partir de MOP, por reacción con yeso en presencia de amoniaco. El principio del proceso es la reacción de descomposición doble entre el yeso y el cloruro potásico, en presencia de amoniaco a 0°C. La desventaja principal del

35

proceso es que gasta mucha energía y necesita un diseño cuidadoso del reactor para un funcionamiento seguro. En un documento titulado "Messo pilots new potassium sulphate process", Phosphorous & Potassium, 178, marzo-abril 1992, pág. 20, de H. Scherzberg et al., se describen los ensayos exitosos de un proceso que implica la reacción de MOP con sulfato sódico para producir la sal doble glaserita ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$). La glaserita, a su vez, se hace reaccionar con MOP para producir SOP. La desventaja principal del proceso es que sería inadecuado para aquellos que no tienen acceso a dichas materias primas. Además, el proceso implica diversas operaciones unitarias complejas, incluyendo la necesidad de refrigeración. Dichos procesos tiene su limitación a gran escala.

En un documento titulado "Duisberg's alternative to Mannheim", Phosphorous & Potassium, 178, marzo-abril 1992, pág. 20, de H. Scherzberg y R. Schmitz, se describe un proceso integrado para la producción de SOP a partir de KCl y $MgSO_4$ o Na_2SO_4 . El inconveniente principal del proceso es que la cantidad de NaCl en las materias primas tiene un efecto crítico sobre el proceso y que, como tal, sería menos aplicable a una sal mixta en bruto obtenida a partir del agua madre del mar. Otra desventaja es que el proceso implica calentamiento y refrigeración, que lo hace consumir mucha energía. Otra desventaja más es que el subproducto obtenido es $MgCl_2$ en forma de solución concentrada, que tiene un mercado limitado, y un menor atractivo comparado con $Mg(OH)_2$ sólido, que contiene poco B_2O_3 , producido como parte del proceso integrado de la presente invención.

En un documento titulado "Mixed Salt from Sea Bittern", Salt Research & Industry, 2, 126-128, 1969, de G. D. Bhatt et al., se describe el proceso de fabricación de sal mixta, es decir, que comprende una mezcla de NaCl y kainita ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), a partir de un agua madre de mar, mediante evaporación al sol y cristalización fraccionada.

En un documento titulado "Preparation of syngenite from mixed salt in pure form in Salt Research & Industry, Vol. 6, N° 14, 1969, de K. P. Patel. Y el documento titulado "Potassium Sulphate from Syngenite" de K. P. Patel, R. P. Vyas y K. Seshadri, en Salt Research & Industry, Vol. 6, N° 2, abril 1969, se describe un proceso para la preparación de SOP lixiviando singenita ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) con agua caliente y recuperándola después por evaporación solar. El inconveniente principal del proceso es que consume mucha energía. Además, la producción de singenita a partir de una sal mixta es por sí misma un asunto complicado.

En un documento titulado "Manufacture of Potassium chloride and by

products from Sea Bittern" de K. Seshadri et al. en Salt Research and Industry, abril-julio 1970, Vol 7, pág. 39-44, se describe una sal mixta (NaCl y kainita) obtenida a partir de agua madre que se dispersa con un agua madre de alta densidad en la proporción adecuada y se calienta a una temperatura de 110°C cuando se forma kieserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$), que se separa por filtración de la suspensión en condiciones calientes. El filtrado se enfría a temperatura ambiente, cuando cristaliza la carnalita. La carnalita se descompone con agua para conseguir una mezcla sólida de cloruro sódico y cloruro potásico, mientras que el cloruro de magnesio pasa a la solución. La mezcla sólida de cloruro potásico y cloruro sódico se purifica usando técnicas conocidas para producir cloruro potásico puro. Los inconvenientes de este proceso son que falla a la hora de hacer uso del contenido de sulfato en el agua madre y, en lugar de ello, ofrece un proceso elaborado para la fabricación de MOP, que en cualquier caso, es de peor calidad que SOP como fertilizante.

La Solicitud de Patente de Estados Unidos Número 2003 0080066, con fecha 29 de octubre de 2001, de Vohra, Rajinder N. et. al. en la que se revela un proceso integrado para la recuperación de sal de alta pureza, cloruro potásico, y un agua madre final que contiene 7,5 gpl de bromo. El proceso se basa en la desulfatación de la salmuera con el agua del destilador de la industria del carbonato sódico o el cloruro cálcico generado a partir de piedra caliza y ácido. El inconveniente principal de la solicitud de patente es que el proceso es menos atractivo cuando el residuo del destilador no está disponible en las proximidades y el proceso se hace menos económico cuando la carnalita tiene que obtenerse a partir de un agua madre sin la producción de una sal de calidad industrial. Adicionalmente, como en el caso mencionado anteriormente, es deseable utilizar el contenido de sulfato en el agua madre y producir SOP preferentemente respecto a MOP.

En el documento titulado "Great Salt Lake-A fertile harvest for IMC" en Phosphorus & Potassium, 225, enero-febrero, 2000, de Michael Freeman, se ha descrito el proceso que comprende la concentración de salmuera que contiene 0,2-0,4% KCl, la recogida de la sal mixta, la separación de la fracción de alto contenido de cloruro sódico por flotación, el lixiviado con salmuera rica en sulfato para producir scohenita, disolución en agua caliente de scohenita, la cristalización fraccionada de SOP y el reciclado del agua madre que contiene hasta un 30% del K original al estanque de evaporación. Los inconvenientes principales del proceso son: (i) la necesidad de flotación, que implica el uso de compuestos químicos orgánicos cuya evacuación es problemática, (ii) necesidad de calentamiento

externo para el fin de recuperar el SOP de la scohenita por cristalización fraccionada a temperatura elevada, (iii) necesidad de reciclar tanto como el 30% del K a los estanques de evaporación, donde se contamina de nuevo con otros componentes de la salmuera.

