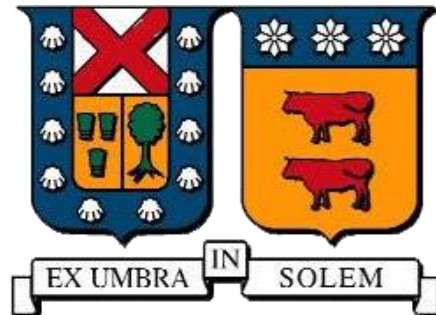


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
Y DE MATERIALES



SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE UN PROCESO DE
OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO A PARTIR DE
BISCHOFITA

Trabajo de propuesta de memoria de titulación presentado en
conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para
obtener el título de Ingeniero Civil Metalúrgico

Profesor Guía: Jesús Casas De Prada

SEBASTIÁN IGNACIO SILVA RAMÍREZ

2024

Resumen

Durante los últimos años el litio se ha ido transformando en un elemento indispensable para la elaboración de los dispositivos tecnológicos que son cada vez más demandados, es por esta razón que la demanda y extracción de litio ha ido aumentando en los últimos años, en Chile la extracción de este metal alcalino implica la obtención de distintos subproductos entre ellos la bischofita la cual es un mineral de cloruro de magnesio con usos acotados en la industria, actualmente su uso principal corresponde al riego de caminos no pavimentados disminuyendo el levantamiento de polvos gracias a su capacidad de retener humedad y disolverse en ella. Sus limitados usos no alcanzan a utilizar toda la bischofita que se ha ido extrayendo lo que la va transformando gradualmente en un desecho sin mucho valor comercial, es por esta razón que se propone estudiar un proceso para poder transformar este mineral en óxido de magnesio.

El objetivo de esta investigación fue simular un proceso de obtención de óxido de magnesio grado agropecuario a partir de bischofita, utilizando los programas computacionales PhreeqC y HSC-Chemistry y su validación a través de ensayos a escala de laboratorio, con respecto al proceso propuesto, este consta de modo general de 3 etapas: disolución de la bischofita en agua potable, precipitación y calcinación. Todas estas etapas se estudiaron en laboratorio para ir nutriendo con datos reales el balance de masa simulado en el software HSC-Chemistry.

De acuerdo con los resultados obtenidos se logró definir que llevar a cabo la etapa de precipitación a pH 9, 50 °C y durante 1 hora presentaría los mejores resultados en cuanto a cantidad de precipitado formado y pureza del sólido, en cuanto a la etapa de calcinación, llevarla a cabo a 600 °C permitiría alcanzar la transformación completa de hidróxido a óxido de magnesio. Mediante estas condiciones se logró determinar en el balance de masa que utilizando un flujo de entrada de 300 t/h de bischofita es posible producir 69,39 t/h de magnesita con una pureza aproximada de 92% cumpliendo con lo requerido para su aplicación como fertilizante en la industria agropecuaria.

Abstract

In recent years, lithium has become an indispensable element for the development of technological devices that are increasingly in demand, which is why the demand and extraction of lithium has been increasing in recent years. In Chile, the extraction of this alkaline metal involves obtaining different by-products, among them bischofite, which is a magnesium chloride mineral with limited uses in the industry. Currently, its main use corresponds to the irrigation of unpaved roads, decreasing dust generation thanks to its capacity to retain humidity and dissolve in it. Its limited uses are not enough to use all the bischofite that has been extracted, which gradually transforms it into a waste product without much commercial value. For this reason, it is proposed to study a process to transform this mineral into magnesium oxide.

The objective of this research was to simulate a process to obtain agricultural grade magnesium oxide from bischofite, using the computer programs PhreeqC and HSC-Chemistry and its validation through laboratory scale tests, with respect to the proposed process, this consists in general of 3 stages: dissolution of the bischofite in water, precipitation and calcination. All these stages were studied in the laboratory to feed with real data the mass balance simulated in the HSC-Chemistry software.

According to the results obtained, it was possible to define that carrying out the precipitation stage at pH 9, 50 °C and for 1 hour would present the best results in terms of amount of precipitate formed and purity of the solid; as for the calcination stage, carrying it out at 600 °C would allow to achieve the complete transformation of hydroxide to magnesium oxide. By means of these conditions it was possible to determine in the mass balance that using an input flow of 300 t/h of bischofite it is possible to produce 69,39 t/h of magnesia with an approximate purity of 92%, complying with the requirements for its application as a fertilizer in the agricultural industry.

Contenido

Resumen	2
Abstract.....	3
Contenido.....	4
Índice de Figuras	6
Índice de Tablas	7
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL	9
1.1. Introducción	9
CAPÍTULO 2. ANTEDECENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	11
2.1. Estado del Arte	11
2.2. Marco Teórico.....	13
2.2.1. Bischofita	13
2.2.2. Hidróxido de Magnesio	16
2.2.3. Óxido de Magnesio.....	16
2.2.4. Obtención de óxido de magnesio a partir de Bischofita mediante precipitación de hidróxido de magnesio	20
2.2.5. Simulación	23
CAPÍTULO 3: OBJETIVOS.....	26
3.1. Objetivo General	26
3.2. Objetivos Específicos	26
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
4.1. Disolución de bischofita y filtrado de la solución	27
4.2. Precipitación de Hidróxido de Magnesio	29
4.2.1. Preparación de soluciones de entrada	29
4.2.2. Simulación con PhreeqC para determinar los parámetros de los experimentos.	30
4.2.3. Estudio experimental de la cinética de precipitación	32
4.2.4. Estudio experimental de la influencia del pH en la precipitación.	34

4.3.	Calcinación de hidróxido de magnesio para formar magnesita	36
4.4.	Análisis y caracterización de muestras.....	37
4.5.	Balance masa del proceso propuesto.....	40
Capítulo 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		43
5.1.	Características de las soluciones utilizadas	43
5.2.	Resultados simulación en PhreeqC para definir los parámetros de trabajo	44
5.2.	Resultados de los experimentos de evaluación cinética de la reacción de precipitación.	46
5.3.	Resultados de los experimentos de la influencia del pH en la precipitación.	47
5.4.	Resultados experimentos de Calcinación	50
5.5.	Resultados balance de masa	54
5.5.1.	Balance global del proceso.....	54
5.5.2.	Balance por etapas	55
Capítulo 6. Conclusiones.		58
Recomendaciones.....		59
Capítulo 7. REFERENCIAS		60
ANEXO		63
Anexo A. Determinación grado de pureza de productos		64
A.1.	Hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$)	64
A.2.	Óxido de magnesio (MgO)	68
Anexo B. Simulaciones.....		69
B.1.	Código software PhreeqC para simulación de la reacción de precipitación	69
B.2.	Balances de masa software HSC Chemistry	72

Índice de Figuras

Figura 1. Resultados de velocidad de sedimentación y pureza obtenida según la muestra estudiada por los autores.	11
Figura 2. Incremento de la tensión superficial en función de la concentración de cloruro de magnesio [9].	15
Figura 3. Proceso de obtención de óxido de magnesio a partir de agua de mar.	17
Figura 4. Efecto de la velocidad de agitación y la temperatura de reacción en la velocidad de sedimentación[6].	21
Figura 5. Curvas TG (1) y DTA (2) para la calcinación de hidróxido de magnesio[8].	23
Figura 6. Interfaz software HSC Chemistry 6.0.	24
Figura 7. Diagrama Proceso Propuesto.	27
Figura 8. Sistema de Filtrado de Soluciones.	29
Figura 9. Input PhreeqC con la concentración de la mezcla de solución del bischofita y cloruro de calcio.	31
Figura 10. Configuración de experimentos de evaluación cinética de precipitación.	33
Figura 11. Solución resultante después de 30 minutos de decantación.	34
Figura 12. Producto sólido formado.	35
Figura 13. Horno mufla utilizado para calcinación.	36
Figura 14. Diferencia de color entre el óxido y el hidróxido de magnesio formado.	37
Figura 15. Microscopio RENISHAW InVia RAMAN.	38
Figura 16. Potenciómetro HI931-01 utilizado.	39
Figura 17. Diagrama de Flujo del Proceso elaborado en HSC Chemistry.	40
Figura 18. Masa de brucita precipitada en el tiempo a 50 [°C] y a temperatura ambiente.	45
Figura 19. Concentración de los iones de magnesio en función del tiempo a 50[°C].	45
Figura 20. Gráfico de conductividad en función del tiempo.	46
Figura 21. Comparación espectro RAMAN de hidróxido de magnesio obtenido a pH 9 (curva de color negro) con un espectro patrón de literatura (curva color azul).	47

Figura 22. Espectro RAMAN óxido de magnesio obtenido a 500[°C].....	50
Figura 23. Espectro RAMAN de nanopartículas de magnesia extraído de literatura. [35]	51
Figura 24. Balance másico global del proceso calculado en HSC Chemistry 6.0.....	54
Figura 25. Balance de masa disolución de bischofita.	56
Figura 26. Balance de masa precipitación.	56
Figura 27. Balance de masa calcinación.	57
Figura 28. Diagrama de flujo del proceso simulado en HSC Chemistry.	72
Figura 29. Composición flujos etapa de Disolución.....	73
Figura 30. Composición flujos etapa de filtrado 1.....	74
Figura 31. Composición flujos etapa de preparación de lechada de cal.	75
Figura 32. Composición flujos etapa de precipitación.	76
Figura 33. Composición flujos etapa filtrado 2.....	77
Figura 34. Composición flujos etapa de secado.	78
Figura 35. Composición flujos etapa de calcinación.....	79

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición Típica de la Bischofita en Chile [9].	14
Tabla 2. Propiedades y características del hidróxido de magnesio.....	16
Tabla 3. Propiedades y características del óxido de magnesio [16].....	17
Tabla 4. Composición proveedor MgO grado Fertilizante [20].	19
Tabla 5. Composición proveedor MgO grado suplemento alimenticio animal [21].	19
Tabla 6. Propiedades y características proporcionadas por el proveedor.	28
Tabla 7. Composición cal apagada proporcionada por el proveedor.....	30
Tabla 8. Condiciones de experimentos para la evaluación de la influencia del pH en la precipitación.	35
Tabla 9. Condiciones experimentos de calcinación.....	37

Tabla 10. Características solución bischofita disuelta al 30% en peso.....	43
Tabla 11. Concentración de la solución de bischofita al 30% en peso.	43
Tabla 12. Características solución de cloruro de calcio al 15% en peso.	44
Tabla 13. Masa seca precipitada para cada condición de pH.....	48
Tabla 14. Porcentajes en peso del producto formado según el pH del experimento.....	49
Tabla 15. Porcentaje de pérdida de masa según la temperatura de calcinación.	51
Tabla 16. Porcentaje en peso de muestras de MgO según la temperatura de calcinación.	52
Tabla 17. Concentración promedio solución cloruro de magnesio ($MgCl_2$).....	64
Tabla 18. Masa de calcio contenida en la lechada de cal para cada experimento.	65
Tabla 19. Masa de cada elemento presente en las soluciones de entrada.	65
Tabla 20. Concentraciones promedio solución sobrenadante.....	66
Tabla 21. Masa de cada elemento presente en las soluciones sobrenadantes.	66
Tabla 22. Masa de cada elemento presente en los precipitados formados según el pH de cada experimento.	67
Tabla 23. Masa de cada elemento presente en el precipitado obtenido a pH 9.	68

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL.

1.1. Introducción

La demanda del litio ha ido aumentando fuertemente estos últimos años debido a su indispensable uso en la industria y tecnología, principalmente en los sistemas de baterías que utilizan tanto los vehículos eléctricos como las que se requieren para almacenar la energía producida por las fuentes renovables (principalmente eólica y solar), en donde se necesitan aproximadamente 8 kg de litio para el paquete de baterías que utiliza solamente 1 auto eléctrico [1]. Tomando lo anterior, se proyecta un incremento en la demanda de este metal desde 327 kt de carbonato de litio equivalente (LCE) en 2020 hasta llegar para el año 2030 a una demanda de 2114 kt calculándose un crecimiento anual del 21% [2]. Actualmente Chile corresponde al segundo mayor productor del mundo aportando para el año 2020 el 32% [3] de la producción total ubicándose después Australia que corresponde al primer productor de este metal con un aporte del 48,8% en la producción. En Chile el método convencional para obtener este metal en forma de salmuera de litio es mediante la extracción por evaporación de agua en las salmueras ubicadas principalmente en el Salar de Atacama, en donde para llegar a este producto que presenta aproximadamente un 6% de litio es necesario pasar por la precipitación secuencial de halita, silvinita, carnalita y bischofita las cuales se consideran subproductos del proceso.

Por otro lado, tenemos el óxido de magnesio o magnesita la cual se ha obtenido de forma convencional mediante la precipitación y calcinación de diversos minerales que presentan magnesio en su estructura tales como la brucita, dolomita y magnesita, los que presentan reservas limitadas y sus principales yacimientos se encuentran principalmente entre Rusia y China [4] por lo que se han buscado vías alternativas para la obtención de óxido de magnesio las cuales han derivado en el tratamiento de salmueras y agua de mar como bien intermedio ya que presentan altas concentraciones de Bischofita.

La bischofita también denominada cloruro de magnesio hexahidratado [$MgCl_2 \cdot 6H_2O$] corresponde a la tercera sal más abundante en el agua de mar además de ser uno de los principales subproductos del proceso extractivo de litio [5], actualmente su principal uso radica en la supresión de polvos y estabilización de caminos no pavimentados debido a su capacidad de retener humedad en su estructura manteniendo los caminos humectados disminuyendo el levantamiento de polvo, pese a tener este uso directo debido al aumento en la extracción de las sales de litio y como consecuencia el aumento también en la cantidad de bischofita extraída como subproducto y considerando también los usos acotados que presenta este mineral es que surge la necesidad de encontrarle alguna otra aplicación para evitar transformar la bischofita en un desecho.

Por la razón mencionada anteriormente y agregando la capacidad de sintetizar Magnesita mediante la calcinación de hidróxido de magnesio, es que en el presente trabajo se estudió un proceso propuesto de obtención de óxido de magnesio a partir de bischofita el cual podría resumirse en 3 etapas principales: disolución de la bischofita, precipitación del hidróxido de magnesio y calcinación para formar magnesita. Para el estudio de este proceso se llevaron a cabo experimentos de laboratorio del proceso completo para poder complementar lo obtenido en una simulación del experimento de la etapa de precipitación realizada en el software PhreeqC Interactive el cual también permitió determinar las condiciones de los experimentos. Tomando en cuenta los resultados obtenidos se establecieron los parámetros para elaborar un balance de masa del proceso en el software HSC Chemistry.

CAPÍTULO 2. ANTEDECENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. Estado del Arte

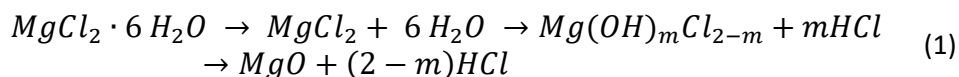
La bischofita es un mineral que se ha estudiado en distintas partes del mundo debido a sus numerosas propiedades, diversos autores han investigado este mineral para su uso directo principalmente estudiando su efectividad como estabilizador químico de capas de rodadura y en la mitigación de polvo. Mientras que otros autores, han tomado la bischofita como materia prima para la formación de distintos productos entre ellos el hidróxido y el óxido de magnesio.

Weiping Liu et al[6], desarrollaron un método para preparar hidróxido de magnesio de alta pureza a partir de bischofita la cual fue extraída del salar Qarhan Yanhu, China. El proceso utilizado contempla las etapas de disolución de la bischofita en agua y posterior precipitación del hidróxido de magnesio presentando la opción de utilizar un nuevo método que utiliza sobrenadante de cal saturada en la etapa de precipitación para reducir considerablemente la cantidad de impurezas insolubles presentes en la cal. Los resultantes obtenidos de esta investigación son bastante favorables ya que descubren un método para poder reducir la cantidad de impurezas en el hidróxido de magnesio precipitado, en la Figura 1 se presentan los resultados de cinco muestras extraídas de su experimento donde reflejan las velocidades de sedimentación obtenidas que reflejan el tamaño de los precipitados formados disminuyendo el tiempo de separación entre la base sólida y líquida, además, presentan las purezas del hidróxido de magnesio obtenido en las muestras estudiadas demostrando un alto rendimiento en su proceso propuesto.

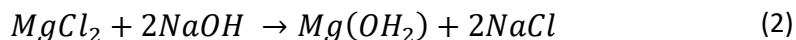
Muestra	Velocidad de sedimentación (cm/h)	Pureza Mg(OH)₂ (%)
1	15.0	99.13
2	14.8	99.61
3	15.2	99.28
4	15.3	99.43
5	14.7	99.52

Figura 1. Resultados de velocidad de sedimentación y pureza obtenida según la muestra estudiada por los autores.

Por otro lado, DF Kondakov et al [7] estudiaron experimentalmente distintos procesos para preparar óxido e hidróxido de magnesio a partir de bischofita y salmueras de cloruro de magnesio, el primer proceso estudiado por los autores consiste en la descomposición térmica de la bischofita siguiendo la secuencia presentada en la ecuación (1).



El calentamiento de la bischofita genera que este mineral se funda en su agua de cristalización para posteriormente separarse por hidrólisis hasta formar óxido de magnesio, lo conveniente de este proceso es que no requiere reactivos adicionales y puede llevarse a cabo en equipos muy simples, por otro lado, lo negativo de este proceso radica en la alta corrosividad del cloruro de hidrógeno a altas temperaturas volviéndolo un proceso peligroso. Como segundo método, se estudió la precipitación de hidróxido de magnesio utilizando una solución de hidróxido de sodio según la ecuación (2):



Los autores obtuvieron un precipitado gelatinoso con una baja tasa de filtración lo que dificultó la separación entre el precipitado y las impurezas, para solucionar este problema realizaron un tratamiento térmico a 700°C en un horno mufla a todas las sustancias resultantes, es decir, al hidróxido de magnesio, cloruro de sodio y lo restante de la solución saturada de cloruro de sodio, de esta forma los autores buscaban eliminar la etapa de filtrado y lavado. Con este experimento obtuvieron cloruro de sodio y óxido de magnesio, el cual tuvieron que separar mediante el mezclado con agua para disolver el cloruro de sodio y así separar los productos, como resultado final se obtuvo una mezcla de hidróxido y óxido de magnesio la cual transformaron completamente en hidróxido mediante el reposo de la mezcla en condición húmeda.

