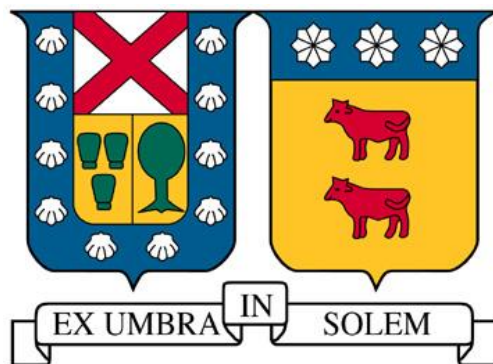


**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

VALPARAÍSO – CHILE



**“EFECTOS EN CAMBIO DE COMPOSICIÓN DE CENIZA DE  
CALDERA RECUPERADORA: CRISTALIZADOR DE DOBLE  
ETAPA PARA PLANTA VALDIVIA”**

**MATÍAS IGNACIO ARAVENA PÉREZ**

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

**INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

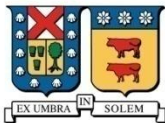
PROFESOR GUÍA:

**PATRICIO NÚÑEZ M.**

INGENIERO CO-REFERENTE:

**EDUARDO KEIM A.**

ENERO-2020



## Agradecimientos

Quiero partir estas palabras dedicándole esto a mi abuelo Pedro y mi abuelo Sergio que hubiesen sido muy felices viéndome titulado.

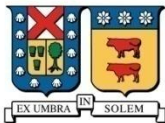
Agradecer primero a mi familia, a mi Deli y a mi Lela, a mis tíos y tías y todos mis primos y en especial a Mauricio mi padre y Soledad mi madre por su apoyo incondicional, porque nunca dudaron que lograría alcanzar esta meta y me apoyaron en cada decisión y acción que tomé durante mi vida universitaria.

Quiero agradecer a mis amigos. A Sebastián y Fernanda que han estado presente en mi vida durante 17 años; a Cristian, Rodrigo, Claudio y Matías por apoyarme, retarme y ser amigos incondicionales; a la Mare, Dani y la Nacha por ser mis grandes amigas y una parte importante de mi paso por la U.

A toda la gente que conocí en la Universidad; a los chicos de promo Santiago y promo Valpo, a los tutores de intercambio y cada químico con el que compartí, porque cada uno aportó en mi desarrollo profesional.

Quiero agradecer a mi polola Ninoska por su incondicionalidad y apoyo y por ser parte de mí vida.

Finalmente agradecer la oportunidad que me dio Eduardo de poder realizar esta tesis, por ser un guía tanto profesional como humano. Gracias al profesor Patricio aceptarme como su estudiante y gracias a toda la gente de Bioforest por su buena onda en los casi 8 meses que estuve allá.



## Resumen

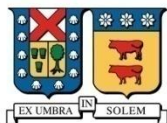
Dentro del proceso de recuperación química, la caldera recuperadora cumple un rol fundamental siendo la encargada de la transformación de licor negro en compuestos de interés en la elaboración de pulpa de celulosa y la generación de energía. Dentro de estos compuestos, existen elementos no procesables que son recirculados a la etapa de química como ceniza que tienen un impacto negativo en el proceso generando ensuciamiento e incrustaciones en la caldera recuperadora, provocando una disminución de la temperatura en ella y siendo el cloruro y el potasio los iones claves a eliminar.

En planta Valdivia de celulosa Arauco se ha dispuesto a instalar un sistema de cristalización de doble etapa de remoción de cloruros y potasio que presenta un novedoso método de generación de sales de glaserita con tal de recuperar sulfato de potasio.

La variación de temperatura dentro de la caldera recuperadora genera cambios en el contenido de carbonato de sodio en la ceniza del precipitador electrostático, provocando un impacto en la composición de los cristales.

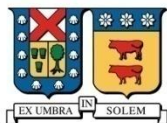
Esta tesis contempló la elaboración del balance de masa del proceso y trabajos realizados en laboratorio variando el porcentaje molar del ion carbonato entre 0 – 20 %. Esto nos llevó a identificar al carbonato con un efecto negativo en la eliminación de **potasio** disminuyendo su rendimiento de remoción desde un 83% hasta 54% cuando el carbonato alcanza valores altos de concentración, mientras que la remoción de **cloruros** no se vio afectada. Por otro lado, la producción de cristales también se ve afectada, con el incremento de carbonato, aumentando en la primera etapa y disminuyendo en la segunda.

Finalmente, se plantea un método para la separación de sulfato de potasio desde la glaserita mediante el uso de cloruro de potasio, lo que podría generar una alternativa de producción de fertilizantes para el uso dentro del mismo negocio forestal.

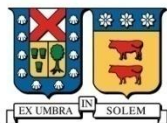


## Índice

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| Agradecimientos .....                               | 2  |
| Resumen .....                                       | 3  |
| 1. Índice de figuras .....                          | 7  |
| 2. Índice de tablas .....                           | 10 |
| 3. Objetivos.....                                   | 11 |
| 3.1. Objetivo general.....                          | 11 |
| 3.2. Objetivos específicos .....                    | 11 |
| 4. Alcances.....                                    | 12 |
| 5. Antecedentes.....                                | 13 |
| 5.1. Proceso kraft .....                            | 13 |
| 5.2. Mercado de celulosa .....                      | 15 |
| 6. Descripción del proceso.....                     | 18 |
| 6.1. Caldera recuperadora .....                     | 18 |
| 6.2. Ciclo de ceniza.....                           | 19 |
| 7. Elementos no procesables.....                    | 21 |
| 8. Efectos de cloruro y potasio .....               | 22 |
| 9. Métodos de remoción de cloruros y potasios ..... | 23 |
| 9.1. Leaching .....                                 | 25 |
| 9.1.1. Metso AshLeach™ .....                        | 25 |
| 9.1.2. Andritz leaching .....                       | 26 |
| 9.2. Evaporación/Cristalización.....                | 27 |
| 9.2.1. Sistema CRP.....                             | 27 |
| 9.2.2. Andritz ARC .....                            | 29 |
| 9.2.3. Eka Chemicals PDR .....                      | 30 |



|         |                                                          |    |
|---------|----------------------------------------------------------|----|
| 9.3.    | Cristalización fría .....                                | 31 |
| 9.4.    | Intercambio iónico .....                                 | 32 |
| 9.5.    | Resumen procesos de remoción de cloruros y potasio ..... | 33 |
| 10.     | Cristalizador E-CRP .....                                | 35 |
|         | Principio funcionamiento .....                           | 35 |
|         | Problemática .....                                       | 37 |
|         | Balance de masa .....                                    | 38 |
| 11.     | Cristalización .....                                     | 40 |
| 11.1.   | Solubilidad .....                                        | 40 |
| 11.2.   | Nucleación .....                                         | 42 |
| 11.2.1. | Nucleación homogénea .....                               | 43 |
| 11.2.2. | Nucleación heterogénea .....                             | 44 |
| 11.2.3. | Nucleación secundaria .....                              | 44 |
| 11.3.   | Crecimiento cristalino .....                             | 45 |
| 12.     | Materiales y Métodos .....                               | 46 |
| 12.1.   | Reactivos .....                                          | 46 |
| 12.2.   | Materiales .....                                         | 46 |
| 12.3.   | Equipos experimentales .....                             | 47 |
| 12.3.1. | Cristalizador escala laboratorio .....                   | 47 |
| 12.3.2. | Rotavapor RE100-Pro .....                                | 47 |
| 12.3.3. | Espectrómetro de emisión de plasma ICP .....             | 48 |
| 12.3.4. | Dionex™ ICS-2100 (Crómatografía líquida) .....           | 49 |
| 12.4.   | Metodología .....                                        | 49 |
| 12.4.1. | Preparación 1º muestra .....                             | 50 |
| 12.4.2. | Primera cristalización .....                             | 51 |

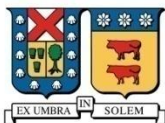


|         |                                    |    |
|---------|------------------------------------|----|
| 12.4.3. | Preparación 2º muestra .....       | 52 |
| 12.4.4. | Segunda cristalización .....       | 52 |
| 12.4.5. | Análisis iónico .....              | 53 |
| 13.     | Resultados y discusión .....       | 54 |
| 13.1.   | Preparación muestra problema ..... | 54 |
| 13.2.   | Primera cristalización.....        | 54 |
| 13.3.   | Preparación purga problema.....    | 65 |
| 13.4.   | Segunda cristalización.....        | 65 |
| 13.5.   | Modificación balance de masa ..... | 75 |
| 14.     | Recuperación de Potasio.....       | 79 |
| 15.     | Conclusiones.....                  | 83 |
| 16.     | Recomendaciones .....              | 84 |
| 17.     | Bibliografía.....                  | 85 |
| 18.     | Anexos .....                       | 88 |

## 1. Índice de figuras

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Esquema proceso kraft (Andersson, 2014).                                                                        | 14 |
| Figura 2: Distribución mundial de la capacidad de producción de celulosa de mercado durante el 2018 (Arauco, 2018).       | 16 |
| Figura 3: Evolución de las exportaciones de celulosa chilena, US\$ millones FOB (Arauco, 2018).                           | 16 |
| Figura 4: Evolución precio de la celulosa de fibra larga y corta, US\$/ton (Arauco, 2018).                                | 17 |
| Figura 5: Diagrama funcionamiento de caldera recuperadora (Irrarázabal, 2017).                                            | 19 |
| Figura 6: Principio funcionamiento precipitador electrostático (Andersson, 2014).                                         | 20 |
| Figura 7: Efectos del $\text{Cl}^-$ y $\text{K}^+$ en la sticky temperatura del precipitador electrostático (Tran, 1986). | 23 |
| Figura 8: Esquema sistema de Leaching por Metso (Knutsson et al., 2002).                                                  | 26 |
| Figura 9: Esquema simplificado de un sistema de Leaching por Andritz (ANDRITZ, 2017)                                      | 27 |
| Figura 10: Esquema general de cristalizador CRP (Lundström, 2007).                                                        | 28 |
| Figura 11: Esquema simplificado de cristalizador ARC (ANDRITZ, 2017).                                                     | 29 |
| Figura 12: Esquema simplificado cristalizador PDR. (Lundström, 2007)                                                      | 30 |
| Figura 13: Esquema simplificado de cristalizador en frío MPR. (Lundström, 2007)                                           | 32 |
| Figura 14: Esquema del sistema PDP. (Tran et al., 2004)                                                                   | 33 |
| Figura 15: Esquema general de cristalizador E-CRP (Veolia, 2017).                                                         | 36 |
| Figura 16: Diagrama de fase sistema $\text{Na}^+ - \text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ en agua (Begley, n.d.).  | 36 |
| Figura 17: Diagrama de proceso simplificado cristalizador doble etapa. (Elaboración propia)                               | 38 |
| Figura 18: Esquema de bloques del balance de masa con condiciones iniciales.                                              | 39 |
| Figura 19: Solubilidad de sales inorgánicas puras en agua (Larsson, 2012).                                                | 41 |
| Figura 20: Diagrama zona metaestable. (Dai, Lu, Peng, Yang, & Zhu, 2017).                                                 | 42 |
| Figura 21: Esquema nucleación.                                                                                            | 43 |
| Figura 22: Configuración equipo de cristalización.                                                                        | 47 |
| Figura 23: Configuración Rotavapor RE100-Pro.                                                                             | 48 |

|                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 24: Equipo Optima 7300 DV, Perkin Elmer                                                                                                      | 48 |
| Figura 25: Equipo Dionex™ ICS-2100                                                                                                                  | 49 |
| Figura 26 Esquema metodología de trabajo experimental                                                                                               | 50 |
| Figura 27: Gráfico de formación de cristales en primera etapa de cristalización en función de la composición de carbonato en solución inicial.      | 55 |
| Figura 28: Comparación de la relación molar de sulfato de sodio y carbonato de sodio entre la fase sólida y fase en solución (Verril et al., 2005). | 56 |
| Figura 29: Cristal con 0% en mol de Carbonato (izquierda). Cristal con 5% en mol de carbonato (derecha). Escala 400 micrómetros.                    | 57 |
| Figura 30: Cristal con 10% en mol de Carbonato (izquierda). Cristal con 15% en mol de carbonato (derecha). Escala 400 micrómetros.                  | 57 |
| Figura 31: Cristal con 20% en mol de Carbonato. Escala 400 micrómetros.                                                                             | 58 |
| Figura 32: Variación de concentración de sodio posterior a la primera etapa de cristalización.                                                      | 58 |
| Figura 33: Variación de concentración de potasio posterior a la primera etapa de cristalización.                                                    | 59 |
| Figura 34: Variación de concentración de cloruro posterior a la primera etapa de cristalización.                                                    | 60 |
| Figura 35: Variación de concentración de sodio posterior a la primera etapa de cristalización.                                                      | 60 |
| Figura 36: Variación de concentración de sulfato posterior a la primera etapa cristalización.                                                       | 61 |
| Figura 37: Factor de separación para el ion sodio.                                                                                                  | 62 |
| Figura 38: Factor de separación para el ion potasio.                                                                                                | 62 |
| Figura 39: Factor de separación para el ion cloruro.                                                                                                | 63 |
| Figura 40: Factor de separación para el ion carbonato.                                                                                              | 63 |
| Figura 41: Factor de separación para el ion sulfato.                                                                                                | 64 |
| Figura 42: Gráfico de formación de cristales en segunda etapa de cristalización en función de la composición de carbonato en purga inicial.         | 66 |



|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 43: Esquema solubilidades sales de $K_2SO_4$ y $Na_2SO_4$ puras y mezcladas (Larsson, 2012).                                             | 66 |
| Figura 44: comparación purgas luego de cristalización con 0% $CO_3$ en solución inicial (izquierda) y 14% $CO_3$ en solución inicial (Derecha). | 67 |
| Figura 45: Cristal con 0% en mol de Carbonato (izquierda). Cristal con 3,5% en mol de carbonato (derecha). Escala 400 micrómetros.              | 67 |
| Figura 46: Cristal con 7% en mol de Carbonato (izquierda). Cristal con 10,5% en mol de carbonato (derecha). Escala 400 micrómetros.             | 68 |
| Figura 47: Cristal con 14% en mol de carbonato. Escala 400 micrómetros.                                                                         | 68 |
| Figura 48: Variación de concentración de sodio posterior a la segunda etapa de cristalización.                                                  | 69 |
| Figura 49: Variación de concentración de potasio posterior a la segunda etapa de cristalización.                                                | 69 |
| Figura 50: Variación de concentración de cloruro posterior a la segunda etapa de cristalización.                                                | 70 |
| Figura 51: Variación de concentración de carbonato posterior a la segunda etapa de cristalización.                                              | 71 |
| Figura 52: Variación de concentración de sulfato posterior a la segunda etapa de cristalización.                                                | 71 |
| Figura 53: Factor de separación para el ion sodio segunda cristalización.                                                                       | 72 |
| Figura 54: Factor de separación para el ion potasio segunda cristalización.                                                                     | 73 |
| Figura 55: Factor de separación para el ion cloruro segunda cristalización.                                                                     | 73 |
| Figura 56: Factor de separación para el ion carbonato segunda cristalización.                                                                   | 74 |
| Figura 57: Factor de separación para el ion sulfato segunda cristalización.                                                                     | 74 |
| Figura 58: Balance de masa modificado con los factores de separación con $CO_3$ 10% mol.                                                        | 76 |
| Figura 59: Balance de masa modificado con los factores de separación con $CO_3$ 0% mol.                                                         | 77 |
| Figura 60: Balance de masa modificado con los factores de separación con $CO_3$ 20% mol.                                                        | 78 |

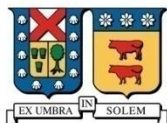
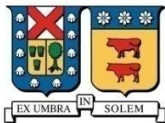


Figura 61: Gráfica eficiencia de remoción de cloruro y potasio y recuperación de sodio del proceso de cristalización E-CRP simulada. 79

Figura 62: Esquema producción de sulfato de potasio (Grzmil & Kic, 2005). 80

## 2. Índice de tablas

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1: Contenido de sales en ceniza del precipitador. Datos planta Valdivia.....                    | 21 |
| Tabla 2: Resumen procesos de remoción de cloruros. ....                                               | 34 |
| Tabla 3: Eficiencia remoción y recuperación iones de cloruro, potasio y sodio del sistema E-CRP.....  | 37 |
| Tabla 4: Caracterización muestra purga sintética de control.....                                      | 52 |
| Tabla 5: Composición molar de soluciones iniciales de carbonato de sodio sobre sulfato de sodio. .... | 56 |
| Tabla 6: Caracterización muestras sintéticas iniciales primera etapa de cristalización. ....          | 89 |
| Tabla 7: Cuadro resumen experimentación primera cristalización. ....                                  | 89 |
| Tabla 8: Cuadro resumen repetición experimentación primera cristalización. ....                       | 89 |
| Tabla 9: Caracterización purga sintética para segunda cristalización. ....                            | 90 |
| Tabla 10: Cuadro resumen experimentación segunda cristalización.....                                  | 90 |
| Tabla 11: Cuadro resumen experimentación repetición segunda cristalización.....                       | 91 |



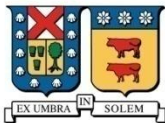
### 3. Objetivos

#### 3.1. Objetivo general

- Identificar el efecto en el cambio de composición de la ceniza proveniente del precipitador electrostático de la caldera recuperadora en la eficiencia de recuperación de sodio y remoción de cloruro y potasio variando el porcentaje molar de carbonato en ella.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Elaborar los balances de masa que describen el proceso del cristizador E-CRP.
- Desarrollar una metodología experimental que permita realizar la cristalización de dos etapas.
- Cuantificar, a través de un análisis iónico, el porcentaje de iones en los cristales y la purga.



#### 4. Alcances

Este estudio será realizado como parte de la instalación de un nuevo sistema de remoción de iones de cloruro y potasio en planta Valdivia de Celulosa Arauco.

La evaluación del efecto del cambio de carbonato en la ceniza será llevada a cabo a escala laboratorio con las siguientes consideraciones:

- Se elaborará una ceniza sintética para realizar las pruebas.
- Se utilizará un equipo batch a escala para realizar la primera etapa de cristalización.
- Se utilizará un rotavapor para la segunda etapa de cristalización.

## 5. Antecedentes

La producción de pasta de celulosa es la base para elaboración mundial de papeles y cartones. La celulosa puede obtenerse a través de diferentes métodos dependiendo de la calidad deseada: (1) pulpage mecánico, (2) pulpage semi-químico y (3) pulpage químico. Este último proceso genera productos de mejor calidad y resistencia siendo el más utilizado en la industria por ser económicamente rentable.

### 5.1. Proceso kraft

Dentro del pulpage químico, la obtención de celulosa a través del proceso kraft es el método dominante en la industria de pulpa y papel. Representa cerca del 90% de la pulpa química y el 75% de toda la pulpa producida (Bajpai, 2015). La resistencia de la pulpa kraft, la habilidad del proceso de manejar la gran mayoría de especies de madera dura y madera blanda, y el ahorro económico debido a la alta eficiencia de recuperación química (~97%) hace al proceso kraft estar por encima de otros procesos de pulpeado (Tran & Vakkilainen, 2008).

En el proceso Kraft (Figura 1) la madera es cocida en un digestor con hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, llamando a esta mezcla de químicos licor blanco, donde la pulpa de madera es separada de la lignina para ser llevada a procesos de lavado, blanqueo y secado generando una pasta de celulosa como materia prima de otros productos. Por otra parte, la lignina junto al licor blanco forma una mezcla de elementos orgánicos e inorgánicos llamado licor negro débil que es llevado al proceso de recuperación química.

En el proceso de recuperación, el licor negro débil es concentrado a través de evaporadores multi-efecto generando una corriente concentrada que es ingresada a la caldera recuperadora para su quemado produciendo gases de combustión, los cuales son usados para producir vapor y, por consiguiente, energía eléctrica. Por otra parte, se genera un fundido en el fondo de la caldera formada por compuestos de sodio (sulfuros y carbonatos) que son mezclados y disueltos en agua formando una solución llamada licor verde. Dicho licor verde es enviado al proceso de caustificación donde el carbonato de sodio, en presencia de cal, pasa a ser hidróxido de sodio y junto al sulfuro de sodio son devueltos a la etapa de digestión como

licor blanco, mientras el carbonato de calcio formado es llevado a altas temperaturas para regenerar la cal y así repetir el ciclo (Tran & Vakkilainen, 2008).

En la caldera recuperadora, todo el material particulado (sales de sodio principalmente) son recuperadas en precipitadores electrostáticos en forma de ceniza donde una parte es reciclada y devuelta al ciclo mientras que el resto es purgado eliminándolo hacia la corriente de efluentes.

Sin embargo, parte de esta ceniza (sales) posee elementos no procesables que afectan negativamente en el proceso de recuperación en particular, iones de cloruro y potasio que generan complicaciones dentro de evaporadores y calderas.

Se han utilizado distintos métodos para la remoción de cloruros y potasio del sistema. Hoy en día todos los procesos de remoción comerciales disponibles tratan la ceniza de los precipitadores electrostáticos. Estos se dividen en 4 categorías principales: i) Leaching, ii) Evaporación/Cristalización, iii) Cristalización fría, y iv) Intercambio iónico (Tran, Earl, Centre, & Chemistry, 2004).

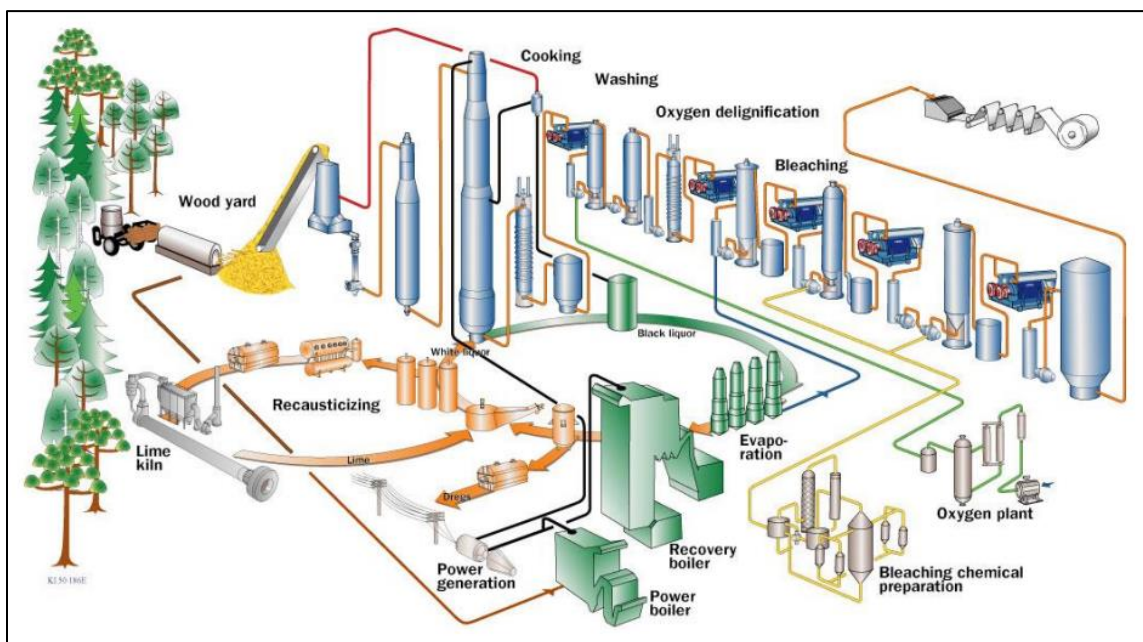


*Figura 1: Esquema proceso kraft (Andersson, 2014).*

## 5.2. Mercado de celulosa

Dentro de la industria nacional, la producción de celulosa es una de las de mayor relevancia en Chile. Constituye una parte importante del PIB nacional posicionándose como uno de los mayores volúmenes de exportación detrás de la industria minera y salmonera (Simoes, Landry, & Hidalgo, n.d.). La celulosa es una materia prima obtenida de la fibra de madera, usadas a diario por las personas. Es la base de la elaboración de papeles y cartones para la escritura e impresión, papel higiénico y sanitario, además de material de empaque.

La celulosa puede distinguirse por categoría, por su grado de elaboración ya sea cruda o blanqueada y por la especie de cual provenga se clasifica, por un lado, la celulosa de fibra larga (coníferas o pino) y celulosa de fibra corta (latifolia o eucalipto), las cuales poseen distintos precios según calidad y características específicas. La celulosa obtenida de pino radiata posee fibras largas y es utilizada para otorgar durabilidad y resistencia a los productos de papel. Mientras que, la celulosa de fibra corta obtenida de eucaliptos se combina con fibras largas para producir productos de papel (Arauco, 2018). La celulosa no blanqueada o cruda se utiliza ampliamente en la producción de material de empaque, filtros y en la confección de fibrocemento. La celulosa blanqueada, que requiere más procesamiento para alcanzar niveles altos de blancura, se utiliza principalmente en la elaboración de papel de escritura, impresión y tissue (Arauco, 2018).

La demanda mundial de celulosa durante el año 2018 y principios del 2019 fue aproximadamente de 75 millones de toneladas y para futuro se estima que esta tendrá un crecimiento alcanzando los 80 millones de toneladas para el 2022. Sin embargo, solo cerca de 59,3 millones de toneladas son transadas en el mercado (Market Pulp), dejando el resto para la fabricación de papel realizada por productores integrados. Respecto a la capacidad de producción de celulosa en el mercado mundial, durante el 2018 se alcanzaron 73,05 millones de toneladas para grado papelero, de las cuales 66,25 millones de toneladas fueron de pulpa blanqueada, 4,38 millones de toneladas de pulpa de alto rendimiento y 2,43 millones de celulosa cruda (Arauco, 2018).

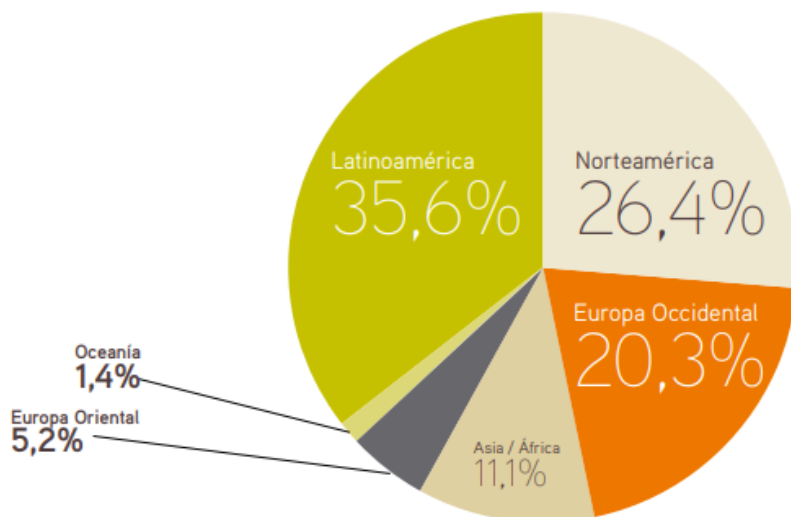


Figura 2: Distribución mundial de la capacidad de producción de celulosa de mercado durante el 2018 (Arauco, 2018).

En el mercado mundial, latino américa se posiciona como uno de los mayores productores de celulosa, representando el 35,6% de la producción mundial (Figura 2). Brasil se posiciona como el mayor productor de celulosa gracias a la fusión de Suzano Pulp and Paper y Fibria Celulose S.A. Chile se instala como el cuarto productor en el mundo por detrás de Estados Unidos y Canadá. El producto principal de Chile es la celulosa química, la cual se exporta en casi su totalidad alcanzando valores sobre el 90% y cuya oferta representa el 5% en el mundo (Arauco, 2018).

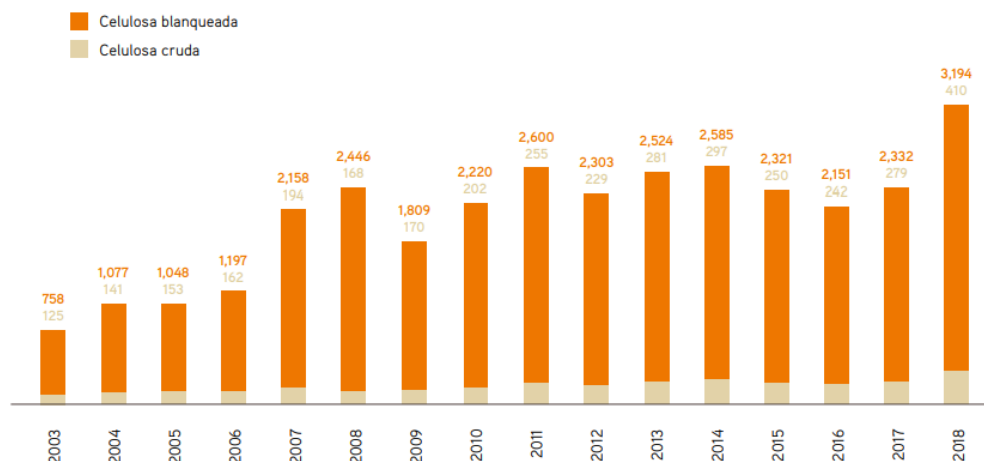


Figura 3: Evolución de las exportaciones de celulosa chilena, US\$ millones FOB (Arauco, 2018).

La producción de celulosa en Chile y la exportación de esta ha ido en aumento con los años (Figura 3) y se espera que las exportaciones crezcan en el tiempo gracias al proyecto MAPA (Modernización y Ampliación Planta Arauco) que estima un aumento de 1,2 millones de toneladas posicionando a Chile entre los principales productores del mundo (Ochoa, 2018).

