

## OBTENCIÓN DE SULFATO DE POTASIO A PARTIR DE YESO Y CLORURO DE POTASIO EN SOLUCIÓN AMONIAICAL

### PRODUCTION OF POTASSIUM SULFATE FROM GYPSUM AND POTASSIUM CHLORIDE IN AN AQUEOUS AMMONIA SOLUTION

FIDELINA MONCADA, JORGE A. HABELRIH, JOEL R. SALAZAR

*Universidad de Oriente, Núcleo de Anzoátegui, Departamento de Ingeniería Química*

#### RESUMEN

En este trabajo de investigación, se realizó el estudio de dos tipos de yeso, uno proveniente de las canteras de minas en Macuro (estado Sucre) y el otro de España, con la finalidad de hacerlo reaccionar con cloruro de potasio (KCl) en solución acuosa amoniacal para obtener sulfato de potasio ( $K_2SO_4$ ). Para ello se realizó la caracterización de las muestras, donde el yeso de España demostró poseer un alto contenido de ión sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), en comparación a la muestra de Macuro. Posteriormente se realizaron los cálculos necesarios para llevar a cabo la reacción en un reactor por carga con agitación continua; favoreciendo la formación y precipitación de sulfato de potasio, el cual fue separado por filtración, lavado y secado. El estudio consistió en determinar cual yeso ofrece el mejor rendimiento de sulfato de potasio, para luego realizar una comparación que permita obtener los resultados que favorezcan en forma factible un proceso para la fabricación de sulfato de potasio. La reacción se llevo a cabo fijando la temperatura en 5 °C, velocidad de agitación en 400 rpm, exceso de yeso en un 20 % p/p. Las variables estudiadas fueron: concentración inicial de amoniacal, y relación de yeso a solución amoniacal. Los resultados revelan que el yeso de España presento valores mas prometedores que la muestra de Macuro, obteniéndose que para una relación de yeso a solución amoniacal 1:5 p/p y concentración inicial de amoniacal de 32 % p/p se alcanzó un 80, 15% de rendimiento contra un 53,49% alcanzado por el yeso de Macuro.

PALABRAS CLAVES: Yeso, sulfato de potasio, solución amoniacal

#### ABSTRACT

This research paper reports on the comparative study of two gypsum samples, one from the Macuro quarries in the state of Sucre, and another from Spain, to ascertain the better potassium sulfate yield. The samples were characterized, the Spanish gypsum revealing a higher sulfate ion ( $SO_4^{2-}$ ) content than the one from Macuro. They were made to react with potassium chloride in an aqueous ammonia solution to produce potassium sulfate, which was then filtered, washed, and dried. The reaction was carried out in a continuous stirred tank reactor. The conditions were a temperature of 5° C, a churning speed of 400 rpm, and a 20% stoichiometric excess of gypsum. The variables considered were the initial ammonia concentration and the gypsum to ammonia solution ratio. The Spanish gypsum bore an 80.15% sulfate yield against a 53.49% yield of the Macuro material for a 1:5 gypsum to ammonia solution weight ratio and an initial ammonia concentration of 32wt%.

KEY WORDS: Gypsum, potassium sulfate, ammonia solution

#### INTRODUCCIÓN

Los depósitos de yeso del estado Sucre se ubican a lo largo del extremo sur oriental de la Península de Paria, entre la ensenada de Cumaca (oeste) y Macuro (este) donde se internan en el mar. Tienen una longitud de 17 Km, de los cuales un total de 7 Km está cubierto por aluviones en las planicies de Carenero, Patao, Uquirito, Yacuas y Morrocoy (Cornelius y Hurlbut, 1982). El espesor de la capa de yeso aumenta de oeste a este, de acuerdo con las

siguientes cifras: Puerto de Hierro 23 m, Patao 38 m, Uquirito 55 m, y Morrocoy 70 m En Macuro se estima una gran actividad de sección discontinua de yeso de 110 m, aportando una reserva probada de unas  $65 \cdot 10^6$  TM con la siguiente composición química 69 % de  $CaSO_4$ , 15,21 % de  $SiO_2$ , 15,54 % de  $H_2O$ , 0,25 % de MgO.