5 En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sexta Edición, 1999 en el capítulo sobre compuestos de potasio, se detalla una descripción de un proceso para la producción de SOP en Sicilia. La kainita ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,75 \text{H}_2\text{O}$), se obtiene a partir de una mena de potasa por flotación. Después, se convierte en scohenita a aprox. 25°C por agitación con un agua madre que
10 contiene los sulfatos de potasio y magnesio de las etapas posteriores del proceso. La scohenita se filtra y se descompone con agua a aproximadamente 48°C . Esto provoca que el sulfato de magnesio y parte del sulfato potásico se disuelvan y que la mayor parte del sulfato potásico cristalice. Los cristales se filtran y secan. El agua madre de sulfato se recicla a la etapa de conversión kainita-scohenita. Los
15 inconvenientes principales del proceso son que no se menciona el destino del agua madre obtenida tras la conversión de kainita en scohenita, que inevitablemente supondría una pérdida considerable de K, y la necesidad de una fuente externa de calor para efectuar la cristalización fraccionada de SOP.

La Patente China CN 2000-112497, 29 de agosto de 2000, de Song,
20 Wenyi, et al., titulada "Method for preparing K_2SO_4 from sulphate type K-containing bittern". El método comprende concentrar el agua madre, separar el NaCl, concentrar para obtener una sal de K-Mg bruta que contiene un 10-45% de NaCl, machacar, mezclar con un agua madre saturada para obtener una solución con una concentración del 20-40%, retirar el NaCl por contra-flotación, concentrar,
25 deshidratar para obtener una sal de K-Mg refinada que contiene menos del 5% de NaCl, mezclar la sal de K-Mg y agua a la proporción especificada, permitir que la mezcla reaccione a $-12,2-15,6^\circ\text{C}$ ($10-60^\circ\text{F}$) durante 0,5-3 h, separar para obtener scohenita, mezclar con KCl y agua a una proporción especificada, permitir que la mezcla reaccione a $-12,2-21,1^\circ\text{C}$ ($10-70^\circ\text{F}$) durante 0,25-3 h y separar para
30 obtener K_2SO_4 . Los inconvenientes del proceso son: (i) la necesidad de un método elaborado de purificación de sal mixta que incluye retirar el NaCl mediante el método menos deseable de contra-flotación, que implica el uso de productos químicos orgánicos, (ii) ausencia de cualquier mención de la manera en la que se tratan las diversas corrientes de efluente, y (iii) dependencia de KCl de fuentes
35 externas, puesto que no se hace mención de ningún proceso para la producción de KCl como parte del proceso.

En un documento titulado "Extraction of Potash and other Constituents from

sea water Bittern” en Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 10, N° 2, 1918, pág. 96-106, de J. H. Hildebrand, en el que se describen los aspectos teóricos de la recuperación de potasa a partir de agua madre de mar y se propone un proceso para la extracción. De acuerdo con este proceso, el agua madre se evapora a una temperatura entre 100-120°C, formando de esta manera una mezcla sólida de cloruro sódico y kieserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$), separando esta mezcla en condiciones calientes en una centrífuga calentada, y refrigerando el agua madre en un refrigerador para la separación de la carnalita. La carnalita se descompone y se lava con agua para producir cloruro potásico. El inconveniente de este proceso es que tiene una alta demanda en términos de requisito de energía y no puede obtenerse una carnalita suficientemente pura. El inconveniente principal del proceso es la contaminación de la kieserita con NaCl, que podría necesitar purificación adicional para obtener productos en forma vendible. Otro inconveniente del proceso es que requiere energía para retirar el sulfato del agua madre en forma de kieserita, mientras que sería preferible utilizar el sulfato para la producción de SOP.

En otro documento titulado “Production of Potassium Sulphate from Mixed Salt” en Salt Research & Industry, Vol. 2, N° 4, octubre de 1965, de D. J. Mehta et al. se describe un proceso de la técnica de flotación para la producción de sulfato potásico a partir de dos tipos de sal mixta disponibles en los trabajos sobre sales de Little Rann of Kutch. El proceso sufre el inconveniente de la ausencia de adecuabilidad cuando se usa un agua madre de mar que contiene un alto contenido de sulfato y la necesidad de flotación de la espuma, que es costosa, molesta y contaminante.

En Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sexta Edición, 2002 (Versión Electrónica) que trata de Compuestos de Magnesio, escrita por Margarete Seeger, Walter Otto, Wilhelm Flich, Friedrich Bickelhaupt and Otto. S. Akkerman, en la que se describe el proceso de preparación de hidróxido de magnesio a partir de agua de mar. Se menciona allí que la preparación magnesia con bajo contenido de boro requiere una sobre-calcificación del agua de mar hasta pH 12 para mantener el contenido de B_2O_3 menor del 0,05% de magnesia. La sobre-calcificación implica un mayor coste de cal, necesario para la neutralización del sobrenadante, y da como resultado una suspensión coloidal que no es fácil de filtrar. Otro inconveniente es una ausencia de aplicación del efluente que contiene cloruro cálcico, que se descarga de vuelta al mar.

Puede hacerse referencia a la Patente Canadiense titulada “Process for the manufacture of potassium sulphate by treatment of solution containing magnesium

chloride and potassium chloride", N° de solicitud 423211, CA 1203666, de Wendling et al., en la que se describe un proceso para la producción de sulfato potásico a partir de soluciones que contienen cloruro de magnesio, tal como soluciones de mena de carnalita y, en particular, las aguas madre en equilibrio de una unidad para el tratamiento de carnalita. De acuerdo con este proceso, se añaden sulfato sódico y cloruro potásico a las soluciones que contienen cloruro de magnesio, tal como para precipitar el cloruro sódico y la scohenita, $K_2SO_4MgSO_4 \cdot 6H_2O$, y la scohenita obtenida se trata de una manera conocida para producir sulfato potásico. El inconveniente principal del proceso es la necesidad de una fuente externa de sulfato sódico y la ausencia de cualquier mención de una solución al problema de pérdida de KCl en las corrientes de efluente.

En un documento titulado "Recovery of Potassium Salts from Bittern by Potassium Pentaborate Crystallisation" en Separation Science & Technology, 31(6), 1996, pág. 857-870, de H. Gurbuz et al., en el que se prepara pentaborato sódico a partir de la reacción de tincal y H_3BO_3 reciclado, en presencia de agua, y posteriormente se trata con agua madre para precipitar selectivamente el pentaborato potásico, que a su vez se acidula con ácido sulfúrico y se cristaliza fraccionadamente para retirar K_2SO_4 y reciclar el H_3BO_3 en el proceso. Los inconvenientes principales del proceso son que el agua madre contiene cantidades significativas de boro, que supone un procedimiento elaborado para recuperar el boro y, además, el MgO obtenido a partir de dicha agua madre no sería adecuado para uso industrial. Además, aunque aún puede pensarse en dicho proceso para un agua madre pobre en sulfato, no será una ruta preferida cuando el agua madre tenga un rico contenido de sulfato. Otro inconveniente más es la necesidad de refrigerar el producto acidulado para obtener un alto rendimiento.