El precio de la celulosa (Figura 4) se caracteriza por ser volátil y se determina básicamente en función de los inventarios existentes y las estimaciones de demanda. Los ciclos de la industria y la correlación de su nivel de actividad con la situación de las grandes potencias hacen que variables como el crecimiento económico de los países más desarrollados sean claves en la determinación de los precios de la celulosa y productos derivados. También influyen en el precio la evolución del tipo de cambio de las principales monedas, los aumentos de capacidad productiva y los costos energéticos (Arauco, 2018).

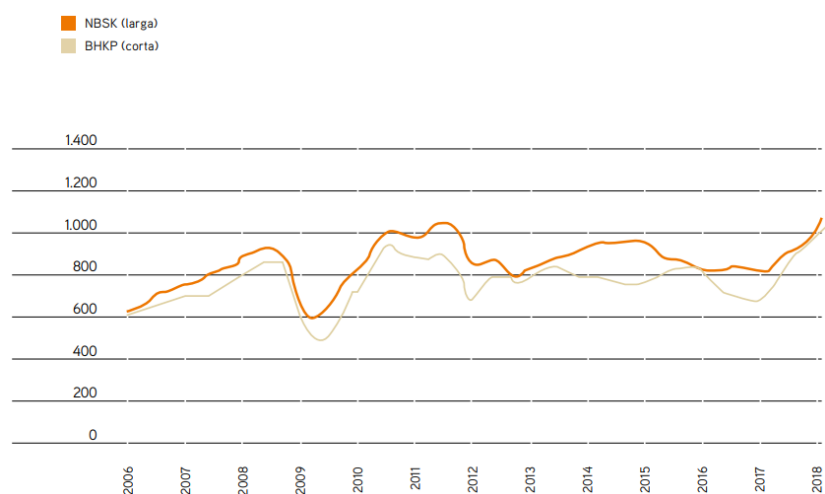


Figura 4: Evolución precio de la celulosa de fibra larga y corta, US\$/ton (Arauco, 2018).

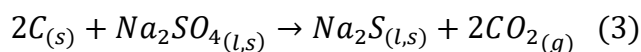
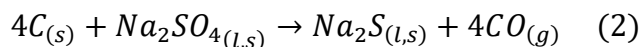
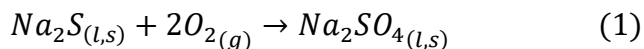
## 6. Descripción del proceso

El proceso de recuperación química comienza una vez los chips de madera han sido cocinados en el digestor obteniendo, por una parte, materiales orgánicos tales como lignina, hemicelulosa y una parte mínima de celulosa disuelta. Por otro lado, existen materiales inorgánicos tales como sales de sodio y potasio, además de elementos sulfurados. Esta mezcla de componentes se conoce comúnmente como licor negro.

Este licor negro, llamado también licor negro débil, contiene entre 14% – 18 % de sólidos secos, dependiendo de las materias primas y la eficiencia de lavado, y es ingresado a una serie de evaporadores donde el licor es concentrado hasta alcanzar una concentración entre 75% – 85% para luego ser quemado en la caldera recuperadora (Gullichsen & Carl-Johan Fogelholm, 1999).

### 6.1. Caldera recuperadora

La caldera recuperadora (Figura 5) cumple con 3 propósitos principales. Quemar los materiales orgánicos en el licor negro para generar vapor de alta presión. En segundo lugar, reciclar y regenerar los químicos usados en el licor negro. Finalmente, minimizar los flujos de descarga de residuos hacia el medioambiente (Gullichsen & Carl-Johan Fogelholm, 1999). El licor negro concentrado es inyectado dentro de la caldera en forma de gotas, mediante rociadores. La humedad contenida dentro de las gotas es eliminada para luego quemar todo el material orgánico, generando una mezcla de compuestos inertes fundidos que caen en la base de la caldera formando una cama donde son producidas las reacciones químicas de reducción, en deficiencia de oxígeno, que producirán el sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) en función de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) de acuerdo a la reacción (Vakkilainen, 2005):



Estos elementos inorgánicos fundidos son enviados a un tanque disolvedor, donde mezclados con licor blanco débil forman una nueva mezcla llamada licor verde la cual pasa a la planta de caustificación donde se recuperan los reactivos de interés.

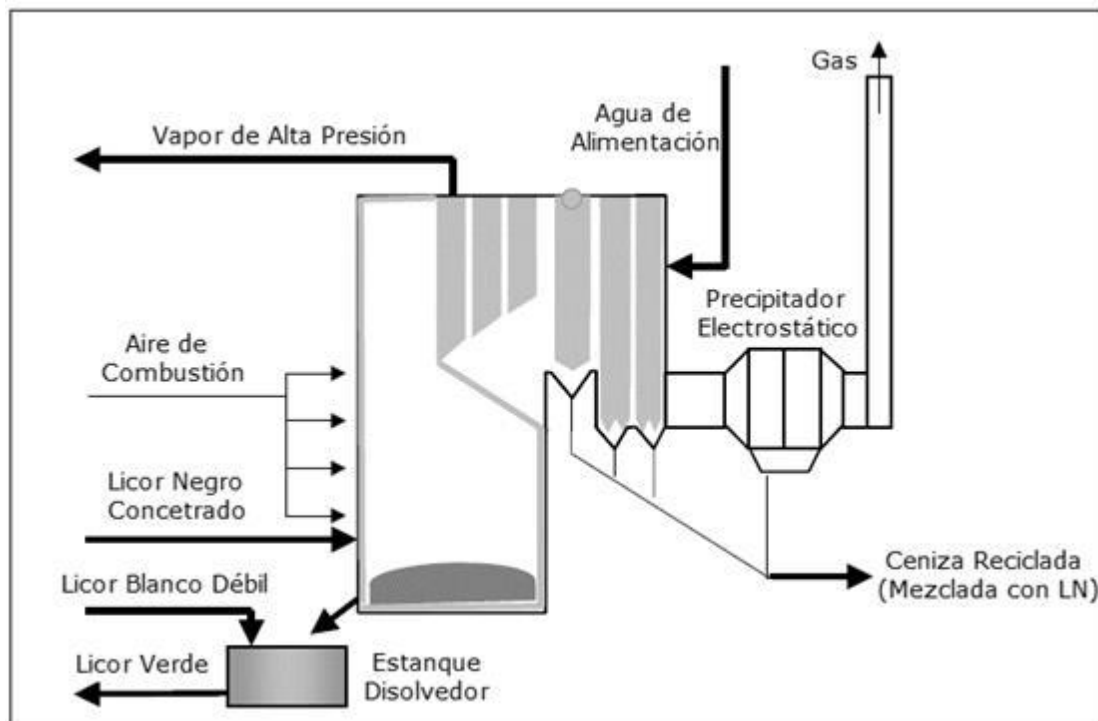


Figura 5: Diagrama funcionamiento de caldera recuperadora (Irrázabal, 2017).

Por otra parte, parte de las sales inorgánicas son elevadas, debido a la volatilización de ellas, hasta el tope de la caldera en donde son enfriadas y recolectadas mediante un precipitador electrostático y evitar la liberación al medioambiente.

## 6.2. Ciclo de ceniza

Cuando el licor negro es quemado se genera ceniza que contiene sales inorgánicas (principalmente sales de sodio). Como parte del proceso de recuperación química, una parte de la ceniza es mezclada con licor negro concentrado y reingresada al área de evaporación en la parte final de concentración. La ceniza generada en la caldera recuperadora es recolectada a través de un ESP (Figura 6), Electrostatic Precipitator por sus siglas en inglés, cuyo principio de funcionamiento se basa en el uso de electrodos (carga negativa) y placas colectoras (carga positiva) donde se aplica una alta diferencia de voltaje. Las partículas que pasan a través de las placas del precipitador son cargadas y atraídas hacia estas para luego

ser depositadas en colectores en el fondo del precipitador. Los gases liberados hacia la atmosfera son purificados casi en su totalidad alcanzando un 99% de remoción de material particulado cumpliendo los bajos límites permisibles en la atmosfera (Biermann, 1996; Huang et al., 2015).

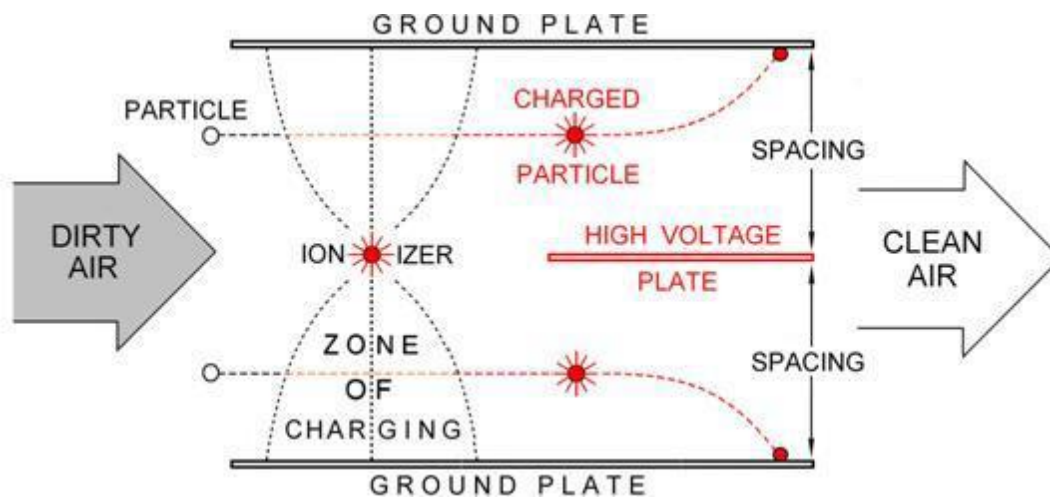


Figura 6: Principio funcionamiento precipitador electrostático (Andersson, 2014).

Como ya se mencionó anteriormente, la ceniza proveniente de la caldera recuperadora contiene sales de sulfato de sodio, químico valioso dentro del proceso, que con tal de ser recuperado es reingresado al licor negro como parte del ciclo de recuperación química. Sin embargo, la ceniza también presenta iones de potasio y cloro que tienen un impacto negativo en la operación del proceso de recuperación química. A pesar de la baja cantidad en el licor negro, esto puede generar una disminución de la temperatura de fusión de los depósitos de ceniza y contribuir sobre el ensuciamiento e incrustaciones en los tubos de la caldera de poder.

## 7. Elementos no procesables

Los elementos no procesables o NPE (por sus siglas en inglés) son elementos que no presentan utilidad alguna en el proceso pulpeado, blanqueamiento o recuperación de celulosa. Estos están presentes en todos los procesos kraft ya que son inherentes de la materia prima (madera) de estos. Algunos ejemplos típicos son el cloro en forma de cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), fósforo ( $\text{P}^+$ ), calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ) y Manganese ( $\text{Mn}^{+2}$ ). Los NPE's puede traer problemas en el ciclo de recuperación química que incluye incrustaciones en los evaporadores de licor negro, corrosión y taponamiento de la superficie de transferencia de calor en la caldera recuperadora (Lundström, 2007).

En la etapa de precipitación de cenizas del precipitador electrostático, gran parte de las sales presentes corresponde a  $\text{Na}^+$  en forma de sulfato de sodio y carbonato de sodio que son recirculadas nuevamente al ciclo del proceso de recuperación, sin embargo, parte de este recirculado contiene cantidades importantes de potasio y cloruro:

*Tabla 1: Contenido de sales en ceniza del precipitador. Datos planta Valdivia.*

| Sal                      | % en masa | Ion                | % en masa |
|--------------------------|-----------|--------------------|-----------|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | 58,9%     | $\text{Na}^+$      | 31,0%     |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 24,7%     | $\text{K}^+$       | 6,0%      |
| $\text{NaCl}$            | 3,1%      | $\text{Cl}^-$      | 2,3%      |
| $\text{K}_2\text{SO}_4$  | 12,4%     | $\text{SO}_4^{-2}$ | 46,7%     |
| $\text{KCl}$             | 0,8%      | $\text{CO}_3^{-2}$ | 14,0%     |

## 8. Efectos de cloruro y potasio

La operación de obtención de celulosa a través del método kraft en cualquier caso presentará cloruros y potasios ya que, por un lado, el cloruro entra al proceso a través de la materia prima, los químicos de blanqueado y en menor grado con el agua y make-up de químicos. Mientras que, el potasio lo hace casi completamente con la materia prima (Lundström, 2007). Debido a que la materia prima de la producción de celulosa proviene de árboles de diferentes especies (principalmente pino y eucalipto) la cantidad de cloruros y potasio puede variar de una planta a otra. Estudios han mostrado que la cantidad de  $\text{Cl}^-$  que ingresa al proceso varía entre los rangos 1,2 – 14 kg/ADt mientras que K fluctúa entre 0,7 – 4 kg/ADt (Tran & Reeve, 1990). El  $\text{Cl}^-$  contenido en el licor negro entrante a la caldera recuperadora ronda típicamente en los valores entre 0,2 hasta 0,5 %peso  $\text{Cl}^-$  en sólidos secos en plantas hacia el interior (lejos de la costa), en plantas donde utilizan make-up caustico contaminado con cloruro de sodio el contenido de  $\text{Cl}^-$  en sólido secos puede variar entre 1 hasta 3 %peso  $\text{Cl}^-$ . El contenido de  $\text{K}^+$  contenido en el licor negro entrante a la caldera recuperadora tendrá una fuerte dependencia el tipo de madera, típicamente para softwood varía entre 0,8 hasta 1,5 %peso  $\text{K}^+$  en sólidos secos, mientras que en hardwood 2 hasta 5 %peso K en sólidos secos (Tran & Reeve, 1990).

La acumulación de depósitos causa taponamiento y corrosión en los tubos de los gases de combustión de la caldera recuperadora y son los problemas más comunes en la industria de celulosa. Se ha demostrado que el contenido de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  tiene una gran importancia en las propiedades térmicas de los depósitos de las calderas recuperadoras. Porque debido a su naturaleza volátil a altas temperaturas, componentes de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  (en forma de NaCl y KCl) vaporizan desde la cama de la caldera recuperadora. Esto genera una disminución del punto de fusión de las partículas de arrastre acelerando el proceso de taponamiento y el incremento de la corrosión en los sobre calentadores (Tran, 1986).

La disminución de la temperatura de fusión se conoce como la temperatura pegajosa (*sticky temperature* en inglés). Las partículas son fundidas cerca de la entrada a los sobre calentadores donde cuando alcanza la región de los intercambiadores comienzan a enfriarse

adhiriéndose a las paredes de los tubos reduciendo transferencia de calor. De acuerdo con la (Figura 7) se observa como el contenido de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  afectan la *sticky temperature*:

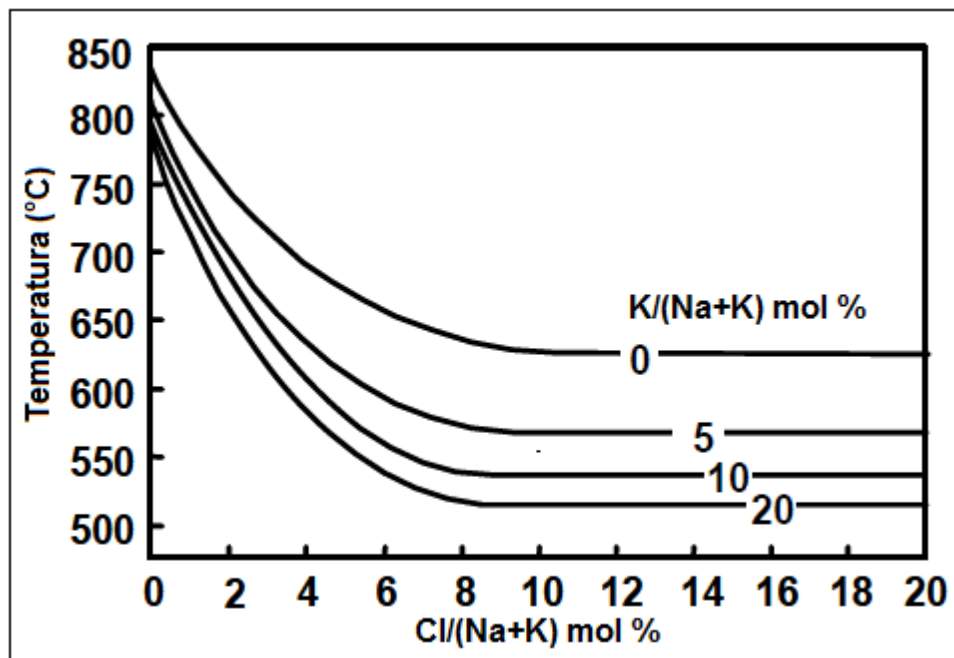


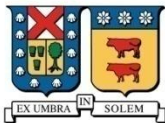
Figura 7: Efectos del  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  en la *sticky temperature* del precipitador electrostático (Tran, 1986).

Cuando el contenido de  $\text{Cl}^-$  incrementa desde 0 a 5% molar  $\text{Cl}^-/(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$  la *sticky temperature* disminuye considerablemente. Mientras, que el efecto de  $\text{K}^+$  es mucho menos relevante especialmente si el contenido de  $\text{Cl}^-$  es muy bajo. El contenido  $\text{K}^+$  solo sería considerable para muy altas concentraciones de  $\text{Cl}^-$ .

## 9. Métodos de remoción de cloruros y potasios

La remoción de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  por años se ha hecho purgando una porción de la ceniza del precipitador para controlar los niveles de estos en el proceso. Sin embargo, a pesar que el  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  están concentrados en la ceniza, solo representan entre 4 hasta 20 % en peso del total (Tran et al., 2004). El resto del material purgado con la ceniza es sodio ( $\text{Na}^+$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Esto significa que se debe hacer un make-up mayor de sodio y sulfuro al ciclo del licor cuando la ceniza es purgada para compensar las pérdidas.

Los procesos de remoción de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  no solo son necesarios debido a los problemas operacionales que generan de taponamiento y corrosión, sino también de la eficiencia



energética de la caldera recuperadora, puesto que estos problemas reducen el rendimiento respecto a la presión y temperatura que pueden alcanzar estos sin mencionar los costos operacionales en que se incurren por concepto de mantención correctiva y utilización de químicos.

En casi 50 años se han desarrollado distintos métodos de remoción de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  del ciclo de recuperación. Existen dos lugares principales en donde se puede remover  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  del ciclo de recuperación química. Desde la caldera recuperadora, principalmente de la ceniza del precipitador o desde el licor en el ciclo de licor (Lundström, 2007).

En la actualidad casi la totalidad de las técnicas de remoción de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  se realiza desde la ceniza del precipitador y se pueden dividir en cuatro tecnologías principales:

1. Leaching
2. Evaporación/Cristalización
3. Cristalización fría
4. Intercambio iónico

Los 3 primeros procesos usan como principio las diferencias de solubilidad entre las distintas sales, principalmente sulfatos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) y cloruros alcalinos ( $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$ ), mientras que el intercambio iónico usa una resina patentada la cual selectivamente absorbe  $\text{NaCl}$ . Todos estos procesos remueven el  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  de la corriente de purga y devuelven al ciclo de recuperación de licor un sulfato alcalino purificado (Tran et al., 2004).

Los métodos relacionados a la diferencia de solubilidades deben lidiar con soluciones acuosas complejas de sales alcalinas. En esta mezcla de sales el  $\text{NaCl}$  disminuye drásticamente la solubilidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  debido al efecto del ion común. Esto permite disolver más  $\text{NaCl}$  dejando el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en estado sólido permitiendo la cristalización del segundo. Sin embargo, al no ser las únicas sales parte del proceso, al remover  $\text{NaCl}$  también se extrae  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el cual representa una pérdida importante de sodio.

La remoción de  $K^+$  es aún más complicada que del  $Cl^-$  debido a la variedad de compuesto con contenido de potasio que se pueden formar.  $K^+$  puede estar presente en  $K_2SO_4$  o en la sal doble de glaserita ( $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ) (Blasdale, 1918) que poseen un comportamiento similar entre sí en el sistema provocando como resultado la recirculación de estas y en consecuencia la reducción de remoción de  $K^+$ .

## 9.1. Leaching

Toma ventaja de la alta solubilidad del  $NaCl$  y  $KCl$ , en relación con la relativa insolubilidad del  $Na_2SO_4$ . El proceso de leaching consiste en dos operaciones principales. En una primera etapa, la ceniza proveniente del precipitador electrostático es combinada con agua, y el reciclado del mismo proceso, en un estanque de agitación para formar una pasta o lodo acuoso. La cantidad de agua/reciclado usada en el proceso debe ser controlada cuidadosamente para promover la disolución de las sales de cloruro y potasio sin disolver el sulfato de sodio. La selectividad del proceso puede ser mejorada aumentando la temperatura con tal de disolver más sales de cloruro que de sulfato en el sistema. En la segunda etapa, luego de agitar la mezcla, la pasta pasa a un proceso de separación a través de un filtro o centrifuga donde los sólidos (principalmente sulfato) son devueltos al ciclo de licor, mientras que el remanente (rico en  $Cl^-$  y  $K^+$ ) es reciclado devuelto a la primera etapa. Parte de este remanente es purgado del sistema traducándose en la remoción de  $Cl^-$  y  $K^+$ . (Tran et al., 2004)

### 9.1.1. Metso AshLeach™

Uno de los primeros sistemas leaching de remoción de  $Cl^-$  y  $K^+$  desde la ceniza del precipitador electrostático instalados fue desarrollado por Metso Power y llamado AshLeach™. Fue construido en la planta Aracruz el 2002 en Brasil, por los problemas de corrosión en la caldera recuperadora que limitaba la temperatura del evaporador (Knutsson, Eriksson, Sartório, Hilbert, & Filho, 2002).

La ceniza proveniente del precipitador electrostático es mezclada con agua para formar la pasta en el tanque de leaching. La temperatura del agua está ajustada en los  $90^\circ C$  con tal de facilitar la disolución de  $NaCl$  y  $KCl$  mientras se mantiene en estado sólido el  $Na_2SO_4$ . No

se realiza ajuste de pH. La relación ceniza – agua es fijada en 1,25:1 y bien monitoreada con tal de maximizar la disolución de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$ . La pasta es separada en la centrifuga enviando los sólidos de vuelta al tanque de mezclado de Na y S del ciclo de licor. Mientras, que la fase líquida es descargada purgando  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  donde un 2% es reciclado de vuelta al tanque de leaching (Gonçalves, Tran, Braz, Puig, & Shenassa, 2008).

El rendimiento es determinado por la capacidad de remoción de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$ , pero además la recuperación de  $\text{Na}^+$  y  $\text{S}^{2-}$ . Estos datos corresponden a una remoción de 90% de  $\text{Cl}^-$  y 82% de  $\text{K}^+$  mientras que en la recuperación se obtiene aproximadamente un 65% de  $\text{Na}^+$  y  $\text{S}^{2-}$  (Knutsson et al., 2002).

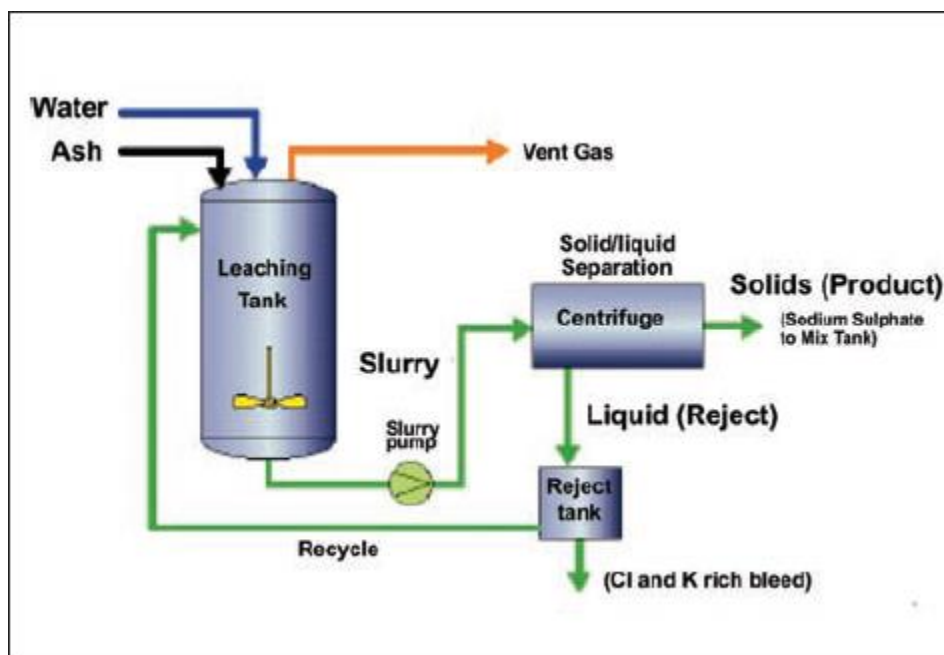


Figura 8: Esquema sistema de Leaching por Metso (Knutsson et al., 2002).

### 9.1.2. Andritz leaching

En el proceso de remoción de Andritz la ceniza es mezclada con agua a una temperatura de 60°C para formar la pasta con un ratio de ceniza – agua entre 1.2 – 1.6 en peso. No existe regulación de pH el que alcanza un valor de 11 en la pasta. La principal diferencia entre el proceso de Andritz y Metso es la etapa de separación sólido/líquido. Mientras que Andritz utiliza filtros tambores o cinta transportadora al vacío, Metso usa centrifugas decantadoras. El proceso Andritz no recicla la corriente líquida (Lundström, 2007).

Los rendimientos típicos de los sistemas de remoción de  $\text{Cl}^-$  se estiman entre un 70 – 85% mientras que la recuperación de  $\text{Na}^+$  está entre 60 – 80 % (ANDRITZ, 2017).

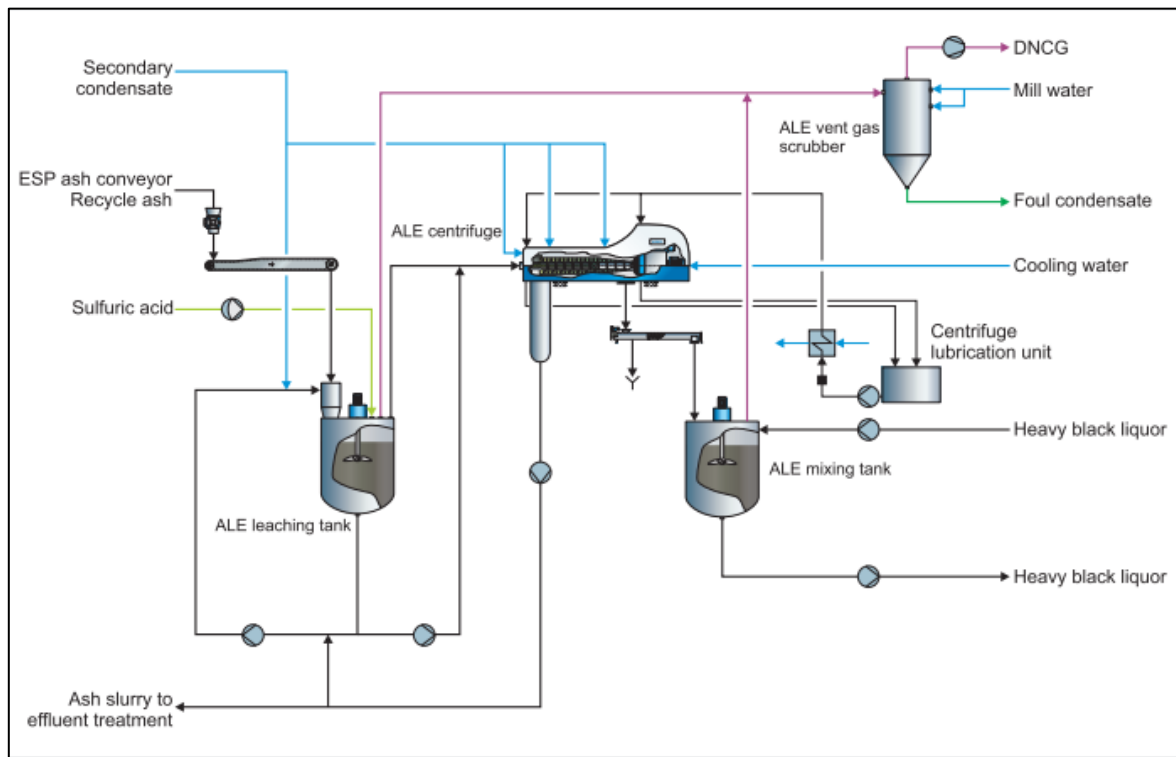


Figura 9: Esquema simplificado de un sistema de Leaching por Andritz (ANDRITZ, 2017)

## 9.2. Evaporación/Cristalización

Al igual que el proceso de remoción a través de leaching, la evaporación/cristalización también toma ventaja de la baja solubilidad del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comparado con  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$ , pero de manera opuesta. La ceniza proveniente del precipitador es disuelta en agua (o condensado reciclado del proceso); entonces la solución es evaporada. Debido a la baja solubilidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , este cristaliza primero siendo el  $\text{Cl}^-$  de ayuda en la disminución de la solubilidad. El sulfato de sodio purificado es filtrado y devuelto como sólido al ciclo de licor. Gran parte del licor madre (rico en  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$ ) es devuelto al cristalizador, pero una pequeña parte es purgada eliminando  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$ .