I.F. Mironyuk et al. [8] investigaron sobre la formación de magnesio a través de la calcinación de hidróxido de magnesio, como materia prima para formar el hidróxido de

magnesio utilizaron bischofita proveniente del depósito de Poltava, Ucrania. Para estudiar la deshidratación térmica utilizaron mediciones termogravimétricas con análisis térmico diferencial y para llevar a cabo la calcinación utilizaron un horno eléctrico donde calentaron las muestras a distintas temperaturas dentro del rango de los 200 hasta los 1000 °C. El resultado de la investigación indica que el comienzo de la deshidratación ocurre desde los 320 °C y finaliza a los 470 °C eliminando un 28,4% en peso de agua por la transición de fase.

2.2. Marco Teórico

A continuación, se definen y caracterizan los compuestos involucrados en esta investigación al igual que el proceso de elaboración del producto esperado, donde se presenta una revisión bibliográfica de las etapas que componen la síntesis de óxido de magnesio a partir del mineral presentado.

2.2.1. Bischofita

El cloruro de magnesio hexahidratado o también conocida como bischofita es un mineral que se obtiene como residuo del proceso extractivo mediante evaporación solar de salmueras principalmente para la extracción de litio y potasio, además, corresponde a la tercera especie química más abundante en el agua de mar [5]. Sus componentes principales son cloro, magnesio y agua, sin embargo, generalmente se encuentra acompañado de una serie de impurezas menores como sería la presencia del sodio, sulfato, potasio, litio y boro. En Chile la bischofita presenta bajos contenidos de impurezas como se puede apreciar en la Tabla 1:

Tabla 1. Composición Típica de la Bischofita en Chile [9].

Especie Química	Cantidad Porcentual
Mg	10,5
Cl	33,5
H ₂ O	52,0
K, Li, SO ₄ , Na, B	4,0 (máx.)

Este mineral presenta las siguientes propiedades:

- **Delicuescencia:** capacidad que posee una sustancia de absorber la humedad del ambiente para posteriormente disolverse en la humedad absorbida y formar una solución líquida. La bischofita posee la capacidad de absorber y retener la humedad por un tiempo prolongado [10].
- **Higroscopicidad:** capacidad de captar y/o retener el agua de la humedad del ambiente o suelo circundante cuando la humedad relativa es superior al 32%
- **Presión de vapor:** para soluciones saturadas con bischofita la presión de vapor es significativamente menor a la presión de vapor del agua lo que implica una menor tasa de evaporación del agua en las soluciones con bischofita disuelta [11].
- **Incrementa la tensión superficial del agua:** la adición de bischofita al agua incrementa la tensión superficial de la solución hasta en un 45% [9].
- **Menor temperatura de congelamiento:** la temperatura de congelamiento en soluciones con bischofita disuelta es considerablemente menor a la del agua pura.

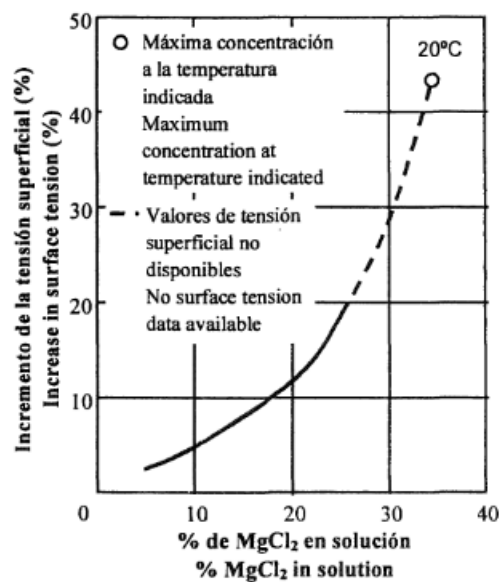


Figura 2. Incremento de la tensión superficial en función de la concentración de cloruro de magnesio [9].

Los usos más importantes de la bischofita corresponden a la estabilización química de capas de rodadura y el control de levantamiento de polvos de caminos no pavimentados [12], gracias a que aumenta la tensión superficial del agua permite incrementar la resistencia de la película de solución que rodea a las partículas dificultando la separación de los granos [11], es por esto que se tratan los caminos no pavimentados con este mineral donde se va adicionando una capa de bischofita que cubra la superficie de los caminos para mantenerlos humectados y estables, evitando el levantamiento de polvo lo que genera problemas de visibilidad, polvos en suspensión que impactan en la salud de las personas y grandes consumos agua utilizados en el riego de caminos. Otro uso destacado de este mineral es en el área agrícola donde se utiliza como fertilizante mejorando la calidad de los cultivos y ayudando a su crecimiento [13], esto gracias a que la bischofita posee distintos nutrientes esenciales como el magnesio, calcio y potasio, añadido a que mejora la calidad del suelo aumentando también la absorción de otros nutrientes lo que la transforma en una opción natural con amplios beneficios para la agricultura.

2.2.2. Hidróxido de Magnesio

El hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) es un compuesto químico inorgánico que posee una baja solubilidad en agua, estando en solución acuosa presenta propiedades alcalinizantes y aporta baja conductividad a la solución [14]. Este compuesto se obtiene a partir de distintos minerales tales como Brucita, Magnesita y Dolomita, también se puede obtener mediante precipitación química a partir de agua de mar o salmueras [6].

El hidróxido de magnesio tiene diversos usos, pero generalmente estos se asocian al área de la medicina y farmacéutica donde se utiliza como antiácido para aliviar la acidez, indigestión ácida y malestares estomacales.

Tabla 2. Propiedades y características del hidróxido de magnesio.

Descripción	Datos	Unidades
Fórmula estructural	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-
Masa molar	58,3197	g/mol
Densidad	2344	Kg/m^3
Punto de fusión	350	$^{\circ}\text{C}$
Solubilidad en agua (30°C)	0,012	g/L

2.2.3. Óxido de Magnesio

El óxido de magnesio o magnesita es un compuesto químico higroscópico que se encuentra generalmente como un polvo blanco muy fino e inodoro, esta sustancia es poco soluble en agua, pero muy soluble en ácidos además presenta una alta conductividad térmica y una baja conductividad eléctrica [15]. Las principales características de este compuesto se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades y características del óxido de magnesio [16].

Descripción	Datos	Unidades
Fórmula estructural	MgO	-
Masa molar	40,3044	g/mol
Densidad	3580	Kg/m ³
Punto de fusión	2850	°C
Punto de ebullición	3600	°C
Solubilidad en agua (30°C)	0,086	g/L

Existen tres procesos convencionales para obtener la magnesia, el primer proceso consta en la obtención de este compuesto a partir de agua de mar donde se comienza con la evaporación solar para poder aumentar la concentración mediante la formación de una salmuera concentrada. Posteriormente, a la salmuera previamente filtrada se le adiciona cal apagada para generar hidróxido de magnesio el cual debido a su baja solubilidad comenzará a precipitar lo que permitirá la separación de este compuesto mediante sedimentación y filtración, luego el hidróxido de magnesio se calcina para formar el óxido de magnesio, proceso que se visualiza en la Figura 3.

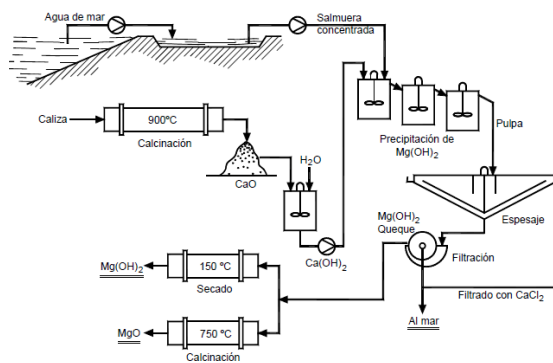
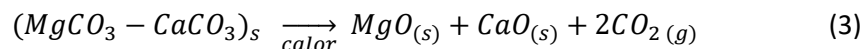


Figura 3. Proceso de obtención de óxido de magnesio a partir de agua de mar.

El segundo proceso toma como materia prima la dolomita que es un carbonato de magnesio y calcio, en su estado puro contiene un 21,8% de MgO siendo el resto CaO y

CO₃ donde puede presentar impurezas de hierro y manganeso [17]. Para producir óxido de magnesio se calcina directamente la dolomita a una temperatura entre 900 y 1100 °C para producir la siguiente reacción (Ecuación (3)):



El producto obtenido se mezcla con agua para formar Ca(OH)₂ el cual es soluble en agua mientras que el óxido de magnesio no, lo que permite realizar la separación y así obtener el óxido de magnesio con la mayor pureza posible.

El tercer proceso toma como materia prima la brucita y magnesita siendo estos los principales minerales de magnesio, para sintetizar el óxido de magnesio ambos minerales son calcinados en hornos rotativos a diferentes temperaturas según el tipo de magnesia que se requiere formar. Variando el rango de temperatura de calcinación cambiará el tamaño de cristal de óxido de magnesio lo que conllevará una reactividad química distinta, cuando se calcina en un rango entre 700 y 900 °C se obtiene una magnesia cuyo principal uso radica en la industria agrícola, mientras que el producto de calcinación a altas temperaturas (sobre 1500 °C) se utiliza principalmente para la fabricación de ladrillos refractarios [18].

Los usos de la magnesia son muy diversos y abarcan diferentes áreas, por el lado de la industria médica se utiliza como antiácido para el tratamiento de malestares estomacales, como laxante a corto plazo y como suplemento alimenticio [19]. Por otro lado, tenemos su uso en el área agrícola y ganadera donde es un suplemento importante que se agrega a los piensos de los animales ya que corresponde a su principal fuente de magnesio, siendo indispensable para el metabolismo de los animales ayudando también a reducir su estrés [15]. Continuando con esta área, el óxido de magnesio es un componente de los fertilizantes ya que fomenta la síntesis de clorofila mejorando la calidad de los cultivos al igual que su crecimiento, además se adiciona a los suelos

acidificados para regular el pH [20]. Con respecto al uso mencionado en el área agropecuaria en la Tabla 4 y Tabla 5 se presentan las composiciones proporcionadas por proveedores de magnesita con su grado de impurezas permitidas para su uso como fertilizante y suplemento alimenticio animal.

Tabla 4. Composición proveedor MgO grado Fertilizante [20].

Magnesia grado fertilizante	
MgO (%mín)	90
SiO ₂ (%máx)	4,5
CaO (%máx)	3,5
Fe ₂ O ₃ (%máx)	1
Al ₂ O ₃ (%máx)	0,5
Otros (%máx)	5

Tabla 5. Composición proveedor MgO grado suplemento alimenticio animal [21].

Magnesia grado suplemento alimenticio	
MgO (%mín)	90
Mg (%mín)	54
SiO ₂ (%máx)	1,4
CaO (%máx)	1,4
Fe ₂ O ₃ (%máx)	0,6
Al ₂ O ₃ (%máx)	0,8
Metales pesados (<ppm)	30

Otro uso importante radica en la producción de materiales refractarios debido a su resistencia y estabilidad en altas temperaturas, se utilizan como aislantes dado a que contribuyen a disminuir las pérdidas de calor logrando una mayor eficiencia y ahorro energético. Los materiales refractarios de óxido de magnesio se caracterizan por su alta refractariedad bajo aplicación de cargas los cuales son utilizados en la zona básica de los hornos dado a su buena resistencia a las escorias de carácter básico además de su resistencia al desprendimiento, abrasión y corrosión [22].

2.2.4. Obtención de óxido de magnesio a partir de Bischofita mediante precipitación de hidróxido de magnesio

El proceso de obtención de óxido de magnesio a partir de bischofita comienza con la disolución de la bischofita en agua para obtener cloruro de magnesio en solución, posteriormente el producto obtenido es mezclado con cal para generar hidróxido de magnesio el cual debido a su baja solubilidad en agua comenzará a precipitar lo que permite su filtración y separación. Una vez separado y secado el hidróxido de magnesio obtenido se somete a un proceso de calcinación para deshidratar la sustancia y obtener el óxido de magnesio esperado.

Las etapas mencionadas se detallan a continuación:

1. Disolución de la bischofita:

La primera etapa consiste en la disolución de la bischofita en agua destilada para poder tener en solución cloruro de magnesio además de las impurezas presentes en la bischofita, la cantidad de bischofita a disolver queda determinada por la concentración requerida de cloruro de magnesio considerando que este mineral posee una alta solubilidad en agua (95 g en 100 mL a 25 °C).

2. Precipitación del hidróxido de magnesio y filtración

Para poder producir la precipitación de hidróxido de magnesio disuelto es necesario adicionar cal apagada a la solución para poder inducir la siguiente reacción:



Para poder aumentar la eficiencia de precipitación y aumentar también la velocidad de sedimentación es necesario controlar ciertas variables como el pH, la agitación, la temperatura, la concentración de $MgCl_2$ en la solución y considerar la adición de cristales

de hidróxido de magnesio para producir nucleación heterogénea la cual es mucho más factible que la nucleación homogénea [23]. Comenzando por el pH, esta variable es controlada mediante la adición de la lechada de cal e influye directamente en la velocidad de sedimentación ya que esta velocidad se relaciona con el tamaño de cristal de hidróxido de magnesio formado, al tener un pH muy alto se tendrá por consecuencia una alta sobresaturación lo que producirá una mayor formación de cristales pero de menor tamaño, mientras que en caso contrario, al tener un menor pH se dará preferencia al crecimiento de los cristales formados los que se presentarán en menor cantidad pero en un tamaño que aumente la velocidad de sedimentación, sin embargo, un pH muy bajo significará una menor recuperación de hidróxido de magnesio. Con respecto a la velocidad de agitación, esta no debe ser muy excesiva dado a que al tener velocidades de agitación muy altas se tendrá una mayor cantidad de colisiones entre los cristales en suspensión creando partículas de menor tamaño, por otro lado, la velocidad de agitación ayuda a mantener buenas condiciones hidrodinámicas manteniendo una suspensión uniforme mejorando el proceso de transferencia de masa, el comportamiento de la velocidad de sedimentación en función de la velocidad de agitación y la temperatura de reacción se muestra en la Figura 4.

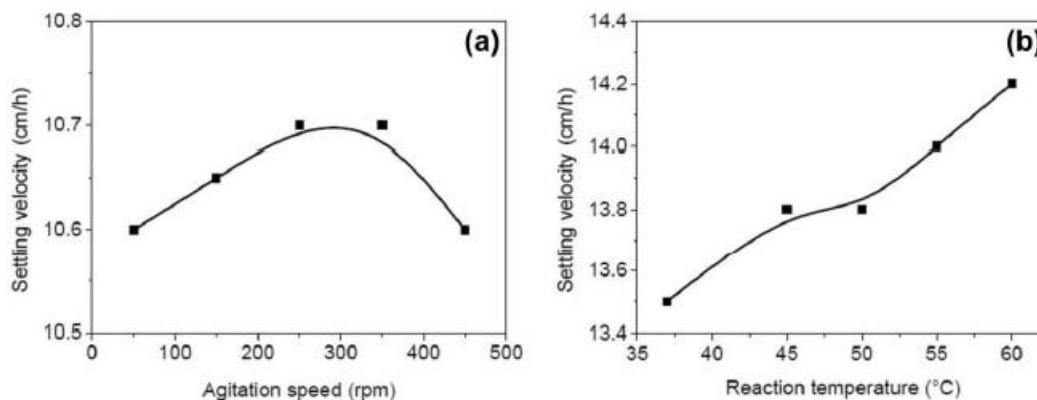


Figura 4. Efecto de la velocidad de agitación y la temperatura de reacción en la velocidad de sedimentación[6].

Pasando al efecto de la temperatura en la velocidad de sedimentación, se tiene que al aumentar la temperatura aumentará también la velocidad de sedimentación de los cristales y esto se produce dado a que al aumentar la temperatura de la solución se tendrá un debilitamiento de la hidratación de los iones reduciendo el grosor de la capa de hidratación que rodea al cristal formado lo que facilita su crecimiento, además, al aumentar la temperatura se tendrá un aumento en la velocidad de difusión de los iones en solución [24]. Si bien aumentar la temperatura solamente conlleva factores positivos en la precipitación de cristales de hidróxido de magnesio es necesario considerar los gastos energéticos asociados al calentamiento de la solución.

3. Centrifugado y lavado

Para poder separar correctamente el producto sólido formado de la solución acuosa es necesario pasar por un proceso de centrifugado, la centrifugación es un proceso físico que permite acelerar la sedimentación de las partículas sólidas presentes en una solución [25]. Esta técnica se lleva a cabo en un instrumento denominado centrífuga el cual posee un motor capaz de hacer girar a alta velocidad un rotor donde se insertan los tubos de vidrio o plástico que portan las soluciones a separar. Al terminar el proceso de centrifugado se tendrá al fondo de los tubos el sólido separado o precipitado de hidróxido de magnesio mientras que la solución acuosa o también denominada sobrenadante se encontrará sobre la muestra sólida [26].

4. Deshidratación (calcinación) del hidróxido de magnesio.

La calcinación es un proceso donde se calienta una sustancia a altas temperaturas pero siempre por debajo de su temperatura de fusión para provocar la descomposición térmica de la sustancia [27], de esta forma se puede eliminar el agua que se encuentra como humedad absorbida y en el caso puntual poder descomponer el hidróxido de magnesio para poder obtener magnesita que corresponde al producto buscado, donde según indican diversos autores la calcinación debería llevarse a cabo desde los 450 °C durante un tiempo aproximado de 2 horas [8, 28].

