

Análisis comparativo de los procesos  
tradicionales para la obtención de kcl

Comparative analysis of the traditional  
processes for kcl obtainment

Abregú, B.<sup>1/2</sup>

Valdez, S.<sup>1/2</sup>

Mattenella L.<sup>1/2</sup>

Orce Schwarz A.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>Instituto para la Industria Química (INIQUI-CONICET), Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Argentina.

Contacto: blanca.arg.abregu@gmail.com



## RESUMEN

**A**ctualmente en Argentina, el nivel de producción de fertilizantes potásicos no alcanza las necesidades del sector por lo que la demanda debe cubrirse, en parte, mediante productos importados. Las salmueras de la Puna, que en su mayoría son explotadas para producir  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , contienen KCl en concentraciones apreciables. En el proceso de obtención de sales de  $\text{Li}^+$  el KCl no tiene ningún valor agregado.

En el presente trabajo se realizó un análisis comparativo entre dos procesos para la obtención de KCl, mediante flotación por espuma y cristalización a partir de soluciones saturadas de KCl y NaCl. Los mismos emplean, respectivamente, mezclas sólidas y salmueras naturales. Se sabe que la presencia de  $\text{MgCl}_2$  afecta el equilibrio del sistema NaCl-KCl- $\text{H}_2\text{O}$  por lo que se estudió también la influencia del mismo en la cristalización. Para ello se trabajó con un sistema sintético conformado por NaCl-KCl- $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

Los sólidos obtenidos mediante flotación tienen una pureza entre 85-90% mientras que por medio de la cristalización fraccionada la pureza de los sólidos es mayor al 95%. Cuando el sistema contiene  $\text{MgCl}_2$  se dificulta la cristalización del KCl, por lo que se recomienda eliminarlo antes de recuperar el KCl.

**Palabras Clave:** salmueras, cloruro de potasio, cristalización

## ABSTRACT

Currently in Argentina, the potassium fertilizers production does not covered the needs of the sector and therefore, the demand must be completed by imported products. Puna brines, most of which are exploited to produce  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , contain KCl in appreciable concentrations. In lithium salts production, KCl has not any added value.

In the present work it was performed, a comparative analysis between two processes to obtain KCl: froth flotation and crystallization from NaCl-KCl saturated solutions. For the experiences, it were used solid mixtures and natural brines. The presence of  $\text{MgCl}_2$  is known to affect the equilibrium of the NaCl-KCl- $\text{H}_2\text{O}$  system and consequently was studied the influence of  $\text{MgCl}_2$  on crystallization. For this purpose, it was used a synthetic solution of NaCl-KCl- $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

The solids obtained by flotation have a purity between 85-90% while by means of crystallization the purity of the solids is higher than 95%. Magnesium chloride difficult KCl crystallization; therefore, it is recommended to remove the magnesium salt before recovering KCl.

**Keywords:** brine, potassium chloride, crystallization

## INTRODUCCIÓN

En la última década la importancia mundial del litio se incrementó debido a la demanda creciente de baterías más livianas, con mayor resistencia y durabilidad, por lo que empezaron a usarse las baterías de ion litio. La demanda del litio viene creciendo alrededor de 30% por año [1].

Un 85% de las reservas mundiales de litio se encuentra en Sudamérica, en la zona denominada “Triángulo del Litio” (Bolivia, Chile y Argentina). Bolivia concentra en el salar de Uyuni el 50%, mientras que Chile posee el 25%, y el 25% restante se concentra en Argentina. La Puna del Noroeste Argentino (NOA) es una región en donde actualmente se explotan distintos salares para la obtención de productos refinados de litio [1]. Los métodos empleados para la obtención de éstos difieren de una empresa a otra; pero, independientemente de los procesos empleados, la salmuera residual se encuentra altamente concentrada en KCl.

El KCl presente en las salmueras procesadas para la obtención de litio y en los residuos sólidos, se puede utilizar como fertilizante entre otros. El uso de fertilizantes potásicos estuvo, hasta hace pocos años, restringido a las producciones intensivas como la frutícola, hortícola y tabaco, y recientemente han comenzado a incorporarse algunas dosis de potasio, en especial en áreas con muchos años de agricultura intensiva que empobrecieron el suelo de nutrientes esenciales.