### 9.2.1. Sistema CRP

Los primeros sistemas CRP fueron desarrollados bajo el concepto de sistema BFR (Bleach Filtrate Recycle) por la compañía Champion International Company. En ellos, la ceniza proveniente del precipitador es disuelta en agua caliente, alrededor de  $75^\circ\text{C}$ , para producir

una solución cuya composición en sólidos disueltos es del 26%, que representa aproximadamente el 85% de saturación (Caron & Williams, 1996). La solución es evaporada en un evaporador/cristalizador por sobre el límite de solubilidad del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Pero bajo el límite del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{KCl}$ . El evaporador funciona en condiciones de vacío con un reboiler externo. La separación sólido-líquida se realiza con centrifugas.

La tasa de recuperación de  $\text{Na}^+$  puede aumentar añadiendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que provoca un aumento en la sulfides, que es raramente recomendado debido a los altos valores en las plantas modernas (Lundström, 2007). De acuerdo con la información publicada de la instalación de un sistema CRP, la eficiencia de remoción de  $\text{Cl}^-$  alcanza un 95% y 80% de recuperación de  $\text{S}^{2-}$ . La remoción de  $\text{K}^+$  puede variar considerablemente entre 50 – 85 % dependiendo de la concentración de  $\text{K}^+$  en el precipitador electrostático (Stratton & Ferguson, 1998).

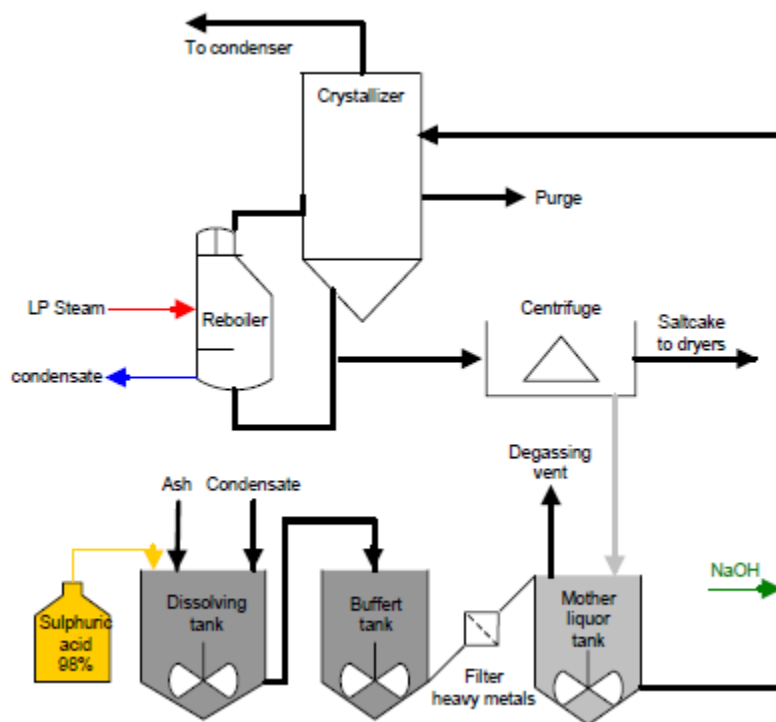


Figura 10: Esquema general de cristalizador CRP (Lundström, 2007).

Actualmente existe en el mercado un sistema CRP de marca Veolia que presenta rendimientos de remoción de cloruro y potasio sobre el 95% y una recuperación de sodio entre el 85 y 93% que, además no utiliza ácido sulfúrico reduciendo el efecto que este tiene en la corrosión del equipo. (Veolia, 2014)

### 9.2.2. Andritz ARC

El sistema Andritz ARC o re-cristalización de ceniza, por sus siglas en inglés, es un sistema que se instaló por primera vez en la planta Soporcel, en Portugal el año 2005.

En el proceso, la ceniza proveniente del precipitador es disuelta en agua caliente. La relación ceniza/agua es aproximadamente 0.4 kg ceniza/kg agua. La pasta es alimentada a un cristizador por evaporación del tipo flujo de película descendente donde es evaporada a una tasa de 2 kg agua/kg cenizo. Los cristales de sulfato y carbonato de sodio son separados mediante centrifugas o filtros tambor, reciclando devuelta al ciclo de licor. Parte del líquido rico en  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  es parcialmente recirculado mientras el remanente es purgado (Honkanen, Jaakkola, & Oy, 2006).

El grado de recuperación de  $\text{Na}^+$  está fuertemente relacionado con la eficiencia de remoción de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  al igual que en el proceso de leaching, es decir a mayor remoción de  $\text{Cl}^-$  menor es la recuperación de  $\text{Na}^+$  (Lundström, 2007). De acuerdo a Andritz la eficiencia de remoción de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  lograda es 85% mientras que la recuperación de sodio varía entre 75 – 80 % (Honkanen et al., 2006).

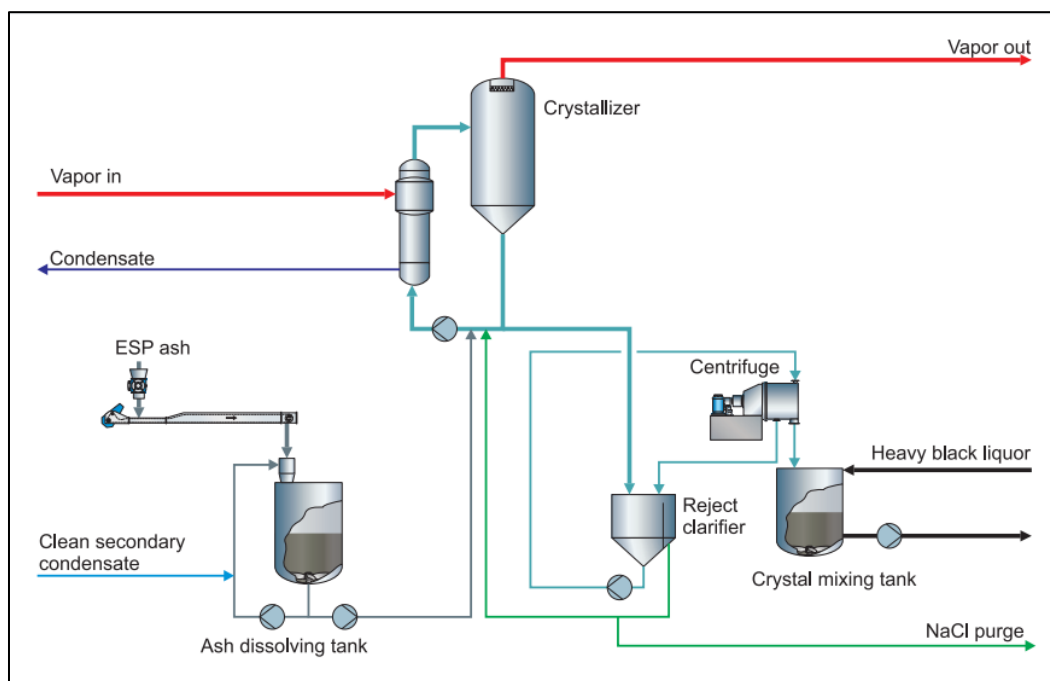


Figura 11: Esquema simplificado de cristizador ARC (ANDRITZ, 2017).

### 9.2.3. Eka Chemicals PDR

En el sistema PDR de Eka Chemicals o Precipitator Dust Recovery, por sus siglas en inglés, la ceniza es disuelta en agua a una temperatura que bordea los 75°C. La concentración de la solución se ajusta en aproximadamente 30% en sólidos disueltos. La solución es bombeada hasta el cristalizador donde gracias a la evaporación el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es cristalizado en condiciones de vacío alrededor de 0.33 bar. La fase sólida es separada de la parte líquida a través de un filtro de vacío donde el remanente líquido es parcialmente recirculado y parcialmente purgado dependiendo de los niveles de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$ .

El proceso PDR aún no se comercializa, pero existe en escala de laboratorio y plantas piloto para su testeo, donde se han registrado eficiencias de remoción de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  alrededor del 90% con aproximadamente un 80% de recuperación de  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (Lundström, 2007).

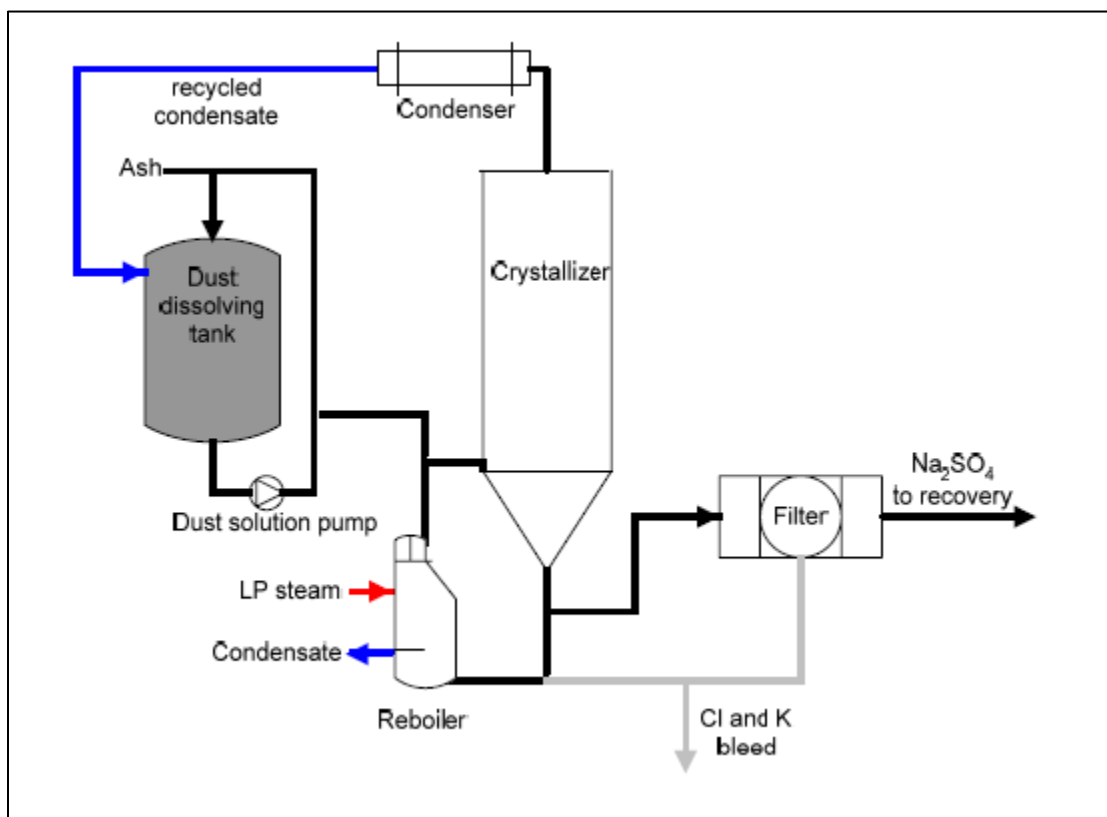


Figura 12: Esquema simplificado cristalizador PDR. (Lundström, 2007)

### 9.3. Cristalización fría

La cristalización fría depende de la gran disminución en la solubilidad del sulfato de sodio deca-hidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) a bajas temperaturas de operación. Bajo los  $30^\circ\text{C}$  el sulfato de sodio comienza a precipitar como sulfato de sodio deca-hidratado en forma de cristales largos, dejando al  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  en solución. Las dos fases pueden ser separadas devolviendo los cristales de sulfato de sodio purificado al ciclo de licor, mientras que la solución que contiene  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  es purgada.

Los sistemas de remoción de cristalización fría de Mitsubishi (MPR) son equipos instalados en las plantas japonesas de pulpa. Cuyo diagrama de proceso se muestra en la Figura 13

La ceniza proveniente del precipitador es mezclada con agua en un estanque para formar una pasta. La temperatura de la solución es mantenida entre  $40 - 45^\circ\text{C}$  para alcanzar la máxima disolución de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaCl}$ . la cantidad de agua debe ser controlada con tal de minimizar la cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que se disuelve. Se añade  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en caso de que la cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sea considerablemente alta para transformarlo en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y reducir las pérdidas de  $\text{Na}^+$ . La pasta es transportada a un estanque de precipitación y se añade hielo para así disminuir la temperatura hasta los  $15^\circ\text{C}$ . A esta temperatura el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  precipita como  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  cuyos cristales poseen un tamaño de aproximadamente  $100\text{ }\mu\text{m}$ . El agua suministrada, incluyendo el hielo, posee una razón  $1.8 - 2.6$  veces el peso de la ceniza añadida en el estanque de mezclado. La gran ventaja del sistema de cristalización fría es la facilidad de separar los cristales por su tamaño en decantadores o centrifugas. La solución es purgada y la fase sólida es disuelta en licor negro débil y devuelta al ciclo (Tran & Arakawa, 2001).

La eficiencia de remoción se ha reportado para el  $\text{Cl}^-$  90% y para el  $\text{K}^+$  un 75%, mientras que la recuperación de  $\text{Na}^+$  es 70%.

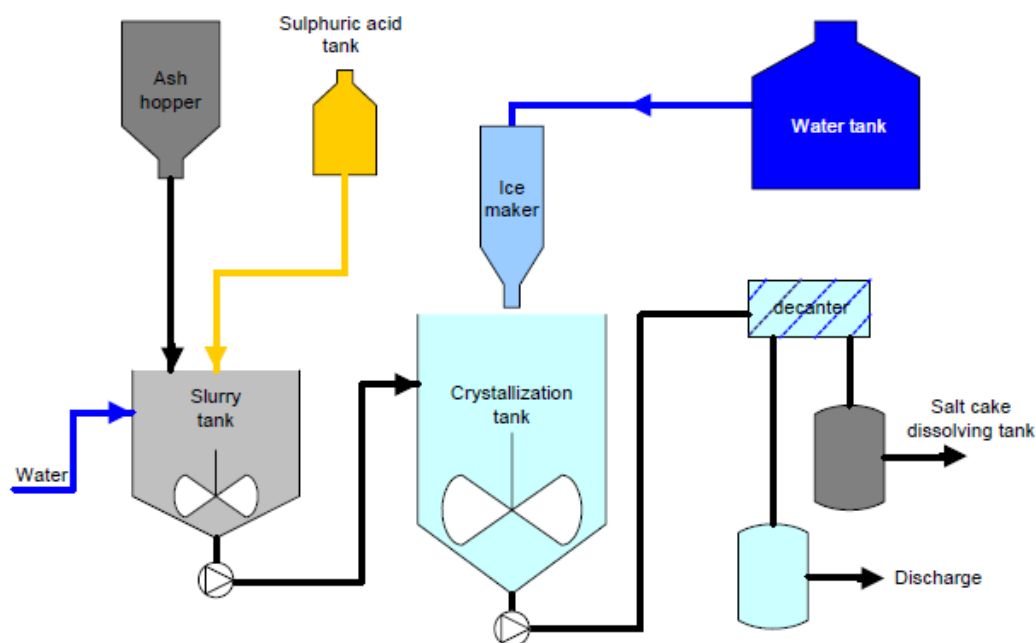


Figura 13: Esquema simplificado de cristalizador en frío MPR. (Lundström, 2007)

#### 9.4. Intercambio iónico

A diferencia de las tecnologías en donde el fenómeno del método se basa en solubilidades, la remoción por intercambio iónico se basa en el uso de resinas específicas para cada catión y anión, pudiéndose eliminar los iones simultáneamente. Debido a que los iones de cloruro son los únicos aniones monovalentes en el precipitador electrostático, las resinas utilizadas absorberán cloruro de sodio preferentemente sobre el sulfato y carbonato de sodio.

Un sistema de tratamiento ha sido desarrollado por Eco-Tec y Noram llamado PDP (Precipitator Dust Purification, por sus siglas en inglés). La eficiencia de remoción ha sido reportada en 97% para el  $\text{Cl}^-$  con mínimas pérdidas de  $\text{Na}^+$  (6%) y  $\text{SO}_4$  (1%). Sin embargo, debido a que la concentración de sodio excede por mucho a la de potasio en ordenes de magnitud la remoción de este es baja, alcanzado valores solo del 5%. Por lo que el sistema PDP es recomendable en sistemas donde la remoción de  $\text{Cl}^-$  es mucho más importante que la de  $\text{K}^+$  (Jeema, 1999). La principal diferencia de este sistema con los procesos anteriormente descritos es que el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  purificado retorna a la corriente del ciclo de licor en forma de

solución. Esto puede ser para algunas plantas un problema si los evaporadores de licor negro carecen de capacidad.

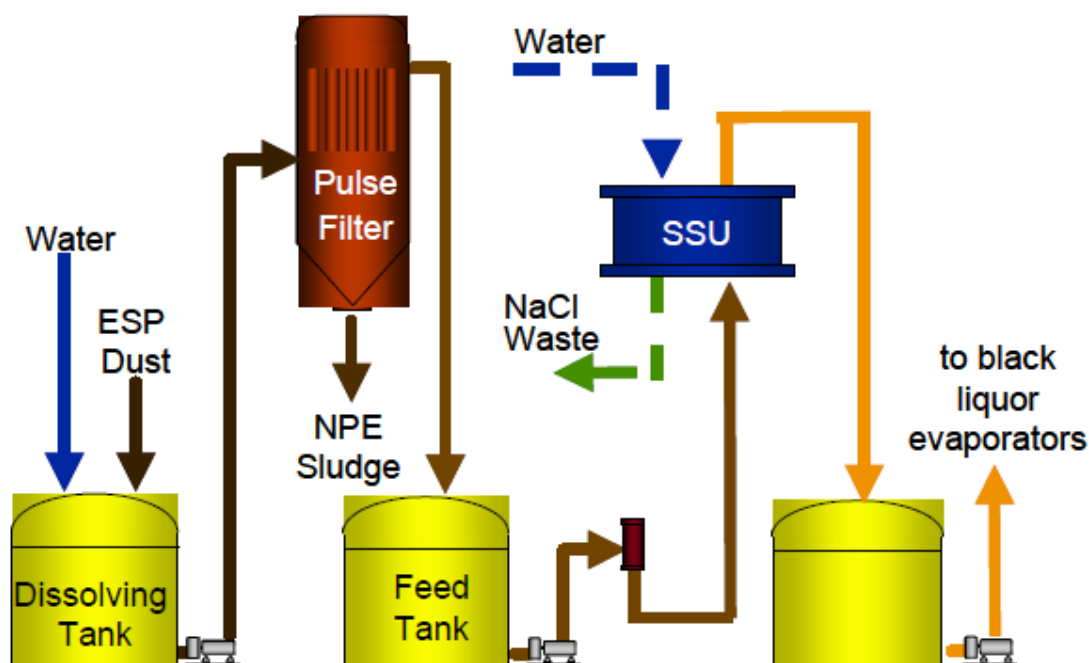


Figura 14: Esquema del sistema PDP. (Tran et al., 2004)

## 9.5. Resumen procesos de remoción de cloruros y potasio

Para una mayor claridad de los procesos anteriormente mencionados se muestra en la (Tabla 2) un resumen de la eficiencia de remoción de cloruros y potasio y recuperación de sodio y sulfato de cada uno de los sistemas. Cabe destacar que estos valores pueden variar en la actualidad debido a las constantes mejoras que se realizan de cada sistema.

Tabla 2: Resumen procesos de remoción de cloruros.

| Proceso  | Proveedor        | Tipo de proceso                 | Remoción CL | Remoción K | Recuperación Na | Recuperación SO4 |
|----------|------------------|---------------------------------|-------------|------------|-----------------|------------------|
| AshLeach | Metso            | Leaching                        | 90%         | 82%        | 65%             | 65%              |
| Leaching | Andritz          | Leaching                        | 75 - 85 %   | NR         | 60 - 80 %       | NR               |
| CRP      | Veolia           | Evaporación /<br>Cristalización | 95 - 99%    | 95 - 99%   | 85 - 93%        | NR               |
| ARC      | Andritz          | Evaporación /<br>Cristalización | 85%         | 85%        | 75%             | NR               |
| PDR      | Eka<br>Chemicals | Evaporación /<br>Cristalización | 90%         | 90%        | 80%             | 80%              |
| MPR      | Mitsubishi       | Cristalización<br>fría          | 90%         | 75%        | 70%             | 75%              |
| PDP      | Eco-Tec          | Intercambio<br>iónico           | 97%         | 5%         | 94%             | 99%              |

|     |       |                    |          |         |          |          |
|-----|-------|--------------------|----------|---------|----------|----------|
| PDP | Noram | Intercambio iónico | 80 - 97% | 4 - 80% | 90 - 96% | 90 - 96% |
|-----|-------|--------------------|----------|---------|----------|----------|

## 10. Cristalizador E-CRP

En la actualidad Arauco cuenta con distintos equipos de remoción de cloruro en sus plantas industriales. Un CRP de marca Veolia instalado en planta Arauco y Nueva Aldea. Un PDP de la marca Noram instalado en planta Constitución y un ARC de Andritz en Montes del Plata, Uruguay. Mientras, que planta Licancel y Valdivia solamente purga la ceniza al no contar con un sistema de remoción.

En el marco del nuevo proyecto de planta Valdivia, Arauco modificará su planta actual para la producción de celulosa textil o viscosa donde se introducirá un método mejorado de cristalización CRP llamado E-CRP (Enhanced Chloride Removal Process, por sus siglas en inglés). El cual implicará rendimientos más altos sobre los demás sistemas de remoción.

### Principio funcionamiento

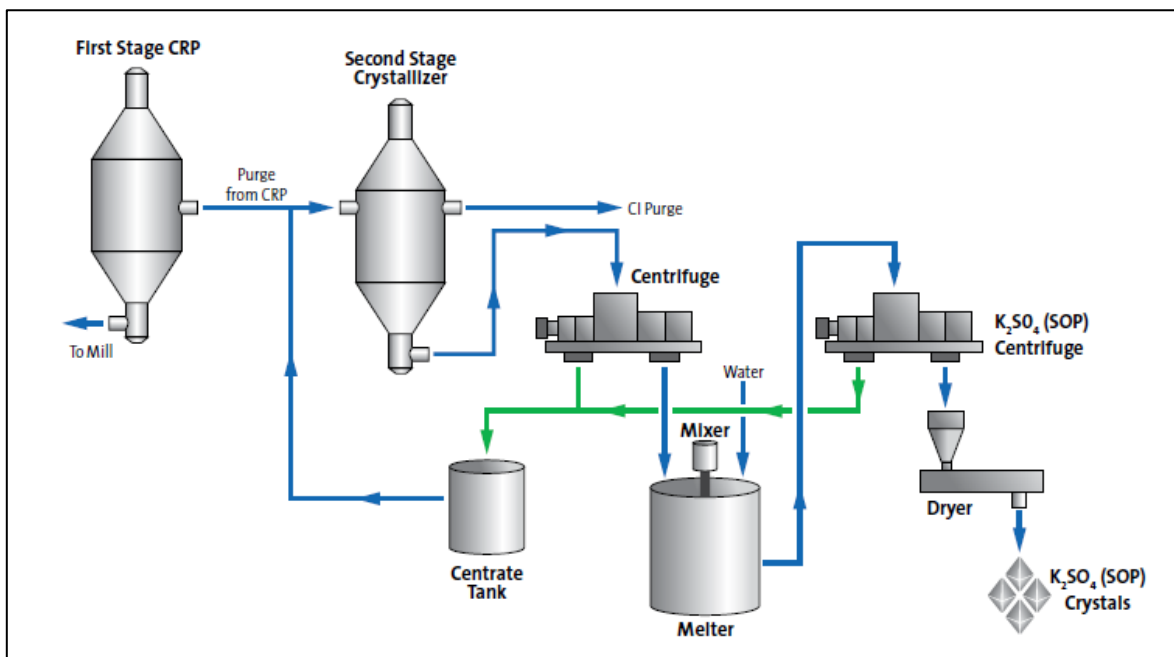


Figura 15: Esquema general de cristalizador E-CRP (Veolia, 2017).

Este sistema utiliza el mismo principio que los CRP con el agregado de una segunda etapa de cristalización (Figura 15) que busca aumentar la remoción de potasio. Como ya se dijo anteriormente, el sistema CRP utiliza como base la baja solubilidad del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  frente al  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$  a una temperatura cercana al punto de ebullición con tal de recuperar  $\text{Na}^+$  cristalizando en forma de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , burkeita ( $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , eliminando  $\text{Cl}^-$  a través de la solución remanente. Se debe considerar que la presencia de sólidos disueltos dentro de la solución aumenta el punto de ebullición (Bialik, Theliander, Sedin, Verrill, & Demartini, 2008) alcanzando una temperatura de  $109^\circ\text{C}$ .

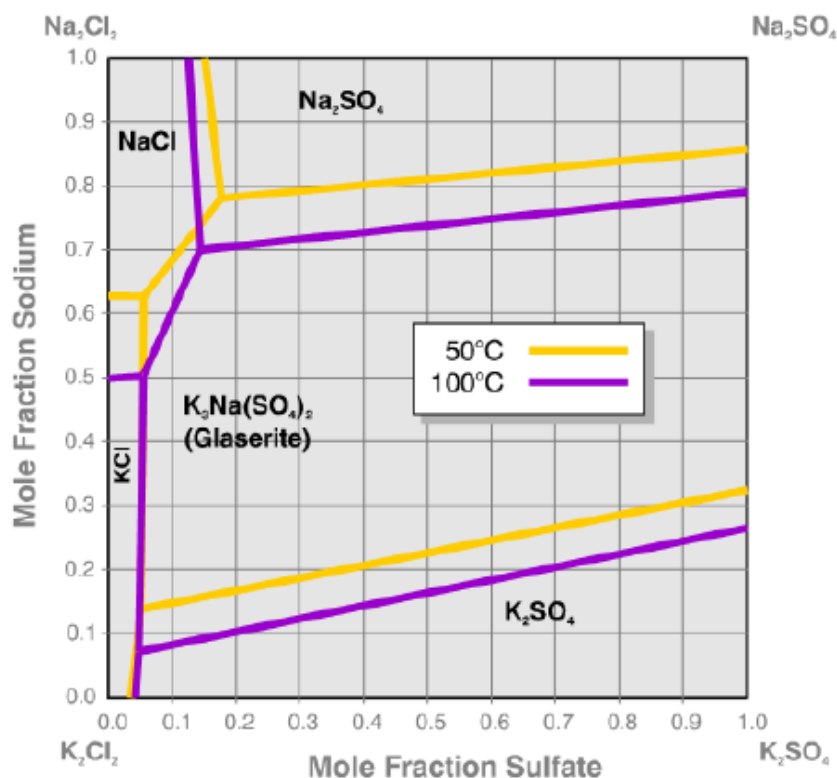


Figura 16: Diagrama de fase sistema  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$  en agua (Begley, n.d.).

La remoción de potasio se hace a través de la formación de glaserita ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Figura 16) en el cristalizador E-CRP, cuyo funcionamiento es el de un separador flash, a baja temperatura y presión,  $54^\circ\text{C}$  y  $0,1$  bar respectivamente, con tal de aprovechar la baja solubilidad de la glaserita obteniendo un mayor rendimiento. Los cristales luego son parcialmente disueltos de manera selectiva dejando en fase sólida el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  purificado. Estas

sales al ser eliminadas en forma sólida pueden ser reutilizados como fertilizantes dando un valor agregado al proceso. Parte de la solución restante es devuelta a la primera etapa minimizando las pérdidas de sodio y purgando la otra parte con alto contenido de cloruros.

## Problemática

De acuerdo con la información entregada por el proveedor, Veolia, el sistema E-CRP mejora considerablemente la recuperación de sodio al mismo tiempo que elimina el cloruro y potasio como se muestra en la (Tabla 3). Esto. En base a estimaciones propias de la compañía con las cuales realizaron los balances de masa del diseño del proceso.

*Tabla 3: Eficiencia remoción y recuperación iones de cloruro, potasio y sodio del sistema E-CRP.*

| Eficiencia remoción |        |
|---------------------|--------|
| Cl <sup>-</sup>     | 90-95% |
| K <sup>+</sup>      | 95-99% |
| Na <sup>+</sup>     | 90-95% |

El diseño de este proceso considera en la entrada una alimentación de ceniza proveniente del precipitador electrostático con un contenido fijo en las cantidades de cada sal sin tomar en cuenta la variación que estas puedan tener en el tiempo. Sin embargo, debido a las condiciones de operación propias de cada planta, la fracción de cada sal en la ceniza puede verse afectada. Una de estas sales es el carbonato de sodio que ve condicionada su formación en función de la temperatura y sulfidez dentro de la caldera recuperadora. Entonces, para condiciones extremas donde la sulfidez del licor es muy alta y/o la temperatura en el horno es baja la formación de carbonato en los gases de combustión se verá mermada. Por el contrario, la formación de carbonato será favorecida cuando la sulfidez del licor es baja y la temperatura del horno es alta (Hupa, 1993).

En consecuencia, la cantidad de carbonato dentro de la ceniza del PPT podría variar afectando la eficiencia del cristalizador E-CRP. Por lo que se debe evaluar el cambio de composición de dicha sal con tal de determinar si existe variación en las etapas de cristalización.

## Balance de masa

Para entender el funcionamiento del sistema completo de cristalización por 2 etapas E-CRP es necesario plantear los balances de masa por los cuales está controlado el proceso de acuerdo diagrama mostrado en la Figura 17.