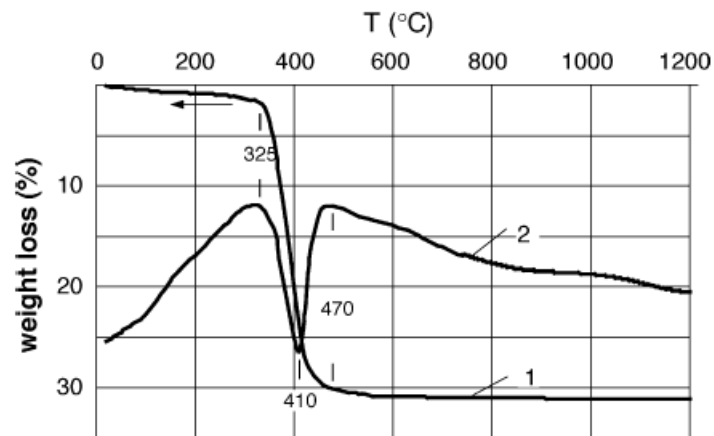


Figura 5. Curvas TG (1) y DTA (2) para la calcinación de hidróxido de magnesio[8].

La gráfica adjunta en la Figura 5 muestra un análisis térmico de la calcinación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ el cual está compuesto por dos curvas, la curva 1 corresponde al análisis termogravimétrico mientras que la curva 2 al análisis térmico diferencial, mediante estas curvas se puede estudiar el cambio de masa de una muestra sometida a distintas temperaturas, donde para el caso puntual se puede observar que a partir de los 325 °C comenzaría la etapa de deshidratación, es decir, el inicio de la transición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en MgO siendo 470 °C un punto de finalización de una etapa principal de calcinación obteniendo una pérdida de masa aproximada del 31% lo que reflejaría la deshidratación de la sustancia.

2.2.5. Simulación

La simulación es una herramienta que permite modelar procesos a escala industrial permitiendo estimar rendimientos, energías requeridas y productos obtenidos tanto en un proceso dado como en todas sus etapas modeladas, también mediante la simulación se pueden identificar los distintos factores y variables que afectan el proceso estudiado ayudando a la comprensión de la operación del sistema y ayudando también a disminuir los costos asociados a la experimentación con el sistema real [29]. A continuación, se presentan los programas utilizados para la elaboración de las simulaciones.

1. HSC Chemistry:

Este software es un simulador que permite realizar cálculos termodinámicos y de procesamiento de minerales gracias a su base de datos muy completa que contiene la información termoquímica de las sustancias más comunes utilizadas en la industria. Permite realizar balances de masa y energía, al igual que operaciones más simples como simular reacciones y equilibrios químicos [30]. Este simulador permite desarrollar nuevos procesos y perfeccionar los existentes mediante el estudio del comportamiento de los procesos químicos, para la presente investigación se utilizarán principalmente dos módulos del programa que permitirán elaborar el balance de masa y energía del proceso completo considerando todos los productos e insumos requeridos en cada etapa para poder transformar la bischofita en óxido de magnesio.

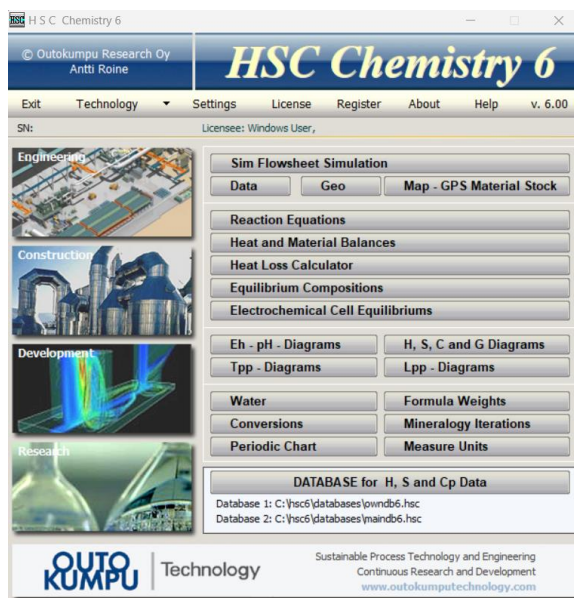


Figura 6. Interfaz del programa HSC Chemistry.

2. Phreeqc Interactive:

Es un software que está diseñado para realizar una amplia variedad de modelaciones y cálculos geoquímicos acuosos. Permite estudiar disoluciones y precipitación de minerales, especiaciones, reacciones redox, estabilidad de sólidos en distintos medios acuosos y neutralización de sustancias a distintas condiciones determinadas por el usuario [31]. Para la presente investigación se utilizará este software para el diseño experimental de la segunda etapa del proceso que corresponde a la precipitación del hidróxido de magnesio la cual es una parte clave en el proceso propuesto, el programa permite estudiar el comportamiento y la evolución de una reacción química bajo distintas condiciones de solubilidad, concentraciones, temperatura y tiempo, por lo tanto, permitirá establecer las condiciones de borde y parámetros en la síntesis del hidróxido de magnesio.

CAPÍTULO 3: OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Simular un proceso de obtención de óxido de magnesio grado agropecuario a partir de bischofita, utilizando los programas computacionales PhreeqC y HSC-Chemistry y su validación a través de ensayos a escala de laboratorio.

3.2. Objetivos Específicos

1. Desarrollar los balances de masa con los simuladores de proceso para un caso de estudio que considera un flujo de entrada de 300 t/h de bischofita extraída del Salar de Atacama.
2. Validar las simulaciones realizadas a partir de información bibliográfica y ensayos de laboratorio: rendimiento, consumos de reactivos, pureza y condiciones operacionales (pH, temperatura y concentración).

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El proceso propuesto se presenta en la Figura 7 y consta de cinco etapas, todas las etapas se llevaron a cabo de forma experimental para poder complementar las simulaciones realizadas, también se realizó un estudio más profundo a las dos etapas más importantes del proceso que corresponden a la precipitación y calcinación, se realizó un análisis experimental del efecto de la modificación de algunas variables en la cantidad y pureza de los productos obtenidos, además mediante los análisis químicos realizados a los compuestos obtenidos y soluciones preparadas se logró caracterizar los flujos que permitieron elaborar la simulación final del proceso en el software HSC Chemistry . A continuación, se presenta la metodología experimental que se llevó a cabo para realizar el proceso completo en laboratorio además de las consideraciones y pasos que se llevaron a cabo para elaborar las simulaciones.

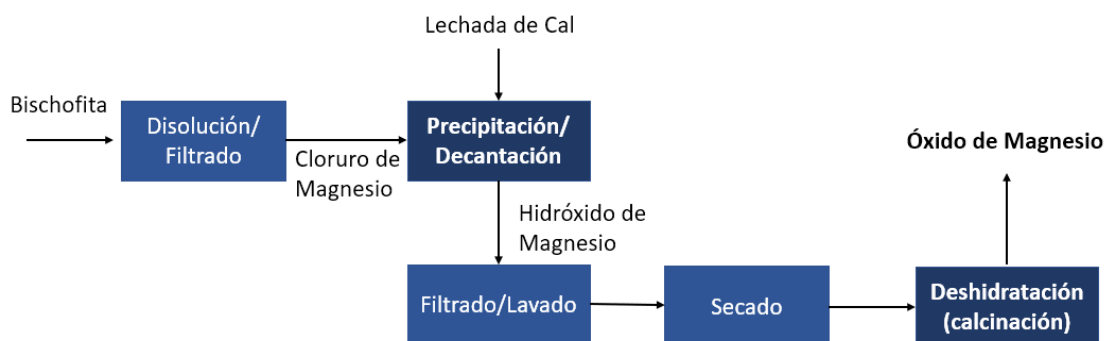


Figura 7. Diagrama Proceso Propuesto.

4.1. Disolución de bischofita y filtrado de la solución

La bischofita que se utilizó para las pruebas de laboratorio fue proporcionada por la empresa SALMAG presentando las características que se muestran en la Tabla 6, esta sal no requiere preparaciones previas para ser tratada por lo que se utilizó directamente para la etapa de disolución.

Tabla 6. Propiedades y características proporcionadas por el proveedor.

Descripción	Datos	Unidades
Estado Físico	sólido	-
pH (solución acuosa sobresaturada)	4,7	-
Densidad Aparente	0,85-0,9	t/m ³
Punto de fusión	116-118	°C
Solubilidad en agua (25°C)	95	g/100mL

En esta primera etapa el objetivo es obtener una solución de cloruro de magnesio (MgCl₂), para poder generar esta solución se disolvió en agua potable y a temperatura ambiente 600 g de bischofita utilizando como reactor vasos precipitados los cuales se encontraban agitados para facilitar la disolución de la sal. Se preparó una solución de bischofita disuelta o cloruro de magnesio a un 30% en peso, una vez añadida la bischofita al vaso precipitado según las cantidades definidas para cumplir con la concentración propuesta se dejó agitando el sistema durante 15 minutos para disolver toda bischofita añadida. Posteriormente se filtraron las soluciones obtenidas mediante un sistema compuesto por un embudo con un papel filtro y un matraz Kitasato conectado a una bomba de vacío como se presenta en la Figura 8, para poder separar la solución obtenida de las impurezas insolubles que quedaron en suspensión provenientes de la bischofita que podrían contaminar el producto.

A las soluciones generadas se les realizó un análisis químico por absorción atómica para poder conocer la concentración de los iones que se encuentran en mayor concentración.



Figura 8. Sistema de Filtrado de Soluciones.

4.2. Precipitación de Hidróxido de Magnesio

4.2.1. Preparación de soluciones de entrada

Para determinar las condiciones y parámetros de los experimentos de precipitación de hidróxido de magnesio se utilizó el software PhreeqC, para lo cual fue necesario conocer la composición de todas las soluciones de entrada al igual que sus respectivas densidades y grado de acidez (pH) de tal forma que la simulación sea lo más precisa posible. Para conocer las composiciones de las soluciones de entrada se realizaron análisis químicos por absorción atómica y así poder determinar la concentración de los iones más importantes para la reacción. Por otra parte, para medir las densidades de las soluciones se utilizó un densímetro digital modelo DMA 1001 de la marca Anton Paar y mediante un sensor de pH marca PASCO se determinó la acidez de las soluciones una vez preparadas.

Ya teniendo preparadas las soluciones de bischofita, como segunda solución de entrada se tiene la lechada de cal, la cual se preparó al 5% y al 10% en peso, se adicionó la cal apagada de grado técnico proveniente de la empresa Soprocal (la composición de la cal apagada se muestra en la Tabla 7) a un vaso precipitado agitado magnéticamente al cual se le agregó agua potable cumpliendo con los porcentajes máxicos definidos. La lechada

de cal se preparó en dos porcentajes en peso diferentes y la que se utilizará quedará determinada según el resultado de la simulación de la etapa de simulación, ya que este permitirá definir el pH que se requiere alcanzar para llevar a cabo la reacción de precipitación. Como tercera solución, se disolvió cloruro de calcio en agua potable alcanzando un 15% en peso de este reactivo, después de 20 minutos de agitación la solución resultante se filtró para poder reducir la cantidad de impurezas presentes.

Tabla 7. Composición cal apagada proporcionada por el proveedor.

Especie	Cantidad porcentual [%]
Ca(OH) ₂	90,0
CaO	6,5
SiO ₂	1,0
MgO	0,7
Fe ₂ O ₃	0,4
Otros	1,4

4.2.2. Simulación con PhreeqC para determinar los parámetros de los experimentos.

Se comenzó la simulación preparando la mezcla mediante la función “MIX” entre la solución de bischofita disuelta al 30% en peso y la solución de cloruro de calcio en una proporción volumétrica de 9:1 respectivamente, para llevar a cabo la mezcla se ingresaron las concentraciones de las soluciones obtenidas mediante los análisis químicos. Posteriormente, se tomó la composición resultante entregada por el software y se ingresó nuevamente en el programa como concentración de entrada la cual se presenta como molalidad en la Figura 9.

```
SOLUTION 1 Mezcla 9:1
temp 50 # oC
pH 6.62
#density 1.10 calculate # g/cm3
units mol/kgw
B 1.186e-01
C 9.001e-03
Ca 2.564e-01
Cl 4.103e+00
K 3.299e-02
Li 1.158e-01
Mg 1.742e+00
Na 4.748e-02
S 9.055e-03
Si 8.969e-02
```

Figura 9. Input PhreeqC con la concentración de la mezcla de solución del bischofita y cloruro de calcio.

El primer parámetro que se estudió fue la temperatura y qué tanta diferencia existe al realizar los experimentos de precipitación a temperatura ambiente o a 50 °C como lo indicaron los autores en [6], para poder dimensionar esta diferencia y justificar de forma simulada el uso de una mayor temperatura se recreó el experimento en el software. Teniendo ingresada en el “Input” la concentración de la mezcla entre la solución de bischofita disuelta y la solución de cloruro de calcio se adicionaron los datos y expresiones matemáticas que permiten modelar la velocidad para las reacciones cinéticas asociadas a la brucita y portlandita [$Ca(OH)_2$], dichas expresiones fueron tomadas de literatura [32] e incluidas en el módulo “RATES” del software. Posteriormente en el módulo “KINETICS” se definieron los parámetros cinéticos de las dos especies mencionadas para la reacción y se definió una adición de cal apagada durante un tiempo total de 3 horas. Para visualizar los resultados y poder comparar las condiciones estudiadas se elaboraron dos gráficos en el software con el objetivo de ilustrar la formación de brucita de tiempo, el pH en un eje secundario en las ordenadas y en el otro gráfico la variación de la concentración de los iones de magnesio (Mg^{2+}) a medida que transcurre el tiempo del experimento.

Utilizando el mismo código y los mismos parámetros definidos anteriormente, mediante los gráficos elaborados de los experimentos simulados a 50 °C se logró definir el rango de

pH sobre el cual comenzará a llevarse a cabo la precipitación del hidróxido de magnesio, por otro lado, mediante esta simulación se logró identificar la cantidad de masa aproximada que se formará de producto en función del tiempo.

4.2.3. Estudio experimental de la cinética de precipitación

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la simulación, se llevaron a cabo una serie de experimentos para conocer de forma empírica la cinética de la reacción de formación de hidróxido de magnesio y así poder determinar el tiempo requerido para lograr la mayor conversión complementando lo obtenido en la simulación. El estudio cinético se hizo en base a la variación de conductividad del sistema, al momento de poner en contacto la solución de cloruro de magnesio con la lechada de cal, para poder medir la conductividad de la reacción se utilizó un sensor de temperatura y conductividad conectado a una estación de recepción de datos de la empresa MICROCOM, que permitía monitorear los datos en directo además de almacenarlos para posteriormente poder exportarlos, por otro, el programa utilizado también permitía poder monitorear los datos mediante la elaboración de un gráfico en vivo para poder detectar de forma visual y en directo los cambios de la conductividad en el tiempo.

Para los experimentos se tomaron en cuenta las mismas consideraciones que en la simulación, es decir, la reacción se llevó a cabo a 50 °C, se preparó una solución de cloruro de magnesio y cloruro de calcio manteniendo las proporciones volumétricas de 9:1, compuesta por 360 mL de solución de cloruro de magnesio y 40 mL de solución de cloruro de calcio. Para poder trabajar de forma constante a la temperatura definida se utilizó un baño termostático donde se introdujo el sensor de conductividad mencionado anteriormente junto con un agitador mecánico como se puede observar en la Figura 10, primero se agregó la mezcla de la solución de cloruro de magnesio con la solución de cloruro de calcio para poder medir la conductividad inicial y poder calentar la solución hasta los 50 °C, al igual que la conductividad se midió y registró el pH inicial de la mezcla y una vez que la solución alcanzó la temperatura de experimento se adicionó la lechada

de cal al 10% hasta llegar a un valor de pH 9 siendo este el valor mínimo obtenido en la simulación.



Figura 10. Configuración de experimentos de evaluación cinética de precipitación.

Una vez alcanzado el pH se registró el volumen de lechada de cal utilizado y se comenzó el monitoreo de la variación de conductividad para poder determinar el tiempo necesario para el experimento. Una vez completadas las dos horas totales se detuvo la agitación y se vertió la solución resultante en un vaso precipitado durante 30 minutos para poder decantar el sólido precipitado antes de filtrar, el resultado de la decantación se puede observar en la Figura 11. Pasado el tiempo de decantación se filtró la solución resultante para poder separar el precipitado formado del líquido sobrenadante el cual se utilizará como solución de cloruro de calcio en los siguientes experimentos, mientras que el precipitado resultante se dejó secando en la estufa durante 2 horas a 105 °C para posteriormente extraer una muestra para análisis químico y espectroscopía Raman.

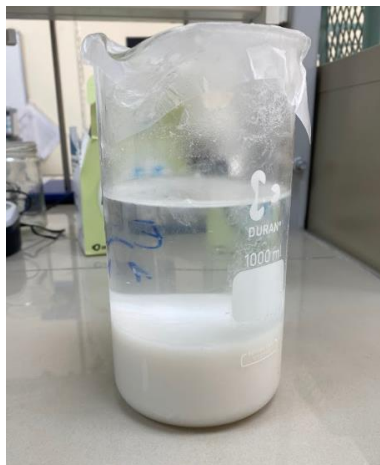


Figura 11. Solución resultante después de 30 minutos de decantación.

4.2.4. Estudio experimental de la influencia del pH en la precipitación.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la simulación mediante PhreeqC para determinar el rango de pH donde se lleva a cabo la reacción de forma óptima, se realizaron tres experimentos en duplicado a pH 9, 10 y 11 utilizando el baño termorregulado para poder mantener la temperatura determinada para la reacción (50 °C), al igual que para los experimentos preliminares se comenzó con una mezcla entre la solución de bischofita al 30% en peso y la solución de cloruro de calcio resultante de los experimentos de prueba, posteriormente se adicionó la lechada de cal previamente calentada hasta llegar al pH definido de cada experimento. Gracias al estudio cinético realizado previamente se logró establecer un tiempo óptimo para la reacción el cual se definió de una hora en un sistema agitado y una posterior decantación de 30 minutos sin agitación para poder facilitar la separación del precipitado, tomando en cuenta lo anterior las condiciones de los experimentos se pueden apreciar en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de experimentos para la evaluación de la influencia del pH en la precipitación.