En un documento titulado "Henry's constant for Bromine-Sea Brine systems and liquid film mass transfer coefficient for desorption of bromine from sea brine" de A. S. Mehta en Indian Chemical Engineer, 45(2), 2003, pág. 73, en el que el autor describe el proceso de fabricación de bromo a partir de un agua madre. El agua madre se acidifica con ácido sulfúrico a un pH de 3,0-3,5 y el ión bromuro se oxida después con cloro y se separa con ayuda de vapor. El agua madre desbromada, ácida, se neutraliza con cal, el lodo formado de esta manera se retira y el efluente se descarga. Puede hacerse referencia también a plantas de bromo localizadas en las proximidades de lechos de sal naturales en Greater Rann of Kutch, en Gujarat, India, que utilizan un agua madre natural para la producción de bromo por el método anterior y descargan en su efluente de vuelta

al Rann. La evacuación del lodo supone un desafío formidable en estas plantas.

En un documento titulado "Improved El tratamiento de Waste Brines" de Chr. Balarew, D. Rabadjieva y S. Tepavitcharova, (International Symposium on Salt 2000, páginas 551-554) para la recuperación de productos químicos marinos.

5 Los autores describen el uso de cal para la precipitación de $Mg(OH)_2$ a partir de una parte del agua madre disponible, y la desulfatación del agua madre de equilibrio con la solución de $CaCl_2$ resultante para la recuperación de KCl a través de carnalita. Los autores no han analizado ningún esquema de utilización de dicha metodología para la producción de SOP a partir de un agua madre rica en sulfato. Además, como será evidente más adelante, el $Mg(OH)_2$ producido directamente a partir de un agua madre bruta tiene mucho mayor contenido de B_2O_3 comparado con el $Mg(OH)_2$ preparado a partir de la fuente de Mg^{2+} de la presente invención, que está relacionado con la producción de SOP.

10 En la Patente China N° 1084492 cedida a Lu Zheng, se describe el proceso de fabricación de SOP a partir de agua madre y cloruro potásico. En este proceso, el agua madre se procesa por evaporación, refrigeración, flotación y después se hace reaccionar con cloruro potásico para fabricar sulfato potásico y subproductos de sal industrial y salmuera residual. Los inconvenientes principales de este proceso son que requiere técnicas de separación complicadas, tales como flotación para retirar el NaCl de la sal mixta y el KCl requerido para la producción de SOP a partir de scohenita tiene que procurarse por separado. Además, aunque el rendimiento global en términos de recuperación de potasa es del 95%, no se menciona el rendimiento con respecto a dicho KCl obtenido.

15 En la solicitud de patente WO 2005/063626 de P. K. Ghosh et al., se describe el proceso de fabricación de SOP a partir de un agua madre y MOP. En este proceso, se produjo una sal mixta de tipo kainita por evaporación del agua madre de mar y la sal mixta se trató después con agua (y también con un licor rico en K^+ , obtenido durante la transformación de scohenita en SOP) para obtener scohenita y un licor subproducto (SEL) que contenía sales de sodio, potasio y magnesio. Este licor se trata después con $CaCl_2$ para eliminar el sulfato y después se evapora para producir carnalita, que se descompone después y se lixivia en caliente para obtener KCl en forma sólida. La scohenita se trata después con KCl y agua para obtener SOP y un filtrado que puede reciclarse en la etapa que implica la conversión de la sal mixta kainita en scohenita. El inconveniente de este proceso es que la producción de KCl a partir de SEL a través del intermedio carnalita es larga, implica la co-generación de $Mg(OH)_2$ y requiere la evaporación de grandes cantidades de agua. De esta manera, aunque es útil para generar KCl

a partir de un residuo, un proceso mejorado sería altamente deseable.

En un documento titulado "Study of the Competitive Binding of Mixed Alkali and Alkali Earth Metal Ions using Dibenzo-30-Crown-10" (Polyhedron 2005, 24, pág. 1023-1032) de P. Agnihotri et al, en el que las aguas madres ricas en potasio
5 se trataron con el ligando corona para extraer el potasio selectivamente. Se hace referencia también a otras referencias contenidas en el documento. Los inconvenientes del proceso son la selectividad relativamente baja de estos ligandos y las dificultades respecto a la generación del ligando.

En un documento titulado "The quantitative determination of potassium with
10 hexanitro diphenylamine (dipicrylamine)" en Angewandte Chemie, 49(46), pág. 827-30, 1936, de A. Winkel et al. En este método se usa dipicrilaminato de Mg, que es altamente soluble en agua, para preparar dipicrilaminato de K, insoluble. El inconveniente principal de este proceso es que los inventores no han revelado la recuperación de K^+ y el reciclado de dipicrilamina (DPA) a partir de dipicrilaminato
15 de K.

La patente Australia AU 109552, 1940 "Potassium salts", cedida a J. Kielland, describe la recuperación de potasio a partir de salmuera con ayuda de dipicrilamina. La sal de Ca^{2+} de dipicrilamina se añadió a la salmuera, el dipicrilaminato de K precipitado se separa y se trata con ácidos minerales, que
20 liberan la dipicrilamina para un uso adicional. Los inconvenientes de este proceso son que no se describe una ventaja distinta al realizar dicha extracción.

La Patente Alemana DE 726545, 1942 "Extracting potassium from dilute solutions, e.g., sea water", cedida a E. Berner y J. Kielland, describe el uso de aminas aromáticas secundarias, altamente nitradas, por ejemplo,
25 hexanitrometildifenilamina o pentanitrometildifenilamina para la extracción de potasio. Los inconvenientes de este proceso son que el aislamiento de la sal sólida de la solución acuosa diluida consume mucha energía y no se obtiene una ventaja definida del uso directo de la solución acuosa.