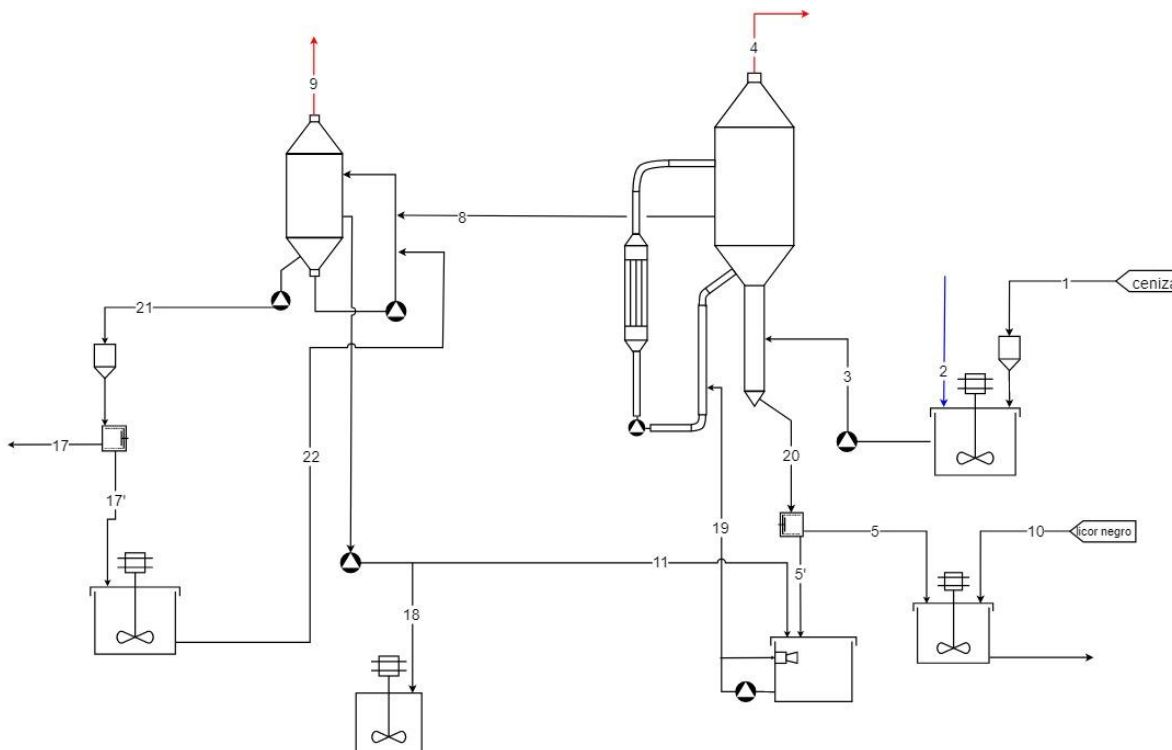


Figura 17: Diagrama de proceso simplificado cristizador doble etapa. (Elaboración propia)

En primer lugar, este proceso no presenta reacción química de ninguno de los componentes de la ceniza, sin embargo, al ser sales disueltas existe un intercambio iónico al momento de ser precipitadas las sales. Por lo tanto, para que exista congruencia en cada etapa del cristizador el balance se realiza en base a la masa de cada ion por separado y por la sal en su conjunto. En segundo lugar, la solubilidad es una variable que depende de varios factores como el soluto, solvente, concentración y la temperatura, siendo esta última el factor más determinante, por lo que realizar una simulación en base a todas estas variables supone un desafío que escapa de los alcances de esta memoria. Así entonces, el rendimiento de la cristalización de las sales será evaluado mediante un factor de separación, es decir:

$$\text{factor de separación} = \frac{x_{\text{sal entrante}}}{x_{\text{sal saliente}}} \quad (4)$$

Con dicho factor de separación se calculará la separación de todas las sales en cada etapa del cristizador considerando el mismo cristizador, además de la centrifuga que separa las sales.

Así entonces, se realiza el balance de masa global y por etapas, ver anexos. Utilizando las consideraciones anteriores se genera un balance de masa del proceso en su totalidad mostrando los principales flujos, como se muestra en la Figura 18:

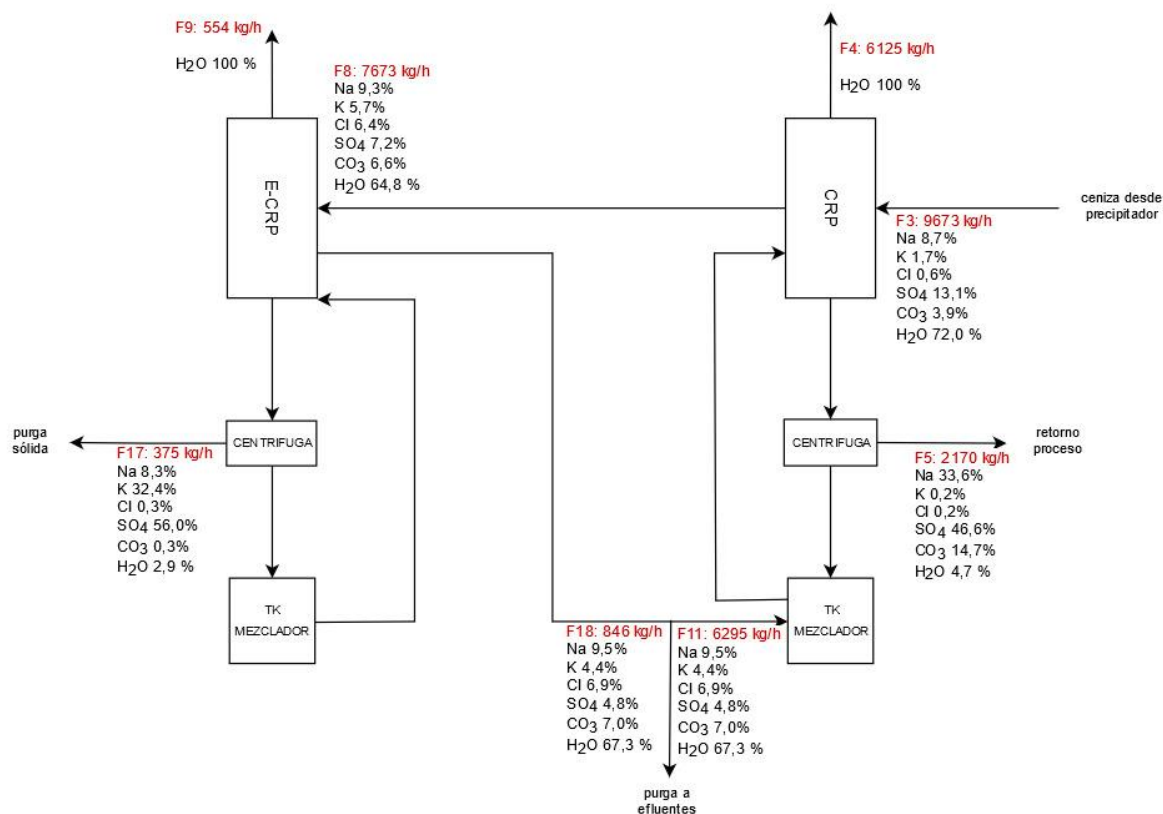


Figura 18: Esquema de bloques del balance de masa con condiciones iniciales.

## 11. Cristalización

La cristalización es un proceso de separación y purificación utilizado ampliamente en la industria en la obtención de productos, recuperación de reactivos o eliminación de desechos. Puede ser definida como el cambio de fase en el cual un producto cristalino es obtenido desde una solución (Myerson & Ginde, 2002). Una solución es una mezcla de dos o más compuestos que forman una sola fase. Generalmente se encuentra en forma líquida, pero se pueden dar soluciones en estado sólido o gaseoso. Estas soluciones son la base de prácticamente todos los procesos industriales de cristalización.

### 11.1. Solubilidad

Típicamente, una solución se entiende como la mezcla de soluto y solvente, donde uno de los compuestos de la solución (soluto) está inmerso en menor proporción en el otro (solvente). Tanto soluto como solvente deben ser miscibles entre sí para que el primero pueda ser disuelto en el segundo. Para sales inorgánicas el solvente más utilizado es el agua pura ya que disuelve la gran parte de sales existentes, cuando un compuesto logra una concentración tal que, el solvente no puede seguir disolviéndolo se alcanza un estado de saturación de la solución donde existe un equilibrio termodinámico de los componentes. Esta condición es llamada solubilidad.

La solubilidad es específica para cada compuesto y viene expresado usualmente como:

$$\frac{\text{masa soluto [g]}}{\text{masa solvente puro [g]}} \quad (5)$$

La solubilidad de las especies puede ser afectada por diferentes factores (concentración, naturaleza del compuesto, presión, pH o temperatura) siendo este último el usado como una forma de control en procesos industriales. Generalmente, La solubilidad se ve afectada directamente con el aumento de temperatura o viceversa, habiendo casos donde la relación es inversa o cambiando su comportamiento con la variación de temperatura. Por ejemplo, el caso del sulfato de sodio y carbonato de sodio (Figura 19)

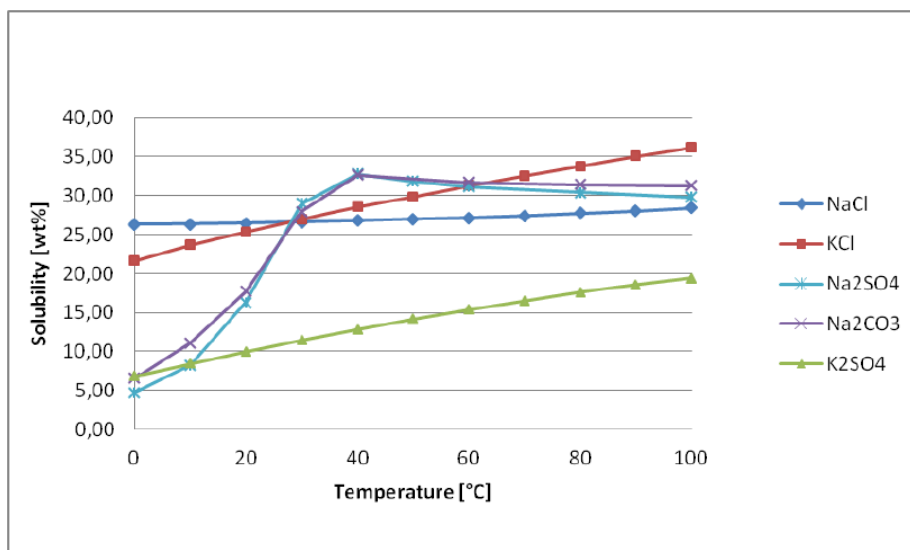


Figura 19: Solubilidad de sales inorgánicas puras en agua (Larsson, 2012).

Una solución en la cual la concentración del soluto excede el punto de equilibrio (saturación) a una temperatura dada es conocida como solución sobresaturada donde se alcanza el límite de solubilidad. Este concepto es esencial para dar lugar a la cristalización, que se profundizará más adelante. Una solución sobresaturada también es llamada metaestable, esto significa que una porción de la solución no necesariamente cristalizará. Cada solución posee una máxima cantidad que puede ser sobresaturada hasta volverse inestable. La zona que se mueve entre la curva de saturación y el límite inestable es llamado *zona metaestable* y es donde se busca que ocurran todas las operaciones de cristalización.

Para entender mejor estos conceptos en la (Figura 20) se muestra un esquema, el cual se detalla a continuación:

- Zona estable, donde la solución no está saturada y no puede ocurrir la cristalización.
- Zona metaestable, región sobresaturada entre la curva de solubilidad y límite de sobresaturación, donde la cristalización y su crecimiento ocurre.
- Zona inestable, lugar por sobre el límite de sobresaturación, donde la solución presenta altos niveles de sobresaturación afectando la cristalización.

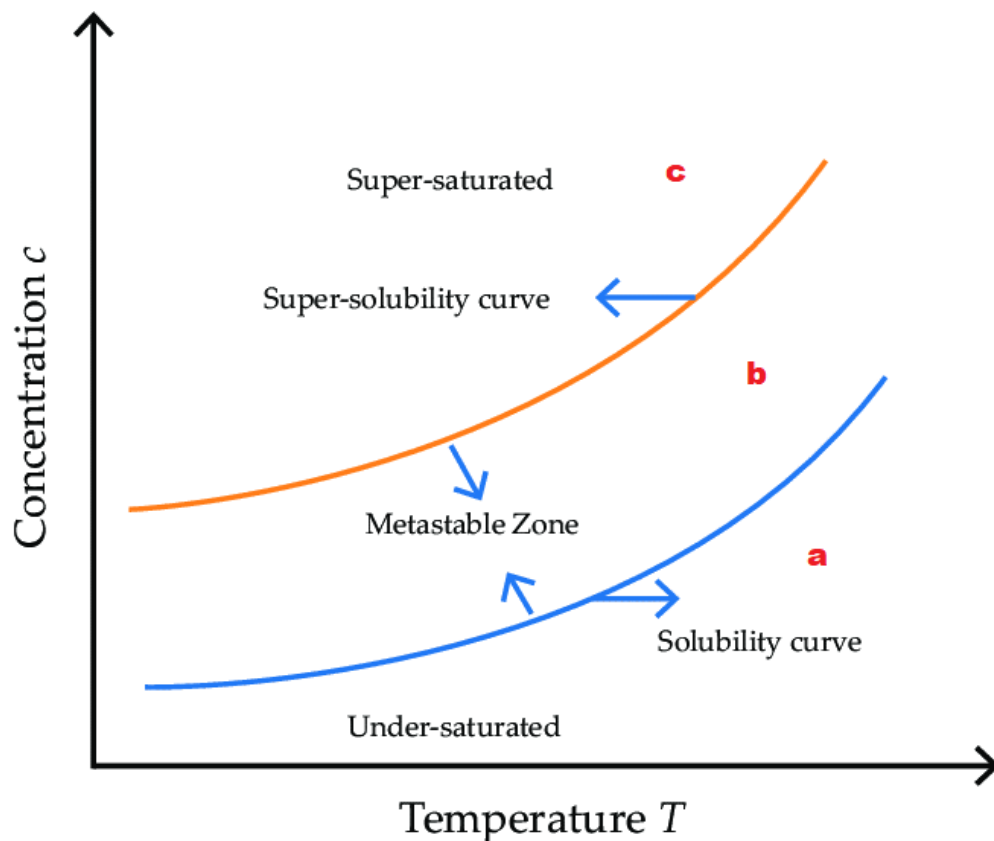


Figura 20: Diagrama zona metaestable. (Dai, Lu, Peng, Yang, & Zhu, 2017).

Existen diferentes métodos para alcanzar la sobresaturación. Existen cuatro métodos principales los cuales se mencionan a continuación:

1. Cambio de temperatura.
2. Evaporación del solvente.
3. Reacción química
4. Cambios en la composición en el solvente.

Dentro de estos métodos el principio de cristalización para las sales inorgánicas son la evaporación del solvente tal como se mencionó anteriormente y el cambio de su composición debido al efecto del ion común entre las sales.

## 11.2. Nucleación

Como ya se dijo anteriormente una solución sobresaturada es necesaria para que ocurra cristalización. La solución en este estado no se encuentra en equilibrio, por lo que comienza a cristalizar con tal de equilibrarse.

La cristalización está descrita por dos etapas. La primera etapa de separación o “nacimiento” del cristal y la segunda etapa de crecimiento de este cristal. A estos dos pasos se le conoce como *nucleación* y *crecimiento cristalino*. Para entender mejor este mecanismo es necesario clasificarlo tal como se aprecia en la (Figura 21). La primera nucleación ocurre en ausencia de superficies cristalinas donde, la nucleación homogénea es espontánea, pero teórica ya que rara vez se da en la práctica, mientras que la nucleación heterogénea ocurre en presencia de impurezas externas. Por otro lado, la nucleación secundaria involucra la presencia de cristales y de las interacciones del ambiente (paredes del cristalizador, agitadores, etc) (Myerson & Ginde, 2002).

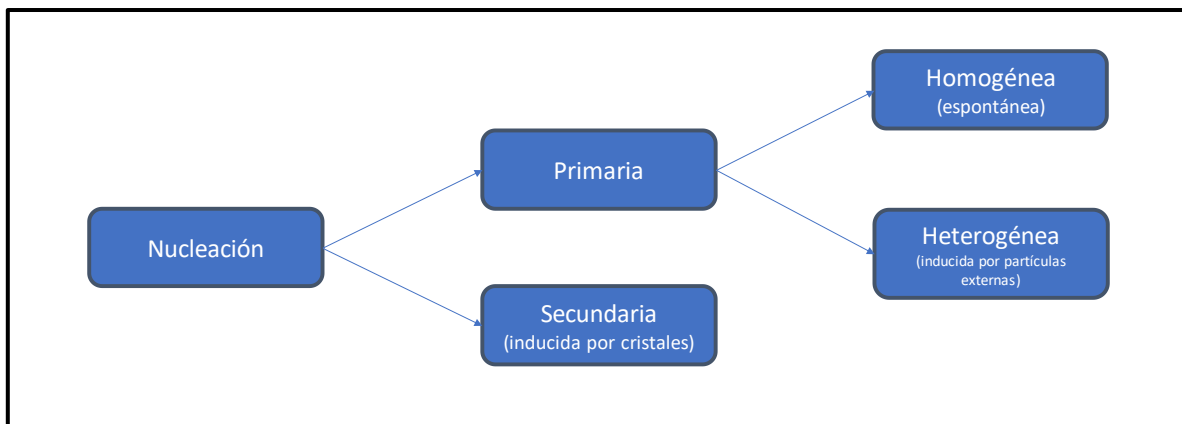


Figura 21: Esquema nucleación.

### 11.2.1. Nucleación homogénea

La teoría clásica (Nielsen, 1964; Volmer, 1939) asume la formación de clúster en solución como un mecanismo de adición:

$$a + a = a_2$$

$$a + a_2 = a_3$$

$$a + a_3 = a_4$$

$$\dots \dots \dots \dots \dots$$

$$a_{c-m} + a_m = a_c$$

continuará hasta que alcance el tamaño crítico donde ocurrirá la nucleación. Esta nucleación es difícil de observar en la práctica debido a las impurezas y características físicas como las superficies de los cristalizadores, agitadores y baffles.

### 11.2.2. Nucleación heterogénea

La nucleación ocurre en presencia de agentes externos, necesitando menor energía que la nucleación homogénea. Esto en la práctica implica que se requiera una menor sobresaturación para lograr la nucleación. Debido a que no existe un medio ideal, el cual siempre tendrá partículas externas, es que la nucleación heterogénea prima en todos los procesos.

### 11.2.3. Nucleación secundaria

La nucleación es lograda gracias a la presencia de cristales en la solución super saturada que sirven como catalizador del fenómeno. Las teorías de la nucleación secundaria se pueden clasificar en dos categorías, la primera sobre el cristal padre que incluye: dust breeding, needle breeding y collisiom breeding. También puede ser originado por el soluto en la fase líquida que incluye: concentración de impurezas gradiente de nucleación y nucleación debido al corte de fluido.

La velocidad de nucleación secundaria está gobernada por tres procesos:

1. Generación del núcleo secundario sobre o cerca de la fase sólida.
2. Remoción de clúster.
3. Crecimiento para formar una nueva fase sólida.

Existen factores que afectan estos procesos:

- Grado de sobresaturación, es el parámetro crítico que controla la velocidad de nucleación. En un estado de alta sobresaturación, la capa absorbida es más gruesa dando como resultado un número grande de núcleos. El alto grado de sobresaturación implica un aumento en la micro rugosidad de los cristales resultando en que la probabilidad de que el núcleo sobreviva sea mayor.
- La temperatura, en muchos sistemas, disminuye la velocidad de nucleación secundaria para una sobresaturación dada, sin embargo, en algunos sistemas, como

el cloruro de potasio, la temperatura ayuda en la velocidad de nucleación e incluso no presenta variaciones.

- La agitación, ayuda a la velocidad de nucleación en general, la dureza del material del agitador también ayuda a la nucleación.
- La presencia de impurezas en pequeñas cantidades puede ayudar en el rendimiento de la nucleación, sin embargo, es imposible predecir el efecto que se tendrá.
- La presencia de aditivos puede mejorar el rendimiento o inhibir la solubilidad de la sustancia. (Myerson & Ginde, 2002)

### 11.3. Crecimiento cristalino

Como ya se explicó previamente la nucleación es el comienzo del proceso de separación. El siguiente paso entonces es el aumento de tamaño de estos núcleos agregando moléculas de soluto desde la solución super saturada. Esta etapa de la cristalización se llama crecimiento cristalino.

El crecimiento cristalino puede ser descrito por el cambio de la dimensión del cristal en el tiempo. Esto es llamado velocidad de crecimiento lineal, sin embargo, esto se acota a la velocidad de crecimiento en la dirección de la normal de una cara del cristal.

Otro método de medición del crecimiento cristalino es como el cambio de masa en el tiempo. Este incremento de masa en el tiempo es a menudo usado y puede ser directamente relacionado con la velocidad lineal de crecimiento a través de la relación:

$$R_G = \frac{1}{A} * \frac{dm}{dt} = 3 \frac{\alpha}{\beta} * \rho G = 3 \frac{\alpha}{\beta} * \rho * \frac{dL}{dt} \quad (5)$$

Donde:

$R_G$  = incremento de masa por unidad de tiempo por unidad de área

$A$  = área de la superficie del cristal

$\alpha, \beta$  = características de forma de volumen y área, respectivamente

$\rho$  = densidad del cristal

$L$  = Característica de dimensión

Esto puede ser razonablemente estimado o puede ser bastante pobre, dependiendo de la forma actual del cristal.

## 12. Materiales y Métodos

A continuación, se detallarán los reactivos, materiales y metodología experimental utilizada para el análisis del cambio de composición de la ceniza simulada. Este trabajo se ha realizado en base a la información entregada en el balance de masa hecho por Veolia.

### 12.1. Reactivos

- Sulfato de sodio
- Carbonato de sodio
- Cloruro de sodio
- Sulfato de potasio
- Cloruro de potasio
- Ácido clorhídrico 1 normal
- Anaranjado de metido 1,0%
- Fenolftaleína 0,5%
- Glicerina

### 12.2. Materiales

- Balanza
- Termobalanza
- Embudo Büchner
- Guantes (nitrilo y cuero)
- Papel filtro fibra de vidrio
- Probeta (50 y 100 mL)
- Matraz aforado (50 y 100 mL)
- Matraz Kitasato 1000 mL
- Vasos precipitados (50, 100, 300 y 500 mL)
- Termómetro digital
- Bureta 50 mL

## 12.3. Equipos experimentales

### 12.3.1. Cristalizador escala laboratorio

Equipo diseñado específicamente para realizar una cristalización batch. Está compuesto con un recipiente donde se concentra la solución, un condensador de un paso, calefactor con agitación magnética y un vaso precipitado adaptado que contiene el fluido calefactor.

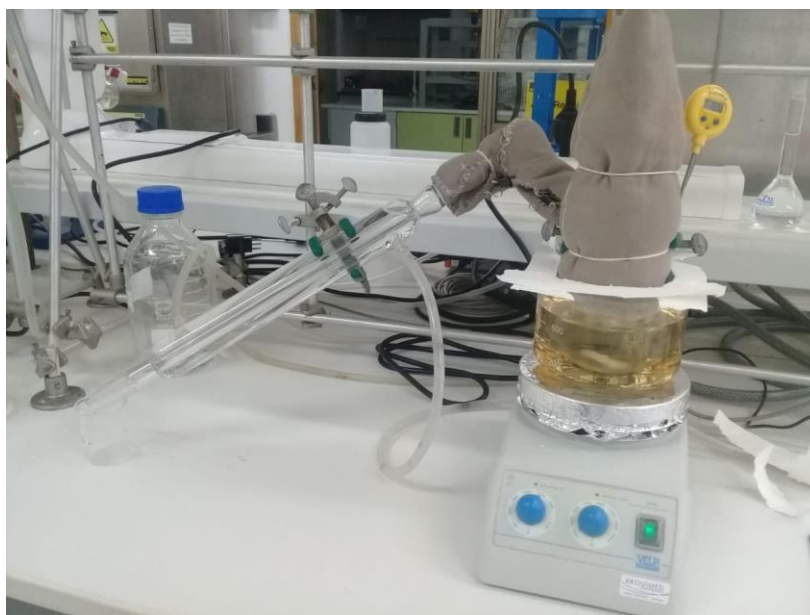


*Figura 22: Configuración equipo de cristalización.*

### 12.3.2. Rotavapor RE100-Pro

Equipo en el que se realiza principalmente destilaciones a presión reducida bajando la temperatura de ebullición. El equipo cuenta con un baño termoregulado, un condensador, un balón donde se lleva a cabo la concentración de la solución y otro para colectar el destilado, un panel de control que permite control la temperatura y revoluciones del balón con la muestra. Además, de una bomba de vacío para reducir la presión del sistema.



*Figura 23: Configuración Rotavapor RE100-Pro.*

### 12.3.3. Espectrómetro de emisión de plasma ICP

El espectrómetro de emisión de plasma ICP (plasma acoplado inductivamente, por sus siglas en inglés) es un equipo que utiliza una fuente emisión de plasma para producir electrones excitados e iones que emiten radiación electromagnética en longitudes de onda característica de un elemento particular. Es usado para medir de manera muy precisa una amplia variedad de metales por su capacidad multi-elemento.



*Figura 24: Equipo Optima 7300 DV, Perkin Elmer*

#### 12.3.4. Dionex™ ICS-2100 (Crómatografía líquida)

El Cromatógrafo es un equipo para el análisis de distintos aniones a través del método físico de separación para la caracterización de muestras complejas. El principio se basa en la retención selectiva permitiendo identificar y cuantificar dichas muestras. El equipo cuenta con una bomba de alta presión, un inyector de muestra, columnas separadoras, un compresor una celda de conductividad y un sistema de recolección de datos.



*Figura 25: Equipo Dionex™ ICS-2100*

#### 12.4. Metodología

La presente metodología muestra el desarrollo de las distintas etapas que se realizaron en cada una de las cristalizaciones y sus posteriores análisis. Esta experimentación se llevó a cabo en el laboratorio de Bioforest utilizando como base la información del balance de masa del cristalizador de dos etapas entregada por Veolia. A continuación, se muestra el esquema general de la experimentación:

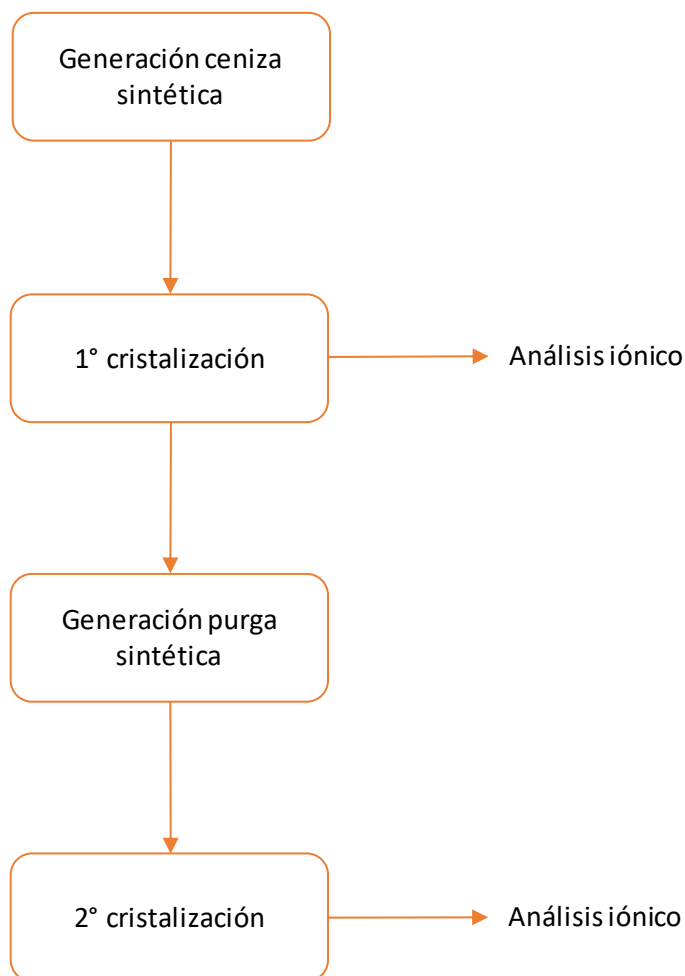


*Figura 26 Esquema metodología de trabajo experimental*

#### 12.4.1. Preparación 1º muestra

Inicialmente se debe elaborar la muestra que emula la ceniza del precipitador electrostático y que será sometida a la primera etapa de cristalización. Para una primera muestra se tomaron las sales mezcladas en la ceniza según el balance de masa y se llevaron a escala laboratorio, llamando a esta la muestra control.

La muestra control es mezclada con agua desmineralizada en un vaso de 250 [ml] hasta que las sales estén completamente disueltas. Para asegurarse que la cantidad de iones dentro de la muestra se condicen con lo planteado teóricamente, se toman 2 [ml] con una micropipeta y se aforan en 100 [ml] para su posterior análisis iónico.

#### 12.4.2. Primera cristalización

La primera etapa de cristalización se lleva a cabo en el cristalizador mostrado anteriormente (Figura 22). La solución, es introducida en el cristalizador y este a su vez queda inmerso en glicerina que es calentada mediante el agitador calefactor hasta que la mezcla alcance la temperatura óptima de operación ( $109^{\circ}\text{C}$ ), esto se realiza manteniendo en agitación durante unos 30 minutos para homogeneizar hasta que se observan las primeras burbujas en el líquido donde comienza el tiempo efectivo de cristalización. Se da paso al sistema de refrigeración (agua) y se deja cristalizar por 3 horas. Durante la cristalización el agua evaporada se recolecta en un vaso precipitado de 50 [ml] el cual tiene marcado el volumen de agua extraída para que la solución dentro del cristalizador alcance el 33% en sólidos. Alcanzado dicho valor el condensador es cambiado de posición de tal manera que el agua recircule al sistema.

