



**República Federativa do Brasil**  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0318666-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 31/12/2003

**(45) Data de Concessão:** 15/12/2015  
**(RPI 2345)**



---

**(54) Título:** PROCESSO INTEGRADO PARA A PREPARAÇÃO DE SULFATO DE POTÁSSIO

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

**(73) Titular(es):** COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH

**(72) Inventor(es):** PUSHPITO KUMAR GHOSH, KAUSHIK JETHALAL LANGALIA, MAHESHKUMAR RAMNIKLAL GANDHI, ROHIT HARSHADRAY DAVE, HIMANSHU LABSHANKER JOSHI, RAJINDER NATH VOHRA, VADAKKE PUTHOOR MOHANDAS, SOHANLAL DAGA, KOUSHIK HALDER, HASINA HAJIBHAI DERAIYA, RAMJIBHAI DEVJIBHAI RATHOD, ABDULHAMID USMANBHAI HAMDANI

## "PROCESSO INTEGRADO PARA A PREPARAÇÃO DE SULFATO DE POTÁSSIO"

### Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo integrado para a recuperação de sulfato de potássio (SOP) a partir de uma  
5 solução resultante da cristalização de água do mar rica em sulfato. O processo requer somente a solução e cal como matérias primas e fornece, além de SOP, hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) contendo boro, gesso e sal como sub-produtos, todos os quais são obtidos em uma forma pura.

### 10 Antecedentes da Invenção

O sulfato de potássio (SOP) é um fertilizante contendo 50% de  $K_2O$  e 18% de S. O mesmo tem o menor índice de sal e é virtualmente livre de cloreto, o que o torna um fertilizante superior ao cloreto de potássio (MOP). Por um outro lado, o MOP é  
15 fácil de produzir, especialmente quando a salmoura/solução tem um baixo teor de sulfato tal como no Mar Morto e isto responde pelo seu menor preço quando comparado ao SOP.

Países tal como a Índia, que não tem soluções com um baixo teor de sulfato, mas que tem soluções adequadas de origem  
20 marinha e do sub-solo, seriam muito beneficiados se o SOP pudesse ser economicamente produzido a partir de tais fontes de solução. Além de sua aplicação como um fertilizante, o sulfato de potássio também tem inúmeras aplicações industriais.

O hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) é comercialmente  
25 usado nas indústrias de polpa e papel e também como um antiácido e um retardante de fogo. O tratamento de águas servidas e efluentes acídicos representa áreas adicionais de grande expansão para sua aplicação. O hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) também é usado para a produção de magnésia ( $MgO$ ), de carbonato de magnésio  
30 e outros produtos químicos à base de magnésio. O hidróxido de

(Mg(OH)<sub>2</sub>) com baixo teor de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é especialmente adequado para a produção de MgO com grau refratário. O gesso de alta qualidade (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) encontra aplicação na indústria de cimento branco e na produção de Argamassa de Paris α e β de alta resistência. NaCl contendo pequenas quantidades de cloreto de potássio encontra aplicação na indústria de sal comestível.

Referência é feita ao bem conhecido processo Mannheim que envolve a reação de MOP com ácido sulfúrico. O principal problema desse processo é que o mesmo demanda muita energia e cria um problema com relação ao gerenciamento de HCl quando nenhuma aplicação de volume comensurável para o HCl encontra-se disponível nas proximidades. J. A. Fernandez Lozano e A. Wint ("Produção de sulfato de potássio pelo processo de combinação com amônia", *Chemical Engineer*, 349, pp 688-690, outubro de 1979) descreve um processo para a fabricação de SOP a partir de MOP através da reação com gesso na presença de amônia. O princípio deste processo é uma reação de dupla decomposição entre o gesso e o cloreto de potássio na presença de amônia a 0 °C. A principal desvantagem deste processo é que o mesmo demanda muita energia e necessita um projeto cuidadoso do reator para proporcionar uma operação segura.

H. Scherzberg et al. ("Processo piloto "Messo" de sulfato de potássio", *Phosphorous & Potassium*, 178, março-abril 1992, p. 20) descreve os testes bem sucedidos de um processo envolvendo a reação de MOP com sulfato de sódio para produzir um sal duplo de glaserita (3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A glaserita, por sua vez, é reagida com MOP para produzir SOP. A principal desvantagem deste processo é que o mesmo não seria adequado para aqueles que não tem acesso a essas matérias primas. Ainda, este processo envolve várias operações unitárias bastante complexas incluindo a

necessidade de resfriamento. Ainda, os processos tem limitações quando de uma grande escala.

H. Scherzberg e R. Schmitz ("A alternativa Duisberg a Mannheim", *Phosphorous & Potassium*, 178, março-abril 1992, p. 20),  
5 descrevem um processo integrado para a produção de SOP a partir de KCl e de  $MgSO_4$  ou  $Na_2SO_4$ . A principal desvantagem deste processo é que a quantidade de NaCl nas matérias primas tem um efeito crítico sobre o processo e, assim sendo, o mesmo é menos aplicável ao sal misto bruto conforme obtido a partir de uma solução resultante da  
10 cristalização da água do mar. Uma outra desvantagem é que o processo envolve aquecimento e resfriamento, o que faz com que o mesmo demande muita energia. Ainda uma outra desvantagem é que o produto derivado obtido é  $MgCl_2$  na forma de uma solução concentrada a qual tem um mercado limitado e é menos atrativo  
15 quando comparado ao hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) contendo  $B_2O_3$  sólido produzido como parte do processo integrado da presente invenção.

G.D. Bhatt et al. ("Sal misto a partir da solução da cristalização de água do mar", *Salt Research & Industry*, Vol. 2,  
20 126-128, 1969) descreve um processo para a fabricação de sal misto, isto é, compreendendo de uma mistura de NaCl e cainita ( $KClMgSO_4 \cdot 3H_2O$ ) a partir de uma solução da cristalização de água do mar através da evaporação solar e da cristalização fracional.

Patel et al (*Salt Research & Industry*, Vol. 6, No. 14,  
25 1969) revela um processo para a preparação de singenita a partir de sal misto em forma pura. K. P. Patel, R. P. Vyas e K. Seshadri ("Sulfato de potássio a partir de Singenita", *Salt Research & Industry*, Vol. 6, No. 2, abril 1969) revela um processo para a preparação de SOP pela lixiviação de singenita ( $K_2SO_4CaSO_4 \cdot H_2O$ ) com  
30 água quente e então a recuperação da mesma pela evaporação solar.

solar. A principal desvantagem do processo é que o mesmo demanda muita energia. Adicionalmente, a produção de singenita a partir de sais mistos é em si mesma uma operação trabalhosa.

