



UADY

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE
YUCATÁN

**POSGRADO INSTITUCIONAL EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

**DISEÑO DEL PROCESO Y FACTIBILIDAD TECNO-
ECONOMICA PARA LA PRODUCCION DE MgO A
PARTIR DE SALMUERAS RESIDUALES**

TESIS

**PRESENTADO POR
IQI. LUIS ALFREDO PLATAS ROMAN**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

Noviembre 2019



UADY
UNIVERSIDAD
AUTONOMA
DE YUCATAN

**POSGRADO INSTITUCIONAL EN CIENCIAS
QUIMICAS Y BIOQUIMICAS**

**DISEÑO DEL PROCESO Y FACTIBILIDAD TECNO-
ECONOMICA PARA LA PRODUCCION DE MgO A PARTIR
DE SALMUERAS RESIDUALES**

TESIS

PRESENTADA POR

IQI. LUIS ALFREDO PLATAS ROMAN

EN OPCIÓN AL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

Diciembre 2019



UADY
UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE YUCATÁN

**COORDINACIÓN GENERAL
DEL SISTEMA DE POSGRADO
INVESTIGACIÓN Y VINCULACIÓN**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

Mérida, Yuc., 24 de noviembre de 2019
Oficio Num.: PICQB/254/2019

Asunto: Autorización de digitalización

La tesis **“Diseño del proceso y factibilidad tecno-económica para la producción de MgO a partir de salmueras residuales”** presentada por el I.Q.I. Luis Alfredo Platas Román, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar por el grado de Maestro en Ciencias Químicas y Bioquímicas, ha sido aprobada en cuanto a su contenido científico y en cuanto a lo establecido en el Manual de Procedimientos del Posgrado Institucional en Ciencias Químicas y Bioquímicas, por lo que se le autoriza la digitalización de los ejemplares correspondientes.

Directores de la tesis


Dra. Adriana Esparza Ruiz


Dr. Juan Enrique Ruiz Espinoza

Sinodales

Dr. Ángel Guillermo Zitalpopoca Soriano

Mtra. Jazmin Salett Novelo Castilla

Dr. Carlos Martín Rubio Atoche

Firmas



**ATENTAMENTE
“LUZ, CIENCIA Y VERDAD”**


**DRA. MAIRA RUBI SEGURA CAMPOS
COORDINADORA DEL POSGRADO INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**



c.c. Archivo
MRSC

**POSGRADO INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS QUÍMICAS
Y BIOQUÍMICAS**

Coordinación General de Posgrado, Investigación y Vinculación
Periférico Norte Km 33.5 Tablaje Catastral 13615 Colonia Chuburná de Hidalgo Inn
Teléfonos: 946 09 56, ext. 1116 | Mérida, Yucatán, México | www.uady.mx

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Beatriz y Alfredo

A mi Esposa Nayelli y a mi Hijo Hugo

A mi familia y amigos

A Dios

Por estar siempre a mi lado, apoyándome en todo momento sin importar las circunstancias. Ustedes son mi inspiración y mi soporte. Estoy inmensamente agradecido por todo lo que hacen por mí, el amor, la paciencia y ánimo que me han otorgado.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en los laboratorios de análisis instrumental, química inorgánica, química de materiales y química general de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán, bajo la dirección de la Dra. Adriana Esparza Ruiz y el Dr. Juan Enrique Ruiz Espinoza.

Un agradecimiento de manera especial al CONACYT-México por la beca de maestría otorgada CVU: 861078

RESUMEN

Las industrias salineras producen una gran cantidad de salmueras residuales en el proceso de obtención de cloruro de sodio a partir de la evaporación solar de agua de mar. Estos desechos son una problemática, debido a que no existen técnicas para su disposición, son vertidos directamente al mar lo que genera un impacto negativo al ecosistema marino. Estas salmueras son una fuente viable para producir otros productos de valor agregado, lo que llevaría a minimizar la concentración de sales de esos efluentes y a la vez generar ingresos; son ricas principalmente en sales de sodio, potasio, calcio y magnesio. Se estima que el magnesio alcance un crecimiento mundial en el mercado de 1.2 millones de toneladas (Mt/a) para el año 2020. Uno de sus compuestos con alta demandas es el óxido de magnesio (MgO), el cual puede ser obtenido por vía seca, a partir de la extracción y calcinación de su mineral magnesita; y por vía húmeda, a partir de la reacción entre una base y salmueras del proceso de desalinización de agua de mar o del proceso de producción de cloruro de sodio (NaCl). Este último proceso de obtención de MgO podría desarrollarse en Yucatán, aprovechando la salmuera residual que ahora es vertida al mar, ~650,000 t por año, dado que aún es rica en sales de magnesio.