Una vez terminada la cristalización, se separan los cristales obtenidos de la solución resultante. Para ello se toma el cristalizador con guantes térmicos, para evitar quemaduras ya que la temperatura debe mantenerse en  $109^{\circ}\text{C}$  y así evitar cambios en la solubilidad, y se filtra rápidamente en el sistema compuesto del matraz kitasato, embudo büchner con filtro de fibra de vidrio y la bomba de vacío. Los cristales que se quedan adheridos a las paredes del cristalizador son raspados cuidadosamente con una espátula y depositados sobre el embudo.

Una vez hecha la separación, la purga es transferida a un vaso precipitado de 250 [ml] previamente tarado para determinar su peso y volumen. Por otro lado, los cristales son dispuestos en un vaso precipitado de 50 [ml] que luego son pesados y secados en una termobalanza para ser nuevamente dispuestos en un vaso precipitado libre de humedad. Parte de las sales quedan pegadas al cristalizador, espátula, filtro y agitador magnético, por lo que

son disueltas con agua desmineralizada tibia y recuperadas en un vaso precipitado el cual se deja en una estufa a una temperatura de 105°C hasta que se evapora completamente el agua. Se repiten todos los experimentos variando el porcentaje de carbonato en la solución inicial con tal de asegurar repetibilidad de los experimentos.

#### 12.4.3. Preparación 2° muestra

Antes de realizar la segunda cristalización se debe elaborar nuevamente la muestra a cristalizar. Para ello se toman los valores del balance de materia correspondientes a la salida de la purga del cristalizador y se prepara la muestra control. Los valores se muestran a continuación:

*Tabla 4: Caracterización muestra purga sintética de control*

| Sales     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | NaCl            | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KCl                           |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------------|
| % en masa | 11,78%                          | 28,56%                          | 24,62%          | 28,44%                         | 6,60%                         |
| Iones     | Na <sup>+</sup>                 | K <sup>+</sup>                  | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>  | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> |
| % en mol  | 25,89%                          | 16,22%                          | 18,07%          | 23,64%                         | 16,17%                        |

Con estos valores se genera una purga con una cantidad de 50 [g] entre todas las sales y se mezcla con agua desmineralizada en un vaso precipitado de 250 [ml]. Se debe agregar agua hasta alcanzar un 33% en sólidos, que corresponde a 101,52 [g] de agua desmineralizada. Debido a que la cantidad de sales poco solubles es mayor en la purga se agregan adicionalmente 20 [ml] de agua desmineralizada con tal de asegurar la disolución completa de las sales.

#### 12.4.4. Segunda cristalización

La segunda etapa de cristalización se lleva a cabo en el rotavapor modelo RE100-pro (Figura 23). Antes de introducir la purga control se enciende el calefactor donde se utiliza como fluido térmico agua desmineralizada la cual es llevada a 60°C. Por otra parte, la purga sintética es calentada hasta una temperatura de 109°C mientras está en agitación. Cuando se alcanza la temperatura mencionada se toma el vaso precipitado con guantes térmicos y rápidamente se introduce al balón del rotavapor, acto seguido se enciende la bomba de vacío,

cuya presión máxima de vacío que logra es de 25 pulgadas de Hg (aproximadamente 16,66 [kPa] absoluta) luego se pone en contacto el balón con el fluido calefactor y se agrega una agitación de 100 rpm a este. De acuerdo con el balance de materia se le extrae alrededor de un 10% de agua a través de la evaporación correspondiente a 10 [ml] de agua. Debido al exceso de agua con el que cuenta la purga control se deben extraer en total 30 [ml] de agua desde la solución para alcanzar la condición deseada. Para no sobrecalentar la bomba se deja reposar por 30 minutos mientras se mantiene la solución en agitación. Pasado el tiempo de reposo se reinyectan 10 [ml] de agua y se enciende la bomba para repetir la evaporación, esto se realiza 2 veces.

Terminada la cristalización se separan los cristales formados del remanente sobrante. Para ello se vuelve a utilizar el sistema anteriormente mencionado de filtración. Al igual que en la etapa anterior el remanente es pesado en un vaso precipitado de 250 [ml] previamente tarado y se determina aproximadamente su volumen. Por otra parte, los cristales son dispuestos en un vaso precipitado de 100 [ml] y pesados en una termobalanza con tal de extraer el agua y dispuestos nuevamente en otro vaso precipitado de igual característica. Todo cristal sobrante que haya quedado en el papel filtro, embudo büchner, matraz kitasato, espátula y vasos precipitados es recolectado y disuelto en un vaso precipitado de 500 [ml] que finalmente es colocado en una estufa a 105°C con tal de evaporar el agua y determinar los cristales perdidos. Al igual que en la primera cristalización se repiten las experiencias.

#### 12.4.5. Análisis iónico

El análisis de los distintos iones ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ) es realizado por distintos equipos. Los cationes son medidos mediante el equipo de espectroscopia de emisión de plasma, mientras que el ion sulfato se mide mediante el equipo de cromatografía. El ion cloruro se mide por titulación usando una bureta, nitrato de plata como titulante y cromato de potasio como indicador. Finalmente, el ion carbonato también es cuantificado mediante un equipo de titulación compuesto por un dispensador electrónico de ácido clorhídrico como medio titulante y el uso de indicadores para determinar el punto de equilibrio (fenolftaleína y anaranjado de metilo).

## 13. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la experimentación hecha en el laboratorio. La metodología experimental desarrollada fue descrita anteriormente en la sección (12.4) y fue elaborada en función de los objetivos de esta tesis. Así entonces, la presentación de los resultados se divide como se muestra a continuación:

- Preparación muestra problema.
- Primera cristalización.
- Preparación purga problema.
- Segunda cristalización.
- Modificación balance de masa

### 13.1. Preparación muestra problema

La elaboración de la muestra control se llevó a cabo en base a los porcentajes de cada ion dentro de la ceniza de acuerdo con el balance de materia previamente desarrollado. Para este análisis se modificó el porcentaje en moles del ion carbonato entre 0 – 20%, en intervalos de 5%, dentro de la mezcla variando la cantidad de carbonato de sodio y sulfato de sodio sin modificar la cantidad del resto de sales. Los valores de composición de las soluciones iniciales de ambas experiencias pueden verse en detalle en la sección de Anexo 2.

Cada solución es preparada con 50 [g], debido a que las dimensiones del cristizador no permiten volúmenes muy altos, siendo esta masa correspondiente a 28% en sólidos, dado por el balance de masa, mientras que el 72% correspondiente a agua desmineralizada es 128,57 [g].

### 13.2. Primera cristalización

El proceso de cristalización se lleva a cabo en el equipo descrito en la Figura 22. El proceso se llevó a cabo durante 3 horas, donde la evaporación del agua que se debe hacer para alcanzar el 33% en sólidos se logró 1 hora después de empezar la cristalización. Una vez finalizada la experiencia y habiendo separado los cristales obtenidos de la purga se procede a medir los

iones de interés mediante los métodos expuestos (ver Anexo 3). Los valores de masa y purga obtenidos son recopilados en las tablas del Anexo 2.

Como se observa en la Figura 27 la recuperación de cristales aumenta a medida que se incrementa la cantidad de carbonato en la solución. La cristalización se llevó a cabo durante 3 horas, luego que se alcanzara el porcentaje en sólidos óptimo, 33% SS; esto principalmente por disponibilidad de tiempo en el laboratorio. Sin embargo, según recomendaciones el tiempo de cristalización debiese haber sido cercano a las 24 horas con tal de alcanzar el equilibrio en la solución (Green & Frattali, 1946). Esto podría haber significado un mayor tamaño en los cristales recuperados.

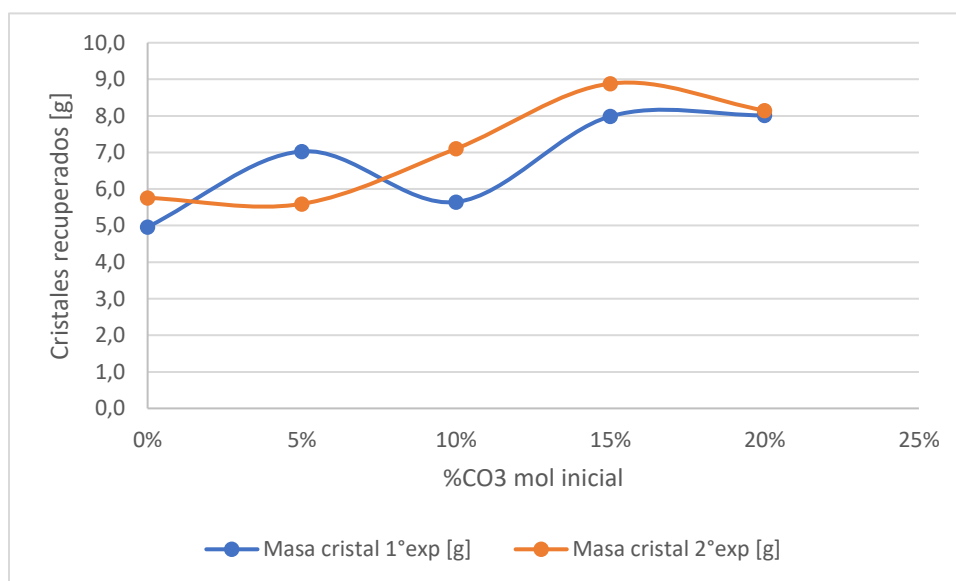


Figura 27: Gráfico de formación de cristales en primera etapa de cristalización en función de la composición de carbonato en solución inicial.

Como ya se dijo anteriormente la obtención de cristales de sulfato de sodio se hace en forma de burkeita, la cual presenta una mezcla de sales de sulfato y carbonato de sodio. De acuerdo con estudios de soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  la presencia de un alto contenido de carbonato aumenta la cantidad de sales precipitadas debido a la formación de la sal doble de dicarbonato de sodio ( $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ), la cual produce cristales más pequeños generando una aglomeración de estos y adhiriéndose a las paredes de los equipos experimentales (Shi,

Frederick, & Rousseau, 2003)(Verril, Rousseau, & Wilkinson, 2005). Respecto con la (Figura 28) se puede determinar el cristal formado dependiendo de la cantidad de carbonato en la composición molar inicial.

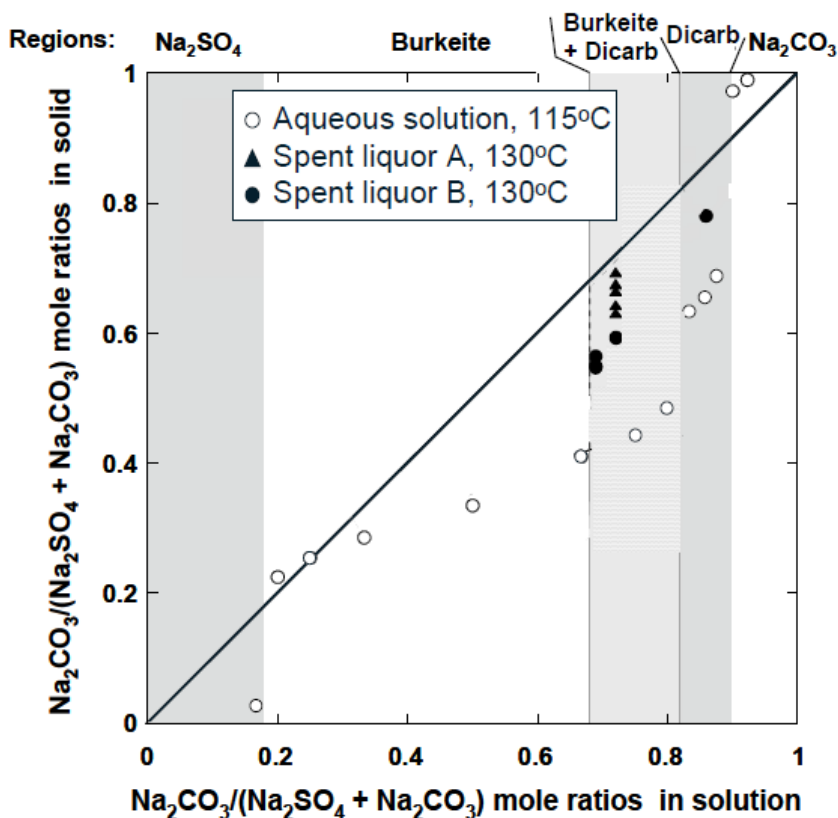


Figura 28: Comparación de la relación molar de sulfato de sodio y carbonato de sodio entre la fase sólida y fase en solución (Verril et al., 2005).

Entonces, de la composición inicial (Tabla 5) se aprecia que sin carbonato solo cristaliza sulfato de sodio y a medida que se incrementa la cantidad de carbonato se empieza a formar burkeita hasta alcanzar la cantidad de 20% molar de carbonato donde coexiste la mezcla de burkeita y dicarbonato de sodio.

Tabla 5: Composición molar de soluciones iniciales de carbonato de sodio sobre sulfato de sodio.

| % molar CO <sub>3</sub>            | 0% | 10%  | 20%  |
|------------------------------------|----|------|------|
| $Na_2CO_3 / (Na_2CO_3 + Na_2SO_4)$ | 0  | 0,36 | 0,70 |

Así entonces, la formación de dicarbonato de sodio puede explicar la obtención de más cristal con el aumento de carbonato de sodio en la solución inicial.

Para entender el fenómeno sucedido se realizó un análisis visual de los cristales. A continuación, se muestran las fotos sacadas con microscopio de acuerdo con el porcentaje de carbonato en la solución inicial:

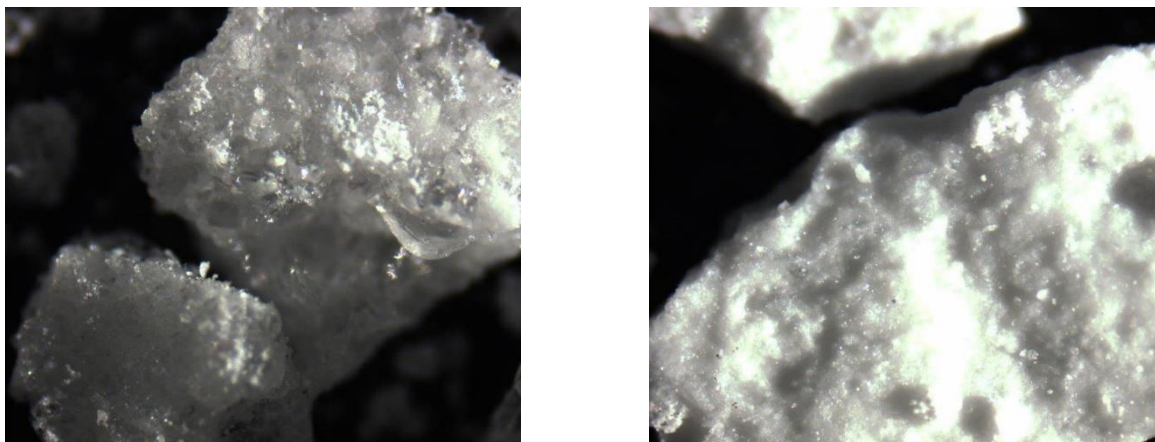


*Figura 29: Cristal con 0% en mol de Carbonato (izquierda). Cristal con 5% en mol de carbonato (derecha). Escala 400 micrómetros.*

De estos cristales se observa que sin carbonato de sodio se aprecia un cristal vidrioso mientras que con 5% de carbonato mantiene cierta brillantez, pero desaparece la característica vidriosa.

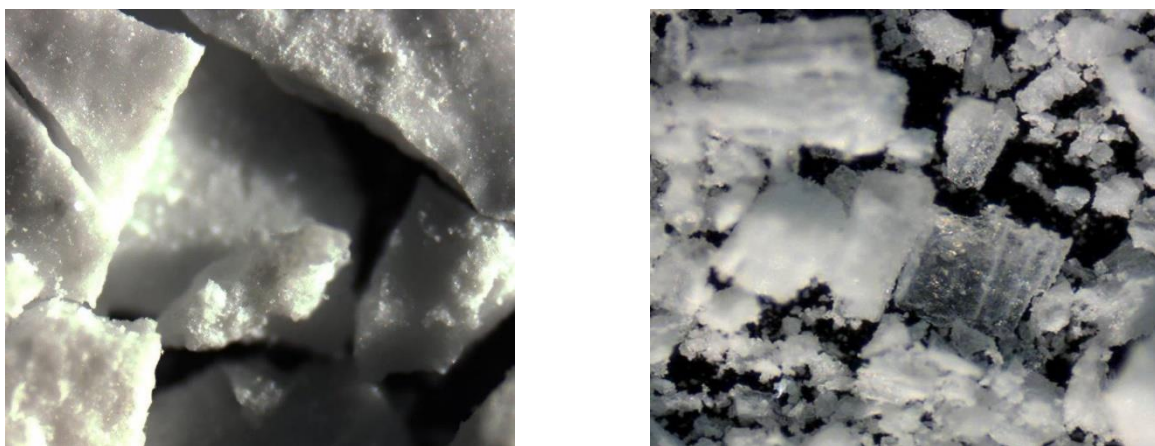


*Figura 30: Cristal con 10% en mol de Carbonato (izquierda). Cristal con 15% en mol de carbonato (derecha). Escala 400 micrómetros.*

Con 10% los cristales se aprecian con un blanco más pálido, en estas condiciones existe en su mayoría cristales de burkeita. Por otra parte, cuando se aumenta a 15% se puede observar que vuelve el carácter brillante de los cristales.

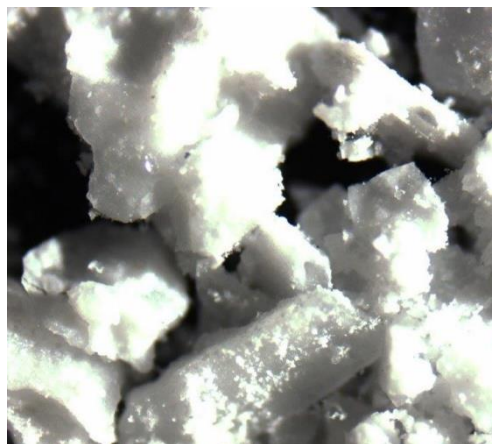


Figura 31: Cristal con 20% en mol de Carbonato. Escala 400 micrómetros.

Finalmente, con 20% de carbonato el cristal vuelve a tornarse blanco, sin embargo, se observa como los cristales presentan en su superficie partículas finas lo cual indica la presencia de dicarbonato de sodio.

Por otra parte, cada ion es graficado de acuerdo con la variación de su porcentaje en masa en función del cambio molar de carbonato en la solución inicial tal como se muestra a continuación:

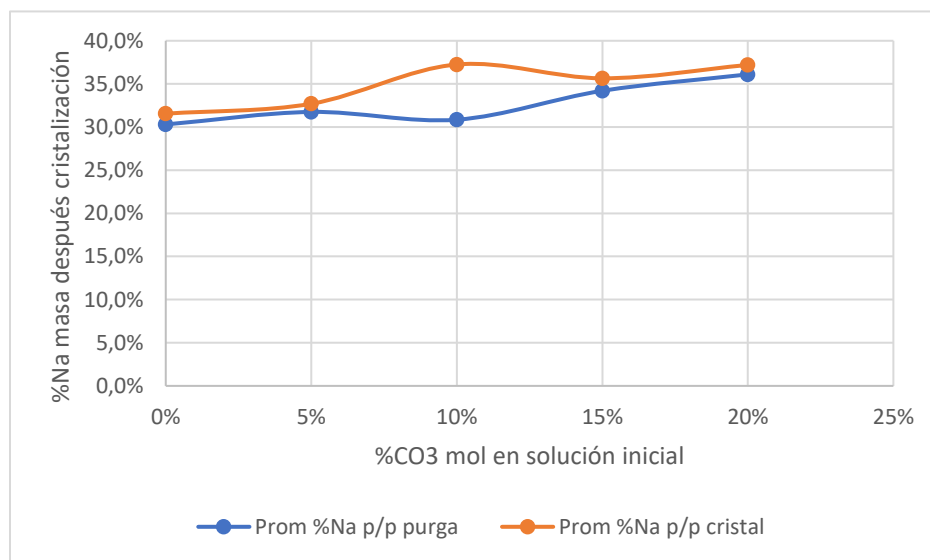


Figura 32: Variación de concentración de sodio posterior a la primera etapa de cristalización.

Se observa de la Figura 32 que la concentración de sodio posee la misma tendencia de aumento con el carbonato, esto se justifica tal como se ve en la Tabla 6 donde un incremento del carbonato de sodio en desmedro del sulfato de sodio genera una mayor concentración de

sodio en la solución inicial. Sin embargo, existe un aumento en la concentración dentro del cristal cuando el carbonato alcanza un 10% en mol. Esto podría significar una recuperación mayor de sodio.

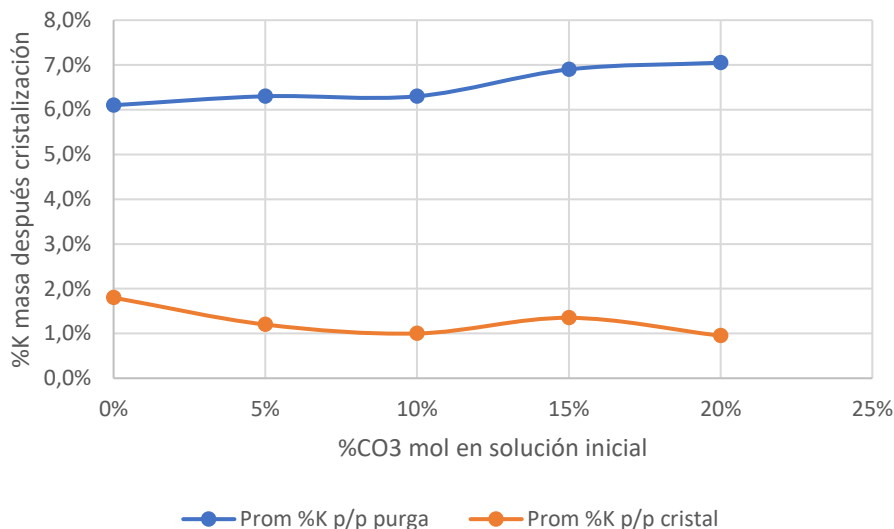


*Figura 33: Variación de concentración de potasio posterior a la primera etapa de cristalización.*

De la Figura 33 se muestra como existe una relación directa entre el potasio contenido tanto en el cristal como en la purga y el carbonato en la solución inicial. Por un lado, el potasio se ve aumentado en la purga a medida que se agrega más carbonato a la solución inicial, y por el otro la disminución de la cantidad del ion potasio en el cristal obtenido. Esto se podría explicar debido a que la presencia del ion  $\text{CO}_3$  mantendría el potasio en solución, además el potasio no forma  $\text{K}_2\text{CO}_3$  por su elevada solubilidad a altas temperaturas. Lo anterior representa una situación favorable en el proceso ya que se busca que el contenido de potasio en el cristal sea la menor concentración posible intentando que todo el potasio se vaya junto a la purga desde el cristalizador.

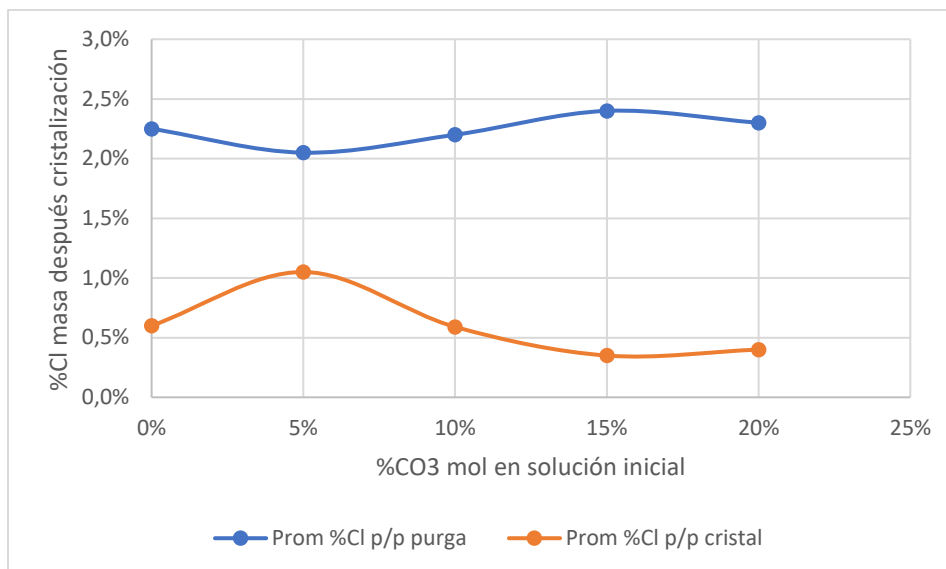


Figura 34: Variación de concentración de cloruro posterior a la primera etapa de cristalización.

De la Figura 34 se observa que el contenido de cloruro en la purga se mantiene constante con el cambio de composición de carbonato mientras, que en el cristal se ve un aumento de concentración de casi el doble (0,6% a 1,1%) cuando el carbonato es de 5% molar lo cual empieza a disminuir a medida que aumenta la cantidad de carbonato inicial. Sin embargo, la variación de composición de cloruro es muy baja para concluir un comportamiento positivo o negativo.

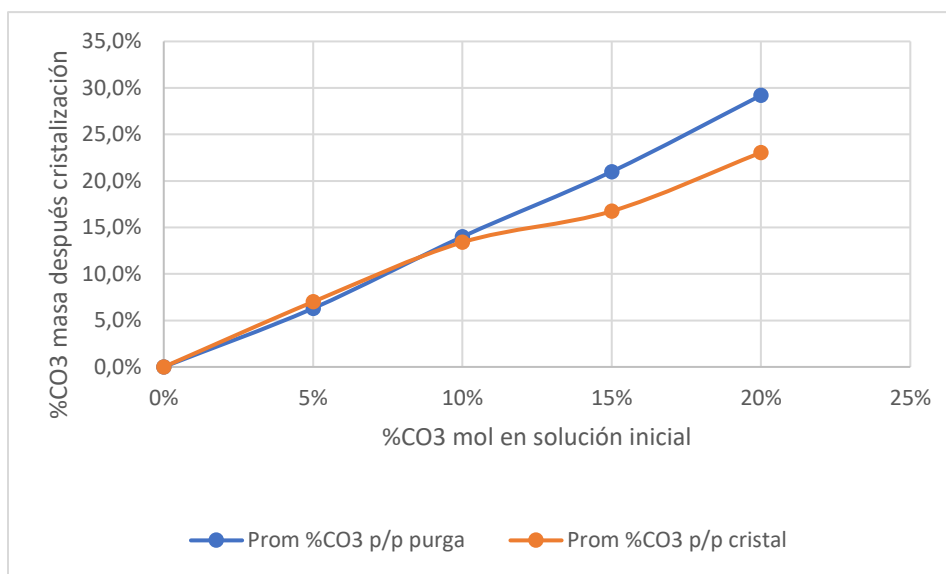


Figura 35: Variación de concentración de sodio posterior a la primera etapa de cristalización.

De la Figura 35, se observa un aumento de la concentración tanto en los cristales como en la purga, esto se puede explicar con el aumento de carbonato de sodio en la solución inicial debido a que porcentualmente hablando existe más sodio unido al carbonato de sodio que al sulfato de sodio siendo este incremento esperable dentro del cristalizador.

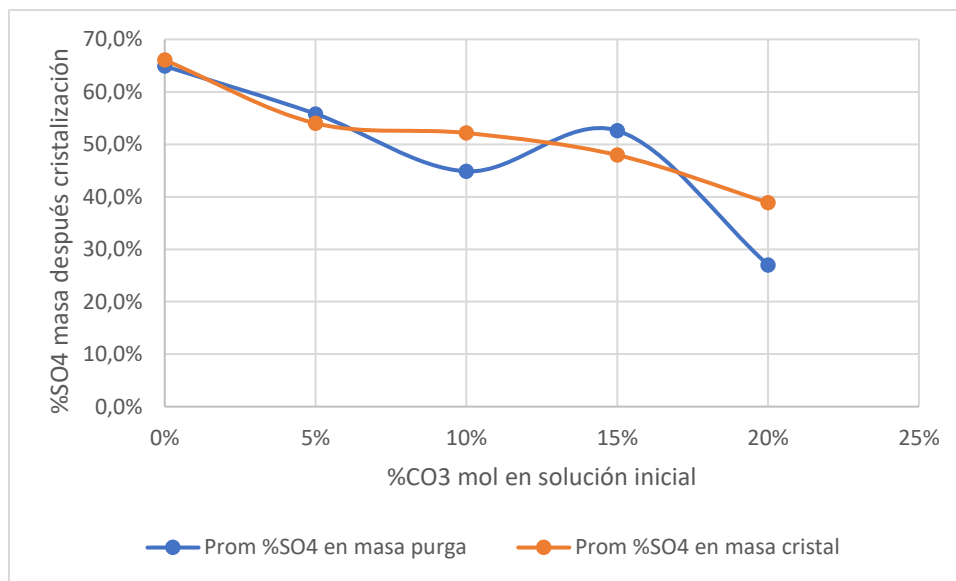


*Figura 36: Variación de concentración de sulfato posterior a la primera etapa cristalización.*

De la Figura 36, se observa como existe un decrecimiento importante de la concentración del ion en ambos, sin embargo, esto se debe a la disminución de la sal de sulfato de sodio cada vez que se aumentaba el carbonato de sodio en la ceniza sintética. Como se mencionó en el gráfico de sodio cuando el carbonato alcanza 10% existe una mayor composición en los cristales, al contrastarlo con la composición de sulfato se observa un cambio en el comportamiento del cristal, que si bien la tendencia siempre es a la baja este sufre no una variación.