5 K. Seshadri et al ("Fabricação de cloreto de potássio e produtos derivados a partir de uma solução resultante da cristalização de água do mar", *Salt Research & Industry*, abril-julho 1970, Vol. 7, páginas 39-44) revela um processo no qual sal misto (NaCl e cainita) obtido a partir de uma solução resultante da cristalização de água do mar em uma proporção apropriada é 10 aquecida até uma temperatura de 110 °C quando quieserita (MgSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) é formada a qual é separada pela filtragem da lama sob calor. O material filtrado é resfriado até a temperatura ambiente, quando a carnalita se cristaliza. A carnalita é decomposta com água para obtenção de uma mistura sólida de 15 cloreto de sódio e de cloreto de potássio enquanto o cloreto de magnésio vai para a solução. A mistura sólida de cloreto de potássio e de cloreto de sódio é purificada usando técnicas conhecidas para produzir cloreto de potássio puro. As desvantagens deste processo são que o mesmo falha no que se 20 refere à utilização do teor de de sulfato na solução e, além disso, oferece um processo elaborado para a fabricação de MOP, o que, em qualquer caso, é inferior ao SOP como fertilizante.

O pedido de patente norte-americana No. 200330080066 datado de 29 de outubro de 2001 em nome de Vohra, Rajinder N. et 25 al revela um processo integrado para a recuperação de um sal de alta pureza, cloreto de potássio e uma solução resultante da cristalização de água do mar final contendo 7,5 g/L de Br. O processo tem como base a dessulfuração de salmoura com um refugo destilador da indústria de resíduo mineral de soda ou cloreto de 30 cálcio gerado a partir de pedra calcária e de ácido. A principal

desvantagem do pedido de patente é que este processo é menos atrativo quando o refugo destilador não está disponível nas proximidades e o processo se torna menos econômico quando a carnalita tem que ser obtida a partir da solução resultante da cristalização de água do mar sem a produção de sal com um grau industrial. Adicionalmente, como no caso acima mencionado, é desejável utilizar o teor de sulfato na solução resultante da cristalização de água do mar e produzir SOP ao invés de MOP.

Michael Freeman ("Grande Salt Lake-uma colheita fértil de IMC" em *Phosphorous & Potassium*, 225, jan-fev, 2000) descreve um processo compreendendo a concentração de salmoura contendo 0,2-0,4% de KCl, o recolhimento de um sal misto, a separação de uma fração de cloreto de sódio através de flotação, a lixiviação com uma salmoura rica em sulfato para produzir schoenita, a dissolução de schoenita com água quente, a cristalização fracionada de SOP e a reciclagem do líquido-mãe contendo até 30% do potássio original em um tanque de evaporação. As principais desvantagens deste processo são: (i) a necessidade de flotação o que envolve o uso de produtos químicos orgânicos cujo descarte é problemático, (ii) a necessidade de aquecimento externo para a recuperação de SOP a partir da schoenita através da cristalização fracionada em uma temperatura elevada, (iii) a necessidade de reciclar até 30% de potássio no tanque de evaporação onde o mesmo novamente é contaminado pelos outros componentes da salmoura.

Na Enciclopédia de Química Industrial de Ullmann (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), Sexta Edição, 1999, sob o Capítulo "Compostos de Potássio", é dada a descrição de um processo para a produção de SOP na Sicília. Cainita (KCl MgSO<sub>4</sub> 2,75 H<sub>2</sub>O) é obtida a partir de minério de potássio por flotação. A mesma é então convertida em schoenita a cerca de

25 °C pela mistura com um líquido-mãe contendo os sulfatos de potássio e de magnésio a partir das etapas seguintes do processo. A schoenita é filtrada e é decomposta com água a cerca de 48 °C. Isto faz com que o sulfato de magnésio e parte do sulfato de potássio dissolva e com que a maior parte do sulfato de potássio se cristalize. Os cristais são filtrados e secos. O sulfato do líquido-mãe é reciclado para o estágio de conversão de cainita-schoenita. As principais desvantagens do processo são que não há menção à destinação do líquido-mãe obtido quando da conversão de cainita em schoenita algo que inevitavelmente significaria uma perda considerável de potássio e a necessidade de uma fonte externa de calor para efetuar a cristalização fracionada do SOP.

O pedido de patente chinesa CN 2000-112497, datado 29 de agosto de 2000, em nome de Song, Wenyg; Liu, Yu; Dai, Fangfa; e Zhao, Shixiang descreve um método para a preparação de  $K_2SO_4$  a partir de uma solução resultante da cristalização de água do mar contendo um sulfato do tipo K. O método compreende concentrar a solução, separar o NaCl, concentrar para a obtenção de um sal K-Mg bruto contendo 10-45% de NaCl, triturar o sal, misturar com a solução saturada para a obtenção de uma solução com uma concentração de 20-40%, remover o NaCl por flotação de retorno, concentrar, retirar a água para a obtenção de um sal de K-Mg refinado contendo menos que 5% de NaCl, misturar o sal de K-Mg e água em uma relação específica, permitir à mistura reagir a uma temperatura de -12-15 °C (10-60 °F) por 0,5-3 horas, separar para a obtenção de schoenita, misturar com KCl e água em uma relação específica, permitir à mistura reagir a -12-21 °C (10-70 °F) por 0,25-3 horas e separar para a obtenção de  $K_2SO_4$ . As desvantagens do processo são: (i) a necessidade de um método elaborado de purificação do sal misto que inclua a remoção de NaCl pelo menos

desejável método de flotação de retorno que envolve o uso de produtos químicos orgânicos; (ii) a ausência de qualquer referência à maneira pela qual as diversas correntes de efluentes são tratadas, e (iii) a dependência de um KCl de fonte externa uma vez que nenhuma referência é feita a qualquer processo para a produção de KCl como parte do processo.

J. H. Hildebrand ("Extração de potássio e outros constituintes a partir de uma solução resultante da cristalização de água do mar", no *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 10, No. 2, 1918, pp 96-106) descreve os aspectos teóricos da recuperação de potássio a partir de uma solução resultante da cristalização de água do mar e propõe um processo para sua extração. De acordo com o processo, a solução resultante da cristalização de água do mar é evaporada em uma temperatura entre 100-120 °C, formando assim uma mistura sólida de cloreto de sódio e quieserita ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ), separar a mistura a quente em uma centrífuga aquecida e resfriar o líquido-mãe em um refrigerador para separar a carnalita. A carnalita é decomposta e é lavada com água para produzir cloreto de potássio. A desvantagem deste processo é que o mesmo demanda muito em termos de energia uma carnalita suficientemente pura não é obtida. A desvantagem principal do processo é a contaminação da quieserita com NaCl o que exige uma purificação adicional para a obtenção de produtos que possam ser comercializados. Uma outra desvantagem do processo é que o mesmo requer energia para remover o sulfato a partir da solução resultante da cristalização de água do mar na forma de quieserita ao passo que seria preferível utilizar o sulfato para a produção de SOP.