N° de Experimento	Concentración solución de bischofita [%peso]	pH	Cantidad de lechada de cal añadida [mL]	Temperatura [°C]	Tiempo de reacción agitado [min]	Tiempo de reacción sin agitación (Decantación) [min]
1	30	9	280	50	60	30
2		10	350			
3		11	380			

De forma análoga a los experimentos anteriores, al completarse el tiempo de decantación se utilizó el sistema de filtrado al vacío para separar el líquido sobrenadante (solución de cloruro de calcio) de los precipitados formados en cada experimento, el sólido formado se lavó con agua destilada y se volvió a filtrar hasta obtener un gel el cual se secó en una estufa durante 2 horas a 105 °C. Una vez pasado el tiempo en la estufa se disgregó el sólido seco resultante en un mortero hasta obtener un polvo de color blanco el cual se presenta en la Figura 12.



Figura 12. Producto sólido formado.

4.3. Calcinación de hidróxido de magnesio para formar magnesia

Para llevar a cabo los experimentos de esta última etapa del proceso propuesto, se utilizó el hidróxido de magnesio formado en el experimento 1, es decir, el experimento llevado a cabo a pH 9 y 50 °C. Como reactor para la calcinación se utilizó un horno mufla y una termocupla para verificar la temperatura dentro del horno como se aprecia en la Figura 13, para cada experimento se utilizaron dos crisoles de alúmina dentro de los cuales se agregaron 5 g de hidróxido de magnesio seco a cada crisol para poder obtener posteriormente la diferencia de masa que reflejaría la pérdida de agua o deshidratación de la molécula.



Figura 13. Horno mufla utilizado para calcinación.

Se realizaron 3 experimentos a diferentes temperaturas durante un tiempo de calcinación de 2 horas como se puede observar en la Tabla 9, una vez terminado el tiempo de calcinación se retiraron los crisoles del horno para enfriar el producto a temperatura ambiente y posteriormente se masó el contenido de cada crisol. El sólido resultante corresponde al que se presenta a la izquierda en la Figura 14 presentando una coloración más blanca y un aspecto más seco.

Tabla 9. Condiciones experimentos de calcinación.

N° de Experimento	Temperatura de Calcinación [°C]	Tiempo de Calcinación [h]
4	500	2
5	600	
6	700	



Figura 14. Diferencia de color entre el óxido y el hidróxido de magnesio formado.

4.4. Análisis y caracterización de muestras.

Para poder caracterizar las especies sólidas sintetizadas en los experimentos se utilizó la técnica de espectroscopía RAMAN mediante un microscopio confocal de la marca RENISHAW el cual se presenta en la Figura 15. La espectroscopia RAMAN es un método que se basa en la dispersión inelástica de la luz que se genera cuando se irradia la materia mediante una fuente de luz monocromática, de esta forma, se analiza una muestra de forma química mediante el uso de la luz para poder producir movimiento molecular y posteriormente interpretar la interacción con los enlaces de la molécula[33]. Por lo tanto, esta técnica a través del análisis vibracional permite identificar moléculas presentes en una muestra, de esta forma se logró identificar la presencia de hidróxido de magnesio y magnesio en las fases sólidas formadas.



Figura 15. Microscopio RENISHAW InVia RAMAN.

Para determinar la cantidad porcentual de los elementos químicos presentes en las muestras sólidas se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), esta técnica analítica se basa en la utilización de la emisión de radiación X para excitar una muestra logrando la expulsión de electrones de las capas interiores del átomo, generando que los electrones de capas más externas tengan que ocupar las vacantes de las capas interiores dando paso a un exceso energético producto de la transición, este exceso se disipa en forma de radiación X con una longitud de onda característica dependiente del gradiente de energía y una intensidad relacionada con la concentración de cada elemento en la muestra [34]. Por otro lado, para poder determinar la concentración las soluciones utilizadas se utilizó el método de espectroscopia por absorción atómica, sin embargo, debido a las altas concentraciones de magnesio de las soluciones iniciales y el alto error asociado a las diluciones para poder aplicar el método de absorción atómica se optó por medir la concentración de este ion mediante titulación con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) utilizando un titulador potenciómetro automático modelo HI931-01 de la marca HANNA el cual se presenta en la Figura 16.



Figura 16. Potenciómetro HI931-01 utilizado.

4.5. Balance masa del proceso propuesto

A continuación, se presenta en la Figura 17 el diagrama de flujo del proceso propuesto elaborado en el software HSC Chemistry, también en esta sección se presenta la metodología y consideraciones tomadas para elaborar el balance de masa del proceso completo.

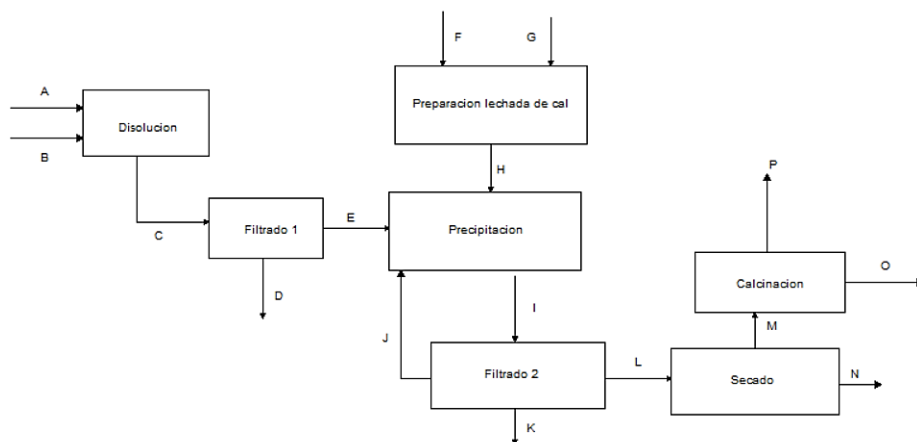


Figura 17. Diagrama de Flujo del Proceso elaborado en HSC Chemistry.

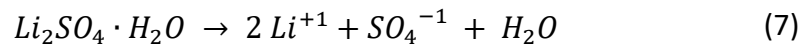
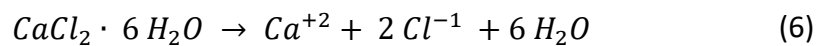
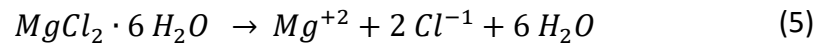
Los flujos másicos presentados corresponden a:

A: Bischofita	I: Precipitado + sobrenadante
B: Agua Potable	J: Solución $CaCl_2$ recirculante
C: Solución $MgCl_2$	K: Sobrenadante
D: Impurezas sólidas	L: $Mg(OH)_2$ precipitado
E: Solución $MgCl_2$ filtrada	M: $Mg(OH)_2$ seco
F: CaO	N: Vapor de Agua Secado
G: Agua Potable	O: Vapor de Agua Calcinación
H: Lechada de Cal	P: MgO

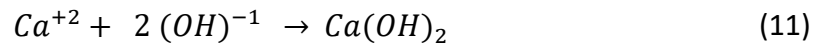
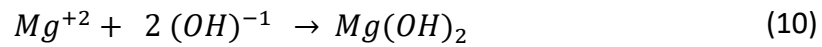
El proceso simulado se realizó en la opción del programa “SIM FLOWSHEET SIMULATION”, esta opción permitió desarrollar un balance de masa comenzando por definir todas las etapas y flujos del proceso, posteriormente para la elaboración del balance se ingresaron todas las especies y fases que contendrán los flujos que componen todo el sistema, considerando las fases gaseosas, las fases acuosas y sus respectivos iones

disueltos y por último, las fases sólidas presentes las cuales para este caso corresponden a la cal viva, la bischofita agregada juntos con sus impurezas presentes, las especies sólidas que se forman en la etapa de precipitación y el óxido de magnesio formado en la etapa final. Una vez definidas todas especies del sistema, se ingresó la concentración y composición de los flujos conocidos, también las reacciones químicas de las etapas de disolución, precipitación y calcinación, además de la distribución de las fases y especies en los flujos resultantes de cada etapa.

Pasando directamente al diagrama de flujo del proceso, este comienza con la disolución de la bischofita en agua potable en una razón del 30% para mantener las concentraciones utilizadas en los experimentos de laboratorio, para definir la composición de iones presentes en el flujo de agua potable se consideró el informe emitido por la superintendencia de servicios sanitarios donde se presenta la calidad del agua potable distribuida en la V región por la empresa ESVAL [35]. Para poder simular esta primera etapa se consideraron las reacciones que se presentan a continuación las cuales corresponden a la disolución de la bischofita y sus impurezas:



Esta solución resultante pasa por una etapa de filtrado donde se eliminan las impurezas sólidas provenientes de la bischofita, para esta etapa se consideró que el 100% de las especies sólidas se iban por el flujo de impurezas. Posteriormente esta solución filtrada se mezcla con un flujo recirculante de solución de cloruro de calcio y un flujo de lechada de cal preparada mediante el apagado de cal viva con agua potable, esta mezcla se realiza en la etapa de precipitación la cual se lleva a cabo a una temperatura de 50 °C. Para esta etapa se definieron las siguientes reacciones:



Como flujo de salida de la etapa de precipitación se obtuvo la mezcla entre el sólido total formado y la solución líquida o sobrenadante, este flujo de salida pasa por un proceso de filtrado donde se separa el precipitado del sobrenadante, considerando una humedad en el sólido de salida aproximada del 8%. Este flujo de salida que contiene el sólido resultante llega a una etapa de secado a 105 °C donde disminuye el nivel de humedad de 8% a 1% para posteriormente ingresar a la última parte del proceso que corresponde a la calcinación del precipitado, donde se definió la siguiente reacción:



Para esta última etapa se ajustó una temperatura de calcinación de 600 °C donde todo el hidróxido de magnesio entrante se deshidrata y transforma en óxido de magnesio, al igual que la cal hidratada. Toda el agua resultante sale por flujo como vapor de agua obteniéndose un producto calcinado seco.

Como base de cálculo para el balance se definió un flujo entrante de bischofita de 300 t/h, un flujo de cal viva de 104,24 t/h y 1634 m³/h de agua potable según el consumo obtenido experimentalmente para llevar a cabo la reacción de precipitación a pH 9, para poder ingresar las concentraciones de entrada se utilizaron datos obtenidos mediante los análisis químicos, datos teóricos y resultados generados a través del software PhreeqC Interactive. Por último, el balance se elaboró suponiendo un estado estacionario sin pérdidas de masa en ninguna etapa del proceso.

Capítulo 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación, se presentan los resultados y discusiones de lo obtenido tanto en las simulaciones realizadas en el software PhreeqC para determinar las condiciones de la etapa de precipitación, también los resultados de los experimentos llevados a cabo en el laboratorio y, por último, lo obtenido en el software HSC Chemistry para la elaboración del balance másico global y por etapas del proceso propuesto.

5.1. Características de las soluciones utilizadas

A partir de la disolución de bischofita proporcionada por la empresa SALMAG se obtuvo una solución al 30% en peso con las siguientes características medidas.

Tabla 10. Características solución bischofita disuelta al 30% en peso.

Medición	Resultado
Densidad [kg/m^3]	1,124
pH	6,7
Conductividad Iónica [mS/cm]	151,854
Temperatura mediciones [°C]	22

Tabla 11. Concentración de la solución de bischofita al 30% en peso.

Especie	Concentración [g/L]	Concentración Duplicado [g/L]	Concentración Promedio [g/L]
Magnesio	42,40	39,93	41,16
Cloruro	148,36	141,87	145,12
Calcio	0,76	0,72	0,74
Potasio	1,22	1,18	1,20
Litio	0,88	0,62	0,75
Sodio	0,28	0,30	0,29

Con respecto a la solución de cloruro de calcio al 15% en peso se tienen las siguientes características presentadas en la Tabla 12.

Tabla 12. Características solución de cloruro de calcio al 15% en peso.

Medición	Resultado
Densidad [kg/m^3]	1,051
pH	8,5
Conductividad iónica [mS/cm]	142,337
Temperatura mediciones [°C]	22

5.2. Resultados simulación en PhreeqC para definir los parámetros de trabajo

Para poder observar los resultados de la simulación de la reacción de precipitación, se elaboró un gráfico para representar la masa de brucita precipitada en el tiempo mostrando también el pH en cada instante. En la Figura 18 se pueden observar los dos gráficos resultantes, el del lado izquierdo representa la masa formada a 50 °C mientras que el gráfico de la derecha muestra la cantidad precipitada cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. Se puede observar en el gráfico de la derecha que recién comenzará a formarse precipitado a partir de los 40 minutos de reacción manteniendo un pH superior a 10, además, la máxima masa formada de producto en un tiempo de 3 horas es de aproximadamente 18 g, mientras que si se lleva a cabo la reacción a una temperatura de 50 °C la precipitación de hidróxido de magnesio comenzará a llevarse a cabo durante los primeros minutos de reacción alcanzando una masa total de aproximadamente 34 g al completar las 3 horas de reacción, esto se debe al aumento de la energía cinética de las moléculas producto de la mayor temperatura, lo que aumentaría la probabilidad de colisiones o choques efectivos entre las especies reaccionantes. También se puede apreciar que el aumento de masa de producto después de la hora de reacción no es significativa por lo que se podría considerar un tiempo óptimo de reacción de 60 minutos.

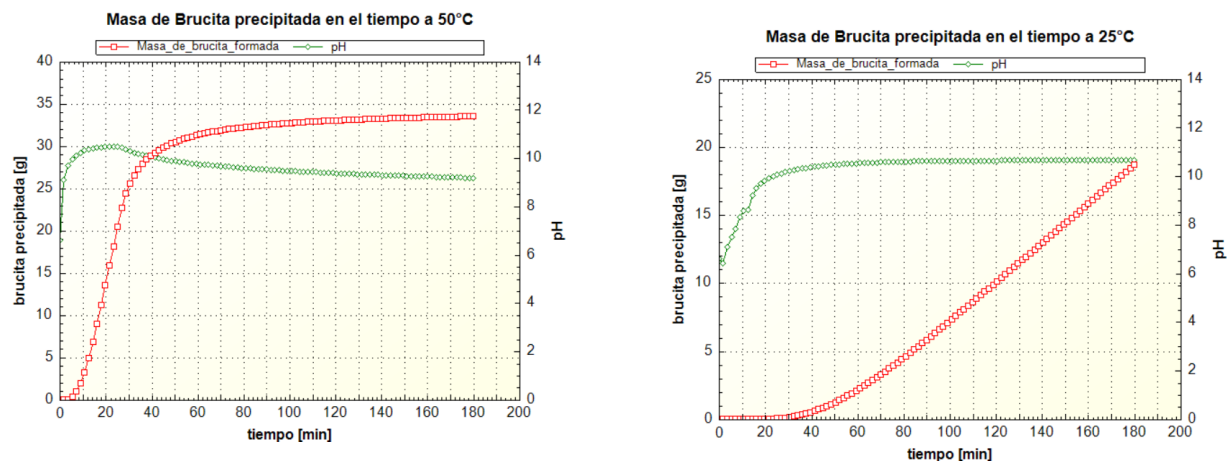


Figura 18. Masa de brucita precipitada en el tiempo a 50 [°C] y a temperatura ambiente.

Mediante el software también se logró definir la ventana de pH bajo la cual comienza a llevarse a cabo la reacción de precipitación a la temperatura definida (50°C), para poder conocer el rango de esta variable se elaboró en el software un tercer gráfico (Figura 19) que represente la concentración de los iones de magnesio (Mg^{2+}) en función del tiempo, mostrando en un eje secundario el pH del sistema.

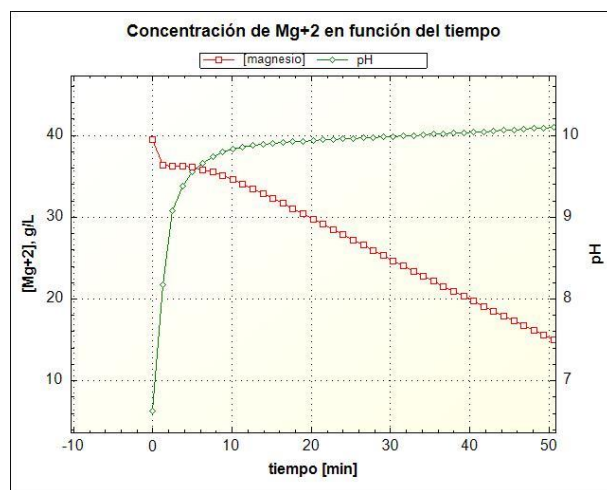


Figura 19. Concentración de los iones de magnesio en función del tiempo a 50[°C].

Se puede apreciar en la Figura 19 que a partir de un pH 9 comienza a disminuir la concentración de los iones de magnesio producto de la formación de la brucita, esta disminución de concentración se relaciona con el inicio de la reacción de precipitación

por lo que el valor de pH obtenido correspondería al valor mínimo requerido para llevar a cabo el experimento, también se puede observar en el gráfico que manteniendo un pH 10 sería de forma teórica el valor ideal para recuperar de la solución la mayor cantidad de magnesio. Considerando lo anterior, se definió para los experimentos en laboratorio un rango de pH de 9 a 11 para el estudio de la influencia de esta variable en la cantidad y pureza del hidróxido de magnesio obtenido.

5.2. Resultados de los experimentos de evaluación cinética de la reacción de precipitación.

Mediante el seguimiento en el laboratorio del cambio de conductividad de la reacción se logró determinar de forma experimental el tiempo total requerido para la formación de hidróxido de magnesio, como se puede apreciar en la Figura 20 la cual representa la variación de la conductividad de la reacción en el tiempo, la mezcla de soluciones previo a la adición de la lechada de cal presentó una conductividad a 50 °C de 153 mS/cm. Posteriormente, al momento de adicionar la lechada de cal se obtuvo una caída en la magnitud alcanzando un valor de 126 mS/cm lo que correspondería a la conductividad inicial de la reacción.