La patente de Gran Bretaña N° GB 605694, 1948 "Recovery of potassium
30 salts", describe el proceso de recuperación de la sal de K^+ del agua de mar usando dipicrilamina. El agua de mar se trató con una solución de dipicrilaminato de Ca, con lo que el dipicrilaminato de K insoluble se filtró y se trató con un ácido mineral, de manera que el K^+ pasa a la disolución, mientras que la dipicrilamina permanece como un sólido, que se recicló. El inconveniente principal de este
35 proceso es que no se informa del uso de esta metodología para la preparación de una solución de KCl para el propósito explícito de utilizarla para la producción de SOP.

En un documento titulado "Extraction of potassium salts from saline mother liquors by hexanitrodiphenylamine. II", Ann. Chim. (Rome), 51, pág. 645-55, 1961, de F. Massazza y B. Riva, se describe la extracción de sales potásicas de las agua madres salinas con hexanitrodifenilamina. El dipicrilaminato de K precipitado se trató con HNO_3 , que formó KNO_3 y regeneró la dipicrilamina. El inconveniente principal de este proceso es que se ha usado exclusivamente para la preparación de nitrato potásico y no se informa del uso de esta metodología para la preparación de KCl acuoso, para usarlo para la producción de SOP.

En el documento titulado "Selective extraction of potassium from sea water, bitterns, and mixed salts", Technology (Sindri, India), 3(4), 177-83, 1966, de J. N. Kapoor y J. M. Sarkar, se describe la extracción de K^+ a partir de agua de mar, aguas madre y sales mixtas usando dipicrilaminato de Mg. El dipicrilaminato de Mg produce un precipitado de dipicrilaminato de K, el agente quelante se regenera después con HNO_3 , formando también KNO_3 . El inconveniente principal de este proceso es que no se informa del uso de esta metodología para la preparación de KCl acuoso para su aplicación directa para la producción de SOP.

En un documento titulado "Recovery of potassium from sea water y salt bittern with dipicrylamine", Huaxue, 4, pág. 106-11, 1969 de S.-K. Chu y C.-T. Liaw, se describe la recuperación de K^+ como compuesto quelato de dipicrilamina para un agua de mar artificial, agua de mar natural, y un agua madre salina. La recuperación de dipicrilamina se consigue mejor ajustando el pH de la solución por debajo de 3. Los inconvenientes principales de este proceso son que no se informa de la utilización o aislamiento de la sal de K^+ y el reciclado de DPA.

En un documento titulado "Potassium from sea water - a daring venture", Chemistry and Industry, ejemplar del 13 de noviembre, pág. 1309-1313, 1971, de J. Kielland, se ha descrito el proceso de recuperación de K^+ como dipicrilaminato de K añadiendo dipicrilaminato de Ca en agua de mar. El dipicrilaminato de K precipitado se trata con HNO_3 para formar una solución de KNO_3 y la dipicrilamina insoluble se recicla. Los inconvenientes principales de este proceso son que KNO_3 no tiene uso para la producción de SOP y no se informa de la generación de KCl acuoso siguiendo la misma metodología.

En un documento titulado "Recovery of potassium from concentrated sea water with dipicrylamine", en Nippon Kaisui Gakkaishi, 32(2), pág. 82-8, 1978, de M. Matsuda et al., se describe la recuperación de K^+ a partir de salmuera concentrada. La sal de Na^+ del anión dipicrilamina se añadió a salmuera concentrada para precipitar la sal de K^+ de dipicrilamina, que se hizo reaccionar después con HNO_3 para formar KNO_3 y la dipicrilamina se precipitó. Los

inconvenientes principales de este proceso son que KNO_3 no tiene uso para la producción de SOP y que no se informa de la generación de KCl acuoso siguiendo la misma metodología.

En un documento titulado "Recovery of potassium using magnesium dipicrylamine" en Chemical Era, 14(8), pág 290-6, 1978, de M. Y. Bakr et al, se describe el proceso de recuperación de K^+ y dipicrilaminato de K añadiendo dipicrilaminato de Mg a las aguas madre. El dipicrilaminato de K precipitado se trata con HNO_3 para formar una solución de KNO_3 y dipicrilamina insoluble. El inconveniente principal de este proceso es que se ha centrado exclusivamente en la preparación de nitrato potásico por la técnica anterior y no se ha informado del uso de esta metodología para la preparación de la solución de KCl para el propósito de utilizarla para la producción de SOP.

En un artículo de revisión titulado "Recovery of potassium using magnesium dipicrylamine", Chemical Economy & Engineering Review, 11(1-2), pág 31-5, 1979, de M. Y. Bakr et al., se describen las condiciones de reacción para la recuperación de KNO_3 a partir de dipicrilaminato de K. El dipicrilaminato de K obtenido a partir de la extracción de K^+ de aguas madre egipcias se descompone mediante soluciones de HNO_3 en diferentes condiciones para determinar las mejores condiciones para la recuperación de KNO_3 y dipicrilamina para reciclado. Los inconvenientes principales de este proceso son que KNO_3 no tiene uso para la preparación de SOP y no se informa que aproveche esta metodología para la generación de KCl acuoso, que podría usarse para la producción de SOP.

En un documento titulado "Towards Understanding of the Selective Precipitation of Alkali Metal Cations in Presence of Dipicrylamine Anion" (Eur. J. Inorg. Chem., 2005, pág. 2198-2205), de E. Suresh et al., se describe que se han aclarado las causas subyacentes de la selectividad de dipicrilamina hacia diferentes iones y, en particular, se explica la alta selectividad hacia K^+ en sistemas de agua madre.

30

OBJETO DE LA INVENCION

El objeto principal de la invención es proporcionar un nuevo proceso integrado para la producción de sulfato de potasa (SOP) a partir de un agua madre rica en sulfato generada durante la producción de scohenita a partir de una sal mixta de kainita.

35

Otro objeto de la presente invención es utilizar dicho KCl obtenido en forma de una solución concentrada directamente para preparación de sulfato de potasa

(SOP) mediante la reacción con scohenita.

Otro objeto más de la presente invención es prescindir del requisito de agua en la reacción entre KCl y scohenita para formar SOP, estando ya presente dicha agua en la solución de KCl concentrada.

5 Otro objeto más de la presente invención es utilizar dipicrilamida (DPA), como ligando reciclable para extraer el K^+ selectivamente de SEL sin recurrir a evaporación.