De todo lo expresado anteriormente en los gráficos, si bien existen algunos cambios con la variación de carbonato en la solución, como en el sodio o sulfato, igualmente se observa una tendencia esperable en todos los casos no existiendo grandes cambios en la etapa de separación debido a la presencia de más carbonato. Para dar una reflexión es necesario analizar la relación de separación entre la masa de cada ion entrante y lo obtenido en cristales. Así entonces, de acuerdo con la separación de cada ion en el cristal respecto a la masa inicial se puede ver la recuperación que tuvieron, de acuerdo con los siguientes gráficos:

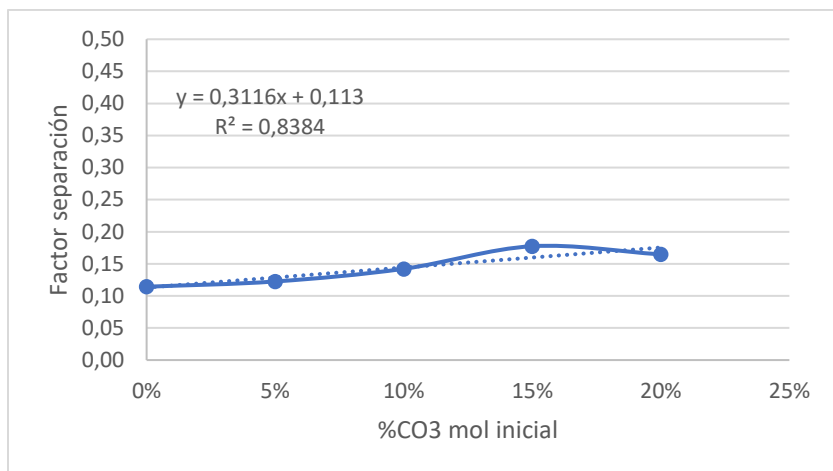


*Figura 37: Factor de separación para el ion sodio.*

Como se aprecia en la Figura 37, la composición de carbonato en la solución presenta una mejora en su recuperación, esto se puede corroborar de acuerdo con lo expresado anteriormente con la proporción de sodio en el carbonato sobre el sulfato de sodio. Además, se observa un aumento cercano a la región de 10% lo que estaría en concordancia con lo mostrado en la Figura 32.

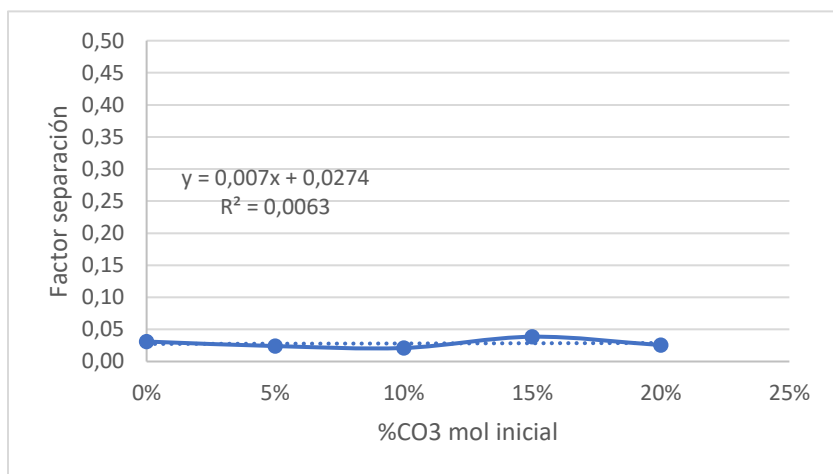


*Figura 38: Factor de separación para el ion potasio.*

De acuerdo con la Figura 38, se observa como los datos entre sí no presentarían una relación lineal y más bien habría fluctuaciones en la recuperación del ion. Sin embargo, debido a que estas variaciones caían en un rango muy pequeño del factor de separación (menor a 0,05) se cambió la escala mostrando una tendencia constante, como se aprecia en la pendiente, en la separación de potasio adaptándose bien al resultado esperado.

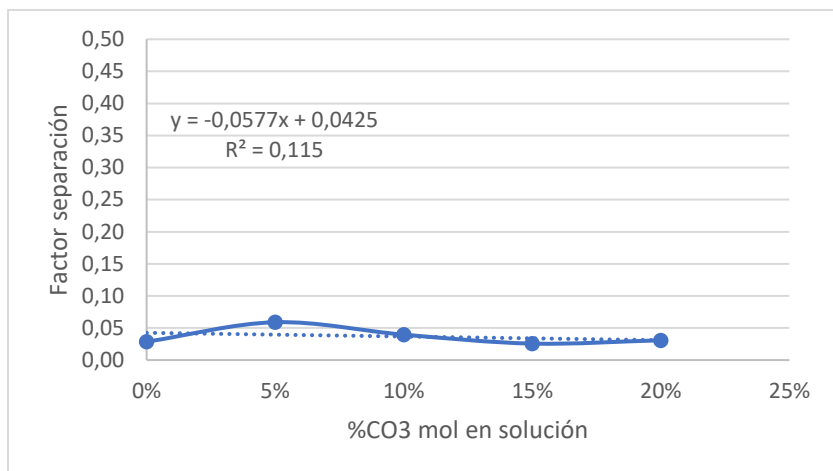


*Figura 39: Factor de separación para el ion cloruro.*

Observando la Figura 39, se aprecia la misma situación anterior con el potasio donde el efecto del carbonato es mínimo en la separación de cloruro por lo que se toman las mismas consideraciones anteriores y se ajusta el gráfico mostrando tendencia constante del factor de separación de cloruro.

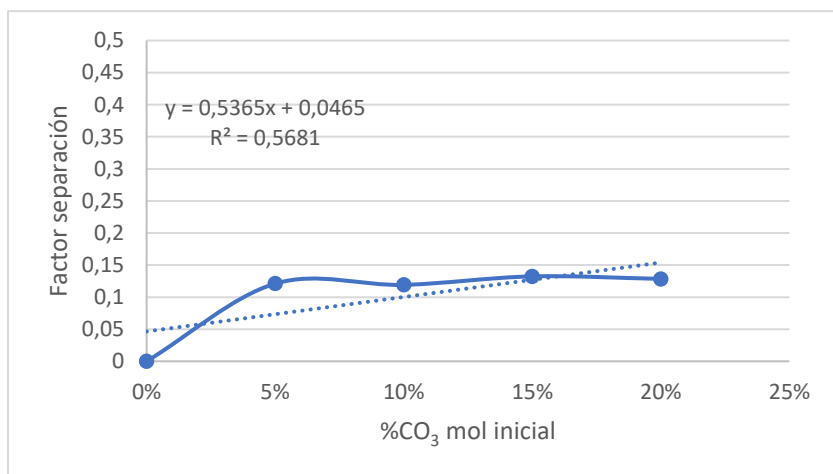


*Figura 40: Factor de separación para el ion carbonato.*

De la Figura 40, se observa cómo entre 0 – 5 % existe un crecimiento considerable en la recuperación del ion para luego estabilizarse y la separación sea constante. Así entonces, se puede separar el efecto de carbonato en dos partes: una menor a 5% donde la recuperación de carbonato tiene un efecto y otra mayor a 5% donde este efecto se vuelve menos despreciable. Aún así, se considera un efecto lineal para efectos de cálculo.

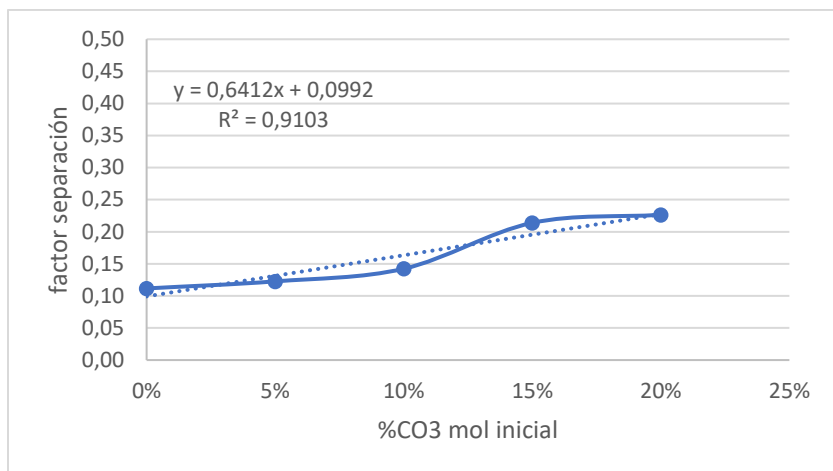


*Figura 41: Factor de separación para el ion sulfato.*

De la Figura 41, se observa como existe un incremento en la recuperación de cristales. Esto se contrapone con lo dicho sobre la reducción de sulfato de sodio en cada experimento donde uno pensaría que el ion sulfato también se ve reducido. Sin embargo, analizando nuevamente la Figura 36 se observa cómo después de 5% de concentración de carbonato, la cantidad de sulfato reducida cambia su tendencia disminuyendo su reducción. Por otra parte estudios hechos por (Green & Frattali, 1946) muestran que la presencia de sulfato de sodio en cristales mantiene una alta concentración con el aumento de carbonato debido a la formación de burkeita.

A modo de resumen, se determinó que el aumento de concentración del ion carbonato dentro de la solución que simulaba la ceniza proveniente del precipitador electrostático de la caldera recuperadora incrementa la cantidad de sales precipitadas debido a la formación de dicarbonato de sodio fomentando la formación de partículas más pequeñas (Gourdon, Vamling, Andersson, & Olausson, 2010; Shi et al., 2003). Por otra parte, la cristalización se realizó durante 3 horas, lo cual no es suficiente para alcanzar un buen equilibrio, por lo que más tiempo de separación podría haber significado más cristales y con mayor tamaño. Finalmente, de acuerdo con los resultados de separación el aumento de carbonato no tiene incidencia en la remoción de cloruro y potasio mientras que, la recuperación de sodio, carbonato y sulfato se vio incrementada, pero manteniendo los mismos niveles de eficiencia.

### 13.3. Preparación purga problema

Para la elaboración de la purga sintética se utilizó como base los datos correspondientes al balance de masa. Al igual que en la primera etapa se varió la cantidad de carbonato de sodio y sulfato de sodio dentro de la purga, manteniendo constante las otras sales, para cambiar la composición molar de carbonato. Entonces, se varió la composición molar entre 0 – 14 % con intervalos de 3,5% molar. Se eligió este rango debido a que la cantidad de iones cloruro y potasio en la purga son más altos acotando el margen de variación de composición del carbonato. Los datos de composición de los distintos experimentos son mostrados en la Tabla 9 (Anexo 2)

Las soluciones fueron preparadas, al igual que en la primera etapa, sobre una base de 50 [g] para que ambas experiencias fueran comparables. La cantidad en sólidos de las soluciones preparadas presentan un 33%, con tal de emular la purga que abandona la primera etapa de cristalización, siendo el otro 67% de agua desmineralizada cuya masa es igual a 101,57 [g].

### 13.4. Segunda cristalización

El desarrollo de la segunda etapa de cristalización se llevó a cabo en el rotavapor (Figura 23). En este proceso se realizan 3 evaporaciones en condición de vacío para trabajar a una temperatura menor. Se extrajo alrededor del 10% de agua desde la solución la cual fue reingresada nuevamente con tal de repetir el proceso. Entre cada evaporación se dejó descansar la bomba de vacío para evitar sobrecalentamiento. Habiendo terminado la experiencia se separaron los cristales del remanente sobrante y se dispuso a hacer las respectivas mediciones de todos los iones tanto en cristales como en el remanente. Los datos de cada experiencia son mostrados en la Tabla 10 y Tabla 11 (Anexo 2)

Como se observa de los resultados anteriores en ambas experiencias, a medida que se incrementó la cantidad de carbonato en la purga problema se redujo la masa de cristales obtenidos.

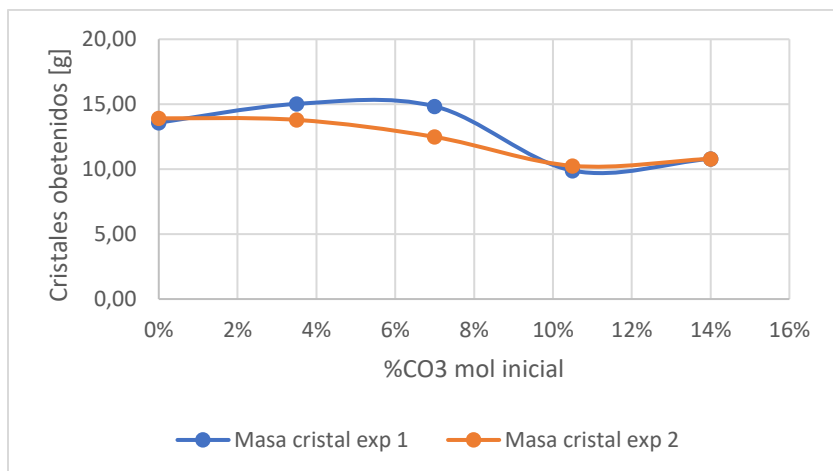


Figura 42: Gráfico de formación de cristales en segunda etapa de cristalización en función de la composición de carbonato en purga inicial.

A diferencia de la primera etapa de cristalización donde se veía favorecida la formación de sales de sulfato y carbonato de sodio debido a las condiciones en las que se trabajaba, en la segunda etapa son cambiadas las condiciones tanto de composición como de temperatura y presión viéndose favorecida la formación de sales de potasio (Figura 43)

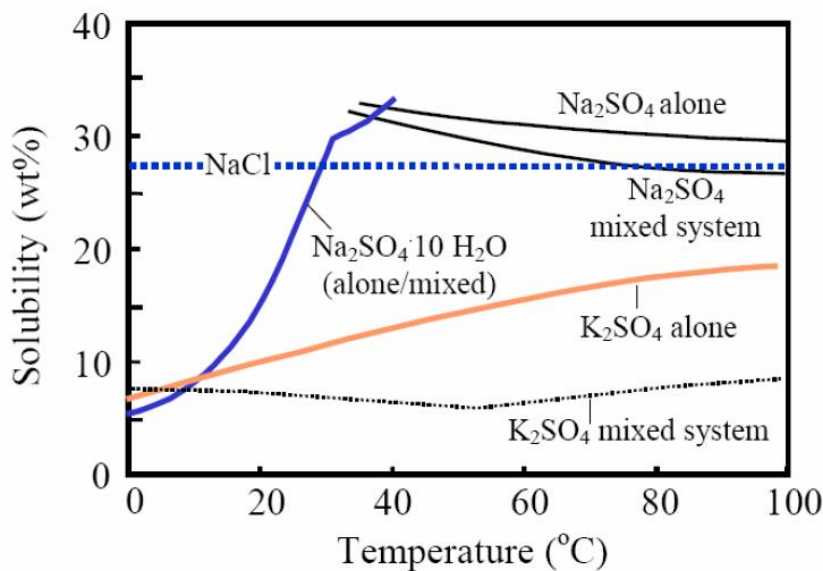


Figura 43: Esquema solubilidades sales de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puras y mezcladas (Larsson, 2012).

La solubilidad del carbonato de sodio puro en agua presenta una solubilidad semejante al sulfato de sodio, siendo muy solubles a una temperatura de 40°C. Con el aumento de carbonato este tiende a quedar en solución, como se ve en la Figura 44, reduciendo la cantidad

de cristales formados. Esto se explicaría ya que en las condiciones mencionadas está favorecida la formación de glaserita y el aumento de carbonato limita el contenido de ion sulfato en la solución dentro del segundo cristalizador.

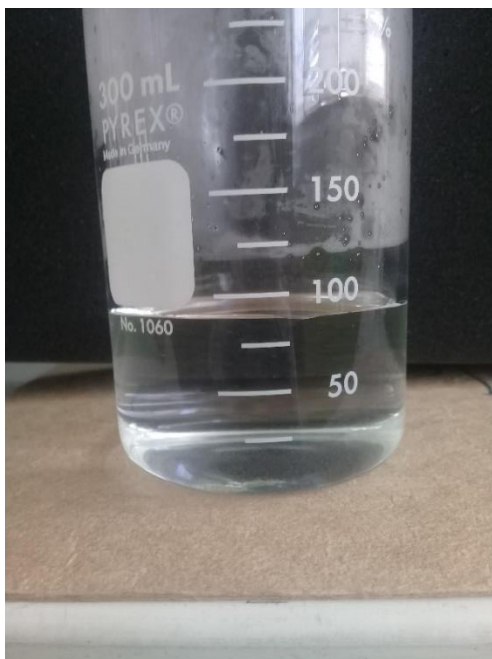


*Figura 44: comparación purgas luego de cristalización con 0%  $\text{CO}_3$  en solución inicial (izquierda) y 14%  $\text{CO}_3$  en solución inicial (Derecha).*

Al igual que en la primera etapa, se realiza una observación de los cristales mediante microscopio con tal de visualizar el fenómeno que está ocurriendo:

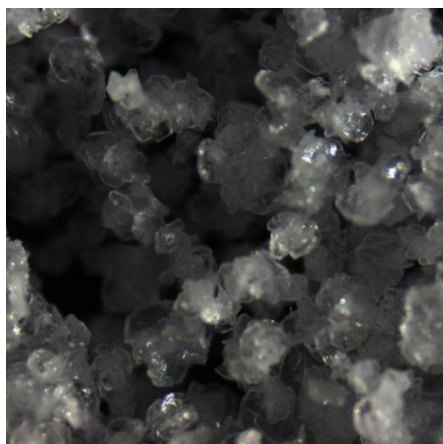
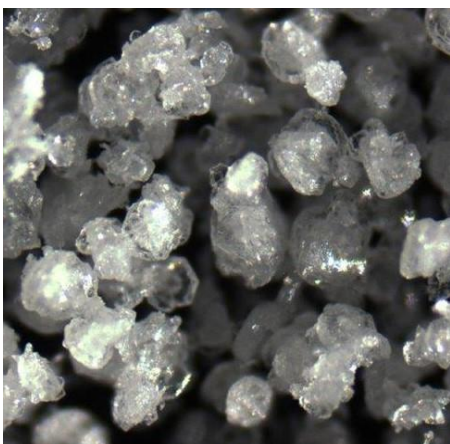


*Figura 45: Cristal con 0% en mol de Carbonato (izquierda). Cristal con 3,5% en mol de carbonato (derecha). Escala 400 micrómetros.*

De la (Figura 45) se observan cristales con una estructura definida, con forma plana y puntas en los bordes, siendo más precisos con forma hexagonal estructura característica de la glaserita (Mazzarotta, 1990).

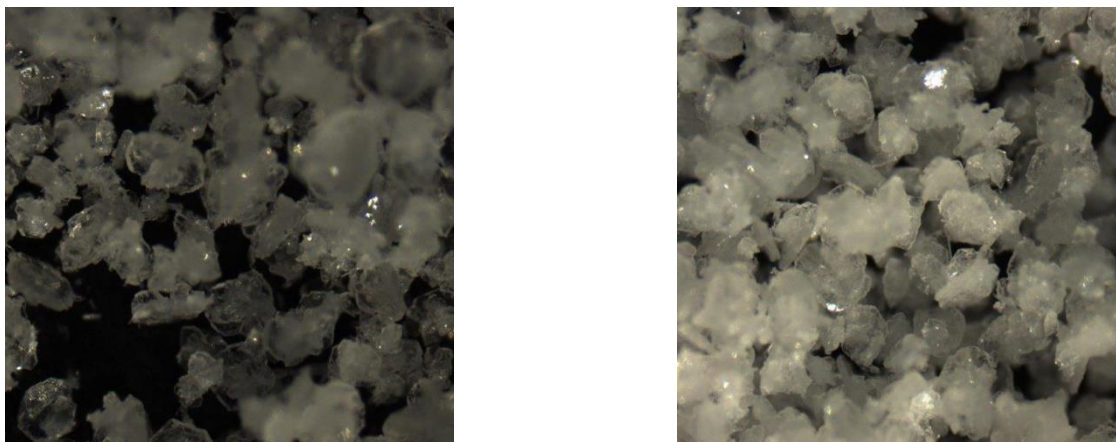


*Figura 46: Cristal con 7% en mol de Carbonato (izquierda). Cristal con 10,5% en mol de carbonato (derecha). Escala 400 micrómetros.*

De la (Figura 46), donde existe un mayor porcentaje de carbonato nuevamente se observa las mismas características en los cristales, sin embargo, Cuando el carbonato en solución es 10;5% se empieza a notar presencia de otros cristales.

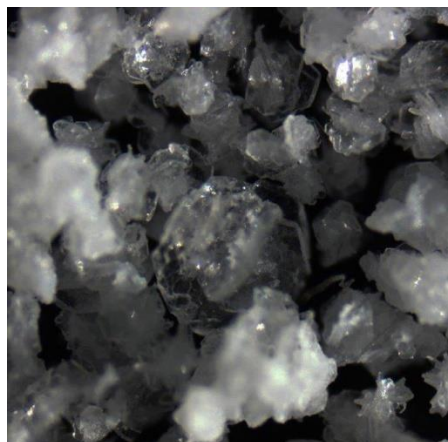


*Figura 47: Cristal con 14% en mol de carbonato. Escala 400 micrómetros.*

De la (Figura 47), se aprecian algunos cristales más grandes lo que podría indicar la formación de un cristal distinto sobre la matriz.

Siguiendo la misma operación que en la primera etapa, cada ion es graficado de acuerdo con la variación de su porcentaje en masa en función del cambio molar de carbonato en la solución inicial, lo cual se muestra en las siguientes gráficas:

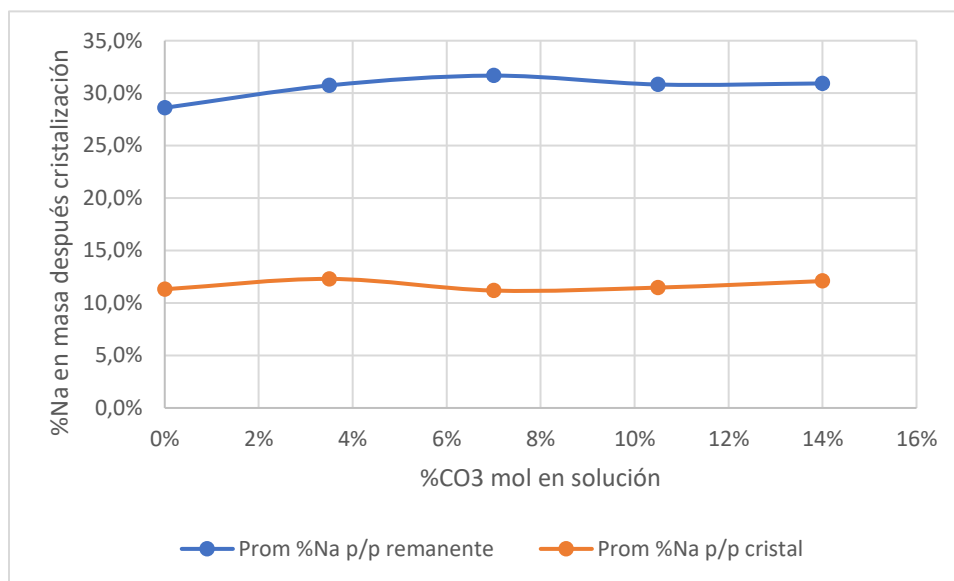


Figura 48: Variación de concentración de sodio posterior a la segunda etapa de cristalización.

De la Figura 48, se observa una tendencia constante por parte del ion tanto en los cristales como en el remanente no habiendo grandes cambios por la presencia de carbonato.

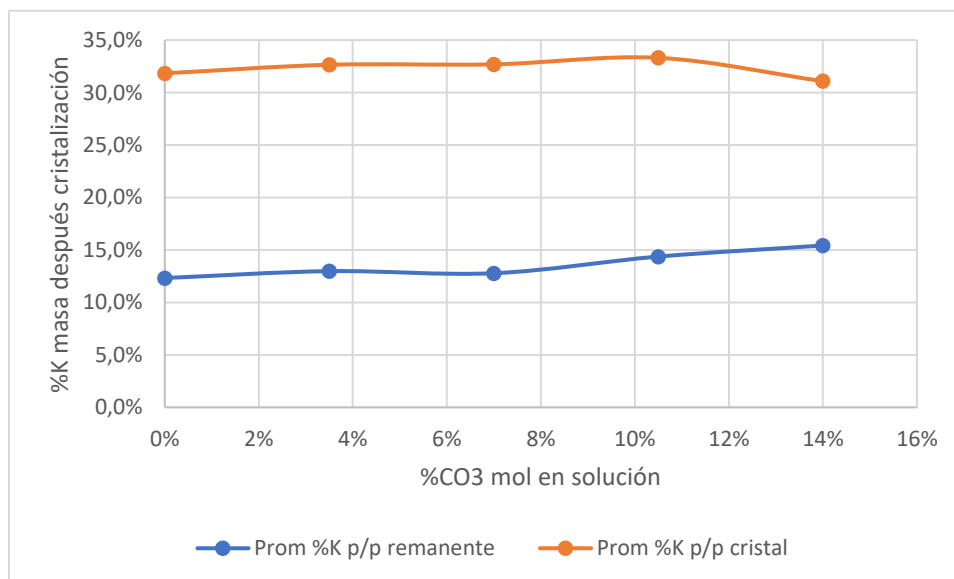


Figura 49: Variación de concentración de potasio posterior a la segunda etapa de cristalización.

De la Figura 49, se aprecia un aumento en la cantidad de potasio en el remanente y disminución en los cristales, lo que significaría una potencial pérdida de sulfato de potasio. Esto implicaría un aumento en la solubilidad del ion debido a que el potasio no forma un precipitado junto al carbonato por su alta solubilidad (PubChem, n.d.).

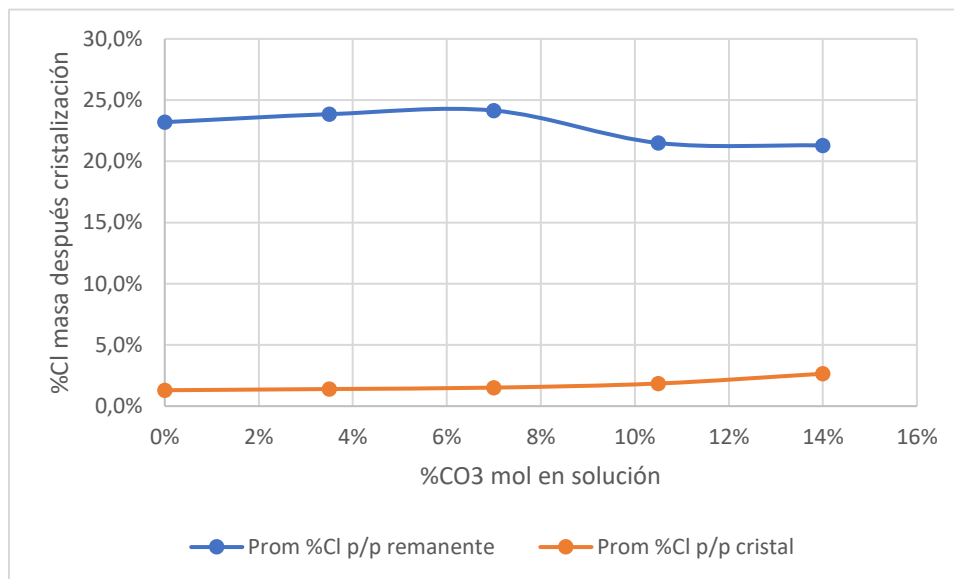


Figura 50: Variación de concentración de cloruro posterior a la segunda etapa de cristalización.

De la Figura 50, se observa como el cloruro no presenta cambios relevantes en su composición. A pesar de que se aprecia una pequeña baja en la concentración dentro del remanente, recordando que la cantidad de cristales disminuye con el aumento de carbonato manteniendo así la relación de remoción.

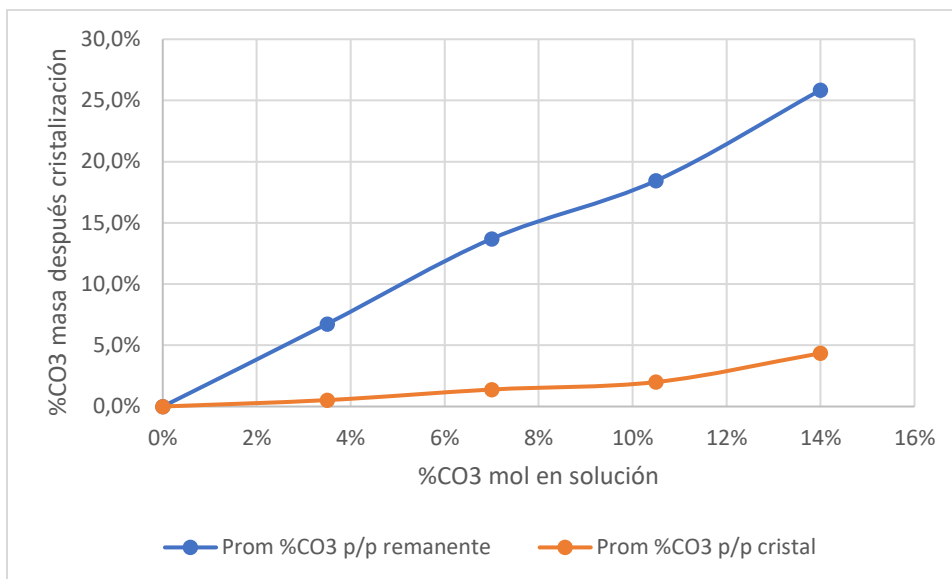


Figura 51: Variación de concentración de carbonato posterior a la segunda etapa de cristalización.