D. J. Mehta et al ("Produção de sulfato de potássio a partir de um sal misto obtido a partir das salinas de Little Rann

of Kutch", *Salt Research & Industry*, Vol. 2, No. 4, outubro de 1965) descreve um processo usando uma técnica de flotação para a produção de sulfato de potássio a partir de dois tipos de sal misto disponível a partir das salinas de Little Rann of Kutch. O processo sofre a partir da desvantagem de uma ausência de adequação quando uma solução resultante da cristalização de água do mar contendo uma alta quantidade de sulfato é usada e há a necessidade de flotação de espuma o que é caro, desagradável e poluente.

10                   Referência é feita ao capítulo da Enciclopédia de Química Industrial de Ullmann (*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*), Sexta Edição, 2002 (Versão Eletrônica) que refere-se a Compostos de Magnésio, escrito por Margarete Seeger, Walter Otto, Wilhelm Flich, Frierich Bickelhaupt e Otto S. Akkerman, na qual um processo de preparação de hidróxido de magnésio a partir de água do mar é descrito. Neste Capítulo é mencionado que a preparação de uma magnésia contendo um baixo teor de boro requer supertratar com cal a água do mar até um pH 12 para manter o teor de  $B_2O_3$  menor do que 0,05% na magnésia. O supertratar envolve um custo mais alto de cal, a necessidade de a neutralizar o sobrenatante e resulta em uma suspensão coloidal a qual não é fácil de filtrar. Uma outra desvantagem é a ausência da aplicação do efluente contendo cloreto de cálcio o qual é descartado de volta para o mar.

25                   O pedido de patente No. 423211, CA 1203666, em nome de Wendling et al intitulado "Processo para a produção de sulfato de potássio pelo tratamento de uma solução contendo cloreto de magnésio e cloreto de potássio" descreve um processo para a produção de sulfato de potássio a partir de soluções contendo cloreto de magnésio, tais como soluções de minério de carnalita e,

30

em particular, o equilíbrio do líquido-mãe de uma unidade para o tratamento da carnalita. De acordo com este processo, o sulfato de sódio e o cloreto de potássio são adicionados às soluções contendo cloreto de magnésio, de modo a precipitar cloreto de sódio e schoenita,  $K_2SO_4MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , e a schoenita obtida é tratada de uma maneira conhecida para produzir sulfato de potássio. A principal desvantagem deste processo é a necessidade de uma fonte externa de sulfato de sódio e a ausência de qualquer referência a uma solução para o problema de perda de KCl nas correntes de efluentes.

10 H. Gurbuz et al ("Recuperação de sais de potássio a partir de uma solução resultante da cristalização de água do mar pela cristalização de pentaborato de potássio" na *Separation Science & Technology*, 31(6), 1996, pp. 857-870) revela a preparação de pentaborato de sódio a partir da reação de Tincal e  
15 de  $H_3BO_3$  reciclado na presença de água e em seguida tratar com uma solução resultante da cristalização de água do mar para precipitar seletivamente o pentaborato de potássio, o qual por sua vez é acidulado com ácido sulfúrico e é cristalizado de uma maneira fracional para remover o  $K_2SO_4$  e reciclar o  $H_3BO_3$  no processo. As  
20 principais desvantagens do processo são que o líquido-mãe contém quantidades significativas de boro, o que implica em um procedimento elaborado para recuperar o boro e, adicionalmente, o MgO obtido a partir de tal líquido-mãe não seria adequado para uso industrial. Ainda, embora um tal processo ainda possa ser  
25 considerado para uma solução resultante da cristalização de água do mar pobre em sulfato, o mesmo não seria uma rota preferida quando a solução resultante da cristalização de água do mar é rica no que diz respeito ao teor de sulfato. Ainda uma outra desvantagem é a necessidade de resfriar o produto acidulado para  
30 uma produção mais alta.

A. S. Mehta (*Indian Chemical Engineer*, 45(2), 2003, p. 73) descreve um processo para a fabricação de bromo a partir de uma solução resultante da cristalização de água do mar. A solução é acidificada com ácido sulfúrico até um pH de 3,0-3,5 e o íon brometo é então oxidado com cloro e extraído com a ajuda de vapor. A solução acídica sem bromo é neutralizada com cal, a pasta formada é removida e o efluente é descartado. As fábricas de bromo localizadas nas proximidades de depósitos naturais de sal na região do Greater Rann of Kutch em Gujarat, na Índia, utilizam essa solução para a produção de bromo pelo método acima mencionado e descartam seus efluentes de volta no Rann. O descarte da pasta representa um desafio nestas fábricas.

Chr. Balarew, D. Rabadjleva e S. Tepavitcharova ("*Tratamento aperfeiçoado de refugo de salmoura*", *International Symposium on Salt 2000 (Simpósio Internacional sobre Sal 2000*, páginas 551-554) descreve a recuperação de produtos químicos do mar. Os autores descrevem o uso de cal para a precipitação de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) a partir de parte da solução disponível e a dessulfuração do restante da solução com uma solução de  $CaCl_2$  resultante para a recuperação do KCl via carnalita. Os autores não discutiram qualquer esquema de utilização de tal metodologia para a produção de SOP a partir da solução rica em sulfato. Ainda, como será evidente a seguir, o hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) diretamente produzido a partir da solução bruta tem um teor de  $B_2O_3$  muito alto quando comparado ao hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) preparado a partir da fonte de  $Mg^{2+}$  da presente invenção, a qual está ligada à produção de SOP.

O pedido de patente chinesa No. 1084492, em nome de Lu Zheng, descreve um processo de fabricação de SOP a partir de uma solução resultante da cristalização de água do mar e cloreto

de potássio. No processo, a solução é processada por evaporação, resfriamento, flotação e é então reagida com cloreto de potássio para fabricar sulfato de potássio e sub-produtos de sal industrial e salmoura residual. As principais desvantagens deste processo são que o mesmo requer a utilização de técnicas de separação como flotação para remover o NaCl a partir do sal misto e o KCl necessário para a produção de SOP a partir da schoenita tem que ser produzido separadamente. Ainda, embora a produção em geral em termos da recuperação de potássio seja de 95% a produção no que diz respeito ao tal KCl assim obtido não é mencionada.