Otro objeto más de la presente invención es tratar DPA con un ligero exceso de una suspensión barata de cal para convertirlo completamente en
10 $Ca(DPA)_2$ soluble en agua, que reacciona con el K^+ en el SEL para formar $K(DPA)$, mientras que libera el Ca^{2+} que puede reaccionar con el SO_4^{2-} en el SEL para precipitar yeso ($CaSO_4$) simultáneamente.

Otro objeto más de la presente invención es tratar la mezcla bruta de $K(DPA)$ y yeso con HCl para lixiviar del 90-95% del K^+ en forma de una solución
15 de KCl concentrada, dejando un residuo de yeso, DPA y pequeñas cantidades de $K(DPA)$ no reaccionado.

Otro objeto más de la presente invención es obtener KCl en forma de solución concentrada que puede usarse directamente en la reacción de formación de SOP.

20 Otro objeto más de la presente invención es obtener una solución de KCl de la pureza requerida ($> 90\%$).

Otro objeto más de la presente invención es tratar las pequeñas cantidades de $K(DPA)$ no reaccionado restantes junto con el yeso y DPA con HNO_3 acuoso para descomponer el complejo completamente tal como para eliminar las pérdidas
25 de DPA en el yeso, recuperar la cantidad máxima de K^+ y purificar el yeso.

Otro objeto más de presente invención es tratar el residuo de yeso y DPA con un ligero exceso de suspensión de cal para solubilizar el DPA completamente en forma de $Ca(DPA)_2$ dejando atrás el yeso puro.

Otro objeto más de la presente invención es concebir un proceso cíclico con utilización completa de todos los lavados acuosos y que produce soluciones
30 concentradas de KCl y KNO_3 .

Otro objeto más de la presente invención es concebir un proceso que puede funcionar en condiciones ambiente.

Otro objeto más de la presente invención es tener un proceso para una
35 recuperación más rápida de KCl a partir de SEL a través de las etapas de precipitación y descomposición de $K(DPA)$.

Otro objeto más de la presente invención es producir SOP

económicamente en una base autónoma con yeso y una pequeña cantidad de KNO_3 como subproductos.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 5 Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso integrado para la producción de sulfato de potasa (SOP) a partir de un agua madre rica en sulfato de una sal mixta de tipo kainita, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 10 (i) tratar la sal mixta con una cantidad apropiada de agua en el primer lote para lixiviar el NaCl , en condiciones ambiente, y convertir simultáneamente la kainita en scohenita,
- (ii) filtrar la scohenita resultante y recoger por separado el filtrado denominado SEL,
- 15 (iii) tratar dicho SEL anterior con una cantidad estequiométrica (w.r.t. $[\text{K}^+]$ en SEL) de $\text{Ca}(\text{DPA})_2$ (DPA = dipicrilamina) para obtener $\text{K}(\text{DPA})$, obtenido tratando DPA con un exceso estequiométrico del 1-5% (w.r.t. DPA) de suspensión de cal;
- (iv) filtrar dicho $\text{K}(\text{DPA})$ resultante anterior y CaSO_4 y desechar el filtrado,
- 20 (v) tratar el residuo resultante con un exceso de 2-3 veces de solución acuosa de HCl que tiene una concentración de 5-6 N para descomponer la mayor parte del $\text{K}(\text{DPA})$,
- (vi) filtrar la solución resultante de KCl y el exceso de ácido del CaSO_4 y $\text{K}(\text{DPA})$ no reaccionado;
- (vii) lavar el residuo resultante con una pequeña cantidad de agua y
- 25 mezclar el lavado con el filtrado inicial de KCl ;
- (viii) tratar el residuo restante obtenido en la etapa (vii) con un exceso de 10-20 veces de HNO_3 4-6 N para descomponer las trazas de $\text{K}(\text{DPA})$ y filtrar la masa y mantener aparte el filtrado que contiene KNO_3 y HNO_3 ,
- (ix) tratar dicho residuo resultante anterior que contiene DPA y CaSO_4 con
- 30 un exceso estequiométrico del 1-5% (w.r.t. DPA) de suspensión de cal y filtrar la solución para obtener un residuo de yeso y filtrado que contiene $\text{Ca}(\text{DPA})_2$ para reciclado en la etapa (iii),
- (x) repetir la etapa (iii) con el $\text{Ca}(\text{DPA})_2$ generado en la etapa (ix) y repetir el proceso de filtrado de la etapa (iv),
- 35 (xi) reutilizar la solución acuosa que contiene KCl y HCl generados en las etapas (vi) y (vii) para la descomposición del residuo obtenido en la etapa (x) como por el procedimiento de la etapa (v), tal como para consumir el ácido

residual y aumentar simultáneamente la concentración de KCl;

(xii) reutilizar la solución acuosa que contiene KNO_3 y HNO_3 generados en la etapa (viii) para la reacción de descomposición completa del residuo restante de la etapa (xi), como para el procedimiento de la etapa (viii), tal como para
5 consumir el ácido residual y aumentar simultáneamente la concentración de KNO_3 ,

(xiii) aumentar las concentraciones de KCl y KNO_3 en las soluciones hacia los límites de saturación, haciendo pasar las soluciones de sal y ácido a través de varios ciclos, como se describe en las etapas (xi) y (xii) respectivamente,

10 (xiv) tratar la solución de KCl casi saturada obtenida en la etapa (xiii) con una pequeña cantidad (1-5% en peso de KCl) de scohenita para precipitar las trazas de impurezas Ca^{2+} en la solución en forma de yeso, utilizando el sulfato en la scohenita,

(xv) tratar dicha solución de KCl anterior de la etapa (xiv) con una cantidad
15 estequiométrica de scohenita generada en la etapa (ii) para obtener SOP,

(xvi) filtrar dicha solución anterior de la etapa (xv) para obtener el SOP deseado que tiene > 92% de pureza y el agua madre (KEL),

(xvii) reciclar el agua madre (KEL) obtenida en la etapa (xvi) a la etapa (i) para lotes de reacción posteriores.

20 En una realización de la presente invención, la sal mixta de tipo kainita usada contiene KCl 15-22%; NaCl 15-22%; MgSO_4 28-40%; MgCl_2 5-10%.

En otra realización de la invención, en la etapa (i), la sal mixta de tipo kainita se trata con agua y KEL obtenida en la etapa (xvi) para lixiviar el NaCl de la sal mixta y la suspensión obtenida de esta manera se filtra para producir
25 scohenita y un filtrado (SEL).