En la actualidad, las reservas totales en las canteras de Macuro son de 9.000.000 toneladas de yeso. Estas se encuentran en estado de abandono y olvido por parte de

la empresa de cemento Cemex y actual concesionaria que importa el yeso proveniente de España para la producción de su planta ubicada en Pertigalete (estado Anzoátegui), debido a la baja calidad del yeso de Macuro para la producción de cemento. Este proyecto busca la implementación de una alternativa para el uso del mineral de yeso que se encuentra disponible en gran cantidad. Este servirá como materia prima para obtener el ión sulfato necesario en la reacción con el cloruro de potasio, en solución amoniacal, para producir sulfato de potasio. Este producto es empleado en la agricultura como fertilizante (Kirschbaum *et al.*, 2003); muestra gran eficacia en las plantaciones de tabaco y cítricos sensibles al ión cloro y tiene gran demanda tanto en Venezuela como en el resto del mundo (IVEX, 2003; Fernández y Wint, 1979).

En el presente trabajo se estudiaron dos tipos de yeso, uno proveniente directamente de la cantera de Macuro y el proveniente de España, donado por la empresa de cemento Cemex; se realizó la parte experimental para obtener el mejor rendimiento de  $K_2SO_4$  a partir de KCl y yeso, mediante la siguiente reacción (Fernández y Kai, 1995).



La reacción 1 se llevó a cabo en solución acuosa amoniacal debido a que el amoníaco tiene la propiedad de reducir las solubilidades de ciertas sales inorgánicas en soluciones acuosas afectando apenas la solubilidad de otras. Se utiliza este método para promover varios procesos de cristalización y algunas reacciones de doble descomposición entre sales inorgánicas. El uso del amoníaco en este tipo de reacciones ha sido publicado (Fernández, y Wint, 1979; Khalil, 1989 y Kai, 1995). Mediante esta reacción se estudió el efecto de la concentración de amoníaco y la relación yeso/solución acuosa amoniacal sobre el rendimiento de sulfato de potasio, empleando el yeso de España y Macuro.

Hoy en día la mayor parte del sulfato de potasio se obtiene por el proceso de doble descomposición de la silvinita y una de las varias sales inorgánicas ricas en sulfato de magnesio, tales como kaenita, langbeinita, leonita, esconita y epsomita. También se produce por la conversión de silvinita con ácido sulfúrico, a partir de salmuera y otras fuentes. La alta demanda de este fertilizante (UPME, 2003) ha provocado que una de las fuentes se este agotando, como lo es el sulfato de magnesio, por lo que se hace necesario la búsqueda de otras fuentes que permitan continuar con la producción a un costo razonable, tales son los casos de fuentes como

el fosfoyeso (Moncada, 1999), yeso obtenido como subproducto así como las fuentes naturales de yeso que se hayan repartidas en todo el mundo, en especial en Venezuela que cuenta con un cinturón yesífero, lo cual permite realizar estudios para obtener dicho producto con un alto rendimiento y bajos costos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para esta investigación se empleó un reactor cilíndrico de vidrio de 500 ml de capacidad, la temperatura se controló mediante un sistema de circulación de agua de temperatura constante.

### Reactivos

- Yeso natural (España y Macuro) según composición presentada en la tabla 1, molido al tamaño deseado y cloruro de potasio con una pureza del 99,5 % en peso.

Tabla 1. Componentes Principales de las Muestras de Yeso Natural, % p/p

| Muestra        | Ca <sup>++</sup> | Mg <sup>++</sup> | Na <sup>+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> | K <sup>+</sup> |
|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------------------|----------------|
| Yeso de España | 27,55            | 0,035            | 0,0085          | 64,40                        | 0,021          |
| Yeso de Macuro | 26,31            | 0,250            | 0,0018          | 46,38                        | 0,0023         |

- Soluciones amoniacales a las concentraciones de 25 %, 28,5 % y 32 % p/p de amoníaco, se prepararon haciendo burbujear amoníaco gaseoso en agua, empleando hielo seco (CO<sub>2</sub> sólido) para obtener la refrigeración necesaria y conservar la solución a la concentración deseada.