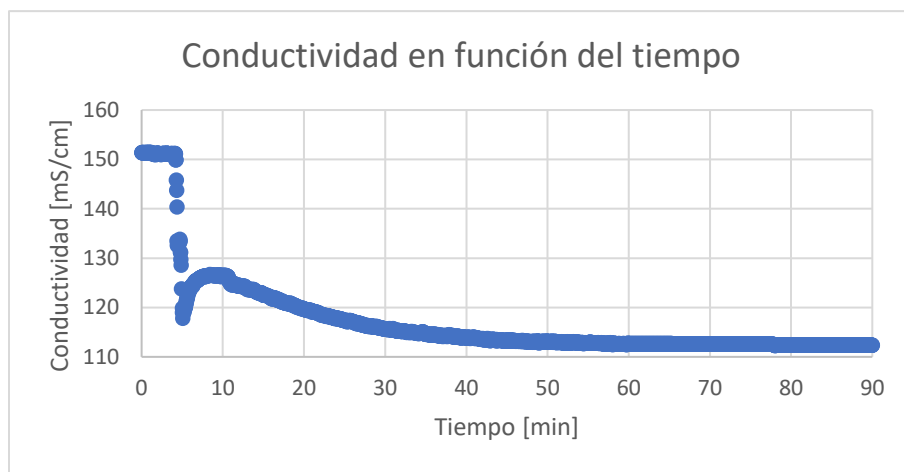


Figura 20. Gráfico de conductividad en función del tiempo.

A medida que se lleva a cabo la reacción se puede apreciar en el gráfico un decaimiento de la conductividad en el tiempo, lo que reflejaría la disminución de la cantidad de iones disueltos en el sistema producto de la formación de precipitado. Este decaimiento alcanza un valor mínimo de aproximadamente 113 mS/cm después de los 45 minutos desde que se adicionó la lechada, lo que se podría interpretar como una disminución en la cinética de la reacción de precipitación a partir del tiempo señalado. De esta forma, complementando con lo obtenido en la simulación mediante el software PhreeqC Interactive se podría definir que el tiempo ideal para llevar a cabo los experimentos a 50 °C se encontraría entre los 50 y 60 minutos.

5.3. Resultados de los experimentos de la influencia del pH en la precipitación.

A continuación, se presenta en la Figura 21 el espectro RAMAN del precipitado de hidróxido de magnesio obtenido en el experimento llevado a cabo a pH 9 y 50 °C. El espectro asociado al producto formado se representa por la curva de color negro y se logró visualizar mediante el software CrystalSleuth, el programa también permite comparar y contrastar los resultados obtenidos con distintos espectros alojados en la base de datos. Gracias a esta herramienta se logró comprobar la presencia de brucita en el sólido formado en el laboratorio, donde para el caso puntual del experimento realizado a pH 9 se obtuvo un 86% de compatibilidad con el espectro de hidróxido de magnesio presente en la base de datos.

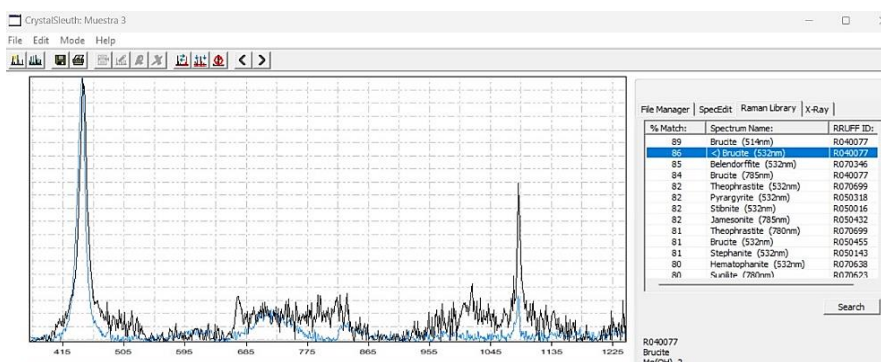


Figura 21. Comparación espectro RAMAN de hidróxido de magnesio obtenido a pH 9 (curva de color negro) con un espectro patrón de literatura (curva color azul).

Con respecto a los patrones de los experimentos realizados a pH 10 y 11 se obtuvo una compatibilidad con el espectro de la base de datos del 84 y 83% respectivamente, todos presentaron un pico de gran intensidad en la frecuencia de 440 cm^{-1} característico del hidróxido de magnesio, ya que ese valor de frecuencia está relacionado con el enlace simple entre un metal y el oxígeno.

Teniendo comprobada la presencia de hidróxido de magnesio en el precipitado formado, para poder comparar los resultados obtenidos a distintas condiciones de pH se consideraron dos indicadores, primero la cantidad de producto precipitado y segundo, la cantidad de magnesio e impurezas presentes en los sólidos formados. Para poder comparar con respecto a la cantidad de masa formada se elaboró la Tabla 13, en la tabla se presentan las masas registradas de los tres experimentos y sus respectivos duplicados.

Tabla 13. Masa seca precipitada para cada condición de pH.

Condición de pH del experimento	Masa seca de precipitado [g]		
	Experimento 1	Duplicado Experimento 1	Masa promedio
9	29,27	30,71	29,99
10	28,54	29,13	28,84
11	28,62	28,17	28,40

Se puede observar en la Tabla 13 que la mayor cantidad de masa precipitada se obtiene en los experimentos realizados a pH 9, mientras que a un mayor valor de pH en los experimentos de precipitación la masa de producto formado disminuye. Este resultado es consistente con la teoría ya que mientras mayor sea el pH en el sistema mayor será la concentración de iones $(OH)^{-1}$ presentes, por lo que se tendrá una velocidad de reacción superior al igual que el grado de sobresaturación, por consiguiente, se formará una mayor cantidad de precipitados, pero de menor tamaño. En el caso contrario, cuando la reacción se lleva a cabo a un menor pH la velocidad de reacción será menor, logrando una menor cantidad de precipitados, pero favoreciendo el crecimiento de estos. Tomando en cuenta lo anterior, al tener precipitados de mayor tamaño es más probable que estos no pasen

por el papel filtro en la etapa de separación logrando una correcta recuperación de la fase sólida, en el caso opuesto, los precipitados formados de un menor tamaño podrían perderse al irse en la etapa de filtrado con el líquido sobrenadante.

Para poder realizar la comparación en función del porcentaje en peso de magnesio y las principales impurezas presentes en los precipitados se elaboró la Tabla 14. Para poder calcular los porcentajes en peso se tomó en cuenta los resultados de carácter semicuantitativo del análisis por fluorescencia de rayos X realizado a los productos precipitados, los cuales se contrastaron con la diferencia de masas en cada elemento obtenida al restar la composición de la solución de cloruro de magnesio de entrada con la composición restante en el líquido sobrenadante, las que se determinaron mediante los análisis químicos a cada solución (detalle en **Anexo A.1. Hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$)**]; el magnesio en la solución de entrada se obtuvo mediante titulación debido a su alta concentración, el contenido de calcio se obtuvo mediante un colorímetro digital (Checker) y el resto de los elementos se midieron a través de absorción atómica.

Tabla 14. Porcentajes en peso del producto formado según el pH del experimento.

Elemento	$Mg(OH)_2$ pH9	$Mg(OH)_2$ pH10	$Mg(OH)_2$ pH11
Ca	1,4%	2,1%	2,3%
Mg	34,9%	32,1%	31,8%
Si	0,6%	0,9%	0,9%
K	0,1%	0,2%	0,1%
Na	0,4%	0,2%	0,3%
Pureza aproximada	84%	77%	76%

Como se aprecia en la Tabla 14 los sólidos obtenidos a una condición de pH mayor en los experimentos presentaron una mayor cantidad de calcio y silicio lo que se debe a la cantidad de lechada de cal adicionada para llevar a cabo la reacción de precipitación. El calcio correspondería a la impureza de mayor presencia en el producto en conjunto con el silicio que también proviene de la lechada de cal, con respecto a las demás impurezas, estas se presentaron en cantidades similares tanto para las tres condiciones de los

experimentos ya que su presencia se atribuye principalmente a la solución de bischofita disuelta la cual presentaba la misma concentración para los tres casos. Por lo tanto, una mayor adición de lechada de cal implicaría una disminución en la pureza del producto obtenido y no contribuiría a formar una mayor cantidad de brucita.

5.4. Resultados experimentos de Calcinación

De forma análoga a la identificación de la precipitación de brucita, para poder comprobar la formación de magnesita en la etapa de calcinación se realizó un análisis mediante espectroscopía Raman a los sólidos calcinados, el resultado de este análisis para el caso del sólido calcinado a 500 °C se presenta en la Figura 22.

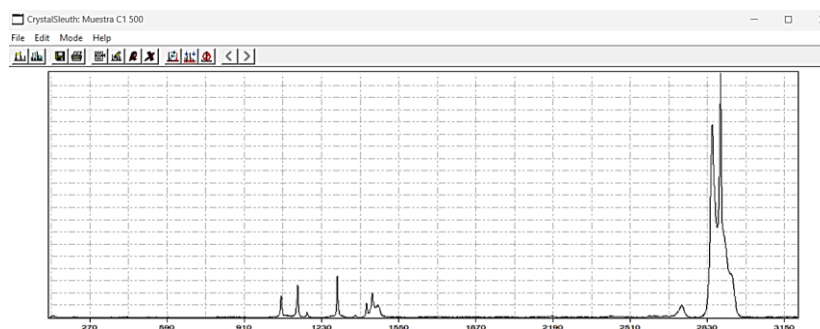


Figura 22. Espectro RAMAN óxido de magnesio obtenido a 500[°C]

A diferencia del hidróxido de magnesio, la base de datos del programa utilizado no posee el espectro Raman del óxido de magnesio por lo tanto para poder corroborar la formación de este compuesto se realizó una comparación mediante un espectro obtenido en literatura [36] el cual se presenta en la Figura 23. El espectro mostrado corresponde a un análisis realizado a nanopartículas de magnesita, tanto el espectro obtenido en los experimentos de calcinación como el presentado en literatura coinciden en todos los picos presentados a partir de los 1000 cm^{-1} por lo que de manera cualitativa se podría observar una similitud entre los dos espectros obtenidos, la única diferencia se presenta en las frecuencias menores a 1000 cm^{-1} donde en el espectro extraído de literatura se presenta una serie de picos de alta intensidad, los cuales según los autores y según [37]

corresponderían por un lado a contaminación superficial en las nanopartículas de óxido de magnesio y también podrían atribuirse a trazas de hidróxido de magnesio formado en los bordes de las nanopartículas de magnesio producto a su reacción química con la humedad presente en el ambiente.

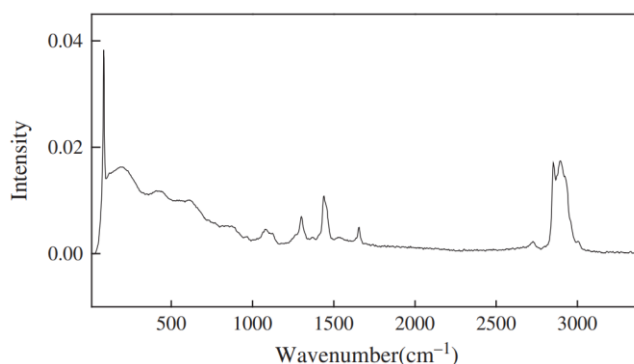


Figura 23. Espectro RAMAN de nanopartículas de magnesio extraído de literatura. [36]

Otro indicador de la transformación de hidróxido de magnesio en magnesio y de carácter más cuantitativo, corresponde a la pérdida de masa presentada en el producto calcinado, esta disminución en la masa se atribuye directamente a la deshidratación de la molécula de hidróxido de magnesio y los resultados obtenidos en el laboratorio se presentan a continuación en la Tabla 15, donde se presentan los porcentajes de pérdida de masa de los experimentos de calcinación realizados en duplicado para cada temperatura estudiada en un tiempo de 2 horas.

Tabla 15. Porcentaje de pérdida de masa según la temperatura de calcinación.

Temperatura Calcinación [°C]	Pérdida de masa [%]		
	Experimento	Duplicado Experimento	Promedio
500	35,4	33,8	34,6
600	38,4	39,6	39,0
700	39,0	38,6	38,8

Como se aprecia en la Tabla 15, en el promedio de los porcentajes de pérdidas de masa al subir la temperatura de calcinación de 500 a 600 °C existe un aumento en la disminución de masa entre ambos productos, lo que se podría interpretar como una calcinación incompleta para el caso de los 500 °C debido a que todavía existiría una cantidad de agua para descomponer. Con respecto a la diferencia entre la calcinación realizada a 600 y 700 °C, se puede observar que no existe un aumento en el porcentaje de pérdida de masa al aumentar la temperatura, por lo que a una temperatura de 600 °C se tendría una deshidratación completa del hidróxido de magnesio y de las impurezas presentes en el precipitado.

Por otro lado, mediante la composición definida para el hidróxido de magnesio que ingresó a la etapa de calcinación (Tabla 14) y la pérdida de masa asociada netamente a la pérdida de agua, se logró calcular el porcentaje en peso de las principales especies presentes en el producto sólido considerando que estas no sufren cambios producto de la calcinación (detalle en **Anexo A.2. Óxido de magnesio (MgO)**). Estos resultados se exponen en la Tabla 16, donde el porcentaje de pureza se calculó dividiendo la cantidad de magnesio presente en el producto entre su porcentaje en peso definido para la molécula de óxido de magnesio.

Tabla 16. Porcentaje en peso de muestras de MgO según la temperatura de calcinación.

Elemento	Porcentaje en peso [%]		
	MgO 500 [°C]	MgO 600 [°C]	MgO [700°C]
Mg	53,1%	55,6%	55,7%
Ca	2,2%	2,7%	2,1%
Si	0,9%	1,0%	0,8%
Pureza aproximada	88%	92%	92%

Se logra apreciar en la tabla que la mayor pureza en el producto se consigue en los experimentos llevados a cabo a una mayor temperatura de calcinación, esto se relaciona directamente con el porcentaje de pérdida de masa ya que la mayor cantidad de agua

presente en la molécula disminuye el porcentaje en peso del magnesio. Tomando en cuenta los resultados presentados, se logró elaborar una magnesia con un porcentaje de pureza superior al 90% cuando se realiza una calcinación a 600 °C, un porcentaje de pureza aceptado para la magnesia de grado agropecuario considerando su uso para fertilizantes, sin embargo, el alto porcentaje de calcio y silicio sería un impedimento para utilizar el óxido de magnesio formado en una aplicación de suplemento alimenticio para animales.

5.5. Resultados balance de masa

5.5.1. Balance global del proceso

A continuación, se presentan los resultados del balance de masa realizado en el software HSC Chemistry para el proceso completo. En la Figura 24 se muestra el diagrama global del proceso completo donde se incorporaron las magnitudes de los flujos másicos totales además de las magnitudes de los flujos de las especies más importantes.

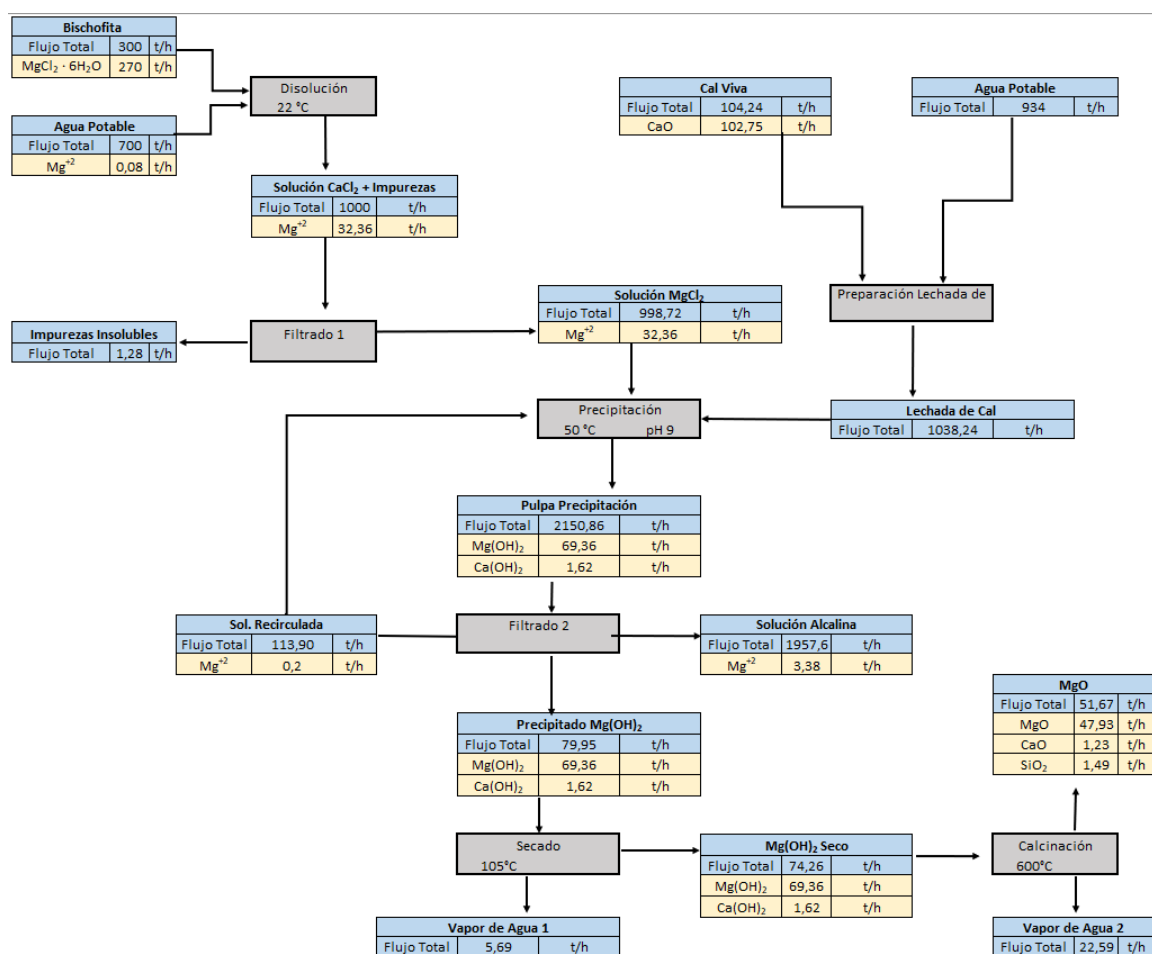


Figura 24. Balance másico global del proceso calculado en HSC Chemistry.