En otra realización más, en la etapa (i), una parte en peso de la sal mixta se trata con 0,3-0,7 partes en volumen de agua en un primer lote de reacción.

En otra realización más, en la etapa (i), una parte en peso de la sal mixta se trata con 0,75-1,25 partes en volumen de KEL obtenida en la etapa (xvi) en los
30 lotes de reacción posteriores.

En otra realización más, la composición de KEL obtenida en la etapa (xvi) típicamente es 11-14% KCl, 1-3% NaCl, 9-11% MgSO_4 y 1-2% MgCl_2 .

En otra realización más, la composición de SEL obtenida en la etapa (ii) es típicamente 6-12% KCl, 5-15% NaCl 10-20% MgSO_4 y 4-10% MgCl_2 .

35 En otra realización más, la composición de scohenita obtenida en la etapa (ii) es 40-45% K_2SO_4 , 30-35% MgSO_4 y 0,5-2,0% NaCl.

En otra realización más, todo el procesamiento se realizó en condiciones

ambiente, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 15-40°C.

En otra realización más, el $\text{Ca}(\text{DPA})_2$ usado se prepara tratando DPA con un exceso estequiométrico del 1-5% de la suspensión de cal.

En otra realización más, la proporción molar de DPA a cal para la
5 preparación de $\text{Ca}(\text{DPA})_2$ usada es 1:0,5 a 1:0,6.

En otra realización más, en la etapa (iii), 1 mol del $\text{Ca}(\text{DPA})_2$ usado se trata con SEL que contiene 2,0-2,5 mol de KCl, preferiblemente 0,21-0,23 mol de KCl.

En otra realización más, el rendimiento molar de $\text{K}(\text{DPA})$ obtenido es 95-99% con respecto a $\text{Ca}(\text{DPA})_2$.

10 En otra realización más, la potencia del HCl usado para la descomposición de $\text{K}(\text{DPA})$ es 5-6 N.

En otra realización más, la solución de KCl obtenida tiene una concentración del 12-25%, preferiblemente 18-22%.

15 En otra realización más, el tratamiento del KCl acuoso con scohenita mejoró la pureza de KCl al 92-96%.

En otra realización más, el rendimiento molar del KCl obtenido está en el intervalo del 83-90% con respecto a $\text{K}(\text{DPA})$.

En otra realización más, la potencia del HNO_3 acuoso usado para la descomposición del $\text{K}(\text{DPA})$ residual es 4-6 N.

20 En otra realización más, la pérdida de DPA obtenido por ciclo es menor del 1%.

En otra realización más, se usa una parte en peso de la scohenita para tratar 0,3-0,5 partes en peso de KCl en forma de una solución concentrada.

25 En otra realización más, el SOP obtenido tiene un contenido de K_2O en el intervalo del 45-50%.

En otra realización más, el rendimiento molar del SOP obtenido está en el intervalo del 55-65% con respecto al K_2O total en la scohenita y KCl y el equilibrio se recicla para la descomposición de la sal mixta kainita.

30 En otra realización más, el rendimiento molar del SOP obtenido está en el intervalo del 89-92% con respecto al contenido de K_2O en la sal mixta kainita.

Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración y no deberían considerarse limitantes del alcance de la presente invención.

EJEMPLO 1

35 Este ejemplo resume el nuevo proceso de producción de SOP a partir de una sal mixta de tipo kainita, que se produjo a partir de agua madre de mar y el agua madre final se mantuvo aparte. La sal mixta se trató con una cantidad apropiada de agua, y KEL obtenida en el proceso a continuación y la suspensión

se filtró para producir scohenita y un filtrado (SEL) rico en KCl, pero que también contenía otros constituyentes, en concreto NaCl, MgSO₄ y MgCl₂. La scohenita se trató con una solución de SOP en agua con agitación. La suspensión se filtró para obtener SOP y un filtrado (KEL) rico en KCl que se recicló para la producción de scohenita. El agua madre final obtenida durante la producción de la sal mixta se desulfató y se trató con la cal y la suspensión se filtró para obtener Mg(OH)₂ y un filtrado que contenía CaCl₂, que se usó para desulfatar el SEL. El SEL desulfatado se mezcló con el agua madre final desulfatada y se evaporó para obtener carnalita. La carnalita se descompuso para obtener un producto de carnalita descompuesto que después se sometió a lixiviado en caliente para obtener KCl sólido. La scohenita se trató después con KCl y agua para obtener SOP como se ha descrito anteriormente.

Este ejemplo nos enseña que, aunque la recuperación de KCl sólido e hidróxido de magnesio a partir de SEL es posible, y elimina la necesidad de fuentes externas de KCl, la recuperación de dicho KCl es un proceso tedioso y sólo es económico cuando la intención es recuperar Mg(OH)₂ simultáneamente. Puesto que puede haber una variación en la demanda de SOP y Mg(OH)₂, es deseable un proceso alternativo de recuperación de KCl a partir de SEL que elimine la necesidad de producir Mg(OH)₂ simultáneamente. Otro inconveniente importante es el requisito de calentamiento y también la evaporación de grandes cantidades de agua. El ejemplo muestra adicionalmente que es necesario añadir agua a la mezcla de scohenita y KCl para producir SOP, y que hay una oportunidad de concebir un proceso en el que el KCl se obtenga en forma de solución, con los beneficios añadidos de un procesado más fácil y eliminación del requisito de agua adicional.