### Procedimiento

En cada corrida experimental, el refrigerante a la temperatura deseada se circuló a través de la camisa del reactor, 300 ml de solución amoniacal se cargaron al reactor y posteriormente se introdujo el yeso en la cantidad predeterminada, (20 % p/p en exceso, según la reacción 1). Esta mezcla de yeso y solvente se agitó a la velocidad de 400 rpm hasta alcanzar la temperatura de 5 °C. Seguidamente se introdujo al reactor el cloruro de potasio necesario según la reacción 1, después de un tiempo de reacción de 60 min, la suspensión se filtró y la torta se lavó con solución amoniacal al 25 % en peso de amoníaco, los sólidos se secaron pesaron y analizaron. Al curso de la reacción se le hizo seguimiento mediante la determinación del cloruro de potasio convertido a sulfato de potasio según la ecuación 2.

$$\% \text{ Rend. } K_2SO_4 = \frac{2 \text{ Kmol } K_2SO_4 \text{ producido}}{\text{Kmol de KCl cargado al reactor}} * 100 \quad (2)$$

### Composición de las fases

Las composiciones de las fases líquidas y sólidas se determinaron como sigue: calcio, potasio y magnesio mediante espectrofotometría de absorción atómica, el contenido de cloro se determinó volumétricamente con nitrato de mercurio,  $Hg(NO_3)_2$  y el sulfato por método gravimétrico con cloruro de bario.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se tuvieron en cuenta las siguientes variables: concentración inicial de amoníaco y relación de yeso a solución acuosa amoniacal. En el desarrollo de la fase experimental se tomaron constantes los siguientes parámetros: temperatura de reacción, exceso de yeso, tiempo de reacción y velocidad de agitación.

### Concentración inicial de amoníaco

Para establecer los efectos del amoníaco sobre la producción de sulfato de potasio según la reacción 1, se realizaron tres pruebas, variando la concentración inicial del amoníaco como sigue: 25 %, 28,5 %, y 32 % en peso. Otras variables que pudieran afectar la reacción se mantuvieron constantes: temperatura de reacción 5°C, exceso de yeso 20 % p/p, relación de yeso a solución amoniacal 1:5 p/p, tiempo de reacción 60 minutos y velocidad de agitación 400 rpm. Los valores de concentraciones de amoníaco y demás parámetros se tomaron teniendo en cuenta los trabajos de investigación realizados por (Fernández, y Wint, 1979; Kai, 1995; Moncada, 1999; Parra y Blanca, 2000). Los resultados se muestran en las figuras 1, 2 y 3.

En estas figuras se observa una producción vertiginosa de  $K_2SO_4$  en los primeros 20 minutos de reacción, siendo mayor la producción de  $K_2SO_4$  para el yeso de España que el de Macuro. La figura 1 muestra el comportamiento de la reacción para la menor concentración de amoníaco (25 % p/p), a esta condición se obtiene el mas alto de rendimiento de  $K_2SO_4$  (90 %), esto ocurre hasta los 30 minutos de reacción y para tiempos mayores la producción de  $K_2SO_4$  comienza a disminuir significativamente debido a la producción de singenita ( $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ ), la cual ocurre según la reacción 3. Moncada, realizó estudios de difracción de rayos X a la muestra sólida obtenida al final de la reacción del yeso con el KCl y comprobó la presencia de singenita. La formación de singenita produce espesamiento de la

suspensión en el reactor dificultando el mezclado y a la vez reduce el rendimiento del proceso. La reacción 3 se puede controlar (Fernández y Kai, 1995) aumentando la concentración de amoníaco para que promueva la formación de  $K_2SO_4$  y evite que la reacción se desplace hacia la formación de singenita.

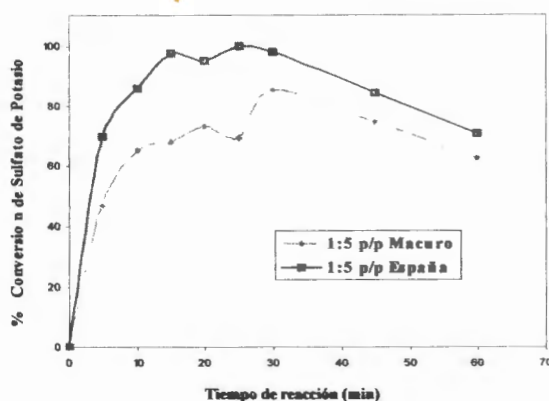


Figura 1. Efecto de la concentración de amoníaco (25 % p/p), en función del tiempo para los yesos de España y Macuro.