#### Objetivos da Invenção

É um objetivo importante da presente invenção produzir um fertilizante superior, SOP, a partir de fontes de soluções ricas em sulfato tais como uma solução resultante da cristalização de água do mar e solução natural de uma maneira econômica através da sua integração com a produção de produtos derivados valiosos.

Outro objetivo da invenção é eliminar a necessidade da flotação para a remoção de NaCl a partir do sal misto e ao invés disto lixiviar o NaCl no líquido-mãe (SEL) simultaneamente convertendo cainita em schoenita.

Outro objetivo é produzir SOP a partir de schoenita sob condições ambientes através do método conhecido da reação com KCl na presença de água onde o MOP é gerado a partir de SEL eliminando a necessidade de buscá-lo externamente.

Outro objetivo é maximizar a recuperação de potássio na forma de SOP a partir de um sal misto.

Outro objetivo é dessulfurar o SEL de uma maneira econômica para promover a formação de carnalita.

Outro objetivo é evaporar o SEL dessulfurado em um

evaporador de efeito múltiplo para recuperar água para re-uso.

Outro objetivo é utilizar o NaCl separado como um sal comestível.

Outro objetivo é utilizar o líquido decomposto de carnalita (CDL) rico em  $MgCl_2$  para uma produção econômica de  $CaCl_2$  e de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) através do tratamento com cal.

Outro objetivo é utilizar o resíduo a partir da filtragem de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) para a preparação de cal caldeada a partir de cal virgem a qual conserva água e recicla o  $CaCl_2$  residual no material lavado.

Outro objetivo é utilizar a solução de  $CaCl_2$  acima para a dessulfuração de SEL.

Outro objetivo é recuperar o KCl que é perdido no CDL pela reciclagem deste último na maneira acima descrita.

Outro objetivo é mostrar que o MgO produzido a partir do hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) acima contém níveis muito baixos (< 0,03%) de  $B_2O_3$  como impureza.

Outro objetivo é minimizar a geração de efluente no processo e utilizar o efluente para realçar a recuperação de potássio ou converter o mesmo em produtos com valores agregados.

Outro objetivo é substituir a cal caldeada empregada convencionalmente com hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) gerada no processo da invenção para a neutralização da solução resultante da cristalização de água do mar ácida sem bromo para eliminar a formação de lama quando ácidos tais como ácido sulfúrico são empregados para a acidulação da solução e tornar referida solução imediatamente útil para a produção de sal misto.

Sumário da Invenção

A presente invenção preve um processo integrado para

a preparação de sulfato de potássio a partir de soluções resultantes da cristalização de água do mar, compreendendo:

(i) submeter a solução resultante da cristalização de água do mar a uma cristalização fracional para a obtenção de um sal misto do tipo cainita com um alto teor de cainita e uma solução final rica em  $MgCl_2$ , e submeter a solução final rica em  $MgCl_2$  a uma dessulfuração.;

(ii) tratar o sal misto do tipo cainita com água e com o líquido-mãe obtido na etapa (xiii) abaixo para lixiviar substancialmente todo o  $NaCl$  a partir do sal misto enquanto simultaneamente convertendo cainita em schoenita;

(iii) filtrar a schoenita e separar o material filtrado;

(iv) dessulfurar o material filtrado com  $CaCl_2$  aquoso;

(v) filtrar o gesso produzido na etapa (iv) e misturar o material filtrado com o material filtrado rico em  $MgCl_2$  obtido na etapa (vii) abaixo;

(vi) evaporar a solução resultante da etapa (v) e resfriar até a temperatura ambiente para cristalizar a carnalita bruta;

(vii) centrifugar a carnalita bruta e reciclar a quantidade necessária de material filtrado para a etapa (v);

(viii) decompor a carnalita bruta com um volume apropriado de água a partir da etapa (vi) para produzir  $KCl$  bruto e um líquido decomposto de carnalita;

(ix) filtrar o  $KCl$  bruto e lavar com água para remover o  $MgCl_2$  aderido e submeter a uma lixiviação a quente para a produção de MOP e de  $NaCl$ ;

(x) misturar o líquido decomposto de carnalita a

partir da etapa (viii) e lavar a partir da etapa (ix) e tratar com cal hidratada;

(xi) filtrar a pasta e lavar a torta para produzir hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) e  $CaCl_2$  contendo o material filtrado para o processo de dessulfuração da etapa (iv);

(xii) tratar, por um método conhecido, a schoenita produzida na etapa (iii) com o MOP produzido na etapa (ix) para produzir SOP em condições ambientes;

(xiii) filtrar o SOP e coletar separadamente o líquido-mãe, aqui a seguir identificado como KEL; e

(xiv) reciclar o KEL da etapa (xiii) no processo da etapa (ii).

Poderá ser observado que certas etapas do processo acima são inicialmente disparadas com  $CaCl_2$  e com a água obtida a partir de uma fonte externa mas em seguida são amplamente geradas pelo processo da invenção conforme acima descrito.

Em uma realização da presente invenção, a solução resultante da cristalização de água do mar com uma densidade na variação de  $29-34^\circ Be'$  (sp. gr. 1,25-1,31) é usada para a produção de um sal misto conforme descrito na técnica anterior e então convertido em schoenita com uma lixiviação simultânea do NaCl a partir da massa sólida.

Em uma outra realização da presente invenção o sal misto é tratado com água e KEL rico em KCl e  $MgSO_4$  e pobre em NaCl e  $MgCl_2$  a uma razão de 0,3-0,5:1 para minimizar a perda de K a partir do sal misto sem prejudicar a transformação de cainita em schoenita e a lixiviação do NaCl a partir do sal misto.

Em uma outra realização da presente invenção, a schoenita é reagida com MOP e água a uma razão de 1:0,3-0,6:1-2 para produzir SOP e KEL onde MOP é produzido *in situ* a partir do

SEL.

Em uma outra realização do presente processo, MOP é produzido a partir de carnalita a qual, por sua vez, é obtida através da dessulfuração de SEL, tratamento com 400-440 g/L de um líquido de  $MgCl_2$  em uma razão de 1 parte de solução dessulfurada e 0,7-0,9 partes de  $MgCl_2$  de líquido e evaporação forçada até a solução atingir uma temperatura de 120-128 °C a pressão atmosférica.

Em uma outra realização do presente processo, o material filtrado obtido após a remoção de NaCl é resfriado até a temperatura ambiente quando então a carnalita é obtida por filtragem quando o material filtrado contém 400-440 g/L de  $MgCl_2$  e é reciclado de volta em um lote de SEL dessulfurado para uma produção adicional de carnalita.

Em uma outra realização do presente processo, a carnalita úmida é tratada com água em uma razão de 1:0,4-0,6 para a obtenção de KCl bruto.