En este proyecto se reporta el estudio de un proceso para obtener MgO por vía húmeda a partir de salmueras residuales de una salinera de Yucatán, para esto se probaron dos bases por separado, carbonato de sodio (Na_2CO_3) y óxido de calcio (CaO). Con los datos obtenidos en el laboratorio, se diseñaron propuestas de los dos procesos a escala industrial, utilizando el software SuperPro Designer. Los resultados de la simulación indicaron que ambos procesos son económicamente viables, al utilizar Na_2CO_3 como base, es posible producir MgO (composición del 75 %); y con CaO (composición del 72 %).

ABSTRACT

The salt industries produce a large amount of residuals brines in the process of obtaining sodium chloride from the solar evaporation of seawater. These wastes are a problem because there are no techniques for their disposal, they are dumped directly into the sea, which generates a negative impact on the marine ecosystem. These brines are a viable source for producing other value-added products, which would lead to minimizing the concentration of salts from these effluents and at the same time generating income; they are rich mainly in sodium, potassium, calcium and magnesium. It is estimated that magnesium reaches a world market growth of 1.2 million tons (Mt/a) by 2020. One of its compounds with a high demand is magnesium oxide (MgO), which can be obtained by dry route, from the extraction and calcination of its mineral magnesite; and by wet route, from the reaction between a base and brines of the seawater desalination process or the sodium chloride (NaCl) production process. The last process of obtaining MgO could be developed in Yucatán, taking advantage of the residual brine that is now poured into the sea, ~650,000 t per year, since it is still rich in magnesium salts

In this Project the study of a process to obtain MgO by wet route from residual brines of a Yucatan salt industry is reported, for this two bases were tested separately, sodium carbonate (Na_2CO_3) and calcium oxide (CaO). With the data obtained in the laboratory, proposals for the two processes on an industrial scale were designed, using the SuperPro Designer software. The simulation results indicated that both are economically viable, that by using Na_2CO_3 as a base, it is possible to produce MgO (75% composition); and with CaO (72% composition)

CONTENIDO

RESUMEN	VII
ABSTRACT	IX
INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	3
Producción de óxido de magnesio (MgO)	3
Esquemas de reacción para producción de MgO por ruta húmeda.....	4
Salmueras residuales	7
Tratamiento y disposición de salmuera residual.....	8
Técnicas de aprovechamiento de salmuera residual	9
Viabilidad económica del proceso de producción de MgO	10
Estudio de mercado.....	12
HIPOTESIS	15
JUSTIFICACION	17
OBJETIVO GENERAL Y PARTICULARES	19
Objetivo general	19
Objetivos particulares	19
MATERIALES Y MÉTODOS	21
Materiales	21
Recolección de muestra	21
Caracterización de salmuera residual	21
Esquema de reacción (R-1)	28
Esquema de reacción (R-2)	29
Parámetros de selección de equipos	30
Diseño y simulación del proceso.....	32
Parámetros económicos de la simulación.....	34
RESULTADOS Y DISCUSION	37
Esquema de reacción (R-1) Na_2CO_3	38
Esquema de reacción (R-2) CaO.....	45
Simulación R-1 SuperPro Designer	52

Simulación R-2 SuperPro Designer	60
Discusión de resultados de simulación	66
CONCLUSIONES	69
PERSPECTIVAS	71
REFERENCIAS	73
ANEXOS I. COTIZACIONES DE ÓXIDO DE MAGNESIO	77
ANEXOS II. BALANCE DE ENERGIA DEL PROCESO	81
ANEXOS III. SELECCIÓN DE EQUIPOS DE PROCESO	87