Es preciso señalar que puede existir otra posibilidad para la formación de singenita, la cual ocurre entre el sulfato de potasio formado y el yeso que no reacciono. La reacción se puede ilustrar como sigue:

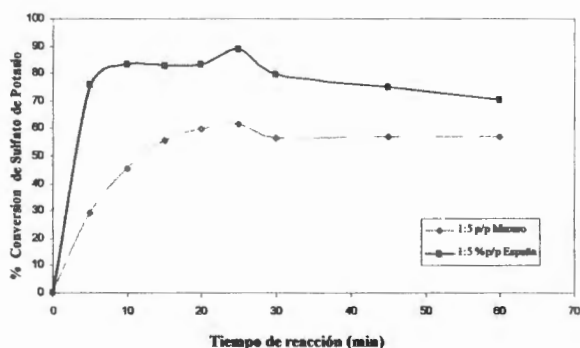


Figura 2. Efecto de la concentración de amoníaco (28,5 % p/p), en función del tiempo para los yesos de España y Macuro.

Para las concentraciones iniciales de amoníaco de 28,5 y 32 % p/p (figuras 2 y 3) se puede observar que en el rango de 30-60 minutos y concentración de amoníaco de 28,5 %, la conversión a sulfato de potasio se mantiene

constante entre 75 y 60 % para el yeso de España y de Macuro respectivamente y para el 32 % la conversión es de 82 % para España y 60 % para Macuro. En cuanto al yeso de España, se observa una conversión alta a los 5 minutos de transcurrida la reacción para todas las concentraciones, pero luego, a partir del minuto 10 hasta el minuto 45 las conversiones a sulfato de potasio se mantienen uniformes y casi constantes para las concentraciones de 28,5 y 32 % de amoniaco.

**Relación de yeso a solución acuosa amoniacal.**

En el estudio de la relación de yeso a solución acuosa amoniacal sobre la conversión a sulfato de potasio, se realizaron tres pruebas a diferentes relaciones 1:9,5, 1:7,5 y 1:5 p/p, cada una de estas en un período de tiempo de 0 a 60 minutos.

En las figuras 3, 4 y 5 se representa el comportamiento de la conversión a sulfato de potasio en función del tiempo para cada una de las relaciones de yeso a solución acuosa amoniacal, observándose conversiones por el orden de 50 a 95 %, así mismo para un rango de tiempo entre 20 a 45 minutos se obtuvieron conversiones por el orden de 80 a 95 % para una relación de yeso a solución acuosa amoniacal de 1:9,5 p/p, no tan lejos se ubica la relación 1:7,5 con porcentajes de conversión en el orden de 70 y 90 % para un rango de tiempo de 20 a 25 minutos, para tiempos superiores comienza un descenso en la conversión a medida que la reacción se lleva a cabo, a diferencia de la relación de 1:5 (figura 3) que presenta un comportamiento aproximadamente constante entre 15 y 60 min. El descenso de la conversión pudiera deberse a la alta concentración de cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) en la suspensión reaccionante, el cual es fundamental en la formación de la singenita según se muestra en las reacciones 3 y 4.

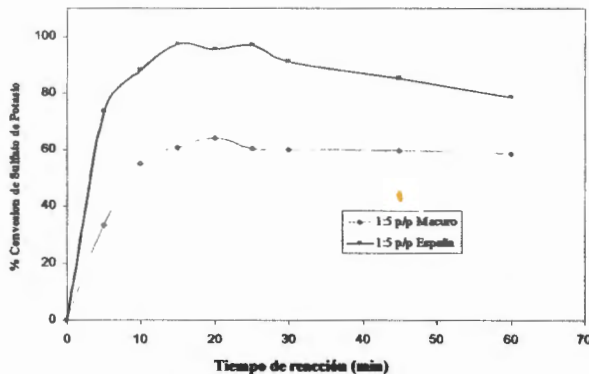


Figura 3. Efecto de la concentración de amoniaco (32 % p/p), en función del tiempo para los yesos de España y Macuro.