Con respecto a los resultados obtenidos en el balance de masa, se puede apreciar que el flujo de alimentación de 300 t/h de bischofita con una pureza del 90% se diluye en un flujo de agua potable de 700 t/h para formar 100 t/h de una solución al 30% en peso de

bischofita la cual pasa por una etapa de filtrado donde se retira el 100% de las impurezas sólidas que corresponden a 1,28 t/h. La solución resultante de la etapa de filtrado tiene una magnitud de 998,73 t/h con una cantidad de magnesio disuelto de 32,28 t/h, la solución se mezcla en la etapa de precipitación a 50 °C con un flujo de 1038,24 t/h de lechada de cal preparada en una etapa previa, además se adiciona a la etapa de precipitación un flujo de solución sobrenadante. De la etapa mencionada se obtienen 2153 t/h de precipitado formado sumado con el sobrenadante el cual pasa por una etapa de separación (filtrado 2) donde se obtienen 81,47 t/h de precipitado húmedo, este flujo se dirige a una etapa de secado a 105 °C donde se obtiene una corriente seca de hidróxido de magnesio que ingresa a la última etapa del proceso que corresponde a la calcinación. Esta última etapa se lleva a cabo a 600 °C y tiene como resultado un flujo de 51,67 t/h de óxido de magnesio con una pureza aproximada del 92%.

5.5.2. Balance por etapas

Además del balance global presentado previamente, a continuación, se presenta el balance de masa de las principales etapas del proceso considerando los flujos totales, los flujos de sólidos y especies disueltas.

Comenzando por la etapa de disolución, el balance de esta primera etapa se presenta en la Figura 25 y representa la disolución del flujo de 300 t/h de bischofita el cual contiene distintas especies tales como cloruro de calcio (CaCl_2), sulfato de litio hidratado ($\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cloruro de potasio (KCl) y cloruro de sodio (NaCl), en 700 t/h de agua potable, como resultado se obtiene una solución de cloruro de magnesio con un total de 32,08 t/h de Mg^{2+} . El flujo resultante contiene las impurezas insolubles provenientes de la bischofita por lo tanto pasa por una etapa de filtrado antes de llegar a la etapa de precipitación.

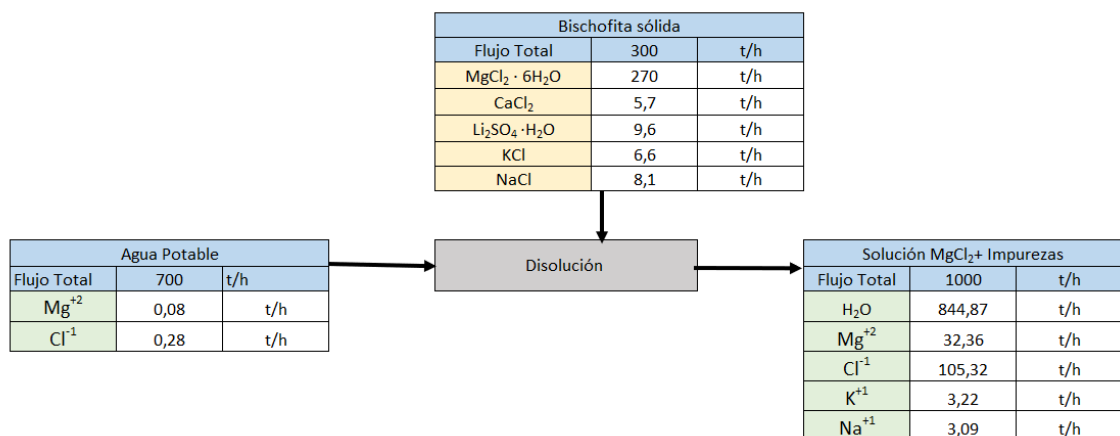


Figura 25. Balance de masa disolución de bischofita.

Posterior a la etapa de filtrado donde se eliminan todas las impurezas sólidas, se obtiene un flujo de 998,72 t/h de una solución de cloruro de magnesio (MgCl₂) el cual ingresa a la etapa de precipitación que se presenta en la Figura 26, el flujo mencionado se mezcla a 50 °C con un flujo de lechada de cal de 1038,24 t/h y un flujo recirculante proveniente del filtrado del precipitado de 113,9 t/h. Como resultado de esta etapa se obtiene un flujo de 2150,86 t/h que contiene el precipitado formado en conjunto con la solución sobrenadante, como indica el balance presentado se obtienen 69,36 t/h de hidróxido de magnesio [Mg(OH)₂] junto con impurezas sólidas como la sílice (SiO₂) proveniente de la lechada de cal y la cal hidratada [Ca(OH)₂].

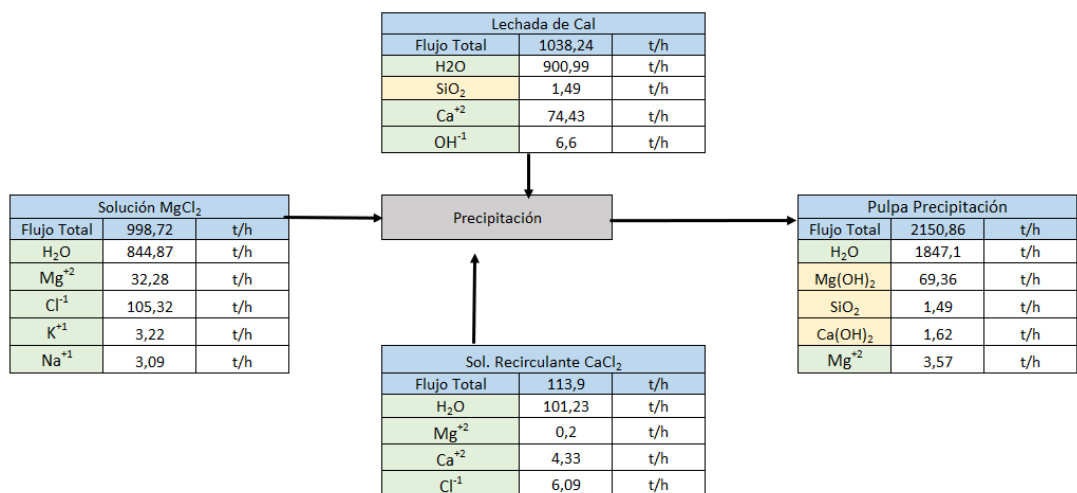


Figura 26. Balance de masa precipitación.

El flujo denominado “Pulpa Precipitación” ingresa a la etapa de filtrado en donde se separa completamente el sólido formado de la fase líquida, después de la separación el sólido precipitado pasa por una etapa de secado en donde se reduce la humedad desde un 8 a un 1%. La corriente resultante corresponde al flujo denominado hidróxido de magnesio seco que se presenta en la Figura 27 e ingresa a la última etapa de calcinación a 600 °C, como resultado se obtiene una corriente con 47,93 t/h de óxido de magnesio (MgO) junto con 1,49 t/h de sílice y 1,23 t/h de cal viva (CaO).

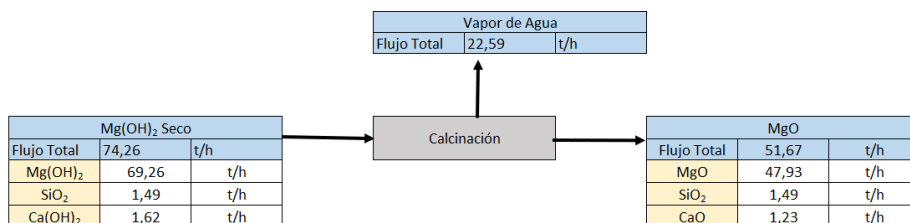


Figura 27. Balance de masa calcinación.

Capítulo 6. Conclusiones.

Con respecto a los resultados obtenidos de forma experimental y mediante el software PhreeqC para definir las mejores condiciones para el proceso de obtención de óxido de magnesio a partir de bischofita, se determinó que el tiempo ideal para lograr una alta precipitación de brucita se encuentra entre 50 y 60 minutos tomando en cuenta el tiempo adicional requerido para decantar el sólido formado. También se puede concluir que para la etapa de precipitación es necesario llevar a cabo la reacción a una temperatura de 50°C o superior para asegurar una mayor recuperación de magnesio en la ventana de tiempo definido previamente.

En relación a la influencia del pH en la etapa de precipitación, se puede concluir que una mayor adición de lechada de cal no presentaría un impacto positivo en la pureza del producto final y la cantidad de masa formada, un mayor pH en esta etapa aumentaría las cantidades de calcio y silicio en el hidróxido de magnesio formado además de disminuir la masa total recuperada en la etapa de filtración producto de la mayor sobresaturación del sistema que implicaría la formación de una mayor cantidad de precipitados pero de menor tamaño. Por lo tanto, un pH 9 sería suficiente para lograr una mayor cantidad de hidróxido de magnesio precipitado y con una menor cantidad de calcio y silicio como impureza.

En cuanto a la etapa de calcinación, para lograr una deshidratación completa del hidróxido de magnesio es necesaria realizar esta etapa a una temperatura igual o superior a los 600 °C, de esta forma se obtendría una transformación completa a óxido de magnesio. También mediante una calcinación a esta temperatura se lograría alcanzar el grado de pureza requerido para un óxido de magnesio con aplicación en la industria agropecuaria precisamente en su uso como fertilizante, sin embargo, el alto nivel de calcio y silicio en el producto sería un limitante para su uso como suplemento alimenticio.

Mediante el balance de masa realizado en el software HSC Chemistry se logró determinar que mediante un flujo de entrada de 300 t/h de bischofita con una pureza aproximada del 90% es posible producir 69,39 t/h de hidróxido de magnesio $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ y 47,93 t/h de óxido de magnesio (MgO) con una pureza aproximada del 92%. Para llevar a cabo este proceso se requiere de un flujo de cal viva (CaO) de grado técnico de 104,24 t/h y un flujo de agua potable total de 1634 t/h, considerando la cantidad necesaria para la disolución de la bischofita además de lo requerido para el apagado de la cal. Por otro lado, se generarían 1957,5 t/h de solución alcalina, la cual debido a su pH se podría utilizar en el proceso de flotación de minerales de cobre.

Recomendaciones

Si se requiere producir óxido de magnesio de mayor pureza para su aplicación en el área farmacéutica o alcanzar el grado de suplemento alimenticio, se recomienda incorporar una etapa de filtrado posterior a la producción de la lechada de cal, de esta forma se podrían eliminar las impurezas insolubles provenientes de la cal viva y así poder reducir por un lado el contenido de silicio en el producto contenido en la sílice que se arrastra como impureza insoluble a lo largo del proceso y también, con el filtrado de la lechada de cal poder disminuir el contenido de calcio en la magnesia producida. Sin embargo, es importante considerar para el dimensionamiento de equipos que se requerirá de un mayor volumen de lechada de cal filtrada para poder llegar al pH de operación.

Con respecto a la solución alcalina generada en la etapa de precipitación, debido a su pH alcalino y alta solubilidad, se recomienda utilizar esta solución como reactivo en la flotación de minerales sulfurados de cobre, de esta forma se reduciría el consumo de cal en el proceso de flotación [38].

Capítulo 7. REFERENCIAS

- [1] I. Shine. "Se necesitan 2000 millones de vehículos eléctricos para llegar a las cero emisiones. ¿Hay suficiente litio para fabricar todas las baterías?" <https://es.weforum.org/agenda/2022/08/el-mundo-necesita-2-mil-millones-de-vehiculos-electricos-para-llegar-al-cero-neto/#:~:text=%C2%BFcu%C3%A1nto%20litio%20necesita%20un%20veh%C3%ADculo,Unidos%2C%20el%20Laboratorio%20Nacional%20Argonne> (accessed 24-04, 2023).
- [2] "Demanda de litio llegaría a las 2.114 kt de Carbonato de Litio Equivalente en 2030." <https://www.mch.cl/2022/01/04/demanda-de-litio-llegaria-a-las-2-114-kt-de-carbonato-de-litio-equivalente-en-2030/#> (accessed 13-04, 2023).
- [3] Cochilco. "El mercado de litio." <https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Produccio%CC%81n%20y%20consumo%20de%20litio%20hacia%20el%202030%20edicio%CC%81n%202021%20versi%C3%B3n%20def.pdf> (accessed 13-04, 2023).
- [4] S. R. Department. "Ranking de los países con mayores reservas de magnesita en 2022." <https://es.statista.com/estadisticas/635441/reservas-mundiales-de-magnesita-por-paises/#:~:text=En%202021%2C%20Rusia%20cont%C3%B3%20con,de%20otros%20pa%C3%ADses%20como%20China> (accessed 14-04, 2023).
- [5] "Productos Químicos Industriales." <https://www.sqm.com/producto/bischofita/> (accessed 14-04, 2023).
- [6] W. Liu, H. Xu, X. Shi, X. Yang, and X. Wang, "Improved lime method to prepare high-purity magnesium hydroxide and light magnesia from bischofite," *JOM*, vol. 71, pp. 4674-4680, 2019.
- [7] D. F. Kondakov and V. P. Danilov, "Manufacturing of magnesium hydroxide from natural magnesium chloride sources," *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 41, no. 5, pp. 572-576, 2007.
- [8] I. F. Mironyuk *et al.*, "Magnesia formed on calcination of Mg (OH) 2 prepared from natural bischofite," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 12, pp. 4071-4082, 2006.
- [9] G. Thenoux and S. Vera, "Evaluación de la efectividad del cloruro de magnesio hexahidratado (Bischofita) como estabilizador químico de capas de rodadura granulares," *Materiales de Construcción*, vol. 52, no. 265, pp. 5-22, 2002.
- [10] S. Manahan, *Introducción a la Química Ambiental*. 2007.
- [11] C. A. Gutiérrez Montes, "Estabilización química de carreteras no pavimentadas en el Perú y ventajas comparativas del cloruro de magnesio (bischofita) frente al cloruro de calcio," 2010.
- [12] "Química Industrial-Bischofita." <https://quimicaindustrial.cl/bischofita/> (accessed 07-05, 2023).
- [13] "Productos Químicos Chile." <https://productosquimicoschile.cl/productos/bischofita/> (accessed 07-05, 2023).
- [14] "Química Industrial- Hidróxido de Magnesio." <https://quimicaindustrial.cl/producto/hidroxido-de-magnesio/> (accessed 10-05, 2023).
- [15] J. Sikorska. "Óxido de magnesio y sus usos industriales." <https://foodcom.pl/es/oxido-de-magnesio-y-sus-usos->

- [industriales/#:~:text=El%20%C3%B3xido%20de%20magnesio%20se,se%20forma%20%C3%B3xido%20de%20calcio">industriales/#:~:text=El%20%C3%B3xido%20de%20magnesio%20se,se%20forma%20%C3%B3xido%20de%20calcio](#) (accessed 11-05, 2023).
- [16] "Productos Químicos Chile-Óxido de Magnesio." <https://productosquimicoschile.cl/productos/oxido-de-magnesio/> (accessed 11-05, 2023).
- [17] "Perfil de mercado de la Dolomita," ed, 2022.
- [18] "Instituto Geológico y Minero de España-Magnetita," ed, 2002.
- [19] "MedlinePlus-Óxido de Magnesio." <https://medlineplus.gov/spanish/druginfo/meds/a601074-es.html> (accessed 11-05, 2023).
- [20] "Sinomagchem-Óxido de Magnesio." http://www.sinomagchem.com/product_detail_xby/id/2.html (accessed 11-05, 2023).
- [21] "Óxido de magnesio 90%," ed.
- [22] R. Tabares, J. Gómez, J. Rodríguez, J. Gil, M. Molsalve, and E. López, "ELABORACIÓN DE CERÁMICOS REFRACTARIOS POROSOS DE ÓXIDO DE MAGNESIO," *Revista Colombiana de Materiales*, no. 5, pp. 143-150, 2014.
- [23] "Nucleación." <https://www.quimica.es/enciclopedia/Nucleaci%C3%B3n.html> (accessed 10-05, 2023).
- [24] U. P. d. València. "Causas de la polarización." https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_3_1.html (accessed 10-05, 2023).
- [25] "Laboratorio Químico." <https://www.tplaboratorioquimico.com/laboratorio-quimico/procedimientos-basicos-de-laboratorio/centrifugacion.html> (accessed 10-05, 2023).
- [26] "Precipitación y Cristalización." <http://www.qfa.uam.es/labqui/practicas/practica6.pdf> (accessed 10-05, 2023).
- [27] "Química.Es-Calcinación." <https://www.quimica.es/enciclopedia/Calcinaci%C3%B3n.html> (accessed 10-05, 2023).
- [28] H. Dong, C. Unluer, E.-H. Yang, and A. Al-Tabbaa, "Recovery of reactive MgO from reject brine via the addition of NaOH," *Desalination*, vol. 429, pp. 88-95, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.021>.
- [29] "Importancia de la simulación de los procesos industriales." <http://www.sidor.com/noticias-sidor/noticias/104-noticiencias/891-importancia-de-la-simulacion-de-los-procesos-industriales> (accessed 11-05, 2023).
- [30] "METSO-HSC Chemistry." <https://www.metso.com/portfolio/hsc-chemistry/> (accessed 11-05, 2023).
- [31] D. Benavente. "INTRODUCCIÓN A LA MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA CON PHREEQC." <https://personal.ua.es/es/david-benavente/docencia/geoquimica/phreeqc/introduccion-a-la-modelizacion-geoquimica-con-phreeqc.html> (accessed 11-05, 2023).
- [32] Z. e. al., "Computer & Geoscience.," ed, 2019.
- [33] J. C. Ramos, A. E. V. Luna, and C. M. O. Lima, "Espectroscopia Raman y sus aplicaciones," *Opt. Pura. Apl*, pp. 83-95, 2013.
- [34] E. Marguí, O. González-Fernández, M. Hidalgo, G. Pardini, and I. Queralt, "Aplicación de la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X en el estudio de la dispersión de metales en áreas mineras," *Boletín geológico y minero*, vol. 122, no. 2, pp. 273-286, 2011.