Em uma outra realização do presente processo, o cloreto de magnésio no líquido decomposto de carnalita é suplementado com  $MgCl_2$  no líquido final e é tratado com cal para produzir hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) e a quantidade necessária de uma solução de cloreto de cálcio (20-30% de potência w/v) para a dessulfuração de SEL.

Em uma outra realização do presente processo, o hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) é calcinado a uma faixa de temperatura de 800-900 °C para produzir MgO com teor de  $B_2O_3$  <0,04%.

Em uma outra realização do presente processo, a água doce necessária é mantida em um mínimo pela reciclagem da água a partir da etapa de evaporação forçada junto com a lavagem gerada

quando da purificação do gesso, hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) e KCl.

Em uma outra realização do presente processo, a solução resultante da cristalização de água do mar acidica sem bromo, a qual é uma matéria prima ideal para uma produção mista, é  
5 neutralizada com hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) bruto ao invés de cal para eliminar a formação de lama fluida.

#### Descrição Detalhada da Invenção

A principal etapa da invenção é o reconhecimento que  
10 a etapa de transformação de cainita em um sal misto em schoenita e a lixiviação do NaCl a partir do sal misto pode ser realizada simultaneamente em uma simples operação com uma perda mínima de KCl no sal misto.

Uma outra etapa da invenção é a alto confiabilidade  
15 em que a necessidade de um MOP oriundo de fonte externa é minimizada pela produção do mesmo ao invés de sua produção a partir de um material filtrado residual de schoenita.

Uma outra etapa da invenção é a dessulfuração do SEL necessária para a produção de MOP usando cloreto de cálcio gerado  
20 *in situ* a partir do  $MgCl_2$  no SEL dessulfurado, que aparece como correntes de líquido decomposto de carnalita e de líquido final, ricos em  $MgCl_2$ .

Uma outra etapa da invenção é acoplar a produção de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) com a dessulfuração de SEL,  
25 eliminando assim o problema do gerenciamento do resíduo de  $CaCl_2$  normalmente encontrado na produção de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) de salmoura ou de uma solução resultante da cristalização de água do mar.

Uma outra etapa é o uso de CDL principalmente para a  
30 produção de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ), o que reduz

enormemente a impureza de  $B_2O_3$  no hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) e, como um resultado, no  $MgO$  obtido a partir do mesmo.

Uma outra etapa da invenção é o uso local de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) bruto para a neutralização da  
5 solução resultante da cristalização de água do mar acidificada sem bromo antes da produção do sal misto.

Uma outra etapa da invenção é a reciclagem dos efluentes líquidos para minimizar os requerimentos de água doce enquanto simultaneamente realçando as recuperações e solucionando  
10 o problema de disposição de efluentes.

Os Exemplos a seguir são dados como um meio de ilustração e não devem ser interpretados como limitantes do escopo da presente invenção.

#### Exemplo 1

15 Em um processo típico,  $200 M^3$  da solução resultante da cristalização de água do mar a  $29,5 ^\circ Be'$  (sp. gr. 1,255) foram submetidos a evaporação solar em um tanque revestido. A primeira fração (20.000 kg) contendo principalmente sal bruto foi removida a  $34 ^\circ Be'$  (sp. gr. 1,306). A solução foi adicionalmente evaporada  
20 até  $35,5 ^\circ Be'$  (sp. gr. 1,324) e a fração de SEL misto (15.000 Kg) foi separada. A solução resultante ( $100 M^3$ ) foi transferida para um segundo tanque revestido e a evaporação solar foi continuada, com o que 16.000 kg de um sal misto do tipo cainita e  $26 M^3$  de uma solução final foram obtidos.

25 O sal misto foi adicionalmente processado para a produção de schoenita conforme descrito nos Exemplos subseqüentes enquanto uma parte da solução final foi dessulfurada com cloreto de cálcio a partir de fonte externa para gerar a solução final dessulfurada. Uma parte da solução final dessulfurada foi tratada  
30 subseqüentemente com cal hidratada para produzir cloreto de cálcio

e cloreto de magnésio. A solução de cloreto de cálcio foi filtrada e foi usada para a dessulfuração de SEL do Exemplo 6. A outra parte da solução final dessulfurada foi usada como fonte de  $MgCl_2$  no mesmo Exemplo para promover a formação de carnalita a partir de SEL dessulfurado. Experiências similares também foram realizadas com outras fontes de solução, tal como uma solução de sub solo e uma solução obtida da recuperação de bromo.

#### Exemplo 2

142,0 kg de sal misto do tipo cainita com a seguinte composição química:  $KCl-15,5\%$ ,  $NaCl-14,6\%$ ,  $MgSO_4-39,5\%$  foram tratados com 140 L de água sob agitação por 2,5 horas em um tanque. A lama foi filtrada usando uma cesta centrífuga e produziu 32,0 kg de schoenita como um produto sólido (analisado como contendo  $K_2SO_4-38,0\%$ ,  $MgSO_4-30,3\%$  e  $NaCl-1,2\%$ ) e 200 L de material filtrado (SEL) (analisado como contendo  $KCl-7,6\%$ ,  $NaCl-16,1\%$ ,  $MgSO_4-21,1\%$  e  $MgCl_2-8,4\%$ ). A schoenita foi tratada com uma solução de 12,5 kg de MOP em 49,0 L de água sob agitação por 3,5 horas. A lama foi filtrada para a obtenção de 16,0 kg de SOP (analisado como contendo  $K_2SO_4-95,0\%$ ,  $NaCl-1,0\%$ ,  $MgSO_4-1,0\%$ ) e 60 L de material filtrado (KEL) (analisado como contendo  $KCl-15,0\%$ ,  $NaCl-1,5\%$ ,  $MgSO_4-9,7\%$  e  $MgCl_2-3,9\%$ ).

#### Exemplo 3

60,0 kg do sal misto tendo a mesma composição que no Exemplo 2 foram tomados junto com o KEL obtido no Exemplo 2. 27 L de água foram adicionalmente adicionados e o total foi misturado por 2,5 horas. A lama foi filtrada em uma centrífuga para a obtenção de 26,0 kg de schoenita (analisado como contendo  $K_2SO_4-39,7\%$ ,  $MgSO_4-29,5\%$ ,  $NaCl-0,7\%$  e  $MgCl_2-0,6\%$ ) e 95,0 L de material filtrado (SEL) (analisado como contendo  $KCl-9,9\%$ ,  $NaCl-13,0\%$ ,  $MgSO_4-18,6\%$  e  $MgCl_2-6,0\%$ ). A schoenita foi reagida com uma solução

de 10,4 kg de MOP em 38 L de água em um recipiente sob agitação por 3,5 horas. A lama resultante foi filtrada usando uma centrífuga para a obtenção de 14,5 kg de SOP (analisado como contendo  $K_2SO_4$ -98,1%,  $NaCl$ -0,2%,  $MgSO_4$ -1,4%) e 45 L de material  
5 filtrado (KEL) (analisado como contendo  $K_2SO_4$ -12,4%,  $KCl$ -6,15%,  $NaCl$ -0,9%,  $MgSO_4$ -1,0% e  $MgCl_2$ -10,2%.