Si bien nuestro país cuenta, en general, con un adecuado nivel de potasio en sus suelos debido a que el tipo de arcillas que lo componen contienen potasio en abundancia, mundialmente el uso de potasio es mucho mayor pues los suelos carecen de este nutriente o han sido explotados en forma agrícola, sin la incorporación de fertilizantes, durante mucho tiempo. Según un informe sobre datos de fertilizantes y agroquímicos en Argentina, en el 2017, un 59,3% del consumo de fertilizantes por el agro son importados, el restante es nacional pero que

emplea materia prima importada [2]. En el país, la mina de silvinita Potasio Río Colorado es otra fuente de materia prima para la obtención de KCl, sin embargo no se realiza su explotación debido a la suspensión del proyecto, Potasio Río Colorado de la firma Vale S.A. [3].

Las especificaciones a tener en cuenta para el empleo de KCl como fertilizante, corresponden a granulometría (específicas según el uso), pureza mínima de alrededor de 50%  $K_2O$  ó 60% en grado equivalente y máximo de impurezas (metales pesados), como así también otras específicas según el cultivo [4].

Los procesos para recuperar KCl de la salmuera pueden involucrar entre otros: cristalización fraccionada, flotación por espuma y salting-out [5]. Todos estos métodos de separación se ven afectados por otros iones presentes en la salmuera. Si se compara las solubilidades [6], el que provoca una variación importante en el sistema NaCl-KCl- $H_2O$  es el  $Mg^{+2}$ .

En este trabajo se realizó un análisis comparativo entre los procesos más reconocidos para el beneficio de KCl, como ser flotación por espuma y cristalización a partir de soluciones saturadas de KCl y NaCl. También se estudió como afecta la presencia de  $MgCl_2$  en el sistema NaCl-KCl- $H_2O$  durante el proceso de cristalización. Para ello se trabajó con un sistema sintético conformado por NaCl-KCl- $MgCl_2$ - $H_2O$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

### Flotación por espuma

Los ensayos de flotación por espuma se llevaron a cabo en una celda de flotación a temperatura y presión constantes. Se realizaron dos ensayos, en los cuales se preparó una pulpa con una mezcla sólida de 19-22% de NaCl y 60-62% de KCl proveniente del salar (Tabla 1) y solución saturada sintética preparada con reactivos grado p.a. marca Cicarelli®. La concentración de sólidos en la pulpa fue de 27%. Como agente tensioactivo se utilizó una mezcla de aminas al 2% p/p en ambos ensayos; el segundo se diferencia por el uso de Goma Guar al 0,5%. La dosificación de aminas fue de 100 g/tn y la de Goma Guar de 60 g/tn. El tiempo de acondicionamiento con la amina fue de 7 minutos y con Goma Guar es 1,5 minutos. La espumación en ambos ensayos fue de 3 minutos y se utilizó como espumante metil-iso-butyl-carbinol (MIBC) 10 g/tn.

Tabla 1. Concentraciones de la mezcla sólida

N° de Ensayo	%KCl	%NaCl	%MgCl <sub>2</sub>
1	22,45	60,6	4,6
2	19,75	61,15	2,9

En ambos ensayo se realizó desbaste y cleaner a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para el lavado de los cristales se usó agua fría (5°C) aprovechando la poca solubilidad del KCl a bajas temperaturas.

### Cristalización fraccionada

Los ensayos de cristalización se diseñaron teniendo en cuenta la diferencia de solubilidad que existe entre el NaCl y el KCl a diferentes temperaturas, como se puede observar en la Figura 1. Para ello se preparó una solución sintética saturada en KCl y NaCl a 20°C, con una cantidad extra de KCl sólido de manera de asegurar su saturación a 80°C. Los reactivos empleados fueron NaCl y KCl p.a., marca Cicarelli®.

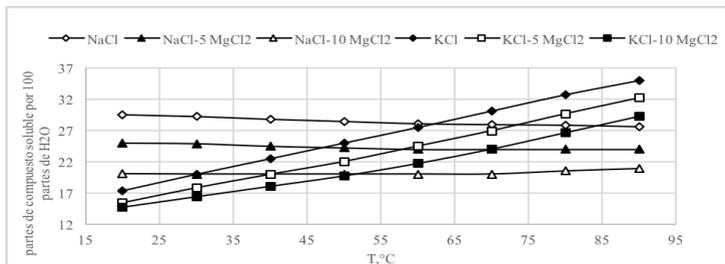


Figura 1. Solubilidad NaCl y KCl con distintas cantidades de MgCl<sub>2</sub> [7].

La solución saturada se llevó a una temperatura de 80°C y se separaron los cristales obtenidos en caliente; posteriormente, se enfrió hasta 5°C y se filtró en frío.

Para analizar los cambios debido a la presencia de MgCl<sub>2</sub>, se agregaron distintas concentraciones de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O p.a. marca Cicarelli® a soluciones saturadas en KCl-NaCl. Posteriormente se trabajó en las mismas condiciones que en los ensayos de cristalización en el sistema ternario. Esto implicó el agregado de la misma cantidad en exceso

de KCl y el calentamiento y enfriamiento, realizado a 80°C y a 5°C respectivamente, obteniéndose dos sólidos al igual que en el sistema ternario.