- [35] S. d. s. sanitarios, "Calidad del Agua Potable," ed, 2024.
- [36] T. Athar, A. Deshmukh, and W. Ahmed, "Synthesis of MgO Nanopowder via Non Aqueous Sol–Gel Method," *Advanced Science Letters*, vol. Vol. 5, pp. 1–3, 07/06 2012, doi: 10.1166/asl.2012.2190.
- [37] M. Dekermenjian, A. P. Ruediger, and A. Merlen, "Raman spectroscopy investigation of magnesium oxide nanoparticles," *RSC advances*, vol. 13, no. 38, pp. 26683-26689, 2023.
- [38] L. M. U. VÉLEZ, "Efecto del agua de mar en la recuperación de minerales de cobre-molibdeno por procesos de flotación," ed, 2017.

ANEXOS

Anexo A. Determinación grado de pureza de productos

A.1. Hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

A continuación, se presentan los cálculos realizados para determinar el grado aproximado de pureza del producto precipitado.

Tabla 17. Concentración promedio solución cloruro de magnesio (MgCl_2).

Analitos	Concentración promedio por análisis químico [g/L]
Magnesio	41,16
Calcio	0,74
Potasio	1,20
Litio	0,75
Sodio	1,09

Volumen solución cloruro de magnesio: 270 mL

Volumen añadido de lechada de cal (pH 9): 280 mL

Volumen añadido de lechada de cal (pH 10): 350 mL

Volumen añadido de lechada de cal (pH 11): 380 mL

Concentración de calcio en la lechada de cal: 60,11 g/L

Concentración de silicio en la lechada de cal: 60,11 g/L

Para poder calcular la masa de cada especie en el producto sólido formado y así poder determinar la pureza del hidróxido de magnesio, se calculó la diferencia entre la masa de cada especie entrante contenida en la solución de cloruro de magnesio y la masa de cada elemento presente en cada solución sobrenadante resultante de los experimentos realizados a pH 9, 10 y 11.

Para calcular la masa de cada especie presente en la solución de cloruro de magnesio y lechada de cal se multiplicó la concentración respectiva por el volumen entrante:

$$\text{Masa magnesio (solución } \text{MgCl}_2) = \text{Concentración magnesio} \cdot \text{Volumen solución}$$

$$\text{Masa magnesio (solución } \text{MgCl}_2) = 41,16 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,270 \text{ L} = 11,11 \text{ g}$$

$$\text{Masa calcio (solución } \text{MgCl}_2) = \text{Concentración calcio} \cdot \text{Volumen solución}$$

$$\text{Masa calcio (solución } \text{MgCl}_2) = 0,74 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,270 \text{ L} = 0,19 \text{ g}$$

$$\text{Masa potasio (solución } \text{MgCl}_2) = \text{Concentración potasio} \cdot \text{Volumen solución}$$

$$\text{Masa potasio (solución } \text{MgCl}_2) = 1,20 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,270 \text{ L} = 0,32 \text{ g}$$

$$\text{Masa litio (solución } \text{MgCl}_2) = \text{Concentración litio} \cdot \text{Volumen solución}$$

$$\text{Masa litio (solución } \text{MgCl}_2) = 0,75 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,270 \text{ L} = 0,20 \text{ g}$$

$$\text{Masa sodio (solución } \text{MgCl}_2) = \text{Concentración sodio} \cdot \text{Volumen solución}$$

$$\text{Masa sodio (solución } \text{MgCl}_2) = 1,09 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,270 \text{ L} = 0,29 \text{ g}$$

Tabla 18. Masa de calcio contenida en la lechada de cal para cada experimento.

Condición pH del experimento	pH 9	pH 10	pH 11
Masa calcio lechada de cal [g]	16,83	21,04	22,84

Tabla 19. Masa de cada elemento presente en las soluciones de entrada.

Elementos	Masa entrada Exp. pH 9 [g]	Masa entrada Exp. pH 10 [g]	Masa entrada Exp. pH 11 [g]
Magnesio	11,11	11,11	11,11
Calcio (Lechada de cal + solución MgCl_2)	17,02	21,23	23,04
Potasio	0,32	0,32	0,32
Litio	0,20	0,20	0,20
Sodio	0,29	0,29	0,29

Con respecto a las soluciones sobrenadantes se obtuvieron las siguientes concentraciones promedio mediante análisis químico (Tabla 20):

Tabla 20. Concentraciones promedio solución sobrenadante.

Elementos	Concentraciones Exp. pH 9 [g/L]	Concentraciones Exp. pH 10 [g/L]	Concentraciones Exp. pH 11 [g/L]
Magnesio	1,32	3,26	3,56
Calcio	33,90	36,20	38,27
Potasio	0,60	0,47	0,51
Litio	0,43	0,35	0,36
Sodio	0,36	0,42	0,36

Volumen sobrenadante experimento realizado a pH 9: 490 mL

Volumen sobrenadante experimento realizado a pH 10: 570 mL

Volumen sobrenadante experimento realizado a pH 11: 585 mL

Al multiplicar las concentraciones por sus respectivos volúmenes se obtienen las masas de cada elemento, estas se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21. Masa de cada elemento presente en las soluciones sobrenadantes.

Elementos	Masa solución sobrenadante Exp. pH 9 [g]	Masa solución sobrenadante Exp. pH 10 [g]	Masa solución sobrenadante Exp. pH 11 [g]
Magnesio	0,65	1,86	2,08
Calcio	16,61	20,63	22,39
Potasio	0,29	0,27	0,30
Litio	0,21	0,20	0,21
Sodio	0,17	0,24	0,21

Al restar las masas de las soluciones de entrada (Tabla 19) con las masas presentes en la solución sobrenadante (Tabla 21) se calculó la masa de cada elemento presente en los precipitados las cuales se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 22. Masa de cada elemento presente en los precipitados formados según el pH de cada experimento.

Elementos	Masa de precipitado Exp. pH 9 [g]	Masa de precipitado Exp. pH 10 [g]	Masa de precipitado Exp. pH 11 [g]
Magnesio	10,47	9,26	9,03
Calcio	0,42	0,61	0,65
Potasio	0,03	0,06	0,03
Litio	0,00	0,00	0,00
Sodio	0,12	0,06	0,09

Masa promedio de precipitado formado a pH 9: 30,0 g

Masa promedio de precipitado formado a pH 10: 28,8 g

Masa promedio de precipitado formado a pH 11: 28,4 g

Para poder estimar el grado de pureza de cada precipitado se dividió la cantidad de magnesio en el porcentaje en peso de magnesio asociado a la molécula de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) debido a que todo el magnesio presente en el sólido corresponde a hidróxido de magnesio y posteriormente la masa obtenida se dividió por la masa de precipitado total obtenida:

$$\text{Masa hidróxido de magnesio precipitado a pH 9} = \frac{10,47}{0,416} = 25,16 \text{ g}$$

$$\text{Masa hidróxido de magnesio precipitado a pH 10} = \frac{9,26}{0,416} = 22,25 \text{ g}$$

$$\text{Masa hidróxido de magnesio precipitado a pH 11} = \frac{9,03}{0,416} = 21,70 \text{ g}$$

$$\text{Grado de pureza hidróxido de magnesio precipitado a pH 9} = \frac{25,16 \text{ g}}{30,0 \text{ g}} \cdot 100 = 84\%$$

$$\text{Grado de pureza hidróxido de magnesio precipitado a pH 10} = \frac{22,25 \text{ g}}{28,8 \text{ g}} \cdot 100 = 77\%$$

$$\text{Grado de pureza hidróxido de magnesio precipitado a pH 11} = \frac{21,70 \text{ g}}{28,4 \text{ g}} \cdot 100 = 76\%$$

A.2. Óxido de magnesio (MgO)

Para poder estimar el grado de pureza en la magnesia formada por calcinación de la brucita precipitada en una condición de pH 9, se consideró la masa de cada elemento presente en los 5 g de hidróxido de magnesio añadidos en cada crisol ingresado al horno mufla, las masas de los principales elementos se presentan la siguiente tabla:

Tabla 23. Masa de cada elemento presente en el precipitado obtenido a pH 9.

Elementos	Masa de precipitado Exp. pH 9 [g]
Magnesio	1,75
Calcio	0,07
Silicio	0,03

Por otro lado, se consideró que la masa de estos elementos no varía en la etapa de calcinación debido a que la reacción química asociada solamente comprende la descomposición del agua presente en las especies hidratadas. Las masas finales del producto calcinado para los experimentos realizados a temperaturas de 500, 600 y 700 °C se presentan a continuación:

- Masa final producto calcinado a 500 °C: 3,27 g
- Masa final producto calcinado a 600 °C: 3,15 g
- Masa final producto calcinado a 700 °C: 3,16 g

De forma análoga a la determinación del grado de pureza en los sólidos formados en la etapa de precipitación, se dividió la cantidad de magnesio presente en el porcentaje en peso asociado a la molécula de magnesia (MgO) y posteriormente se dividió el resultado en la masa total del sólido calcinado:

$$\text{Masa óxido de magnesio obtenido} = \frac{1,75}{0,603} = 2,90 \text{ g}$$

$$\text{Grado de pureza óxido de magnesio obtenido a } 500^{\circ}\text{C} = \frac{2,90 \text{ g}}{3,27 \text{ g}} \cdot 100 = 88\%$$

$$\text{Grado de pureza óxido de magnesio obtenido a } 600^{\circ}\text{C} = \frac{2,90 \text{ g}}{3,15 \text{ g}} \cdot 100 = 92\%$$

$$\text{Grado de pureza óxido de magnesio obtenido a } 700^{\circ}\text{C} = \frac{2,90 \text{ g}}{3,16 \text{ g}} \cdot 100 = 92\%$$

Anexo B. Simulaciones

B.1. Código software Phreeqc para simulación de la reacción de precipitación

```
# Sebastian Silva Ramirez
# Simulación reacción de precipitación
# DATABASE pitzer.dat

SOLUTION 1 Mezcla solución 9:1 #Datos análisis químico
temp 50 # oC
pH 6.62
#density 1.10 calculate # g/cm3
units mol/kgw
B 1.186e-01
C 9.001e-03
Ca 2.564e-01
Cl 4.103e+00
K 3.299e-02
Li 1.158e-01
Mg 1.742e+00
Na 4.748e-02
S 9.055e-03
Si 8.969e-02

RATES
#Brucite
#####
Brucite
# from Palandri and Kharaka 2004
# experimental condition range T=25-75C
-start
1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1
2 rem parm(1) is surface area in the unit of m2/kgw
3 rem calculation of surface area can be found in the note
4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of
minerals
5 rem parm(2) is a correction factor
10 rem acid solution parameters
```

```

11 a1=4.00E+05
12 E1=59000
13 n1=0.500
20 rem neutral solution parameters
21 a2=1.30E-01
22 E2=42000
30 rem base solution parameters
31 a3=0
32 E3=0
33 n2=0
36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated
40 SR_mineral=SR("Brucite")
41 if (M<0) then goto 200
42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200
43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67
50 if (SA<=0) then SA=1
60 R=8.31451
75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression
80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression
85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("H+")^n2 #base rate expression
90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)
100 moles= Rate*Time
200 save moles
-end

#Portlandite Marty et al 2015
#####
Portlandite

# from Marty et al 2015
# pre-exponent coefficient A is calculated from logk using equation
A=k/exp(-Ea/RT)
# experimental condition range T=25-80C

-start
1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1
2 rem parm(1) is surface area in the unit of m2/kgw
3 rem calculation of surface area can be found in the note
4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of
minerals
5 rem parm(2) is a correction factor
10 rem acid solution parameters
11 a1=1.10E+10
12 E1=75000
13 n1=0.600
20 rem neutral solution parameters
21 a2=3.04E+05
22 E2=75000
30 rem base solution parameters
31 a3=0
32 E3=0
33 n2=0
36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated
40 SR_mineral=SR("Portlandite")
41 if (M<0) then goto 200

```

Simulación computacional de un proceso de obtención de óxido de magnesio a partir de bischofita

```

42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200
43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67
50 if (SA<=0) then SA=1
60 R=8.31451
75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression
80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression
85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("OH-")^n2 #base rate expression
90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-SR_mineral)*SA*parm(2)
100 moles= Rate*Time
200 save moles
-end

EQUILIBRIUM_PHASES

Aragonite 0 0
Calcite 0 0
Dolomite 0 0
Huntite 0 0
Enstatite 0 0
Antigorite 0 0
Artinite 0 0
Magnesite 0 0
Forsterite 0 0

KINETICS 1
Brucite
-m 0.0 # moles of solid per kg of water
-m0 0.0
-params 0.232 1

Portlandite
-m 0.77
-m0 0.0 # moles of solid per kg of water
-params 850 1 #total surface area per kg of water
(m2/kgw) and the scaling factor

-steps 10800 seconds in 100 steps # Ajustar tiempo

INCREMENTAL_REACTIONS true

USER_GRAPH 1
-headings time [magnesio] pH
-chart_title "Concentracion de magnesio en funcion del tiempo a
50 [°C]"
-axis_scale x_axis auto auto auto
-axis_scale y_axis 0 auto auto
-axis_titles "tiempo [min], 50oC" "[Mg], g/L" "pH"
-initial_solutions true
-start
10 graph_x TOTAL_TIME/60
20 graph_y TOT("Mg")*TOT("water")*24.305/SOLN_VOL
30 graph_sy -LA("H+")
-end

```

```

USER_GRAPH 2
-headings time Masa_de_brucita_formada pH
-chart_title "Masa de Brucita precipitada en el tiempo a 50°C"
-axis_scale x_axis 0 auto 10
-axis_scale sy_axis 0 14 auto
-axis_titles "tiempo [min]" "brucita precipitada [g]" "pH"
-initial_solutions true
-start
10 graph_x TOTAL_TIME/60
20 graph_y KIN("Brucite")*58.32
30 graph_sy -LA("H+")
-end
    
```

B.2. Balances de masa software HSC Chemistry

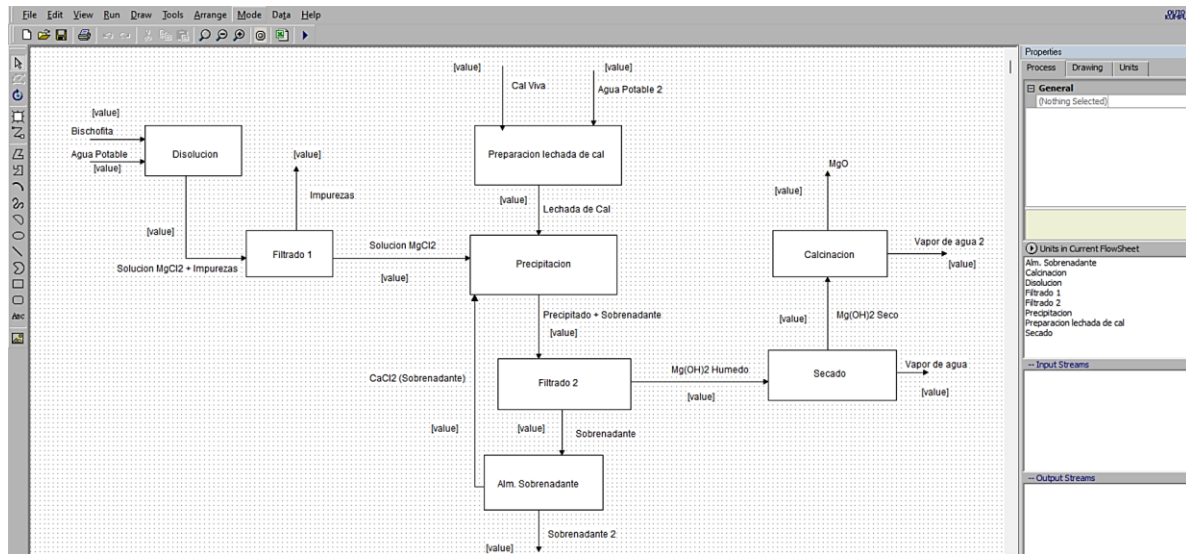


Figura 28. Diagrama de flujo del proceso simulado en HSC Chemistry.