#### Exemplo 4

104 kg de sal misto (analisado como contendo  $KCl$ -14,1%,  $NaCl$ -16,5% e  $MgSO_4$ -40,6%) foram reagidos com 100 L de KEL  
10 (analisado como contendo  $K_2SO_4$ -13,9%,  $NaCl$ -2,8% e  $MgCl_2$ -11,6%) e com 40 L de água por 2 horas. A lama foi centrifugada para a obtenção de 34,8 kg de schoenita (analisada como contendo  $K_2SO_4$ -37,0%,  $MgSO_4$ -30,3% e  $NaCl$ -4,9%) e 194,0 L de material filtrado (SEL) (analisado como contendo  $KCl$ -9,5%,  $NaCl$ -13,0%,  $MgSO_4$ -15,1%,  
15  $MgCl_2$ -8,0%, e a schoenita foi adicionalmente reagida com uma solução de 12,5 kg de MOP em 46,0 L de água por 3,5 horas para a obtenção de 17,5 kg de SOP e 80 L de KEL. O SOP foi analisado como contendo  $K_2SO_4$ -97,3%,  $NaCl$ -0,2% e  $MgSO_4$ -3,0% e o SEL como contendo  $KCl$ -16,7%,  $NaCl$ -12%,  $MgSO_4$ -11,0%, e  $MgCl_2$ -2,7%.

#### 20 Exemplo 5

Neste exemplo, 150,0 kg de sal misto (analisado como contendo  $KCl$ -13,1%,  $NaCl$ -19,8%,  $MgSO_4$ -38,0% e  $MgCl_2$ -1,9%) foram colocados em um tanque junto com 160 L de KEL (analisado como contendo  $KCl$ -17,0%,  $NaCl$ -3,3%,  $MgSO_4$ -9,0% e  $MgCl_2$ -1,9%) e 61 L de  
25 água e misturado por 2 horas. A lama resultante foi centrifugada para a obtenção de 49,9 kg de schoenita (analisada como contendo  $K_2SO_4$ -42,0%,  $MgSO_4$ -32,2%,  $NaCl$ -0,7%) e 255 L de material filtrado (SEL) (analisado como contendo  $KCl$ -10,5%,  $NaCl$ -12,3%,  $MgSO_4$ -13,7% e  $MgCl_2$ -6,70%). A schoenita foi reagida com uma solução de 19,0 Kg  
30 de MOP em 75 L de água por 3,5 horas em um recipiente com uma

agitação contínua. A lama foi centrifugada para a obtenção de 27,0 kg de SOP (analisada como contendo  $K_2SO_4$ -94,3%,  $NaCl$ -0,2% e  $MgSO_4$ -3,7%) e 85 L de material filtrado (KEL) (analisado como contendo  $KCl$ -15,0%,  $NaCl$ -0,8%,  $MgSO_4$ -10,5% e  $MgCl_2$ -3,0%).

#### 5 Exemplo 6

59 L da solução resultante da cristalização de água do mar final dessulfurada do Exemplo 1 (tendo composição química  $KCl$ -1,15%,  $NaCl$ -1,3%,  $MgCl_2$ -41,2% e traços de  $CaSO_4$ ) foram diluídos com 40 L de água e tratado com 14,7 kg de cal hidratada recentemente preparada (87,7% de força ativa) por 1 hora. A lama resultante foi filtrada e a torta foi lavada com 30 L de água. 90 L do material filtrado contendo  $CaCl_2$ -22,3% e  $MgCl_2$ -3,0% foram obtidos. O hidróxido de magnésio foi adicionalmente lavado com 100 L de água para eliminar impurezas insolúveis. 15,7 kg de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) com um teor de 86,9% de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) foram obtidos quando da secagem em uma bandeja de secagem. Parte do hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) foi calcinada a 850 °C produzindo  $MgO$  a 90,0%.

90 L de material filtrado contendo 22,3% de  $CaCl_2$  foram usados para dessulfurar os 90 L de SEL obtidos no Exemplo 3. A lama resultante foi filtrada para a obtenção de 142 L de SEL dessulfurado e 21,0 kg de um produto derivado de gesso.

57 L de SEL dessulfurado foram misturados com 41 L de uma solução final dessulfurada a partir do Exemplo 1 tendo uma concentração de  $Mg$  de 10,3%. A solução resultante foi submetida a uma evaporação forçada em um evaporador de reservatório aberto até que a solução atingiu um ponto de fusão de 120 °C. O líquido quente foi filtrado para separar 5,6 kg de  $NaCl$  bruto tendo composição  $NaCl$ -85%,  $KCl$ -2,9% e  $MgCl_2$ -12,1%.

O material filtrado foi resfriado em um tanque para

O material filtrado foi resfriado em um tanque para cristalizar a carnalita. A lama resultante foi filtrada para a obtenção de 11,3 kg de carnalita (analisada como contendo KCl-21,7%, NaCl-9,7%, MgCl<sub>2</sub>-31,4% e CaSO<sub>4</sub>-2,7%) e 48 L da solução final (analisada como contendo MgCl<sub>2</sub>-40,2%, KCl-0,8%, NaCl-1,19%)

9,2 kg de carnalita foram decompostos usando 3,6 L de água e foram filtrados para a obtenção de 8,0 L de um líquido decomposto de carnalita (CDL) (analisado como tendo composição química: KCl-4,6%, NaCl-2,8%, MgCl<sub>2</sub>-30,5% e traços de CaSO<sub>4</sub>) e 2,9 kg de CDP (tendo composição química: KCl-75,3%, NaCl-20,2%, MgCl<sub>2</sub>-2,0% e CaSO<sub>4</sub>-2,5%). O CDL foi tratado com 1,9 L de água a temperatura ambiente (30 °C) para a obtenção de 2,0 kg de KCl (tendo composição química: KCl-90,0%, NaCl-3,3%, MgCl<sub>2</sub>-0,4% e CaSO<sub>4</sub>-6,0%) e 1,2 L de uma solução saturada (tendo composição química: KCl-14,0% e NaCl-20,0%).

A razão estequiométrica de CaCl<sub>2</sub> para sulfato na reação de dessulfuração da etapa (iv) está entre 1,1:1 a 0,9:1.