Se analizó Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, tanto en los sólidos como en la solución, mediante espectrofotometría de absorción atómica con lámpara de cátodo hueco marca Shimadzu AA-6501F.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Flotación por espuma

Como se dijo anteriormente se realizaron dos ensayos de flotación. En ellos, se utiliza la misma mezcla de aminas al 2% y en el segundo ensayo se hace uso de Goma Guar al 0,5%. Los resultados son los mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentración de KCl del proceso de flotación con espuma.

		% KCl	
		E 1	E 2
<b>Alimentación</b>		22,5	19,7
<b>Desbaste</b>	<b>Flotado</b>	75,9	74,2
	<b>Cola</b>	10,1	10,4
<b>Cleaner</b>	<b>Flotado</b>	78,8	77,4
	<b>Cola</b>	37,3	29,8
<b>Lavado</b>		89,9	87,7

La diferencia de resultados ante el empleo de Goma Guar (Ensayo 2) o no (Ensayo 1) es pequeña y carece de interés industrial. En la etapa de desbaste en ambos ensayos se obtiene una mezcla con un 75% de KCl, aproximadamente. Esta mezcla luego se flotó otra vez en el proceso denominado cleaner, en el cual la concentración de la pulpa es de un 17%. En esta etapa la mezcla aumenta el contenido de KCl entre 77 y 79%. Luego del lavado, la pureza del sólido se incrementa a un 87 u 89% de KCl.

### Cristalización en sistema ternario: NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O

En la Figura 2, se muestran los puntos de saturación simultánea del sistema NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O a distintas temperaturas. Se puede apreciar que, respecto a la solubilidad a 20°C, al aumentar la temperatura a 80°C la solubilidad de NaCl disminuye en aproximadamente 3% p/v y la solubilidad del KCl aumenta en un 11% p/v. Al enfriar a 5°C, la

solubilidad del KCl disminuye en un 14,6% p/v y aumenta con respecto al NaCl en un 5,8% p/v.

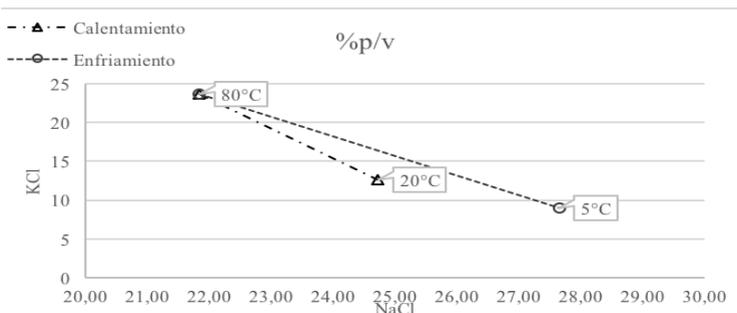


Figura 2. Cristalización fraccionada de KCl.

Los análisis químicos muestran que el sólido obtenido al calentar hasta 80°C es rico en NaCl, tal como lo prevé la Figura 2. Al enfriar hasta 5°C la solución filtrada, precipita un sólido rico en KCl. En la Tabla 3 se muestran los promedios de los resultados obtenidos de tres ensayos realizados según el procedimiento antes descrito.

Tabla 3. Concentración inicial y composiciones de los cristales obtenidos

Solución (%p/v)		Sólido caliente (80°C) (%p/p)		Sólido frío (5°C) (%p/p)	
NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl
24,61	12,74	55,92	42,52	2,57	98,27

Con este método, la pureza del KCl obtenido al finalizar el proceso, es mayor que las especificaciones comerciales y el contenido de NaCl es menor que aquel que reporta las marcas comerciales de fertilizantes potásicos.

### Cristalización en sistema cuaternario: NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Como se dijo anteriormente, el ensayo se realiza de la misma forma que la cristalización del sistema ternario. Las soluciones iniciales con distinta concentración de Mg<sup>2+</sup> y los sólidos obtenidos en los distintos ensayos tienen las concentraciones detalladas en la Tabla 4.

En el rango de trabajo, en el caso de precipitar  $Mg^{2+}$  precipita como  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  [8] (en Tabla 4 el porcentaje de  $MgCl_2$  no tiene en cuenta el agua presente en la estructura).