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades y aplicaciones de MgO en función de su grado de pureza.....	4
Tabla 2. Información de las bases seleccionadas	6
Tabla 3. Precios actuales de MgO, Mg(OH) ₂ y MgCO ₃ por tonelada	13
Tabla 4. Métodos empleados para caracterización de salmueras	21
Tabla 5. Parámetros económicos.....	34
Tabla 6. Factores para el cálculo del capital total y costos de operación	35
Tabla 7. Composición del sólido final escenario I (Flujo total alimentado Na ₂ CO ₃).....	41
Tabla 8. Composición del sólido final escenario II (Flujo constante de Na ₂ CO ₃)	42
Tabla 9. Composición en fracción masa del sólido obtenido por escenario 1 y 2.	42
Tabla 10. Composición másica en base seca con flujo de 30 mL/min.....	43
Tabla 11. Composición másica en base seca con flujo de 10 mL/min.....	43
Tabla 12. Composición másica en base seca con flujo de 5 mL/min.....	43
Tabla 13. Análisis de MgO obtenido por R-1.....	44
Tabla 14. Variaciones de NaOH al agregar CaO y NaOH	47
Tabla 15. Caracterización del sólido obtenido con adición de 25% de exceso de CaO.....	48
Tabla 16. Caracterización del sólido obtenido con adición de 10% de CaO	49
Tabla 17. Balance de materia del proceso R-2	49
Tabla 18. Análisis de MgO obtenido por R-1.....	50
Tabla 19. Resultados experimentales de MgO vs bibliografía consultada	52
Tabla 20. Balance de materia en fracción masa reacción R-1	55
Tabla 21. Determinación del capital fijo por ruta R-1	56
Tabla 22. Determinación del capital fijo por ruta R-1	57
Tabla 23. Costos de servicios(utilidades) para proceso R-1.....	58
Tabla 24. Análisis de factibilidad ruta de reacción R-1	59
Tabla 25. Balance de materia del proceso de producción R-2 en % peso.....	62
Tabla 26. Dimensionamiento de equipos para el proceso R-2	63
Tabla 27. Capital fijo total para el proceso por R-2.....	64
Tabla 28. Costos de servicios(utilidades) para proceso R-2.....	65
Tabla 29. Análisis de factibilidad ruta de reacción R-2	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso de obtención de NaCl a partir de agua de mar.	7
Figura 2. Diagrama de producción de MgO con NaOH como base.....	11
Figura 3. Comparación de los costos de producción de MgO.	12
Figura 4. Componentes en salmuera natural al incrementarse el °Bé.	23
Figura 5. Esquema del planteamiento del diseño experimental	24
Figura 6. Diagrama de proceso de la etapa de reacción	25
Figura 7. Diagrama del proceso de obtención de MgCO ₃ a nivel laboratorio vía R-1...	26
Figura 8. Diagrama de flujo de etapas evaluadas durante la etapa experimental.....	27
Figura 9. Diagrama de bloques del proceso de producción de Mg(OH) ₂ vía R-2.....	30
Figura 10. Esquema de proceso para la producción de MgO vía R-1	33
Figura 11. Composición de salmuera residual de 29.9 °Bé.	37
Figura 12. Concentración(g/L) vs tiempo de reacción(min).....	38
Figura 13. Concentración(g/L) vs tiempo de reacción.....	39
Figura 14. Concentración de iones (g/L) en función del tiempo de reacción.....	40
Figura 15. Concentración de iones (g/L) en función del tiempo de reacción.....	41
Figura 16. Mezclas bifásicas a la salida del reactor	44
Figura 17. Termograma de TGA de MgCO ₃ entre 30-700 °C.....	45
Figura 18. Caracterización de la solución remanentes después de la etapa 1.....	46
Figura 19. Caracterización de SO ₄ ²⁻ remanentes en solución filtrada.	46
Figura 20. Análisis de solución filtrada y agua de lavado por R-2 con adición de NaOH.	48
Figura 21. Termograma del Mg(OH) ₂ entre 30-700 °C.	51
Figura 22. Flujo de materias primas para la operación anual del proceso.	53
Figura 23. Diagrama de flujo de proceso para la ruta R-1.....	54
Figura 24. Costos de operación anual por categoría para R-1.....	58
Figura 25. Porcentaje de materias primas consumidas anualmente por R-2.....	60
Figura 26. Diagrama de flujo de proceso para la ruta de reacción R-2.....	61
Figura 27. Costos de operación anual para el proceso R-2.	65
Figura 28. Consideración de refuerzos de acuerdo con la densidad de la sustancia ...	87
Figura 29. Guía de resistencia química para PEAD	88
Figura 30. Diseño de Tolvas.....	88
Figura 31. Bomba para lodos	89
Figura 32. Filtro rotatorio a vacío (Catalogó TEFSA S.A.).....	90
Figura 33. Sistemas de descarga de torta (Catalogo Komline-Sanderson).....	90
Figura 34. Horno rotatorio de combustión directa.....	91
Figura 35. Horno de combustión indirecta.....	91