Date:		27-5-2024		INPUT STREAMS		OUTPUT STREAMS	
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Bischofita	Agua Potable	Total Sum	Solucion MgCl2 + Impurezas
A	Cantidad	t/h	1000.00	300.00	700.00	1000.00	1000.00
T	Temperatura	°C	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00
Pr	Presión	bar	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
P1	Fase Gaseosa	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	H2O(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P2	Fase Acuosa	t/h	700.00	0.00	700.00	998.72	998.72
	H2O(l)	t/h	700.00	0.00	700.00	844.87	844.87
	Mg(+2a)	t/h	0.00	0.00		32.28	32.28
	Cl(-a)	t/h	0.00	0.00		105.32	105.32
	Na(+a)	t/h	0.00	0.00		3.09	3.09
	K(+a)	t/h	0.00	0.00		3.22	3.22
	Li(+a)	t/h	0.00	0.00		1.00	1.00
	OH(-a)	t/h	0.00	0.00		0.00	0.00
	SO4(-2a)	t/h	0.00	0.00		6.99	6.99
	Ca(+2a)	t/h	0.00	0.00		1.96	1.96
P3	Fase Sólida	t/h	300.00	300.00	0.00	1.28	1.28
	MgCl2*6H2O	t/h	270.00	270.00		0.00	0.00
	CaCl2	t/h	5.70	5.70		0.29	0.29
	Li2SO4*H2O	t/h	9.60	9.60		0.29	0.29
	KCl	t/h	6.60	6.60		0.46	0.46
	NaCl	t/h	8.10	8.10		0.24	0.24
	Mg(OH)2	t/h	0.00			0.00	0.00
	MgO	t/h	0.00			0.00	0.00
	SiO2	t/h	0.00			0.00	
	CaO	t/h	0.00			0.00	0.00
	Ca(OH)2	t/h	0.00			0.00	0.00
A1	Cantidad Fase 1	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A2	Cantidad Fase 2	t/h	700.00	0.00	700.00	998.72	998.72
A3	Cantidad Fase 3	t/h	300.00	300.00	0.00	1.28	1.28
C	Concentración	wt-%	0.00			0.00	
C2	Mg(+2a)	g/l	0.00		0.00	37.20	37.20
C2	Cl(-a)	g/l	0.00		0.00	121.38	121.38
C2	Na(+a)	g/l	0.00		0.00	3.56	3.56
C2	K(+a)	g/l	0.00		0.00	3.71	3.71
C2	Li(+a)	g/l	0.00		0.00	1.15	1.15
C2	Ca(+2a)	g/l	0.00		0.00	2.25	2.25
F3	% Mg(OH)2	%					
F3	% MgO	%					
D2	Densidad Fase 2	kg/m3	1151.00		1000.00	1151.00	1151.00

Figura 29. Composición flujos etapa de Disolución.

Date:		27-5-2024		INPUT STREAMS		OUTPUT STREAMS	
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Solucion MgCl2 + Impurezas	Total Sum	Impurezas	Solucion MgCl2
A	Cantidad	t/h	1000.00	1000.00	1000.00	1.28	998.72
T	Temperatura	°C	22.00	22.00	22.00		
Pr	Presión	bar	1.00	1.00	1.00		
P1	Fase Gaseosa	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	H2O(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
P2	Fase Acuosa	t/h	998.72	998.72	998.72	0.00	998.72
	H2O(l)	t/h	844.87	844.87	844.87		844.87
	Mg(+2a)	t/h	32.28	32.28	32.28		32.28
	Cl(-a)	t/h	105.32	105.32	105.32		105.32
	Na(+a)	t/h	3.09	3.09	3.09		3.09
	K(+a)	t/h	3.22	3.22	3.22		3.22
	Li(+a)	t/h	1.00	1.00	1.00		1.00
	OH(-a)	t/h	0.00	0.00	0.00		0.00
	SO4(-2a)	t/h	6.99	6.99	6.99		6.99
	Ca(+2a)	t/h	1.96	1.96	1.96		1.96
P3	Fase Sólida	t/h	1.28	1.28	1.28	1.28	0.00
	MgCl2*6H2O	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	CaCl2	t/h	0.29	0.29	0.29	0.29	
	Li2SO4*H2O	t/h	0.29	0.29	0.29	0.29	
	KCl	t/h	0.46	0.46	0.46	0.46	
	NaCl	t/h	0.24	0.24	0.24	0.24	
	Mg(OH)2	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	MgO	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	SiO2	t/h	0.00		0.00		
	CaO	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	Ca(OH)2	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
A1	Cantidad Fase 1	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A2	Cantidad Fase 2	t/h	998.72	998.72	998.72	0.00	998.72
A3	Cantidad Fase 3	t/h	1.28	1.28	1.28	1.28	0.00
C	Concentración	wt-%	0.00		0.00		
C2	Mg(+2a)	g/l	37.20	0.00	37.20		37.20
C2	Cl(-a)	g/l	121.38	0.00	121.38		121.38
C2	Na(+a)	g/l	3.56	0.00	3.56		3.56
C2	K(+a)	g/l	3.71	0.00	3.71		3.71
C2	Li(+a)	g/l	1.15	0.00	1.15		1.15
C2	Ca(+2a)	g/l	2.25	0.00	2.25		2.25
F3	% Mg(OH)2	%					
F3	% MgO	%					
D2	Densidad Fase 2	kg/m3	1151.00	1151.00	1151.00		1151.00

Figura 30. Composición flujos etapa de filtrado 1.

Date:		27-5-2024		INPUT STREAMS		OUTPUT STREAMS	
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Cal Viva	Agua Potable 2	Total Sum	Lechada de Cal
A	Cantidad	t/h	1038.24	104.24	934.00	1038.24	1038.24
T	Temperatura	°C	22.00			22.00	
Pr	Presión	bar	1.00			1.00	
P1	Fase Gaseosa	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	H2O(g)	Nm3/h	0.00			0.00	0.00
P2	Fase Acuosa	t/h	934.00	0.00	934.00	1036.75	1036.75
	H2O(l)	t/h	934.00		934.00	900.99	900.99
	Mg(+2a)	t/h	0.00			0.00	0.00
	Cl(-a)	t/h	0.00			0.00	0.00
	Na(+a)	t/h	0.00			0.00	0.00
	K(+a)	t/h	0.00			0.00	0.00
	Li(+a)	t/h	0.00			0.00	0.00
	OH(-a)	t/h	0.00			62.32	62.32
	SO4(-2a)	t/h	0.00			0.00	0.00
	Ca(+2a)	t/h	0.00			73.43	73.43
P3	Fase Sólida	t/h	104.24	104.24	0.00	1.49	1.49
	MgCl2*6H2O	t/h	0.00			0.00	0.00
	CaCl2	t/h	0.00			0.00	0.00
	Li2SO4*H2O	t/h	0.00			0.00	0.00
	KCl	t/h	0.00			0.00	0.00
	NaCl	t/h	0.00			0.00	0.00
	Mg(OH)2	t/h	0.00			0.00	0.00
	MgO	t/h	0.00			0.00	0.00
	SiO2	t/h	1.49	1.49		1.49	1.49
	CaO	t/h	102.75	102.75		0.00	0.00
	Ca(OH)2	t/h	0.00			0.00	0.00
A1	Cantidad Fase 1	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A2	Cantidad Fase 2	t/h	934.00	0.00	934.00	1036.75	1036.75
A3	Cantidad Fase 3	t/h	104.24	104.24	0.00	1.49	1.49
C	Concentración	wvt-%	0.00			0.00	
C2	Mg(+2a)	g/l	0.00		0.00	0.00	0.00
C2	Cl(-a)	g/l	0.00		0.00	0.00	0.00
C2	Na(+a)	g/l	0.00		0.00	0.00	0.00
C2	K(+a)	g/l	0.00		0.00	0.00	0.00
C2	Li(+a)	g/l	0.00		0.00	0.00	0.00
C2	Ca(+2a)	g/l	0.00		0.00	81.53	64.31
F3	% Mg(OH)2	%					
F3	% MgO	%					
D2	Densidad Fase 2	kg/m3	1151.00		1000.00	1151.00	908.00

Figura 31. Composición flujos etapa de preparación de lechada de cal.

Simulación computacional de un proceso de obtención de óxido de magnesio a partir de bischofita

Date: 27-5-2024		INPUT STREAMS				OUTPUT STREAMS	
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Solucion MgC Lechada de Cal	CaCl2 (Sobrenadante)	Total Sum	Precipitado + Sobrenadante
A	Cantidad	t/h	2150.86	998.72	1038.24	113.90	2150.86
T	Temperatura	°C	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00
Pr	Presión	bar	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
P1	Fase Gaseosa	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	H2O(g)	Nm3/h	0.00		0.00		0.00
P2	Fase Acuosa	t/h	2149.37	998.72	1036.75	113.90	2077.37
	H2O(l)	t/h	1847.10	844.87	900.99	101.23	1847.10
	Mg(+2a)	t/h	32.48	32.28	0.00	0.20	3.57
	Cl(-a)	t/h	111.41	105.32	0.00	6.09	110.78
	Na(+a)	t/h	3.26	3.09	0.00	0.17	3.03
	K(+a)	t/h	3.41	3.22	0.00	0.19	3.41
	Li(+a)	t/h	1.06	1.00	0.00	0.06	1.06
	OH(-a)	t/h	63.55	0.00	62.32	1.23	22.35
	SO4(-2a)	t/h	7.40	6.99	0.00	0.41	7.40
	Ca(+2a)	t/h	79.72	1.96	73.43	4.33	78.68
P3	Fase Sólida	t/h	1.49	0.00	1.49	0.00	73.49
	MgCl2*6H2O	t/h	0.00		0.00		0.00
	CaCl2	t/h	0.00		0.00		0.44
	Li2SO4*H2O	t/h	0.00		0.00		0.00
	KCl	t/h	0.00		0.00		0.00
	NaCl	t/h	0.00		0.00		0.58
	Mg(OH)2	t/h	0.00		0.00		69.36
	MgO	t/h	0.00		0.00		0.00
	SiO2	t/h	1.49		1.49		1.49
	CaO	t/h	0.00		0.00		0.00
	Ca(OH)2	t/h	0.00		0.00		1.62
A1	Cantidad Fase 1	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A2	Cantidad Fase 2	t/h	2149.37	998.72	1036.75	113.90	2077.37
A3	Cantidad Fase 3	t/h	1.49	0.00	1.49	0.00	73.49
C	Concentración	wt-%	0.00				0.00
C2	Mg(+2a)	g/l	17.39	37.20	0.00	1.92	1.98
C2	Cl(-a)	g/l	59.66	121.38	0.00	59.54	61.38
C2	Na(+a)	g/l	1.74	3.56	0.00	1.63	1.68
C2	K(+a)	g/l	1.82	3.71	0.00	1.83	1.89
C2	Li(+a)	g/l	0.57	1.15	0.00	0.57	0.59
C2	Ca(+2a)	g/l	42.69	2.25	0.00	42.29	43.59
F3	% Mg(OH)2	%					
F3	% MgO	%					
D2	Densidad Fase 2	kg/m3	1151.00	1151.00	0.00	1113.00	1151.00

Figura 32. Composición flujos etapa de precipitación.

Date:		27-5-2024		INPUT STREAMS		OUTPUT STREAMS	
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Precipitado + Sobrenadante	Total Sum	Sobrenadante	Mg(OH)2 Humedo
A	Cantidad	t/h	2150.86	2150.86	2150.86	2070.91	79.95
T	Temperatura	°C	22.00		22.00		
Pr	Presión	bar	1.00		1.00		
P1	Fase Gaseosa	Nm3/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	H2O(g)	Nm3/h	0.00	0.00	0.00		
P2	Fase Acuosa	t/h	2077.37	2077.37	2077.37	2070.91	6.46
	H2O(l)	t/h	1847.10	1847.10	1847.10	1840.63	6.46
	Mg(+2a)	t/h	3.57	3.57	3.57	3.57	
	Cl(-a)	t/h	110.78	110.78	110.78	110.78	
	Na(+a)	t/h	3.03	3.03	3.03	3.03	
	K(+a)	t/h	3.41	3.41	3.41	3.41	
	Li(+a)	t/h	1.06	1.06	1.06	1.06	
	OH(-a)	t/h	22.35	22.35	22.35	22.35	
	SO4(-2a)	t/h	7.40	7.40	7.40	7.40	
	Ca(+2a)	t/h	78.68	78.68	78.68	78.68	
P3	Fase Sólida	t/h	73.49	73.49	73.49	0.00	73.49
	MgCl2*6H2O	t/h	0.00	0.00	0.00		0.00
	CaCl2	t/h	0.44	0.44	0.44		0.44
	Li2SO4*H2O	t/h	0.00	0.00	0.00		0.00
	KCl	t/h	0.00	0.00	0.00		0.00
	NaCl	t/h	0.58	0.58	0.58		0.58
	Mg(OH)2	t/h	69.36	69.36	69.36		69.36
	MgO	t/h	0.00	0.00	0.00		0.00
	SiO2	t/h	1.49	1.49	1.49		1.49
	CaO	t/h	0.00	0.00	0.00		0.00
	Ca(OH)2	t/h	1.62	1.62	1.62		1.62
A1	Cantidad Fase 1	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A2	Cantidad Fase 2	t/h	2077.37	2077.37	2077.37	2070.91	6.46
A3	Cantidad Fase 3	t/h	73.49	73.49	73.49	0.00	73.49
C	Concentración	wt-%	0.00		0.00		
C2	Mg(+2a)	g/l	1.98	0.00	1.98	1.91	
C2	Cl(-a)	g/l	61.38	0.00	61.38	59.22	
C2	Na(+a)	g/l	1.68	0.00	1.68	1.62	
C2	K(+a)	g/l	1.89	0.00	1.89	1.82	
C2	Li(+a)	g/l	0.59	0.00	0.59	0.57	
C2	Ca(+2a)	g/l	43.59	0.00	43.59	42.06	
F3	% Mg(OH)2	%					
F3	% MgO	%					
D2	Densidad Fase 2	kg/m3	1151.00	0.00	1151.00	1107.00	

Figura 33. Composición flujos etapa filtrado 2.

Date:		27-5-2024		INPUT STREAMS		OUTPUT STREAMS	
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Mg(OH)2 Humedo	Total Sum	Mg(OH)2 Seco	Vapor de agua
A	Cantidad	t/h	79.95	79.95	79.95	74.26	5.69
T	Temperatura	°C	22.00		22.00		
Pr	Presión	bar	1.00		1.00		
P1	Fase Gaseosa	Nm3/h	0.00	0.00	7078.08	0.00	7078.08
	H2O(g)	Nm3/h	0.00		7078.08		7078.08
P2	Fase Acuosa	t/h	6.46	6.46	0.78	0.78	0.00
	H2O(l)	t/h	6.46	6.46	0.78	0.78	
	Mg(+2a)	t/h	0.00		0.00		0.00
	Cl(-a)	t/h	0.00		0.00		0.00
	Na(+a)	t/h	0.00		0.00		0.00
	K(+a)	t/h	0.00		0.00		0.00
	Li(+a)	t/h	0.00		0.00		0.00
	OH(-a)	t/h	0.00		0.00		0.00
	SO4(-2a)	t/h	0.00		0.00		0.00
	Ca(+2a)	t/h	0.00		0.00		0.00
P3	Fase Sólida	t/h	73.49	73.49	73.49	73.49	0.00
	MgCl2*6H2O	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	CaCl2	t/h	0.44	0.44	0.44	0.44	
	Li2SO4*H2O	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	KCl	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	NaCl	t/h	0.58	0.58	0.58	0.58	
	Mg(OH)2	t/h	69.36	69.36	69.36	69.36	
	MgO	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	SiO2	t/h	1.49	1.49	1.49	1.49	
	CaO	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	Ca(OH)2	t/h	1.62	1.62	1.62	1.62	
A1	Cantidad Fase 1	t/h	0.00	0.00	5.69	0.00	5.69
A2	Cantidad Fase 2	t/h	6.46	6.46	0.78	0.78	0.00
A3	Cantidad Fase 3	t/h	73.49	73.49	73.49	73.49	0.00
C	Concentración	wt-%	0.00		0.00		
C2	Mg(+2a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
C2	Cl(-a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
C2	Na(+a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
C2	K(+a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
C2	Li(+a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
C2	Ca(+2a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
F3	% Mg(OH)2	%		86.75			
F3	% MgO	%					
D2	Densidad Fase 2	kg/m3	1151.00	0.00	1151.00		

Figura 34. Composición flujos etapa de secado.

Date:		27-5-2024		INPUT STREAM		OUTPUT STREAMS	
Type	INPUT Variables	Units	Total Sum	Mg(OH)2 Seco	Total Sum	MgO	Vapor de agua 2
A	Cantidad	t/h	74.26	74.26	74.26	51.67	22.59
T	Temperatura	°C	22.00		22.00		
Pr	Presión	bar	1.00		1.00		
P1	Fase Gaseosa	Nm3/h	0.00	0.00	28110.73	0.00	28110.73
	H2O(g)	Nm3/h	0.00		28110.73		28110.73
P2	Fase Acuosa	t/h	0.78	0.78	0.00	0.00	0.00
	H2O(l)	t/h	0.78	0.78	0.00		0.00
	Mg(+2a)	t/h	0.00		0.00		
	Cl(-a)	t/h	0.00		0.00		
	Na(+a)	t/h	0.00		0.00		
	K(+a)	t/h	0.00		0.00		
	Li(+a)	t/h	0.00		0.00		
	OH(-a)	t/h	0.00		0.00		
	SO4(-2a)	t/h	0.00		0.00		
	Ca(+2a)	t/h	0.00		0.00		
P3	Fase Sólida	t/h	73.49	73.49	51.67	51.67	0.00
	MgCl2*6H2O	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	CaCl2	t/h	0.44	0.44	0.44	0.44	
	Li2SO4*H2O	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	KCl	t/h	0.00	0.00	0.00	0.00	
	NaCl	t/h	0.58	0.58	0.58	0.58	
	Mg(OH)2	t/h	69.36	69.36	0.00	0.00	
	MgO	t/h	0.00	0.00	47.93	47.93	
	SiO2	t/h	1.49	1.49	1.49	1.49	
	CaO	t/h	0.00	0.00	1.23	1.23	
	Ca(OH)2	t/h	1.62	1.62	0.00	0.00	
A1	Cantidad Fase 1	t/h	0.00	0.00	22.59	0.00	22.59
A2	Cantidad Fase 2	t/h	0.78	0.78	0.00	0.00	0.00
A3	Cantidad Fase 3	t/h	73.49	73.49	51.67	51.67	0.00
C	Concentración	wt-%	0.00		0.00		
C2	Mg(+2a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
C2	Cl(-a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
C2	Na(+a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
C2	K(+a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
C2	Li(+a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
C2	Ca(+2a)	g/l	0.00	0.00	0.00		
F3	% Mg(OH)2	%					
F3	% MgO	%				92.77	
D2	Densidad Fase 2	kg/m3	1151.00	0.00	1151.00		

Figura 35. Composición flujos etapa de calcinación.