De la Figura 51, se aprecia como el carbonato aumenta en los cristales y el sobrenadante, viéndose un efecto más relevante en el remanente. Como se dijo anteriormente, la alta solubilidad del carbonato de sodio podría significar que este se mantenga en solución lo que se condice con lo mostrado en el gráfico no generándose cambios sustanciales en los cristales obtenidos.

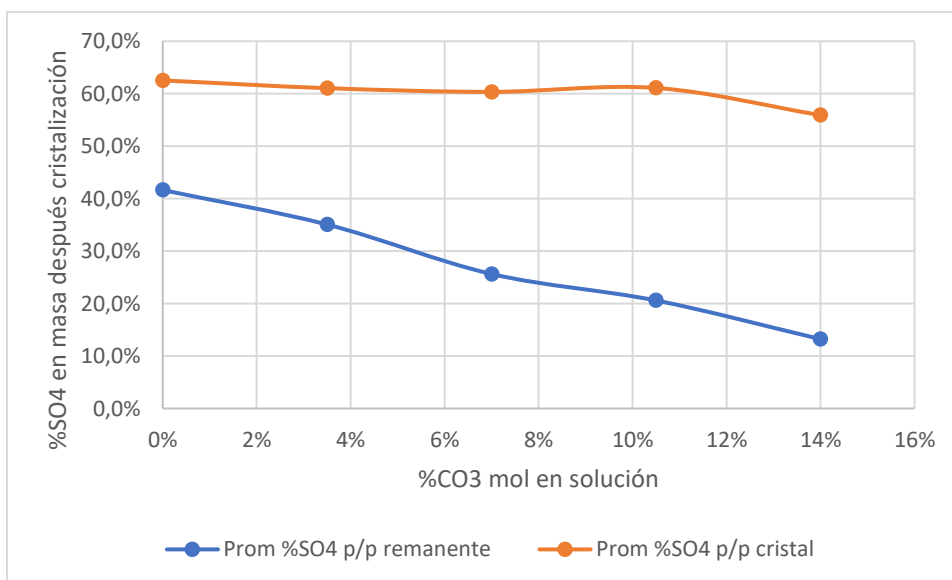


Figura 52: Variación de concentración de sulfato posterior a la segunda etapa de cristalización.

De la Figura 52, se observa como la cantidad del ion decae tanto en el sobrenadante como en los cristales, sin embargo, en los cristales esta variación más bien es despreciable si se compara con el remanente donde disminuye de manera más relevante. Esto supondría que la producción de sales de sulfato no se vería mermada a pesar del cambio de composición de carbonato.

A pesar de todo lo dicho anteriormente, no hay que olvidar que la masa cristalizada tuvo variaciones con el cambio de carbonato de sodio. Esto quiere decir que la composición de carbonato en la purga elaborada puede haber influido en la recuperación o remoción de los distintos iones.

Por otra parte, no solo deben analizarse las composiciones de los iones en las diferentes fases posterior a la cristalización, sino que también se debe poner atención en la obtención de los cristales tal como se realizó para la primera etapa.

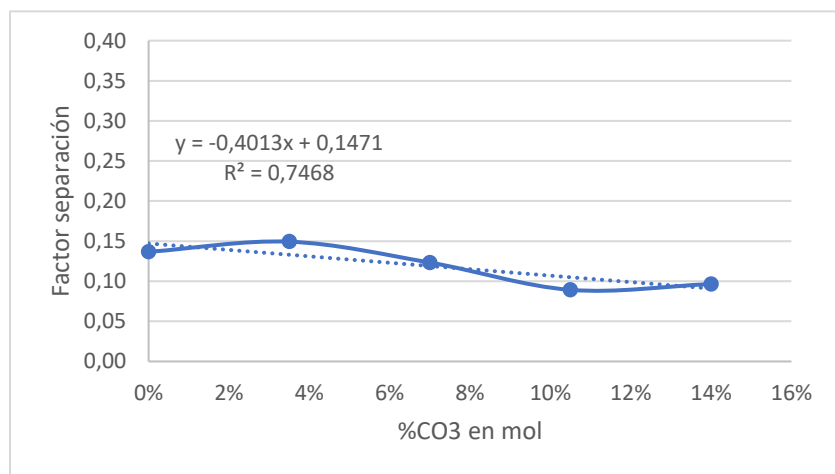


Figura 53: Factor de separación para el ion sodio segunda cristalización.

De acuerdo con la Figura 53, se observa una disminución en la recuperación de sodio en los cristales. Lo cual se justifica por un lado por la reducción de cristales obtenidos en la segunda etapa de cristalización y observando como de la Figura 48 la concentración de sodio en los cristales se mantiene constante siendo congruente la disminución del factor de separación.

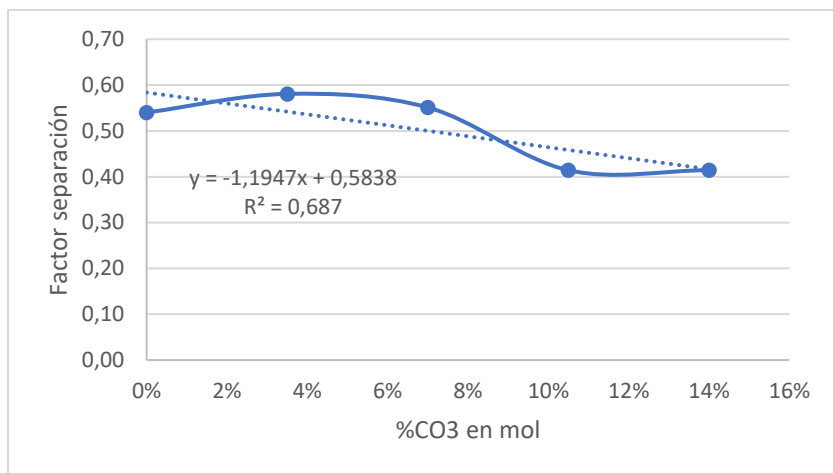


Figura 54: Factor de separación para el ion potasio segunda cristalización.

De la Figura 54, se observa una tendencia similar al ion sodio lo que se corrobora con lo dicho anteriormente de la menor recuperación de cristales y el carácter constante de la concentración de potasio en la fase sólida. Sin embargo, esto representa un fenómeno contraproducente para el proceso ya que se busca obtener el máximo de potasio posible en los cristales lo que significaría que el aumento de carbonato reduciría la eficiencia de remoción de potasio del proceso.

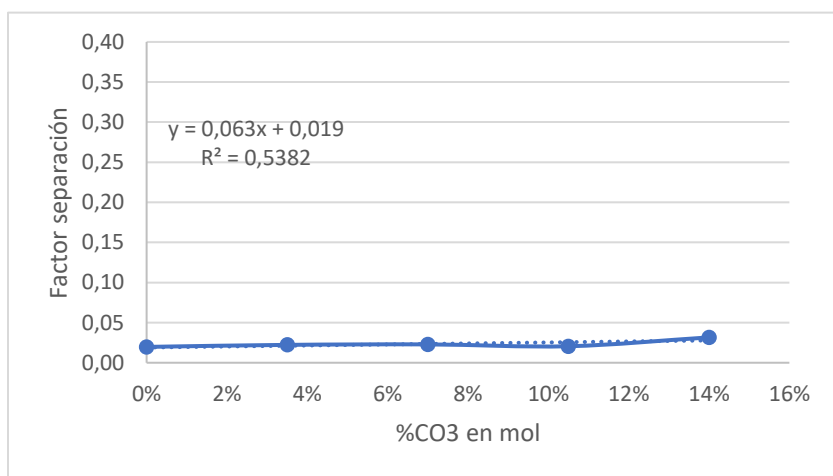


Figura 55: Factor de separación para el ion cloruro segunda cristalización.

De la Figura 55, se realizó un ajuste de la escala debido a que los cambios en la separación de cloruro fueron poco influyentes y así mostrar la tendencia constante en su precipitación. Por lo tanto, el carbonato no tiene influencia en la remoción del ion durante el proceso.

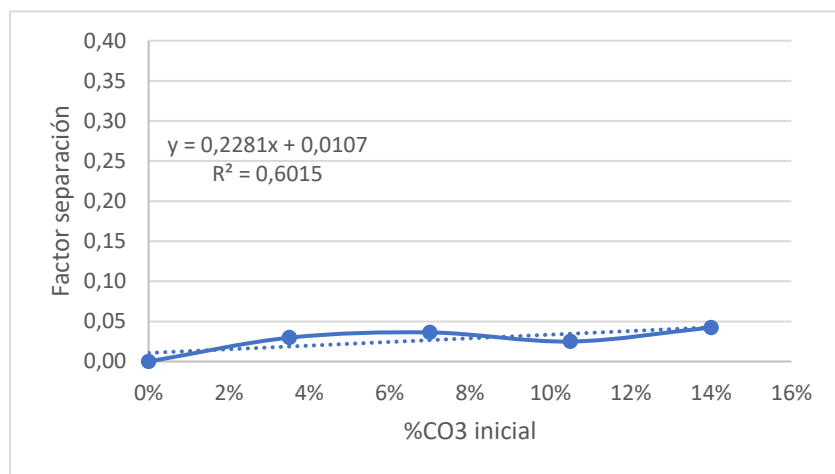


Figura 56: Factor de separación para el ion carbonato segunda cristalización.

Observando la Figura 56, se aprecia como el aumento de carbonato tiene una baja incidencia en su propia cristalización. Si se revisa nuevamente la Figura 51 se observa como casi todo el ion se mantiene en solución debido a su alta concentración en el remanente corroborando su baja conversión.

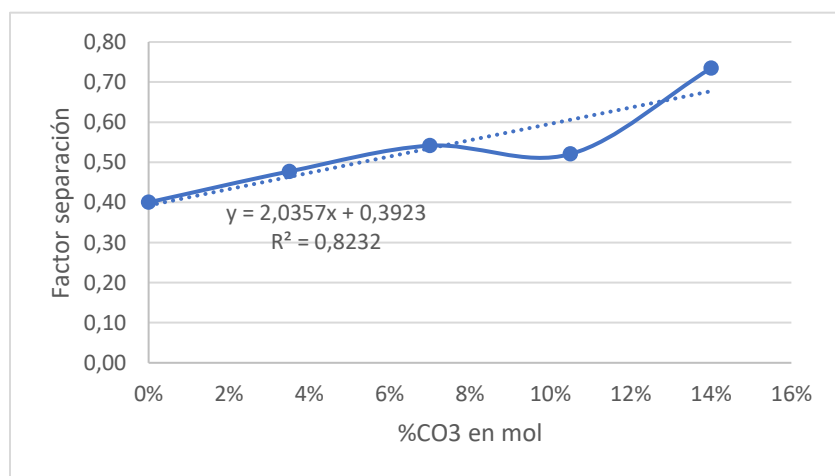


Figura 57: Factor de separación para el ion sulfato segunda cristalización.

Finalmente, de la Figura 57 se observa como la recuperación de sulfato se ve favorecida a pesar de haber una menor concentración en la purga entrante al segundo cristizador. Revisando nuevamente la Figura 52, se aprecia una baja importante de sulfato en el remanente, pero una concentración estable dentro de los cristales lo que justificaría el comportamiento. Por otra parte, la presencia de carbonato de sodio afectaría la solubilidad del sulfato de sodio haciendo más propenso a precipitar, tal como se mencionó para el caso del sulfato en la primera etapa de cristalización.

A modo de resumen, la obtención de cristales de sulfato de potasio en forma de glaserita disminuyó con el aumento de carbonato en la purga simulada proveniente de la primera etapa de cristalización, lo que pudo ser provocado por la alta solubilidad de carbonato de sodio en comparación del sulfato de sodio manteniendo los iones en solución. Por otra parte, de los gráficos analizados se concluye que el cambio de composición de carbonato solo tuvo efectos en la capacidad de precipitación de las sales de potasio reduciendo su producción con el aumento del carbonato de sodio.

### 13.5. Modificación balance de masa

Antes de realizar los cambios en el balance de masa es necesario aclarar la diferenciación del trabajo realizado experimentalmente y el proceso real en planta. Los resultados obtenidos muestran una tendencia respecto del cambio de composición de cada ion en cada etapa de cristalización, esto debido a que la cantidad de cristales formados experimentalmente, en proporción, fue mucho menor a lo esperable del balance de masa principalmente por los tiempos de cristalización dentro del equipo. Esto también influyó en la determinación del agua evaporada por lo que solo se removió agua desde la solución hasta alcanzar el 33% en sólidos.

Sin embargo, las composiciones de cada ion obtenido si se condicen con lo planteado en el balance de masa inicialmente. Por lo tanto, con tal de comparar los resultados es necesario corregir la cantidad de sales cristalizadas experimentalmente.

Para ello se toma la relación de cristales obtenidos con la ceniza entrante en la primera etapa de cristalizador del balance, cuyo valor corresponde a 76% de recuperación. Con esto se corrige la cantidad de cristales formados experimentalmente y por consiguiente los factores de separación del cristalizador CRP. En el caso del cristalizador E-CRP la masa cristalizada experimentalmente corresponde al doble por lo planteado en el balance de masa inicial por lo que también se corrige dividiendo la masa total obtenida a la mitad.

Así entonces, se dispone a modificar el balance de masa cambiando los factores de separación del proceso para la condición inicial ( $\text{CO}_3^{2-}$  10%) y tomando condiciones límites donde no exista carbonato de sodio ( $\text{CO}_3^{2-}$  0%) y cuando exista una alta concentración en la ceniza ( $\text{CO}_3^{2-}$  20%).

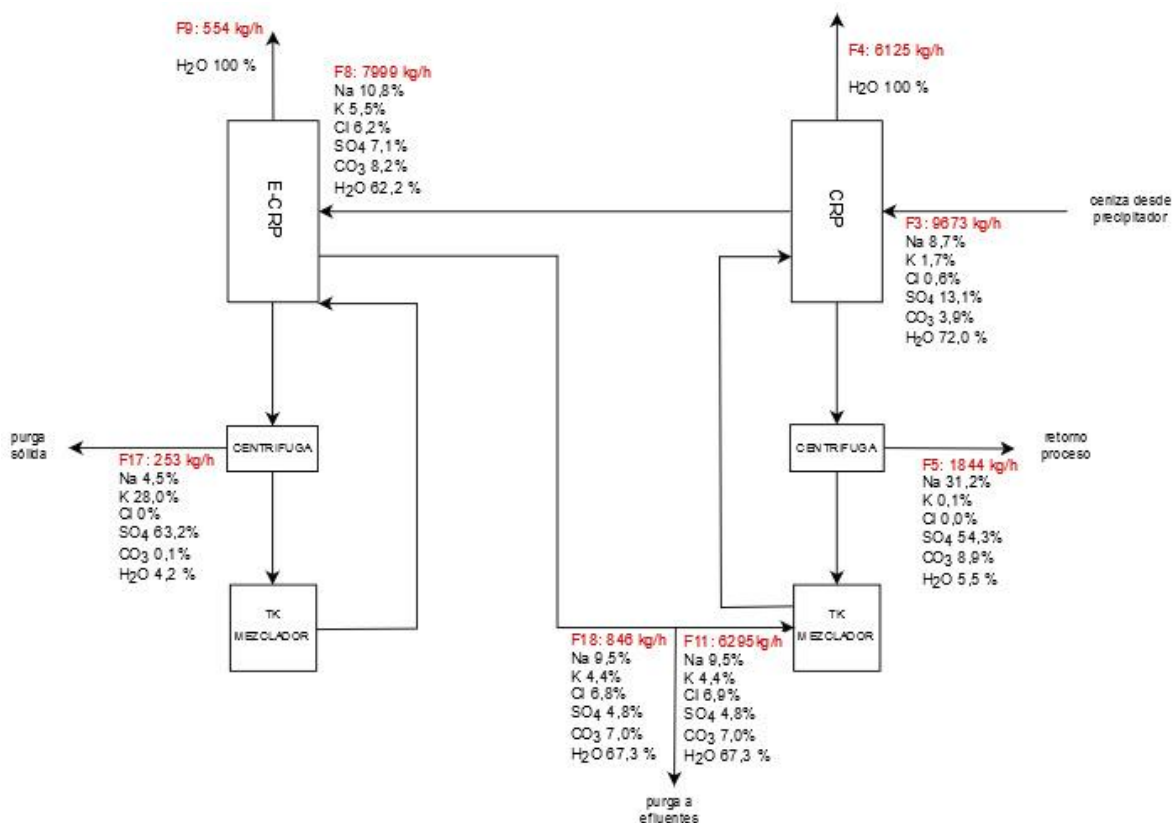


Figura 58: Balance de masa modificado con los factores de separación con  $\text{CO}_3$  10% mol.

De acuerdo con el balance modificado con los datos iniciales de ceniza, se observa variación de las cantidades de cristales obtenidos en ambas etapas. Por un lado, se obtiene menos cristales de sulfato y carbonato de sodio mientras, en la segunda etapa se obtienen más

cristales. Sin embargo, el proceso sigue presentando las mismas características operacionales cuyos valores de eficiencia de remoción modificados son para el  $K^+$  66%,  $Cl^-$  92% y recuperación de  $Na^+$  68%.

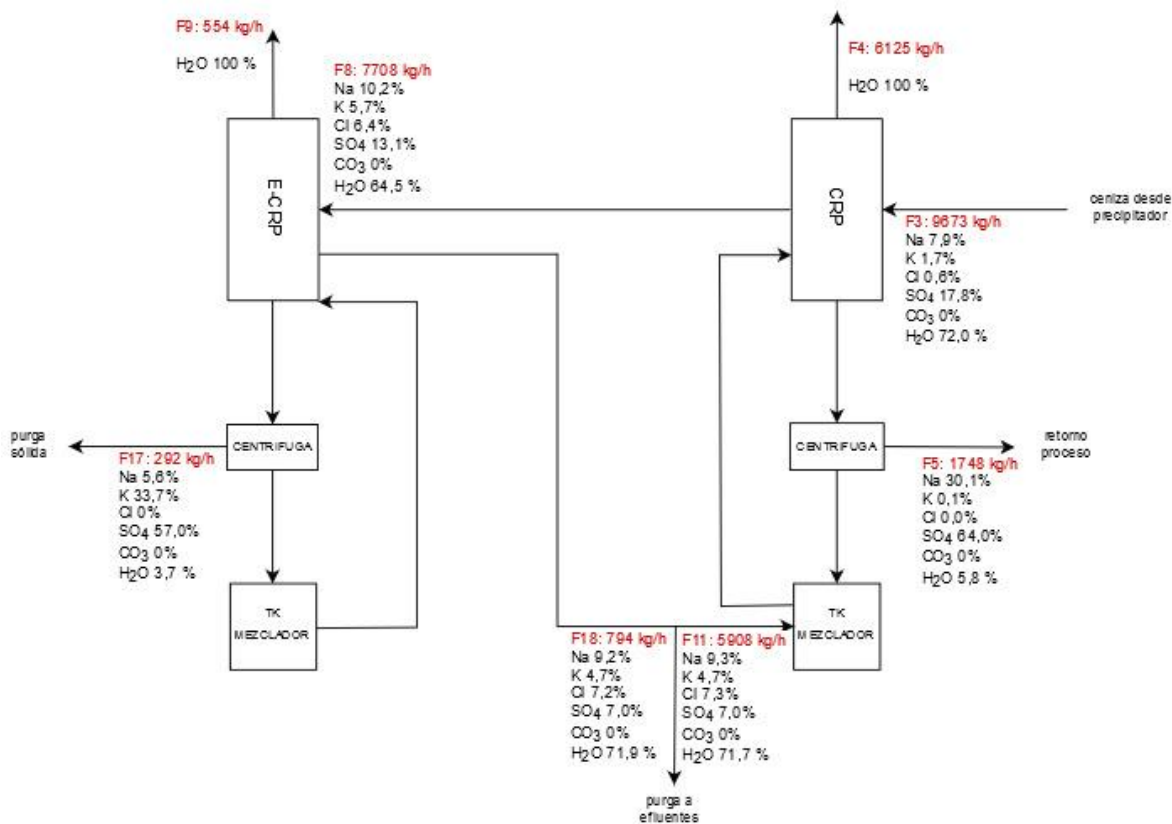


Figura 59: Balance de masa modificado con los factores de separación con  $CO_3$  0% mol.

Para el caso del balance donde no existe carbonato de sodio el cual es suplido por el sulfato de sodio se observa una disminución de cristales obtenidos en la primera etapa mientras que hay un aumento de sólidos en la segunda etapa. Donde la eficiencia de remoción modificados es para el  $K^+$  83%,  $Cl^-$  92% y recuperación de  $Na^+$  69%. Analizando los valores obtenidos se aprecia que la cantidad de potasio recuperado está por sobre lo que entra inicialmente como ceniza. Por otra parte, se aprecia como para el sodio y el potasio no hay diferencias relevantes con el cambio de composición en la solución inicial.

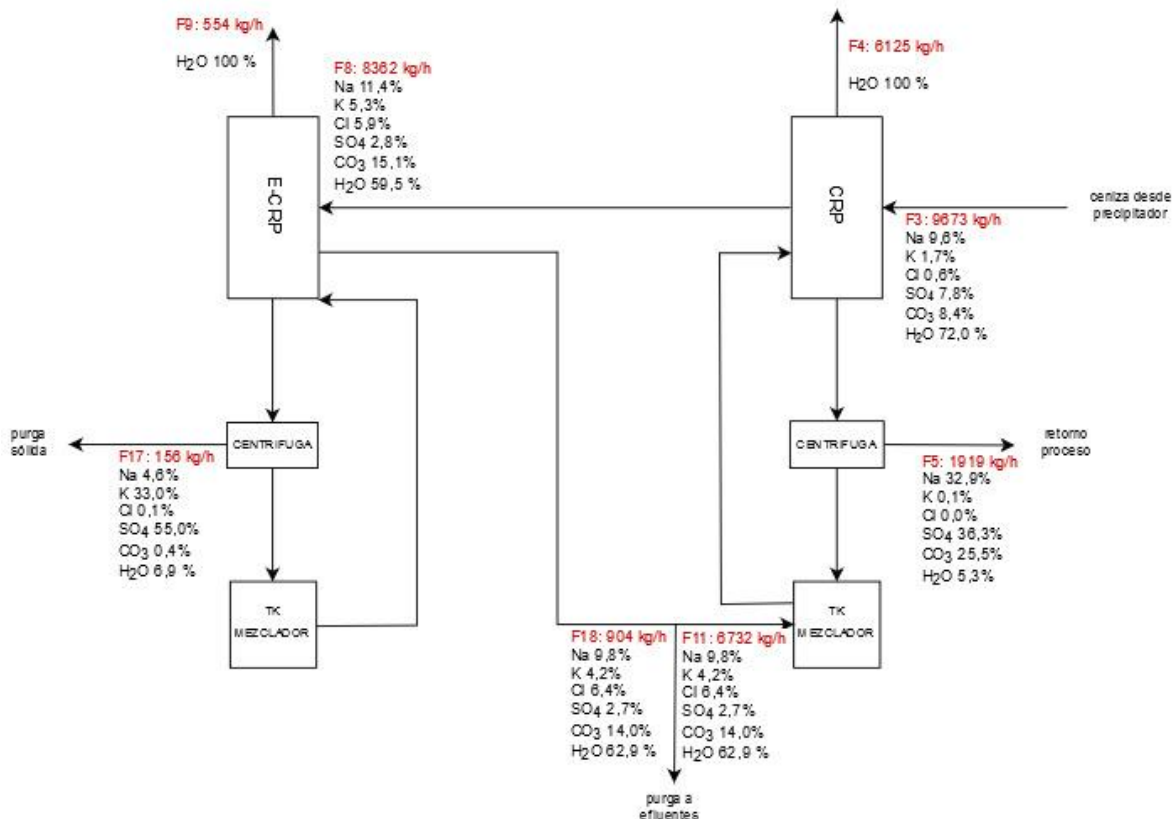


Figura 60: Balance de masa modificado con los factores de separación con CO<sub>3</sub> 20% mol.

Finalmente, cuando la cantidad de carbonato dentro de la ceniza proveniente del precipitador alcanza valores altos cercanos al 20% en moles, se observa como la cantidad de cristales obtenidos en la primera etapa son muy cercanos al caso cuando no existe carbonato en la mezcla inicial, sin embargo, la cantidad de cristales en la segunda etapa ven disminuida su producción. De acuerdo con la eficiencia de remoción modificada los valores para el K<sup>+</sup> es 54%, Cl<sup>-</sup> 92% y recuperación de Na<sup>+</sup> 67%. Analizando los rendimientos obtenidos se observa como la remoción de potasio decae con el aumento de carbonato mientras que el cloruro y sodio mantienen sus niveles constantes.

En conclusión, la composición de carbonato en la ceniza proveniente del precipitador electrostático de la caldera recuperadora tiene un efecto en la cantidad de potasio removido disminuyendo su eficiencia en función del carbonato tal como se aprecia en la Figura 61.

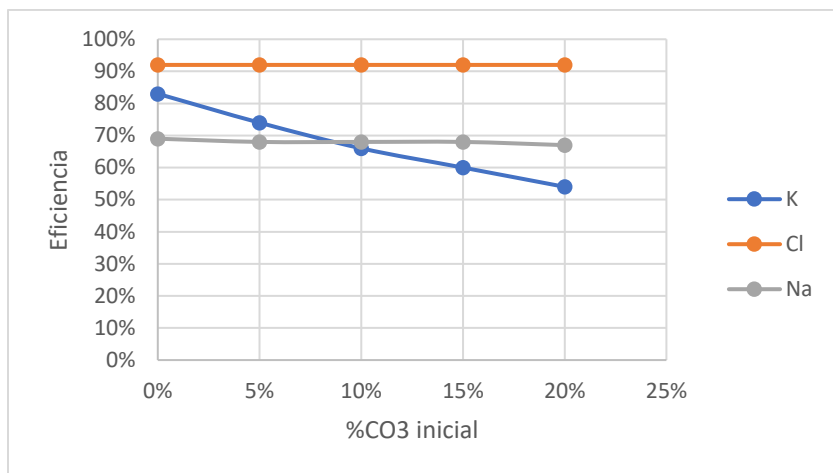


Figura 61: Gráfica eficiencia de remoción de cloruro y potasio y recuperación de sodio del proceso de cristalización E-CRP simulada.

## 14. Recuperación de Potasio

La instalación del sistema E-CRP como elemento para la remoción de cloruros y potasio por sobre otros sistemas en el mercado se basa no solo en la eliminación de los iones sino también en la recuperación de potasio como glaserita, lo cual disminuiría la carga iónica hacia los efluentes y generaría un potencial económico como fertilizante.

Las sales de potasio como el muriato de potasio (KCl) y sulfato de potasio ( $K_2SO_4$ ) son utilizadas como fertilizantes en la industria agrícola y forestal. El sulfato de potasio es considerado un fertilizante de alta calidad al poseer dos elementos claves para los cultivos, potasio y sulfuro los cuales mejoran el rendimiento de los cultivos y la resistencia a las adversidades del clima.

La glaserita la cual precipita con un contenido alrededor de 73 – 76 % de sulfato de potasio (Mazzarotta, 1990), no puede ser usada directamente como fertilizante por su contenido de sodio dentro de la estructura del cristal, el cual no representa un ion esencial en el crecimiento de la planta. Sin embargo, alta concentración de sodio en el suelo puede traer efectos negativos afectando la permeabilidad del suelo o hinchamiento, provocando problemas en el crecimiento de los cultivos (Horneck, Sullivan, Owen, & Hart, 1996; Olofsson & Olofsson, 2016). Un método para medir la sodicidad en el suelo es a través de la relación ESP, no confundir con precipitador ESP, (Porcentaje de Sodio Intercambiable, por sus siglas en inglés) que relaciona la cantidad de sodio intercambiable sobre el total de cationes ( $Ca^{+2}$ ,

$\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) que el suelo puede retener o liberar (Horneck et al., 1996). Así entonces, valores de ESP superiores al 10% entran a ser preocupantes en el crecimiento de las plantas y debido a esto que la glaserita debe ser tratada para su utilización.

Existen diferentes métodos patentados para la producción de sulfato de potasio desde glaserita. Como se muestra en las patentes (6,143,271, 2000; 5,529,764, 1996) que plantea el uso de cloruro de potasio mezclado con sulfato de sodio para la producción de sulfato de potasio en dos etapas, con la glaserita como intermediario de reacción. Es por ello, que se presenta como alternativa de recuperación de sulfato de potasio el uso de este mismo principio en solo una etapa de separación.

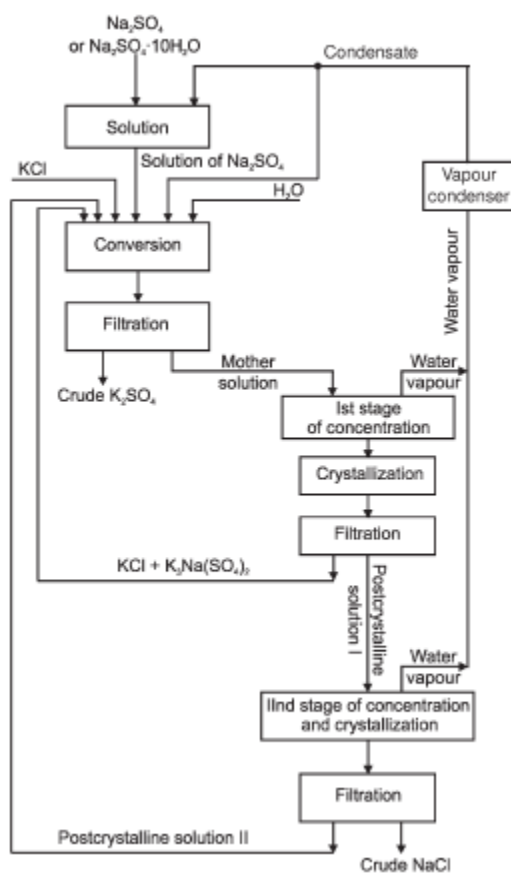
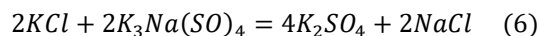


Figura 62: Esquema producción de sulfato de potasio (Grzmil & Kic, 2005).