INTRODUCCION

Existen reportes en la literatura que, en el año 2014, se produjeron en todo el mundo un total de 269,000 millones de toneladas métricas de cloruro de sodio. Actualmente, México ocupa el séptimo lugar como productor de NaCl, con una producción anual de 10.5 millones de toneladas.^{1,2} A nivel nacional, la Industria salinera de Yucatán (ISYSA) ocupa el segundo lugar dentro de las empresas productoras de NaCl, produciendo 750,000 toneladas anuales por evaporación solar del agua del mar, la cual entra al proceso de producción de cloruro de sodio (NaCl) con una concentración en sales de 3.5 °Bé, el residuo que se genera al final del proceso es una salmuera rica en sales (~650,000 toneladas métricas (t) por año), que es vertida al mar con una concentración de 29.9 °Bé, la cual es 8.5 veces más grande que la inicial, lo cual repercute negativamente en el ecosistema.

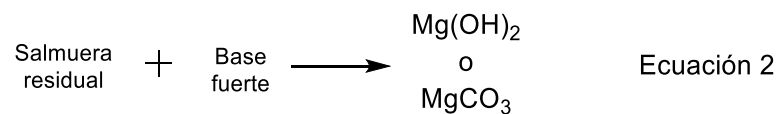
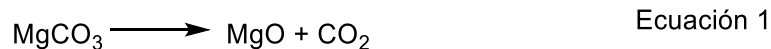
A nivel mundial se han desarrollado diversas alternativas para la disposición de salmueras, como son inyección en pozo profundo, almacenamiento en estanques de evaporación, técnica de cero descargas de líquidos, descargas en el mar, entre otras.³ Sin embargo, no han representado una solución amigable con el medio ambiente y los procesos no son económicamente viables para su establecimiento a escala industrial. Algunas alternativas para el aprovechamiento de estos residuos se centran en la generación de productos de alto valor agregado, como el MgO, a partir de las salmueras ricas en sales.^{3,4}

En este trabajo de tesis se presenta el estudio completo para obtener MgO a partir de las salmueras que genera ISYSA, que inició con la caracterización química de las salmueras de desecho para conocer su contenido de sales; luego se presenta la propuesta de dos esquemas de reacción para obtener MgO por vía húmeda, en uno se usó como base carbonato de calcio y en el otro óxido de calcio, concluyendo que ambos procesos son químicamente viables. Con los datos obtenidos en el laboratorio, se diseñaron propuestas a escala industrial para los dos procesos con el software SuperPro Designer. Los resultados de simulación dieron indicio de que ambos son económicamente viables, si se utiliza Na₂CO₃ se produce MgO con una composición del 75 %; y con CaO, con una composición del 72 %.

ANTECEDENTES

Producción de óxido de magnesio (MgO)