#### Exemplo 7

Dos 10 L de CDL obtidos no Exemplo acima mencionado, 5,7 L de um material lixiviado frio com o qual um sal bruto também produzido no Exemplo anterior foram lavados para recuperar o teor de magnésio ali contido (tendo composição química: KCl-7,0%, NaCl-8,2%, MgCl<sub>2</sub>-21,5% e traços de CaSO<sub>4</sub>) e 15 L de água foram tratados com 2,5 kg de uma cal hidratada recentemente preparada tendo 90% de atividade por 1 hora. A lama resultante foi filtrada e a torta sólida foi lavada com 10 L de água para a obtenção de 34 L de um produto filtrado contendo 7,5% de CaCl<sub>2</sub>.

O hidróxido de magnésio sólido foi adicionalmente lavado com 30 L de água para eliminar impurezas solúveis. O hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) foi seco para a obtenção de 2,3

kg de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) os quais foram calcinados para a obtenção de MgO (analisado como contendo MgO-92% contendo  $B_2O_3$ -0,03% como impureza).

34 L de salmoura contendo  $CaCl_2$  foram usados para  
5 dessulfurar 17 L de SEL tendo composição química: KCl-7,2%, NaCl-12,4%,  $MgSO_4$ -16,0% e  $MgCl_2$ -6,5%. A lama resultante foi filtrada para remover 5,2 kg de sulfato de cálcio úmido e para a obtenção de 49 L de SEL dessulfurado tendo um teor de Mg de 2,03%.

75 L da solução final tendo uma concentração de Mg  
10 de 9,6% obtida a partir de um Exemplo anterior foram adicionadao ao SEL dessulfurado. A mistura resultante foi submetida a uma evaporação forçada em um evaporador de reservatório aberto até o ponto de fusão da solução que é de 126 °C. O líquido quente foi resfriado em um tanque para cristalizar a carnalita. A lama  
15 resultante foi filtrada para a obtenção de 18,8 kg de carnalita (tendo composição química: KCl-14,3%, NaCl-12,7%,  $MgCl_2$ -31,9% e  $CaSO_4$ -1,9%) e 46,5 L da solução final (tendo composição química  $MgCl_2$ -46,1%, KCl-0,2% e NaCl-0,5%).

18,8 kg de carnalita foram decompostas usando 8 L de  
20 água e foram filtradas para a obtenção de 15,5 L de CDL (tendo composição química: KCl-4,8%, NaCl-3,2%,  $MgCl_2$ -32,5% e traços de  $CaSO_4$ ) e 5,7 kg de CDP (tendo composição química: KCl-33,9%, NaCl-46,3%,  $MgCl_2$ -1,4%,  $CaSO_4$ -5,1% e uma umidade de 13%). O CDP foi submetido a uma lixiviação a quente junto com o CDP obtido no  
25 Exemplo a seguir por um método conhecido para separar o KCl conforme detalhado abaixo.

#### Exemplo 8

15,5 L do CDL obtido no Exemplo acima (tendo  
composição química: KCl-5,0%, NaCl-3,2%,  $MgCl_2$ -32,5% e traços de  
30  $CaSO_4$ ) e 15 L de água foram tratados com 3,0 kg de uma cal

hidratada preparada recentemente tendo 90,0% de atividade por 1 hora. A lama resultante foi filtrada e os sólidos foram lavados com 10 L de água para a obtenção de 27,5 L de um material filtrado contendo 10,60% de  $\text{CaCl}_2$ . O hidróxido de magnésio sólido  
5 foi adicionalmente lavado com 30 L de água para eliminar impurezas solúveis. O hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) foi secado para a obtenção de 2,9 kg de hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) e subseqüentemente calcinado para a obtenção de um  $\text{MgO}$  cáustico calcinado tendo 95% de teor de  $\text{MgO}$  e 0,03% de impureza de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . O  
10  $\text{CaCl}_2$  contendo a solução foi usado para dessulfurar 25 L de SEL (tendo composição química:  $\text{KCl}$ -7,2%,  $\text{NaCl}$ -12,4%,  $\text{MgSO}_4$ -16,0% e  $\text{MgCl}_2$ -6,5%). A lama resultante foi filtrada para remover 5,7 kg de sulfato de cálcio e para a obtenção de 46 L de SEL dessulfurado tendo um teor de  $\text{Mg}$  de 3,05%.

15 33 L da solução final tendo uma concentração de  $\text{Mg}$  de 11,8% obtida a partir do Exemplo anterior foram adicionados ao SEL dessulfurado. A mistura da solução resultante foi submetida a uma evaporação forçada em um evaporador de reservatório aberto até o ponto de fusão da solução que é 125 °C. O líquido aquecido  
20 foi resfriado em um tanque para cristalizar a carnalita. A lama resultante foi filtrada para a obtenção de 14 kg de carnalita (tendo composição química:  $\text{KCl}$ -15,0%,  $\text{NaCl}$ -25,7%,  $\text{MgCl}_2$ -25,1% e  $\text{CaSO}_4$ -4,0%) e 33,8 L da solução final (tendo composição química:  $\text{MgCl}_2$ -44,8%,  $\text{KCl}$ -0,1% e  $\text{NaCl}$ -0,46%).

25 14,0 kg de carnalita foram decompostos usando 6,3 L de água e foram filtrados para a obtenção de 12 L de CDL (tendo composição química:  $\text{KCl}$ -5,6%,  $\text{NaCl}$ -4,4%,  $\text{MgCl}_2$ -27,6% e traços de  $\text{CaSO}_4$ ), e 5,0 kg de CDP (tendo composição química:  $\text{KCl}$ -26,1%,  $\text{NaCl}$ -51,1%,  $\text{MgCl}_2$ -7,1%,  $\text{CaSO}_4$ -5,01 e umidade 9,0%). O CDP obtido junto  
30 com CDP a partir do Exemplo 7 pesando 10,8 kg foi submetido a uma

lixiviação a quente por um método conhecido para a obtenção de 3,5 kg de MOP tendo 93,6% de teor de KCl.

#### Exemplo 9

Neste Exemplo o MOP produzido no Exemplo 8 acima foi  
5 usado para preparar o SOP. 9,0 kg de sal misto do tipo cainita  
(analisado como contendo KCl-14,2%, NaCl-16,5%, MgSO<sub>4</sub>-40,2% e  
MgCl<sub>2</sub>-1,2%) foram reagidos com 8 L de água por 2 horas. A lama  
foi centrifugada para a obtenção de 3,0 kg de schoenita  
(analisada como contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-35,5%, MgSO<sub>4</sub>-31,0% e NaCl-3,3%) e  
10 9,5 L do material filtrado (SEL) (analisado como contendo KCl-  
7,6%, NaCl-12,6%, MgSO<sub>4</sub>-15,1% e MgCl<sub>2</sub>-9,5%).