EJEMPLO-2

El KCl se recupera del SEL mediante la ruta alternativa del presente Ejemplo, que supera los inconvenientes mencionados en el Ejemplo 1. 100 g de DPA (0,228 mol) se hacen reaccionar en condiciones ambiente con una suspensión de cal que contiene 6,4 g (0,114 mol) de cal y 400 ml de agua. La solución de color marrón rojizo de Ca(DPA)₂ obtenido de este manera se añadió con agitación en 200 ml de SEL que contenía 13,2% de NaCl (0,226% en moles), 8,85% de KCl (0,119% en moles), 5,6% de MgCl₂ (0,059% en moles) y 14,5% de MgSO₄ (0,121% en moles) durante un periodo de 5 minutos. La agitación continuó durante 10 minutos. El precipitado de K(DPA) y CaSO₄ formado se filtró y se lavó con agua (3x20 ml). Se trató con 80 ml de HCl 5 N con agitación mecánica durante 2 horas y la solución de KCl resultante se filtró y se lavó con agua (3x25

ml). El residuo que contenía DPA y CaSO_4 , se trató de nuevo con cal para regenerar $\text{Ca}(\text{DPA})_2$, mientras se añadía la cantidad estequiométrica de HCl concentrado en los lavados para la desmetalación de $\text{K}(\text{DPA})$ en el segundo ciclo. Después de cinco ciclos, se obtuvieron 600 ml de solución de KCl, cuyo pH se
5 ajustó a 7,0. Esta solución se analizó como KCl: 12,5% (0,168% en moles), NaCl: 0,17% (0,003% en moles), Ca^{2+} : 0,18% (0,005% en moles), Me^{2+} : 0,005% (0,0002% en moles). La solución se añadió después en 200 g de scohenita y se agitó durante 4,5 h. Se obtuvieron 60 g de SOP (rendimiento del 33% w.r.t. K_2O total) que tenía el siguiente análisis: NaCl: 0,24% (0,004% en moles); K_2SO_4 :
10 90,1% (0,518% en moles); CaSO_4 : 7,96% (0,058% en moles).

El Ejemplo 1 nos muestra que, aunque la recuperación de KCl con respecto a K_2O en SEL era del 83,6%, los inconvenientes principales son: (i) 15% de pérdida de DPA después de 5 ciclos, (ii) la solución de KCl recuperada por el método de extracción de DPA es demasiado diluida, lo que provoca un bajo
15 rendimiento (33%) de SOP y (iii) hay tanto como el 8% de impureza de yeso en el SOP.

EJEMPLO 3

El experimento del Ejemplo 2 se realizó de nuevo con 88 g de DPA y 170 ml de SEL que tienen la siguiente composición: NaCl: 12,5% (0,214% en moles),
20 KCl: 8,7% (0,116% en moles), MgCl_2 : 4,5% (0,047% en moles) y MgSO_4 : 18,7% (0,155% en moles). Sin embargo, la solución de KCl obtenida tenía una concentración del 16%, que se hizo posible tomando un volumen en exceso de dos veces de HCl 5 N, que facilitó el lavado con una cantidad reducida de agua, minimizando de esta manera el volumen global. Después de tres ciclos, se
25 obtuvieron 250 ml de una solución que contenía 40 g de KCl (0,537 mol), con una recuperación del 86,3% con respecto a K_2O en SEL. Esta solución de KCl se trató con 112 g de scohenita y se agitó durante 4,5 horas. El SOP precipitado se aisló y se secó para producir 60 g (rendimiento del 57,9% w.r.t. K_2O total) de SOP. Sin embargo, la pureza de SOP aún era baja, del 90,1%, y se observó un pérdida del
30 15% global de DPA.

El presente ejemplo nos muestra un medio para aumentar la concentración de KCl en solución para potenciar el rendimiento de SOP.

EJEMPLO 4

Se repitió el experimento del Ejemplo 3 y se obtuvo una solución de KCl
35 que tenía una concentración del 18,4% a partir de SEL. La primera se trató con una pequeña cantidad de scohenita para retirar las impurezas de Ca^{2+} en la solución en forma de CaSO_4 . El SOP preparado como se ha descrito

anteriormente usando esta solución de KCl tenía una pureza del 92,5%, con una contaminación de yeso considerablemente reducida (2,3%).

Los Ejemplos 2 y 4 nos muestran que la contaminación con calcio de la solución de KCl obtenida a partir de SEL puede disminuir la pureza del SOP y que dichos iones Ca^{2+} pueden retirarse tratando la solución con una pequeña cantidad de scohenita, filtrando la solución y después, finalmente, tratándola con la cantidad requerida de scohenita para producir SOP.

EJEMPLO 5

Se repitió el experimento del Ejemplo 4 con una modificación, en concreto, la descomposición de K(DPA) con un exceso de HCl fue seguida de un tratamiento adicional del residuo con una solución de HNO_3 en exceso. Las soluciones de ácido que contenían una sal de potasio de la descomposición de K(DPA) se reciclaron en los lotes posteriores. La pérdida de DP después de cinco ciclos se encontró que era del 5%.

Este Ejemplo nos muestra que el HNO_3 puede efectuar una descomposición más completa del K(DPA) y la pérdida de DPA se reduce del 15% al 5% después de cinco ciclos, y esta última pérdida principalmente se debe principalmente a pérdidas durante la manipulación. La solución de KNO_3 puede llevarse cerca del límite de saturación de esta sal que puede usarse después para la recuperación eficaz de KNO_3 sólido o la solución puede usarse directamente para aplicaciones apropiadas.