El MgO es un material que tiene importantes aplicaciones dentro de diferentes tipos de industrias, tales como la refractaria, agrícola, farmacéutica, química y de construcción.⁵ Es obtenido principalmente por el método de ruta seca, que implica la calcinación del mineral magnesita, dando MgO y como subproducto el CO₂, ecuación 1, cada año se obtienen ~8.5 millones de toneladas. China es el proveedor líder, con una cuota anual al mercado del 49 %. La falta de disponibilidad de magnesita a nivel mundial, así como a su baja reactividad y baja pureza, que muchas veces vienen desde los materiales donde se obtienen,⁵⁻⁷ hace destacar la necesidad de identificar alternativas para la producción de MgO. Existen otras fuentes para obtener MgO, entre ellas el agua de mar y salmueras residuales, ya que contienen Mg²⁺ en un promedio de 1.29-1.35 g/L, que adicionando una base fuerte se puede propiciar la precipitación de Mg(OH)₂/MgCO₃ de la solución de salmuera, ecuación 2, a esta reacción se le conoce como método de ruta húmeda. Luego, se calcina el sólido obtenido para obtener el MgO, como se realiza en la ecuación 1, la diferencia es la fuente de donde se obtiene el MgCO₃.⁸ Siendo la ruta húmeda la principal fuente de suministro a nivel global de MgO, por vía renovable contribuye aproximadamente con el 14 % de la producción de MgO a nivel mundial.¹⁸



Las condiciones de calcinación utilizadas durante la producción de MgO juegan un papel crítico ya que determinan las propiedades del producto final. El MgO obtenido en un rango de temperatura de 700 a 1000 °C y a través de la ruta seca, presenta desventajas en comparación con el MgO obtenido a partir de la calcinación de Mg(OH)₂ a temperaturas más bajas de 500-700 °C por ruta húmeda, esto se debe a que altas temperaturas y mayores tiempos de calcinación propicia aumento en el tamaño de los cristales, dando como resultado la disminución del área superficie específica (SSA por sus siglas en inglés) y la reactividad.^{8,18}

El MgO reactivo tiene una pureza que varía entre el 75 % y el 96 %, sus principales impurezas incluyen CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃ y SiO₂, cuyas concentraciones dependen de las materias primas utilizadas durante el proceso de producción.⁷ Cuando se hace una

comparación entre los procesos para obtener MgO a partir de la calcinación del MgCO₃, el cual es obtenido por vía seca y vía húmeda, este último resulta ser más complejo debido al mayor requerimiento de energía, lo que incrementa los costos de producción. Sin embargo, este costo puede justificarse debido a que el MgO obtenido presenta purzas >97 %, que es un requerimiento deseable en aplicaciones dentro de la industria farmacéutica, refractaria y alimentaria.^{5,8} En la Tabla 1, se presentan las aplicaciones del MgO de acuerdo a las condiciones de calcinación, así como a su grado de pureza, el cual incrementa conforme es mayor la temperatura de calcinación.⁷

Tabla 1. Propiedades y aplicaciones de MgO en función de su temperatura de calcinación^{6,7,9}

Grado	T (°C)	Reactividad	SSA (m ² /g)	Cristalinidad	Aplicaciones
Quemado ligero	700 – 1000	Alta	>20	Baja	Producción de caucho y papel, remoción de SO ₂ , medio de filtración, fertilizante, agricultura, control ambiental.
Quemado fuerte	1000 – 1400	Baja	1 – 20	Alta	MAP, MOC y MOS cementos, MEA en aplicaciones en concreto.
Quemado a muerte	1400 – 2000	Más baja	< 1	Más alta	Aplicaciones refractarias, MAP cementos.
Fusionado	>2800	Más baja	0.01 – 0.1	Muy alta	Aplicaciones refractarias y de aislamiento eléctrico.

MAP: Cementos de fosfato de magnesio
MOS: Cementos de oxisulfato de magnesio

MOC: Cementos de oxiclورو de magnesio
MEA: Aditivos expansivos a base de MgO

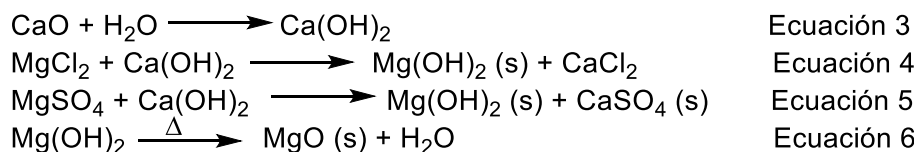
Es posible producir MgO empleando salmueras residuales a través de diferentes métodos fisicoquímicos, como técnica sol-gel, técnica hidrotérmica, precipitación química, deposición química de vapor y combustión. Entre ellos, el método de precipitación química es de los más estudiados, debido a que presenta los menores costos dado que se necesitan equipos complejos para altas temperaturas y presiones, es un diseño simple y económico.^{6,8,10-12}