0,488 kg de schoenita foram adicionalmente reagidos  
com a solução de 0,190 kg de MOP (obtida a partir do Exemplo 8  
acima) em 0,753 L de água por 3,5 horas para a obtenção de 0,255  
15 kg de SOP e 0,860 L de KEL. O SOP foi analisado como contendo  
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-93,0%, NaCl-0,6% e MgSO<sub>4</sub>-5,4% e o KEL como contendo KCl-  
14,8%, NaCl-1,4%, MgSO<sub>4</sub>-7,7% e MgCl<sub>2</sub>-4,1%.

## Reivindicações

1. Processo integrado para a preparação de sulfato de potássio (SOP) a partir de uma solução salina resultante da cristalização de água do mar, caracterizado pelo fato que  
5 compreende:

(i) submeter a solução a uma cristalização fracional para a obtenção de um sal misto do tipo cainita com um elevado teor de cainita e uma solução salina final rica em  $MgCl_2$ , e submeter a solução final rica em  $MgCl_2$  a uma dessulfuração;

10 (ii) tratar o sal misto do tipo cainita com água e com o líquido-mãe obtido na etapa (xiii) a seguir para lixiviar substancialmente todo o  $NaCl$  a partir do sal e simultaneamente converter a cainita em schoenita;

(iii) filtrar a schoenita e separar o material  
15 filtrado aqui a seguir denominado SEL;

(iv) dessulfurar o SEL com  $CaCl_2$  aquoso para a obtenção de gesso;

(v) filtrar o gesso produzido na etapa (iv) e misturar o material filtrado com um material filtrado rico em  
20  $MgCl_2$  obtido na etapa (vii) a seguir;

(vi) evaporar a solução resultante da etapa (v), aqui a seguir denominada SEL dessulforado e resfriar até a temperatura ambiente para cristalizar a carnalita bruta;

(vii) centrifugar a carnalita bruta e reciclar o  
25 material filtrado rico em  $MgCl_2$  para a etapa (v);

(viii) decompor a carnalita bruta a partir da etapa (vi) com uma quantidade apropriada de água para a obtenção de  $KCl$  bruto e um líquido decomposto de carnalita;

(ix) filtrar o  $KCl$  bruto e lavar com água para  
30 remover o  $MgCl_2$  e submeter a uma lixiviação a quente para a

obtenção de cloreto de potássio (MOP) e NaCl;

(x) misturar o líquido decomposto de carnalita a partir da etapa (viii) e o resultado a partir da etapa (ix) e tratar com cal hidratada para formar uma pasta;

5 (xi) filtrar a pasta e lavar a torta filtrada resultante para a obtenção de um material filtrado contendo hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) e  $CaCl_2$  para o processo de dessulfuração da etapa (iv);

(xii) tratar a schoenita produzida na etapa (iii) com o MOP produzido na etapa (ix) para a obtenção de SOP em uma  
10 condição ambiente;

(xiii) filtrar o SOP e recolher separadamente o líquido-mãe, aqui a seguir denominado KEL;

(xiv) reciclar o KEL da etapa (xiii) no processo da  
15 etapa (ii).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que a solução resultante da cristalização da água do mar contém teores de K, Mg e  $SO_4$  suficientes para a produção de cainita.

20 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o referido SEL dessulfurado é misturado com a solução salina final rica em  $MgCl_2$  sem sulfato.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que a razão estequiométrica de  $CaCl_2$  para sulfato para a reação de dessulfuração da etapa (iv) é de 1,1:1 a  
25 0,9:1.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato que a razão estequiométrica é preferivelmente 1:1.

30 6. Processo de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato que a evaporação de SEL dessulfurado para a obtenção de carnalita é realizada em um reservatório solar ou em um evaporador de efeito múltiplo com uma recuperação simultânea de água.

5                   7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que a evaporação de SEL dessulfurado é contínua até que a solução atinja uma temperatura na faixa de 120 a 128 °C.

10                   8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato que a referida temperatura é na faixa de 122 a 124 °C.

                  9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que a carnalita obtida tem 15 a 20% de KCl, 15 a 20% de NaCl e 28 a 32% de MgCl<sub>2</sub>.

15                   10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que 1 parte em peso da carnalita é decomposta com 0,4 a 0,6 partes em volume de água, seguido pela lavagem da torta com uma pequena quantidade de água.

20                   11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato que o NaCl obtido quando da lixiviação a quente do KCl bruto contém > 97% de NaCl.

25                   12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que 1 parte em peso da schoenita é tratada com 0,3 a 0,6 partes em peso de MOP e 1 a 2 partes em volume de água em uma temperatura ambiente na faixa de 20 a 45 °C.

                  13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato que a referida schoenita é misturada com 0,4 partes em peso de MOP e 1,5 partes em volume de água.

## Resumo

## "PROCESSO INTEGRADO PARA A PREPARAÇÃO DE SULFATO DE POTÁSSIO"

A presente invenção refere-se a um processo inovador integrado para a recuperação de sulfato de potássio (SOP) a partir de uma solução resultante da cristalização do sal comum de água do mar a qual é rica em sulfato é revelada. O processo apenas requer uma solução resultante da cristalização do sal comum de água do mar e cal como matéria prima. Um sal misto do tipo cainite é obtido pela cristalização fracional da solução resultante da cristalização do sal comum de água do mar. A cainite é convertida em schoenita com a remoção simultânea de NaCl pelo processamento da mesma com água e com o corpo fluido obtido a partir da reação da schoenita com MOP para a sua conversão a SOP. O corpo fluido a partir da conversão de cainite em schoenita (SEL) é usado para a recuperação de MOP; SEL é dessulfurado e suplementado com  $MgCl_2$  usando a solução resultante da cristalização do sal comum de água do mar final gerada no processo da fabricação de carnalita. A carnalita é decomposta para se conseguir potássio bruta a qual por sua vez é processada para conseguir MOP. O corpo fluido decomposto de carnalita produzido na decomposição de carnalita é reagido com cal hidratada para a preparação de uma solução de  $CaCl_2$  e de  $Mg(OH)_2$  com uma alta pureza tendo um baixo conteúdo de boro. A Solução de  $CaCl_2$  é usada para a dessulfuração do SEL produzindo um gesso com uma alta pureza como um bi produto. É mostrado que as correntes de líquido contendo potássio são recicladas no processo; a recuperação da potássio na forma de SOP é quantitativa.