EJEMPLO 6

Este Ejemplo nos muestra el funcionamiento óptimo de la invención. Se trataron 60 ml de SEL (que contenía un 10,1% de KCl) con una cantidad estequiométrica (w.r.t. K_2O) de $\text{Ca}(\text{DPA})_2$ preparado a partir de 35 g de DPA y el precipitado de K(DPA) resultante se trató sucesivamente con soluciones acuosas de HCl y HNO_3 . La solución de KCl obtenida se trató con 0,6 g de scohenita y se filtró para retirar el CaSO_4 . La solución filtrada, que contenía un 17,8% de KCl se añadió a 13,1 g de scohenita y se agitó durante 4,5 horas. El SOP precipitado se aisló por filtración y se secó para producir 7,4 g (5,2% w.r.t K_2O total) de SOP con una pureza del 93,5%, siendo las impurezas NaCl (1,4%), CaSO_4 (0,5%) y MgSO_4 (3,3%). Los 34 ml de KEL que contenían 12,5% de KCl, 12,5% de MgSO_4 y solo 0,7% de NaCl se reciclaron a la etapa de sal mixta para conversión a scohenita. La recuperación de DPA fue del 99% y se recicla en los lotes posteriores.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso integrado para la producción de sulfato de potasa (SOP) a partir de un agua madre rica en sulfato, a partir de una sal mixta de tipo kainita,
- 5 comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- (i) tratar la sal mixta con una cantidad apropiada de agua en el primer lote para lixiviar el NaCl, en condiciones ambiente, y simultáneamente convertir la kainita en scohenita,
- (ii) filtrar la scohenita resultante y recoger por separado el filtrado,
- 10 denominado SEL,
- (iii) tratar dicho SEL anterior con una cantidad estequiométrica w.r.t $[K^+]$ en el SEL de $Ca(DPA)_2$ (DPA=dipicrilamina) para obtener K(DPA), obtenido tratando DPA con un exceso estequiométrico del 1-5% w.r.t. de DPA de la suspensión de cal,
- 15 (iv) filtrar dicho K(DPA) y $CaSO_4$ resultantes anteriores, y desechar el filtrado,
- (v) tratar el residuo resultante con un exceso de 2-3 veces de una solución acuosa de HCl que tiene una concentración 5-6 N para descomponer la mayor parte del K(DPA),
- 20 (vi) filtrar la solución resultante de KCl y el exceso de ácido del $CaSO_4$ y K(DPA) no reaccionado,
- (vii) lavar el residuo resultante con una pequeña cantidad de agua y mezclar el lavado con el filtrado inicial de KCl,
- (viii) tratar el residuo restante obtenido en la etapa (vii) con un exceso de
- 25 10-20 veces de HNO_3 4-6 N para descomponer las trazas de K(DPA) y filtrar la masa y mantener aparte el filtrado que contiene KNO_3 y HNO_3 ,
- (ix) tratar dicho residuo resultante anterior que contiene DPA y $CaSO_4$ con un exceso estequiométrico de 1-5% w.r.t de DPA de la suspensión de cal y filtrar la solución para obtener un residuo de yeso y un filtrado que contiene $Ca(DPA)_2$
- 30 para reciclarlo en la etapa (iii),
- (x) repetir la etapa (iii) con el $Ca(DPA)_2$ generado en la etapa (ix) y repetir el proceso de filtración de la etapa (iv),
- (xi) reutilizar la solución acuosa que contiene el KCl y HCl generados en las etapas (vi) y (vii) para la descomposición del residuo obtenido de la etapa (x)
- 35 como para el procedimiento de la etapa (v), tal como para consumir el ácido residual y aumentar, simultáneamente, la concentración de KCl,
- (xii) reutilizar la solución acuosa que contiene el KNO_3 y HNO_3 generados

en la etapa (viii) para la reacción de descomposición completa del residuo restante de la etapa (xi) como para el procedimiento de la etapa (viii), tal como para consumir el ácido residual y aumentar, simultáneamente, la concentración de KNO_3 ,

5 (xiii) aumentar las concentraciones de KCl y KNO_3 en las soluciones hacia los límites de saturación, llevando las soluciones de sal y ácido a través de varios ciclos, como se describe en las etapas (xi) y (xii), respectivamente,

(xiv) tratar la solución de KCl casi saturada obtenida en la etapa (xiii) con una pequeña cantidad (1-5% en peso de KCl) de scohenita para precipitar las
10 trazas de impurezas de Ca^{2+} en la solución en forma de yeso, utilizando el sulfato en la scohenita,

(xv) tratar dicha solución de KCl anterior de la etapa (xiv) con una cantidad estequiométrica de la scohenita generada en la etapa (ii) para obtener SOP,

(xvi) filtrar dicha solución anterior de la etapa (xv) para obtener el SOP
15 deseado que tiene una pureza >92% y el agua madre (KEL), y

(xvii) reciclar el agua madre (KEL) obtenida en la etapa (xvi) a la etapa (i) para lotes de reacción posteriores.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la sal mixta de tipo
20 kainita contiene: KCl 15-22%; NaCl 15-22%; MgSO_4 28-40%; MgCl_2 5-10%.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (i) la sal mixta de tipo kainita se trata con agua y la KEL obtenida en la etapa (xvi) para
lixiviar el NaCl de la sal mixta y la suspensión obtenida de esta manera se filtra
25 para producir scohenita y el filtrado (SEL).

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (i):
- una parte en peso de la sal mixta se trata con 0,3-0,7 partes en volumen de
agua en el primer lote de reacción o
30 - una parte en peso de la sal mixta se trata con 0,75-1,25 partes en volumen de la KEL obtenida en la etapa (xvi) en los lotes de reacción posteriores.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de
KEL obtenida en la etapa (xvi) es típicamente 11-14% de KCl, 1-3% de NaCl, 9-
35 11% de MgSO_4 , y 1-2% de MgCl_2 , o en el que la composición del SEL obtenido en la etapa (ii) es típicamente 6-12% de KCl, 5-15% de NaCl, 10-20% de MgSO_4 y 4-10% de MgCl_2 , o en el que la composición de la scohenita obtenida en la etapa (ii)

es 40-45% de K_2SO_4 , 30-35% de $MgSO_4$ y 0,5-2,0% de NaCl.

6. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-5, en el que todo el procesado se realizó en condiciones ambiente, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 15-40°C.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el $Ca(DPA)_2$ usado se prepara tratando DPA con un exceso estequiométrico del 1-5% de la suspensión de cal.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la proporción en moles de DPA a cal para la preparación de $Ca(DPA)_2$ usada es 1:0,5 a 1:0,6.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (ii) un mol del $Ca(DPA)_2$ usado se trata con SEL que contiene 2,0-2,5 mol de KCl, preferiblemente 0,21-0,23 mol de KCl.

10. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-9, en el que el rendimiento molar de $K(DPA)$ obtenido es del 95-99% con respecto a $Ca(DPA)$ y/o en el que la solución de KCl obtenida tiene una concentración del 2-25%, preferiblemente 18-22%.

11. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-10, en el que el tratamiento del KCl acuso con scohenita mejoró la pureza de KCl al 92-96%.

12. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-11, en el que el rendimiento molar de KCl obtenido está en el intervalo del 8-90% con respecto a $K(DPA)$.

13. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-12, en el que la pérdida de DPA obtenido por ciclo es menor del 1%.

14. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-13, en el que una parte en peso de la scohenita usada se trata con 0,3-0,5 partes en peso de KCl en forma de una solución concentrada.

15. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-14, en el que el SOP

obtenido tiene un contenido de K_2O en el intervalo del 45-50% y/o en el que el rendimiento molar del SOP obtenido está en el intervalo del 55-65% con respecto al K_2O total en la scohenita y el KCl y el equilibrio se recicla para la descomposición de la sal mixta kainita y/o en el que el rendimiento molar del SOP

5 obtenido está en el intervalo del 89-92% con respecto al contenido de K_2O en la sal mixta de kainita.