Esquemas de reacción para producción de MgO por ruta húmeda

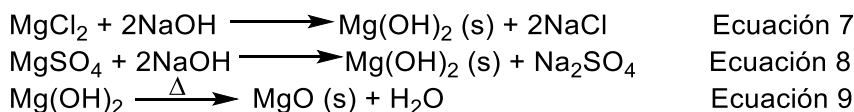
Las alternativas propuestas para el aprovechamiento de salmueras residuales de la producción de sal o del proceso de desalinización de agua de mar para consumo humano, son un ejemplo de que a nivel mundial se está tratando de maximizar los recursos para obtener el mayor beneficio posible. Debido al área de oportunidad que existe en cuanto a la búsqueda de fuentes renovables para la producción de MgO, los

esquemas de reacción que se presentan a continuación se centran en rutas que lleven a la producción de Mg(OH)_2 y MgCO_3 como productos intermedios, que posteriormente serán calcinados para obtener MgO .^{5-9,13,14}

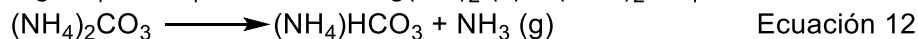
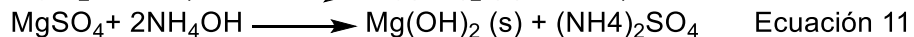
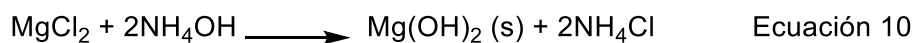
La cal viva (CaO) o la cal de dolomita ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) se utilizan como bases en la síntesis de Mg(OH)_2 a partir del agua de mar. El uso de cal de dolomita reduce la relación entre agua de mar o salmuera necesaria/base empleada, para la producción de la misma cantidad de MgO obtenida mediante el uso de CaO , porque la cal de dolomita ya contiene MgO . Sin embargo, los usos de estas bases a menudo conducen a la precipitación de compuestos de otros compuestos de calcio, como CaCO_3 . Además, pueden reaccionar con los iones sulfato (SO_4^{2-}) presentes en la solución, dando lugar a la formación de yeso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), lo que requeriría un tratamiento previo de la solución mediante la adición de CaCl_2 para eliminar el sulfato del agua de mar o de la salmuera, por lo tanto, reducen la pureza y el contenido de precipitados de magnesio(II).⁸ El esquema de reacción, empleando CaO , se presenta a continuación.



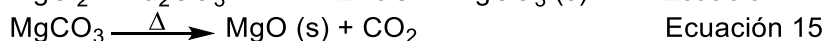
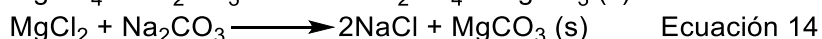
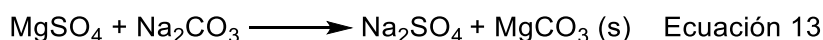
El hidróxido de sodio (NaOH) puede ser utilizado para controlar el pH de la disolución en la producción de MgO . A diferencia de las bases portadoras de calcio, el NaOH puede aumentar la pureza de los precipitados de magnesio(II), se han reportado rendimientos del 97–99% de conversión de Mg(OH)_2 al emplear NaOH en relación 1:2 de $\text{Mg}^{2+}/\text{NaOH}$.^{8,5} El esquema de reacción, empleando NaOH , se presenta a continuación.



Por otro lado, el uso de hidróxido de amonio (NH_4OH) para precipitar Mg(OH)_2 a partir de agua de mar/salmuera amortigua la solución a un pH básico de ~10, lo que favorece la precipitación de Mg(OH)_2 . A diferencia de otros álcalis, como la cal viva o la cal de dolomita, el NH_4OH no introduce cationes adicionales que resultan en precipitados indeseables como impurezas (por ejemplo, CaCO_3). Con esta base, se han reportado rendimientos de Mg(OH)_2 hasta del 97.3 %.⁶ El esquema de reacción para la producción de MgO , empleando NH_4OH , se muestra a continuación.