Tabla 4. Concentraciones de solución inicial y composición de sólidos obtenidos

	Solución (%p/v)			Sólido caliente (80°C) (%p/p)			Sólido frío (5°C) (%p/p)		
	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>
<b>Sol. 1</b>	22,83	11,56	3,69	56,42	41,00	0,35	6,06	81,37	0,41
<b>Sol. 2</b>	14,03	9,31	10,56	31,61	58,90	1,64	17,54	70,52	2,16

Se observa que precipita  $MgCl_2$  tanto en el sólido caliente como en el sólido frío. Esto provoca la disminución de la pureza del KCl obtenido, por lo que dificulta su uso directo como fertilizante. A pesar de ello, dado que la pureza del sólido es elevada, puede ser empleado para obtener mezclas de fertilizantes [9].

Un resumen de los resultados de los procesos llevados a cabo se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de los procesos

<b>Flotación</b>	<b>Ensayo N°1</b>	10,2	40,8	89,9	56,8
	<b>Ensayo N° 2</b>	15,5	69	87,7	55,4
<b>Cristalización</b>	<b>Sist. Ternario</b>	9,6	56	98	62,1
	<b>Sist. Cuaternario (3,69% p/v de MgCl<sub>2</sub>)</b>	9,4	51,9	81,6	51,5
	<b>Sist. Cuaternario (10,56% p/v de MgCl<sub>2</sub>)</b>	11,9	63,9	70,9	44,8

En los ensayos de flotación, el rendimiento del proceso se encuentra entre el 10 y 15%. Mientras que en la recuperación se observa una diferencia importante. Se obtiene una buena pureza, entre 88 y 90%, el cual es un porcentaje elevado pero no puede competir con los fertilizantes comerciales. El agregado de Goma Guar es importante en cuanto a la recuperación, pero no con respecto a la pureza.

En la cristalización del sistema ternario se obtiene un sólido con una pureza de alrededor del 98%, siendo esta concentración comparable con los fertilizantes comerciales. La recuperación es menor que el Ensayo N°2 de flotación por espuma. El rendimiento es de un 9,6%, un poco inferior al rendimiento de la flotación.

En la cristalización del sistema NaCl-KCl- $MgCl_2$ - $H_2O$ , se observa

que a medida que aumenta la concentración de  $MgCl_2$ , la pureza de los cristales disminuye aunque sigue siendo elevada. El rendimiento aumenta de la misma manera que aumenta la recuperación.

## CONCLUSIONES

En el proceso de cristalización de KCl se obtiene entre el 95 y 98% de pureza en los cristales. Esta pureza es comparable a la de los fertilizantes comercializados. Este método de obtención de KCl alcanza mayor pureza que en el caso de flotación. La presencia de  $Mg^{2+}$  disminuye la pureza de los cristales obtenidos en el proceso de cristalización, con lo que se concluye que al trabajar con salmueras de la puna se debe eliminar el  $Mg^{2+}$  presente para poder obtener cristales con alto contenido de KCl. En cuanto a la recuperación de KCl, ésta es mayor en el proceso de flotación por espuma empleando Gomar Guar. Comparando la recuperación de este último proceso con la cristalización fraccionada del sistema ternario, se tiene un 13% más de recuperación. Para elegir el método se debería comparar los costos de procesamiento y el precio de mercado según la calidad del producto.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración de la Dra. Qca. R. Cabana y al Téc. Qco E. Soria.

## REFERENCIAS

1. Fundación DAR: Informe de Litio, [http://www.desarrolloargentino.org/sites/default/files/download/informe\\_litio\\_y\\_toyota\\_tsusho.pdf](http://www.desarrolloargentino.org/sites/default/files/download/informe_litio_y_toyota_tsusho.pdf), Marzo 2016.
2. Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos, <http://www.ciafa.org.ar/>, 2018.
3. <http://www.prensa.mendoza.gov.ar/el-gobierno-avanza-en-solucion-logistica-para-potasio-rio-colorado/>
4. Resolución 264-2011 del Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria. Reglamento para el Registro de Fertilizantes, Enmiendas, Sustratos, Acondicionadores, Protectores y Materias Primas en la República Argentina del Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria. 2011
5. D. E. Garret, , Potash: deposits, processing, properties and uses, Champman & Hall, London, England. 1996.

6. Linke W. F.. Solubilities, American Chemical Society, Washington, D.C. 1965.
7. Hadzeriga P., Final Report. A preliminary study on salt recovery from la Puna brines located in the Northwest of Argentina, Distribution restricted. United Nations Development Organization, 1977.
8. A. F. Wells., Química inorgánica estructural. Buenos Aires. Editorial Reverté, S. A. 1978. Pág. 575.
9. Agroptima Blog. <https://www.agroptima.com/blog/fertilizantes-potasicos-cual-elegir/>, Mayo 2018.