Comparando los dos tipos de yeso minerales empleados en la investigación como lo son el yeso proveniente de Macuro (estado Sucre) y el yeso de España a las mismas condiciones de temperatura, exceso de yeso, relación yeso a solución amoniacal, velocidad de agitación y concentración inicial de amoniaco se observa que: el yeso de España a los 5 minutos tuvo una conversión cercana al 80 % que luego se incrementó en forma uniforme a lo largo de toda la reacción para alcanzar a los 25 minutos el 90 % mientras que el yeso de Macuro inicio con una conversión que no superaba el 30 % y fue aumentando en forma exponencial a medida que transcurría el tiempo de la reacción sin sobrepasar el 60 %; esta diferencia entre ellos de casi un 30 % en la conversión, se debe a la cantidad de sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que contienen cada uno, el cual es superior en el yeso de España (según la tabla 1).

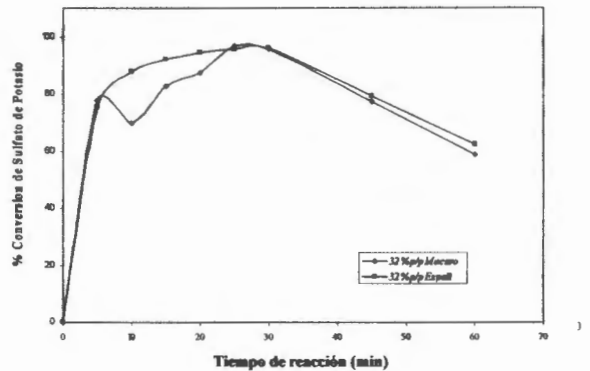


Figura 4. Efecto de la relación de yeso de España y Macuro a solución amoniacal ( 1:9,5), en función del tiempo.

Para la concentración de amoniaco de 25 % p/p se puede observar que desde el principio de la reacción el yeso de España mantuvo un 20 % de conversión por encima del yeso de Macuro hasta el minuto 30 de la reacción donde el rendimiento de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  para este yeso fue del 80 %; rendimiento que no se puede mantener con el tiempo, debido a la baja concentración de amoniaco, la conversión tanto del yeso de Macuro como el de España desciende por la formación de singenita, sustancia que se forma a concentraciones bajas de amoniaco.

La conversión a sulfato de potasio disminuye notablemente después de 30 minutos de reacción para las relaciones 1:7,5 y 1:9,5 p/p de yeso a solución acuosa amoniacal al 32 % p/p, lo que significa que si consideramos el seguimiento de la reacción por análisis de calcio, se puede inferir que la cantidad de cloruro de calcio en la solución reaccionante disminuye, a diferencia de la relación de yeso a solución acuosa amoniacal de 1:5 p/p

que revela una notable constancia al culminar la reacción. En las figuras 4 y 5 se observan las mejores conversiones para las relaciones 1:7,5 y 1:9,5 p/p de yeso a solución amoniacal al 32 % p/p, encontrándose para el primero conversiones de 76,20 hasta 95,12 % p/p en un rango de tiempo de 15 a 25 min., para la segunda relación se obtienen conversiones desde 82,78 hasta 95,60 % p/p en rango de tiempo de 15 hasta 45 min. Aunque estos rendimientos son altos no permanecen constantes, después de los 45 minutos la conversión a  $K_2SO_4$  comienza a decaer mientras que para la relación 1:5 la conversión se mantiene constante en 80 % para España y 60 % para Macuro.

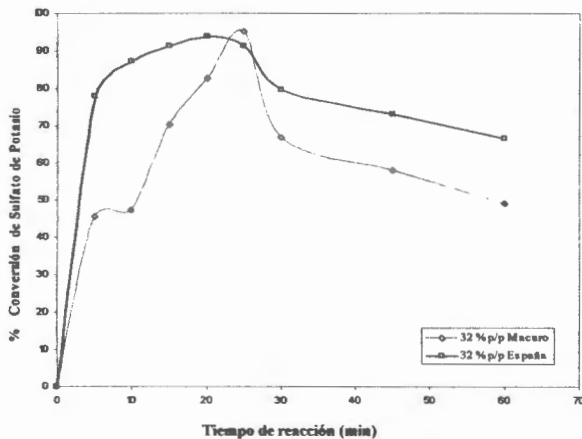


Figura 5. Efecto de la relación de yeso de España y Macuro a solución amoniacal (1:7,5), en función del tiempo

En algunos experimentos se observó un estancamiento en la tasa de reacción para tiempos de residencia medios y elevados, esto se debe posiblemente, a la formación de sulfato de potasio alrededor de los cristales de yeso reduciendo el acceso del ion potasio a la superficie de éste, Fernández y Kai (1995) y Moncada, (1999) en sus investigaciones sobre producción de sulfato de potasio han reportado dicho comportamiento. También es muy probable que se haya formado singenita, principalmente a las concentraciones de 25 %, debido a la disminución de la concentración de amoníaco en el reactor a través del tiempo, por lo tanto, la conversión a sulfato de potasio decrece a medida que aumenta el tiempo de la reacción.

### CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones: (1) la concentración inicial de 32 % p/p de amoníaco y la relación de yeso a solvente de 1:5 favorecieron el rendimiento de sulfato de potasio para el yeso de España, sin verse

afectado por el tiempo de reacción, (2) El más alto rendimiento de sulfato de potasio para los dos tipos de yeso se obtuvo con la concentración de amoníaco de 32 % p/p y relación yeso a solvente de 1:9,5 empleando un tiempo de residencia de 30 minutos, disminuyendo para tiempos de residencia superiores; (3) en las dos muestras estudiadas se evidenció la presencia de singenita, lo que posibilitó el bajo rendimiento de sulfato de potasio, para las variables estudiadas; (4) los factores que permiten la formación de singenita son: baja concentración de amoníaco, baja razón de solvente a yeso y tiempo de residencia alto, (5) a tiempos superiores a 45 minutos se presentó un descenso en la conversión para las dos muestras de yeso, a bajas concentraciones de amoníaco y altas relaciones yeso a solvente (6) se observó un alto rendimiento de sulfato de potasio con la muestra de yeso de España, comparada con la muestra de Macuro y (7) el tiempo de residencia óptimo en la producción de sulfato de potasio es de 40 minutos, (8) a 32 % de amoníaco y relación de yeso a solvente de 1:5, el tiempo de residencia no afecta el rendimiento de la reacción.

### RECONOCIMIENTO

Los autores desean expresar un sincero reconocimiento al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente, por el financiamiento otorgado sin el cual esta investigación no se hubiera realizado.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CORNELIUS, S. y HULBURT, J., 1982, «Manual de Mineralogía Dana», Editorial Reverte, Caracas.
- FERNÁNDEZ, J., & KAI, H. 1995. «Kinetics of Crystallization of Potassium Sulphate in Ammoniator Crystallizer», The Chem. Engineering Journal N° 123.
- FERNÁNDEZ, J., & WINT, A. 1982. «Double Decomposition of Gypsum and Potassium Chloride Catalyzed by Aqueous Ammonia», the Chem. Engi. Journal N° 23, 53-61
- FERNANDEZ, J., & WINT, A. 1979. «Production of Potassium Sulphate by Ammoniation Process», The Chem. Engineering Journal N° 009.
- IVEX, 2003, «Fertilizantes en Chile», Instituto Valenciano de la Exportación, Ivex Chile.
- KAI, H. 1995. «Technological on the Production of Chloride free Potassium sulphate From Natural Gypsum and Phosphogypsum with Ammonia», M. Sc. Thesis, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, China, P. R.

- KHALIL, Y. 1989. «Crystallization of Potassium Sulphate by Ammonia», Ph. D. Thesis, University of Nottingham, U.K.
- KIRSCHBAUM, D., MAGEN, H., QUIPILDOR, L., GONZÁLEZ, J., BÓRQUEZ, M. CORREA, M. YOMMI, A. IMAS, P., 2003, «Fertirrigación potásica de frutilla: posibilidades de adopción de fuentes alternativas», Revista Fertilizar, Argentina
- MONCADA, F. 1999. «Estudio Cinético de la Reacción de Conversión del Fosfoyeso y Cloruro de Potasio en Solución amoniacal», Tesis de Postgrado, Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Anzoátegui.
- PARRA, F. Y BLANCA, M. 2000, «Fabricación de sulfato de potasio a partir de Fosfoyeso y Cloruro de Potasio, en Soluciones Amoniacales», Tesis de Grado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Anzoátegui.
- UPME, 2003, «Mercado de los insumos minerales para la producción de fertilizantes», Unidad de Planeación Minero Energética, UPME, subdirección de planeación minera. Bogota, Colombia.