Este proceso puede ser llevado a cabo mezclando glaserita, obtenida directamente desde la segunda etapa de cristalización del proceso E-CRP, con cloruro de potasio. Esto representa una modificación del proceso que se ve en la Figura 62, en el cual se reemplaza el uso de

sulfato de sodio directamente con glaserita. La reacción debe realizarse a una temperatura de 25°C idealmente donde la relación de las sales queda expresada como:



Donde la conversión de sulfato de sodio a sulfato de potasio puede alcanzar valores sobre el 96 – 99 % cuando la relación molar de  $n(Na_2SO_4):n(KCl)$  está entre 1:6 hasta 1:8 y al mismo tiempo la relación  $n(K_2SO_4):n(Na_2SO_4)$  es mayor a 2:1 (Grzmil & Kic, 2005).

Para la estimación del costo de inversión de los equipos utilizados en la recuperación de sulfato de potasio se toma como base la producción de glaserita desde la segunda etapa de cristalización. Se consideran 3 cristalizadores y 3 equipos de filtración. La estimación de los cristalizadores se hace en base a la superficie de transferencia de calor, así entonces se asume que la solución luego de la conversión de glaserita es:

$$300 \text{ [kg/h]} \rightarrow 30\% \text{ sales}$$

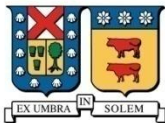
$$700 \text{ [kg/h]} \rightarrow 70\% \text{ agua}$$

Donde se quiere concentrar hasta un 70% en sólidos. Por lo que deben evaporarse 570 [kg/h] de agua. Así el Q se determina como:

$$Q_{agua} = 2257 \left[ \frac{kJ}{kg} \right] * 570 \left[ \frac{kg}{h} \right] = 1.286.000 \left[ \frac{kJ}{h} \right] = 357.358 \text{ [W]}$$

Considerando un coeficiente de transferencia de calor de  $1,6 \left[ \frac{kW}{m^2 * K} \right]$  y un LMTD de 10 [K] se determina que la superficie de transferencia de calor es:

$$A = \frac{1,6 \left[ \frac{kW}{m^2 * K} \right] * 10 [K]}{357,358 [kW]} = 22,33 \text{ m}^2$$



De acuerdo con las aproximaciones de (SINNOTT, 2005) un intercambiador de 22 m<sup>2</sup> tiene un costo de \$USD 5000, por lo que 3 cristalizadores tienen un valor de \$USD 15.000.

Además, cada filtro tiene un valor de \$USD 30.000 alcanzando un valor de \$USD 90.000.

Así entonces el total por los equipos corresponde a \$USD 105.000. Por otra parte, este valor debe llevarse a un valor actual, así entonces asumiendo una inflación anual de 2% promedio:

$$\$USD\ 105.000 * (1 + 0,02)^{14} = \$USD\ 138.545$$

Finalmente considerando un valor de instalación como el doble de la inversión de equipos se tiene que el costo total del proceso es:

$$\$USD\ 138.545 * 2 = \$USD\ 277.090$$

Con todo lo dicho anteriormente considerando un precio de mercado del sulfato de potasio en 400 (\$US/ton) frente al cloruro de potasio 250 (\$US/ton) podría haber un ahorro en la utilización como fertilizante en los mismos predios de Arauco o ganancia por la venta a pequeños y medianos agricultores de la zona siendo este margen la diferencia de ambas sales.

## 15. Conclusiones

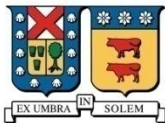
De acuerdo con los experimentos realizados en el laboratorio se pueden desprender distintas reflexiones del proceso simulado. En primera instancia, el cambio de composición de carbonato en la ceniza proveniente del precipitador electrostático tiene un efecto en la eficiencia de remoción de elementos no procesables.

De la primera etapa, la recuperación de cristales fue mayor con el aumento de carbonato que pudo haber sido provocado por la formación de dicarbonato de sodio cuando la concentración del ion es muy alta en la ceniza. Por otra parte, si bien los factores de separación no fueron los esperados y tuvieron que ser corregidos la composición de cada ion tanto en los cristales como en la purga mostraron una tendencia comparable con lo esperado empíricamente.

De la segunda etapa, se observó cómo los cristales de glaserita redujeron su producción con el aumento de carbonato lo que al mismo tiempo afectó la eliminación de potasio desde el sistema disminuyendo la eficiencia de este ion.

En términos generales el cambio de composición de carbonato no tuvo efectos en la remoción de cloruros, se generó una mínima variación en el sodio y afectó principalmente la eliminación de potasio del proceso reduciendo su eficiencia desde un 83% hasta un 54%.

Además, se planteó una alternativa posible de recuperación de sulfato de potasio desde la glaserita con tal ser utilizado como fertilizante en la industria.



## 16. Recomendaciones

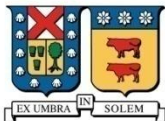
Se recomienda para futuros trabajos realizar un análisis más complejo de las implicancias de un cambio de composición de todas las sales ya que no solo ayudará a entender mejor los fenómenos que ocurren en los procesos de remoción, sino que también podría dar las herramientas para mejorar otras etapas del proceso donde existan estas sales.

Por otra parte, la recuperación de sulfato de potasio representaría un factor importante dentro de la economía circular del proceso de producción de celulosa el cual se podría replicar en todas las plantas de Arauco. Por esto, que la evaluación técnica y económica justificaría la instalación del cristalizador E-CRP.

## 17. Bibliografía

- Andersson, P. (2014). A dynamic Na / S balance of a kraft pulp mill.
- ANDRITZ. (2017). Proven methods for removing chloride and potassium from the recovery loop. *SPECTRUM Magazine*, 36, 40–42. <https://doi.org/10.7748/paed.2.7.20.s12>
- Arauco. (2018). *Memoria Arauco*.
- Bajpai, P. (2015). Green chemistry and sustainability in pulp and paper industry. *Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry*, 1–258. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18744-0>
- Begley, M. (n.d.). *Enhanced Chloride Removal System ( ECRP TM )*.
- Bialik, M. A., Theliander, H., Sedin, P., Verrill, C. L., & Demartini, N. (2008). Solubility and solid-phase composition in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at boiling temperature: A modeling approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(9), 3233–3238. <https://doi.org/10.1021/ie071436r>
- Biermann, C. (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking* (second edi). Academic Press.
- Blasdale, W. (1918). EQUILIBRIA IN SOLUTIONS CONTAINING MIXTURES OF SALTS I-THE SYSTEM WATER AND THE SULFATES AND CHLORIDES OF SODIUM AND POTASSIUM. *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1(5), 344–347.
- Caron, J. R., & Williams, L. D. (1996). Design and integration of the bleach filtrate recycle process. In *Tappa MIDIMUM Effluent Mills Symposium*. Atlanta.
- Dai, H., Lu, X., Peng, Y., Yang, Z., & Zhu, H. (2017). Characteristics of metastable zone in the crystallization process: A case study of sparingly soluble hydroxyapatite. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 62, 192–199.
- Gonçalves, B. C., Tran, H., Braz, S., Puig, F., & Shenassa, R. (2008). Chloride and potassium removal efficiency of an ash leaching system. *Pulp and Paper Canada*, 3(3), 33–38.
- Gourdon, M., Vamling, L., Andersson, U., & Olausson, L. (2010). Crystallization in a pilot evaporator: Aqueous solutions of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(5), 2401–2409. <https://doi.org/10.1021/ie901390c>
- Green, S. J., & Frattali, F. J. (1946). The system sodium carbonate-sodium sulfate-sodium hydroxide-water at 100°. *Journal of the American Chemical Society*, 68(9), 1789–1794. <https://doi.org/10.1021/ja01213a033>
- Grzmil, B. U., & Kic, B. (2005). Single-Stage Process for Manufacturing of Potassium Sulphate from Sodium Sulphate \*, 59(May), 2–6.
- Gullichsen, J., & Carl-Johan Fogelholm. (1999). *Chemical Pulping* (Fepet Oy).
- Holdenraber, C., & Lampert, S. (2000). 6,143,271.
- Honkanen, R., Jaakkola, H., & Oy, A. (2006). ARC process for chloride and potassium

- removal. *PAPERI JA PUU-PAPER AND TIMBER*, 88(7), 406–408.
- Horneck, D. A., Sullivan, D. M., Owen, J. S., & Hart, J. M. (1996). *Soil Test Interpretation Guide. Rehabilitation*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Huang, Y., Huang, S., Zheng, Q., Shen, X., Wang, S., Han, P., ... Yan, K. (2015). Recent progress of dry electrostatic precipitation for PM2.5 emission control from coal-Fired boilers. *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, 9(2), 69–126.
- Hupa, M. (1993). RECOVERY BOILER CHEMICAL, 1–9.
- Irarrázabal, F. (2017). *RECUPERACIÓN DE SULFATO DE POTASIO DESDE LA PURGA DEL SISTEMA DE REMOCIÓN DE CLORURO Y POTASIO (CRP)*. Universidad de Concepción.
- Jeema, N. (1999). Chloride removal from kraft recovery boiler ESP dust using the precipitator dust purification (PDP). *Pulp and Paper Canada*, 46, T-219.
- Knutsson, M., Eriksson, M., Sartório, L. ., Hilbert, V. ., & Filho, O. . (2002). Experiences from First Start-up an Ash Leaching System. In *Fall Technical Conference*.
- Lampert, S., & Holdengraber, C. (1996). 5,529,764.
- Larsson, M. (2012). Calculation tool for the treatment of electrostatic precipitator ash in Metso ' s ash leaching process.
- Lundström, J. (2007). *Chloride and potassium balances in the future energy efficient pulp mills*. Kungliga Tekniska högskolan.
- Mazzarotta, B. (1990). Crystallization of Glaserite from Aqueous Solutions, 903–911.
- Myerson, A. S., & Ginde, R. (2002). Crystals. crystal growth, and nucleation. In *Handbook of Industrial Crystallization* (pp. 33–65).
- Nielsen, A. E. (1964). *Kinetics of Precipitation*. Pergamon Press. New York.
- Ochoa, J. (2018, July 25). Arauco se convertirá en segundo productor mundial de celulosa. *Diario Concepción*. Retrieved from <https://www.diarioconcepcion.cl/economia-y-negocios/2018/07/25/arauco-se-convertira-en-segundo-productor-mundial-de-celulosa.html>
- Olofsson, J., & Olofsson, J. (2016). *Base cations in forest soils*. UPPSALA University.
- PubChem. (n.d.). compound Summary: potassium carbonate. Retrieved December 19, 2019, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-carbonate#section=Methods-of-Manufacturing>
- Shi, B., Frederick, W. J., & Rousseau, R. W. (2003). Nucleation , Growth , and Composition of Crystals Obtained from Solutions of Na 2 CO 3 and Na 2 SO 4, 6343–6347.
- Simoës, A., Landry, D., & Hidalgo, C. (n.d.). The Observatory of Economic Complexity. Retrieved from <https://oec.world/en/>



- SINNOTT, R. . (2005). *Coulson and Richarson's CHEMICAL ENGINEERING*.
- Stratton, S. ., & Ferguson, M. (1998). Progress report on the BFR technology demonstration: December 1996: Partial recycling of filtrates has been achieved on an intermittenr basis. *Pulp and Paper Canada*, 99(3), 45–47.
- Susarla, V. R. K. S., Chudasama, K. M., Mohandas, V. P., & Ghosh, P. K. (2007). Glaserite preparation by sodium sulphate and potassium chloride, 66(June), 444–449.
- Tran, H. (1986). How does a kraft recovery boiler become plugged ? *Tappi Journal*, 69(11), 102–106.
- Tran, H., & Arakawa, Y. (2001). Recovery boiler technology in Japan. In *TAPPI Engineering Conference*. San Antonio, Texas.
- Tran, H., Earl, P. F., Centre, P., & Chemistry, A. (2004). CHLORIDE AND POTASSIUM REMOVAL PROCESSES FOR KRAFT PULP MILLS : A TECHNICAL REVIEW. In *International Chemical Recovery Conference* (pp. 1–12). Charleston: TAPPI/PACTAC.
- Tran, H., & Reeve, D. W. (1990). Chloride and potassium in the kraft chemical recovery cycle. *Pulp and Paper Canada*, 91(5), 55–62.
- Tran, H., & Vakkilainen, E. K. (2008). THE KRAFT CHEMICAL RECOVERY PROCESS, 1–8.
- Vakkilainen, E. K. (2005). *KRAFT RECOVERY BOILER: Principles and practice*.
- Veolia. (2014). *The CRP <sup>TM</sup> System Ash Treatment for the Pulp & Paper Industry NPE Removal and Sodium Recovery*.
- Veolia. (2017). *The ECRP <sup>TM</sup> System*.
- Verril, C. ., Rousseau, R. ., & Wilkinson, A. . (2005). Crystallization from Aqueous Solutions of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as Related to Heat Exchanger Fouling. In *AIChE Annual Meeting* (pp. 1–7). Cincinnati.
- Volmer, M. (1939). *kinetic der phasenbuldung*. Dresden: Steinkopf.

## 18. Anexos

- Anexo 1

### *Balance Global*

$$F_3 = F_4 + F_9 + F_{17} + F_{18} + F_5$$

$$F_3 * x_{Na_2SO_4,3} = F_4 * x_{Na_2SO_4,4} + F_9 * x_{Na_2SO_4,9} + F_{17} * x_{Na_2SO_4,17} + F_{18} * x_{Na_2SO_4,18} + F_5 * x_{Na_2SO_4,5}$$

$$F_3 * x_{Na_2CO_3,3} = F_4 * x_{Na_2CO_3,4} + F_9 * x_{Na_2CO_3,9} + F_{17} * x_{Na_2CO_3,17} + F_{18} * x_{Na_2CO_3,18} + F_5 * x_{Na_2CO_3,5}$$

$$F_3 * x_{NaCl,3} = F_4 * x_{NaCl,4} + F_9 * x_{NaCl,9} + F_{17} * x_{NaCl,17} + F_{18} * x_{NaCl,18} + F_5 * x_{NaCl,5}$$

$$F_3 * x_{K_2SO_4,3} = F_4 * x_{K_2SO_4,4} + F_9 * x_{K_2SO_4,9} + F_{17} * x_{K_2SO_4,17} + F_{18} * x_{K_2SO_4,18} + F_5 * x_{K_2SO_4,5}$$

$$F_3 * x_{KCl,3} = F_4 * x_{KCl,4} + F_9 * x_{KCl,9} + F_{17} * x_{KCl,17} + F_{18} * x_{KCl,18} + F_5 * x_{KCl,5}$$

$$F_3 * x_{H_2O,3} = F_4 * x_{H_2O,4} + F_9 * x_{H_2O,9} + F_{17} * x_{H_2O,17} + F_{18} * x_{H_2O,18} + F_5 * x_{H_2O,5}$$

### *Balance cristalizador 1*

$$F_3 + F_{19} = F_4 + F_8 + F_{20}$$

$$F_3 * x_{Na_2SO_4,3} + F_{19} * x_{Na_2SO_4,19} = F_4 * x_{Na_2SO_4,4} + F_8 * x_{Na_2SO_4,8} + F_{20} * x_{Na_2SO_4,20}$$

$$F_3 * x_{Na_2CO_3,3} + F_{19} * x_{Na_2CO_3,19} = F_4 * x_{Na_2CO_3,4} + F_8 * x_{Na_2CO_3,8} + F_{20} * x_{Na_2CO_3,20}$$

$$F_3 * x_{NaCl,3} + F_{19} * x_{NaCl,19} = F_4 * x_{NaCl,4} + F_8 * x_{NaCl,8} + F_{20} * x_{NaCl,20}$$

$$F_3 * x_{K_2SO_4,3} + F_{19} * x_{K_2SO_4,19} = F_4 * x_{K_2SO_4,4} + F_8 * x_{K_2SO_4,8} + F_{20} * x_{K_2SO_4,20}$$

$$F_3 * x_{KCl,3} + F_{19} * x_{KCl,19} = F_4 * x_{KCl,4} + F_8 * x_{KCl,8} + F_{20} * x_{KCl,20}$$

$$F_3 * x_{H_2O,3} + F_{19} * x_{H_2O,19} = F_4 * x_{H_2O,4} + F_8 * x_{H_2O,8} + F_{20} * x_{H_2O,20}$$

### *Balance cristalizador 2*

$$F_8 + F_{22} = F_9 + F_{11} + F_{18} + F_{21}$$

$$F_8 * x_{Na_2SO_4,8} + F_{22} * x_{Na_2SO_4,22} = F_9 * x_{Na_2SO_4,9} + F_{11} * x_{Na_2SO_4,11} + F_{18} * x_{Na_2SO_4,18} + F_{21} * x_{Na_2SO_4,21}$$

$$F_8 * x_{Na_2CO_3,8} + F_{22} * x_{Na_2CO_3,22} = F_9 * x_{Na_2CO_3,9} + F_{11} * x_{Na_2CO_3,11} + F_{18} * x_{Na_2CO_3,18} + F_{21} * x_{Na_2CO_3,21}$$

$$F_8 * x_{NaCl,8} + F_{22} * x_{NaCl,22} = F_9 * x_{NaCl,9} + F_{11} * x_{NaCl,11} + F_{18} * x_{NaCl,18} + F_{21} * x_{NaCl,21}$$

$$F_8 * x_{K_2SO_4,8} + F_{22} * x_{K_2SO_4,22} = F_9 * x_{K_2SO_4,9} + F_{11} * x_{K_2SO_4,11} + F_{18} * x_{K_2SO_4,18} + F_{21} * x_{K_2SO_4,21}$$

$$F_8 * x_{KCl,8} + F_{22} * x_{KCl,22} = F_9 * x_{KCl,9} + F_{11} * x_{KCl,11} + F_{18} * x_{KCl,18} + F_{21} * x_{KCl,21}$$

$$F_8 * x_{H_2O,8} + F_{22} * x_{H_2O,22} = F_9 * x_{H_2O,9} + F_{11} * x_{H_2O,11} + F_{18} * x_{H_2O,18} + F_{21} * x_{H_2O,21}$$

- Anexo 2

*Tabla 6: Caracterización muestras sintéticas iniciales primera etapa de cristalización.*

|                   | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
|-------------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>% en masa</b>  |                 |                |                 |                              |                              |
| 1                 | 28,3%           | 6,0%           | 2,3%            | 63,4%                        | 0,0%                         |
| 2                 | 29,6%           | 6,0%           | 2,3%            | 55,6%                        | 6,6%                         |
| 3                 | 31,0%           | 6,0%           | 2,3%            | 46,7%                        | 14,0%                        |
| 4                 | 32,4%           | 6,0%           | 2,3%            | 37,8%                        | 21,4%                        |
| 5                 | 34,1%           | 6,0%           | 2,3%            | 27,8%                        | 29,9%                        |
| <b>% en moles</b> |                 |                |                 |                              |                              |
| 1                 | 58,3%           | 7,3%           | 3,0%            | 31,3%                        | <b>0,0%</b>                  |
| 2                 | 58,7%           | 7,0%           | 2,9%            | 26,4%                        | <b>5,0%</b>                  |
| 3                 | 59,0%           | 6,7%           | 2,8%            | 21,3%                        | <b>10,2%</b>                 |
| 4                 | 59,3%           | 6,5%           | 2,7%            | 16,5%                        | <b>15,0%</b>                 |
| 5                 | 59,6%           | 6,2%           | 2,6%            | 11,6%                        | <b>20,0%</b>                 |

*Tabla 7: Cuadro resumen experimentación primera cristalización.*

| %CO <sub>3</sub> Mol | Masa purga [g] | Masa cristal [g] | Masa recuperada [g] | Masa total cristal [g] | % en sólidos |
|----------------------|----------------|------------------|---------------------|------------------------|--------------|
| 0%                   | 44,05          | 2,77             | 2,19                | 4,96                   | 35,3%        |
| 5%                   | 42,01          | 5,42             | 1,59                | 7,01                   | 32,9%        |
| 10%                  | 43,38          | 4,71             | 0,94                | 5,65                   | 33,5%        |
| 15%                  | 41,03          | 6,61             | 1,38                | 7,99                   | 32,4%        |
| 20%                  | 41,01          | 5,23             | 2,78                | 8,01                   | 32,8%        |

*Tabla 8: Cuadro resumen repetición experimentación primera cristalización.*

| %CO <sub>3</sub> Mol | Masa purga [g] | Masa cristal [g] | Masa recuperada [g] | Masa total cristal [g] | % en sólidos |
|----------------------|----------------|------------------|---------------------|------------------------|--------------|
| 0%                   | 43,91          | 4,98             | 0,78                | 5,76                   | 34,3%        |
| 5%                   | 43,43          | 4,93             | 0,66                | 5,59                   | 34,0%        |
| 10%                  | 41,91          | 5,88             | 1,22                | 7,10                   | 32,8%        |
| 15%                  | 40,14          | 7,51             | 1,37                | 8,88                   | 32,2%        |
| 20%                  | 41,25          | 6,78             | 1,37                | 8,15                   | 32,7%        |

Tabla 9: Caracterización purga sintética para segunda cristalización.

|                    | Na <sup>+</sup>  | K <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
|--------------------|------------------|----------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>Experiencia</b> | <b>% en masa</b> |                |                 |                              |                              |
| 1                  | 22,7%            | 16,2%          | 18,1%           | 43,0%                        | 0%                           |
| 2                  | 23,7%            | 16,2%          | 18,1%           | 36,9%                        | 5,1%                         |
| 3                  | 24,8%            | 16,2%          | 18,1%           | 30,4%                        | 10,5%                        |
| 4                  | 25,9%            | 16,2%          | 18,1%           | 23,6%                        | 16,2%                        |
| 5                  | 27,1%            | 16,2%          | 18,1%           | 16,4%                        | 22,2%                        |
| <b>Experiencia</b> | <b>% en mol</b>  |                |                 |                              |                              |
| 1                  | 41,9%            | 17,6%          | 21,6%           | 18,9%                        | <b>0,0%</b>                  |
| 2                  | 42,6%            | 17,1%          | 21,0%           | 15,8%                        | <b>3,5%</b>                  |
| 3                  | 43,2%            | 16,6%          | 20,4%           | 12,7%                        | <b>7,0%</b>                  |
| 4                  | 43,9%            | 16,2%          | 19,9%           | 9,6%                         | <b>10,5%</b>                 |
| 5                  | 44,5%            | 15,7%          | 19,3%           | 6,5%                         | <b>14,0%</b>                 |

Tabla 10: Cuadro resumen experimentación segunda cristalización.

| %CO <sub>3</sub> Mol | Masa purga [g] | Masa cristal [g] | Masa recuperada [g] | Masa total cristal [g] | % en sólidos |
|----------------------|----------------|------------------|---------------------|------------------------|--------------|
| 0%                   | 36,22          | 10,666           | 2,91                | 13,58                  | 31,6%        |
| 3,5%                 | 34,81          | 10,165           | 4,86                | 15,03                  | 30,3%        |
| 7%                   | 34,96          | 9,586            | 5,25                | 14,84                  | 32,3%        |
| 10,5%                | 39,94          | 6,418            | 3,47                | 9,89                   | 33,7%        |
| 14%                  | 39,03          | 3,069            | 7,73                | 10,80                  | 32,3%        |

Tabla 11: Cuadro resumen experimentación repetición segunda cristalización.

| %CO <sub>3</sub> Mol | Masa purga [g] | Masa cristal [g] | Masa recuperada [g] | Masa total cristal [g] | % en sólidos |
|----------------------|----------------|------------------|---------------------|------------------------|--------------|
| 0%                   | 35,88          | 9,23             | 4,68                | 13,91                  | 30,5%        |
| 3,5%                 | 36,05          | 9,75             | 4,05                | 13,80                  | 31,2%        |
| 7%                   | 37,30          | 8,41             | 4,07                | 12,48                  | 32,1%        |
| 10,5%                | 39,49          | 6,08             | 4,18                | 10,26                  | 32,6%        |
| 14%                  | 39,03          | 3,07             | 7,73                | 10,80                  | 32,3%        |

- Anexo 3

### Caracterización Iónica

El análisis iónico de las diferentes sustancias se realiza mediante 3 métodos distintos: espectroscopia de emisión de plasma, cromatografía de líquidos y titulaciones. La medición de cationes (sodio y potasio) se realiza utilizando el equipo de espectroscopia de emisión de la plasma; para el análisis de sulfato se realiza mediante cromatografía y finalmente el carbonato y cloruro a través de titulaciones.

### Titulación

Se realizan dos titulaciones diferentes para determinar la cantidad de iones de carbonato y cloruro.

El procedimiento de medición de carbonato se realiza usando un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] y un dispensador digital que contiene ácido clorhídrico 1 [M]. Para el caso de la purga se toman 5 [ml] de esta con una micropipeta y se diluyen en un matraz aforado de 100 [ml]. Posteriormente se toma una alícuota, de la esta solución, con una pipeta de 20 [ml] y se introducen en el matraz Erlenmeyer completando con agua desmineralizada un volumen de 50 [ml] aproximadamente. A esta nueva solución se le agregan 4 gotas de fenolftaleína tornándose la solución de un color violeta. La titulación se realiza agregando lentamente gotas de ácido clorhídrico hasta alcanzar el punto de viraje donde la solución se torne incolora y se registra el volumen de HCl usado. Posteriormente, se añade a la solución ya titulada 4 gotas de anaranjado de metilo donde se observa el cambio a un color amarillento. Nuevamente se titula con HCl hasta que la solución se torne de un color anaranjado y se registra el volumen de HCl. Con los valores registrados se calcula la concentración de ion

carbonato. La medición de carbonato en cristales se realiza pesando aproximadamente 2 [g] húmedo en una termobalanza para quitarle el exceso de agua. Luego se disuelve en un matraz aforado de 100 [ml] y se sigue el mismo procedimiento que para el caso de la purga.

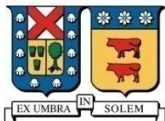
Por otra parte, la medición de cloruro se realiza mediante el método de mohr, cuya titulación se basa en el uso de nitrato de plata para formar cloruro de plata y cromato de potasio como indicador. El método se hace con un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] y una bureta de 50 [ml]. Para la purga se toman 10 [ml] de la solución formada para la medición del ion carbonato y se diluye en un matraz aforado de 50 [ml] y a continuación se toma una alícuota de 5 [ml] y se agrega a matraz Erlenmeyer que se rellena con agua desmineralizada hasta los 50 [ml] aproximadamente. Antes de realizar la titulación se agregan 4 gotas de fenolftaleína a la solución para que adquiera un color violeta y se neutraliza con ácido acético diluido hasta que se torne incolora, con tal de llevar la solución a un pH neutro y evitar interferencias por la formación de otros compuestos. A continuación, se agregan 4 gotas de cromato de potasio observándose el cambio de color a un amarillo pálido. Finalmente, se procede a titular la muestra hasta que la solución se torne de un color rojo ladrillo donde se alcanza el punto de viraje y se registra el volumen utilizado de nitrato de plata con el cual se determina la concentración de ion cloruro. Para el caso del cristal se toma una alícuota de 5 [ml] directamente de la solución que se utilizó para medir carbonato en cristales y se realiza el procedimiento ya mencionado.

#### Cromatografía líquida

Para el análisis en el equipo de cromatografía. En el caso de la purga, se toman 5 [ml] de muestra con una micropipeta y se diluye en un matraz aforado de 100 [ml]. Luego se toman 10 [ml] de la solución anterior y se diluyen en un matraz aforado de 50 [ml]. En caso de que la muestra esté muy concentrada en vez de tomar 10 [ml] se deben tomar 2,5 [ml] y diluirlos en un matraz aforado de 50 [ml]. Con ello se realiza la medición de sulfato. Para el análisis de sulfato en cristales se toman 1,5 [g] de muestra y se disuelven en un matraz de aforado de 100 [ml] y se realizan el mismo procedimiento que en la purga.

#### Espectroscopia de emisión de plasma

En el equipo de espectroscopia de emisión de plasma se analizan los iones de sodio y potasio. En el caso de la purga, se toman 5 [ml] de muestra con una micropipeta y se diluye en un matraz aforado de 100 [ml]. De esta solución se toman 5 [ml] y se diluyen en un matraz



aforado de 500 [ml] a la cual se le agrega 3 [ml] de  $\text{HNO}_3$  por cada 100 [ml] de muestra. Se calienta y evapora la solución hasta un volumen menor a 5 [ml] y se deja enfriar. Agregar 10 [ml] de  $\text{HCl}$  y 15 [ml] de agua desmineralizada y calentar por 15 min para disolver cualquier precipitado o residuo. Aforar con agua desmineralizada a un volumen adecuado con el rango de concentración expresada para el metal en una solución de ácido nítrico al 1%. Realizar la medición en el equipo ICP. Esto se debe realizar por separado para cada ion. Para analizar los cristales, se toma 1,5 gramos de muestra y se disuelven en un matraz aforado de 100 [ml] y se repiten los pasos anteriores.