Otra base que puede ser empleado para reaccionar con salmueras ricas en MgCl_2 , es el carbonato de sodio (Na_2CO_3), generando carbonato de magnesio (MgCO_3) como precipitado.^{15,11,15} Los iones Na^+ reaccionan con el SO_4^{2-} formando Na_2SO_4 en solución, evitando con esto la formación de precipitados indeseables, como el CaSO_4 . Se han reportado rendimientos de magnesio del 94-96% al trabajar a $\text{pH} = 10$, empleando salmueras del proceso de desalinización de agua mar.³¹⁻³³



Con el fin de determinar cuál era la base más conveniente para utilizar en esta propuesta de tesis, considerando además de la pureza del producto final, se analizaron, para todas las bases mencionadas, tanto los costos de adquisición, los requerimientos estequiométricos de la reacción, así como sus riesgos de manipulación, los datos se resumen en la Tabla 2. Se observa que el CaO y Na_2CO_3 son las bases que presentan un menor costo de adquisición y requerimiento molar de base, así como el menor riesgo a la salud y riesgo de reactividad, en comparación con el NH_4OH y NaOH , por consiguiente, se determinó que las bases más convenientes para realizar la reacción con la salmuera residual eran CaO y Na_2CO_3 .

Tabla 2. Información de las bases seleccionadas^{9,26-27,30}

Materia prima	Costo (\$/t)	Requerimiento de la reacción	Riesgo a la salud	Reactividad
CaO	\$170	1 mol CaO: 1 mol $\text{MgCl}_2/\text{MgSO}_4$	(1) Poco peligroso	(1) Inestable a altas temperaturas
Na₂CO₃	\$250	1 mol Na ₂ CO ₃ : 1 mol $\text{MgCl}_2/\text{MgSO}_4$	(2) Peligroso	(1) Inestable a altas temperaturas
NH₄OH	\$525	2 mol NH ₄ OH: 1 mol $\text{MgCl}_2/\text{MgSO}_4$	(3) Muy peligroso	(0) Estable pero corrosivo.
NaOH	\$571	1 mol NaOH: 1 mol $\text{MgCl}_2/\text{MgSO}_4$	(3) Muy peligroso	(2) Inestable en caso de cambio químico violento

Existen pocos reportes donde utilicen salmueras para la producción de MgO a partir de residuos de procesos de producción de NaCl , la mayoría se centran en el

aprovechamiento de salmueras residuales de procesos de desalinización de agua de mar, probablemente porque estos se han desarrollado en países donde se cuenta con fuentes limitadas de agua dulce, lo que hace que se busque ese recurso hídrico a partir de desalinización de agua del mar, lo que genera grandes volúmenes de salmuera residual.¹⁶

Salmueras residuales

Son residuos con alta concentración de sales disueltas, se pueden generar a partir del proceso de desalinización de agua de mar para consumo humano (Osmosis inversa) o del proceso de producción de cloruro de sodio (NaCl) por el método de evaporación solar. A pesar de que el proceso de desalinización de agua de mar genera agua limpia, la generación de salmuera residual es considerado un serio problema ambiental, debido a la alta salinidad y su temperatura de disposición (40-45 °C)¹⁷. Estas características varían de acuerdo con la calidad del agua generada, de las técnicas empleadas para el pretratamiento y de los procesos empleados para la desalinización. Los daños potenciales ocasionados por el vertimiento de salmueras en el medio ambiente incluyen eutrofización, fluctuaciones en el pH, proliferación de metales pesados en el lecho marino.¹⁸⁻¹⁹

Aualmente, la producción de NaCl por el método de evaporación solar genera altos volúmenes de salmuera residual, esta se genera al finalizar la etapa de cristalización de NaCl, tal como se muestra en la Figura 1. La salmuera residual del proceso de producción de NaCl presenta una concentración de 29.9 °Bé, la cual es 8.5 mayor en comparación con los 3.5 °Bé presentes en el agua de mar, esto ocasiona que el vertimiento de estas salmueras al lecho marino ocasione un mayor impacto, debido a la alta concentración de iones disueltos; las técnicas de aprovechamiento se centran en la recuperación de productos químicos o sales para de alto valor agregado.²⁰ Por lo tanto, la salmuera residual puede ser considerada como una fuente de recuperación de subproductos debido al contenido de iones, como Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} , entre otros.

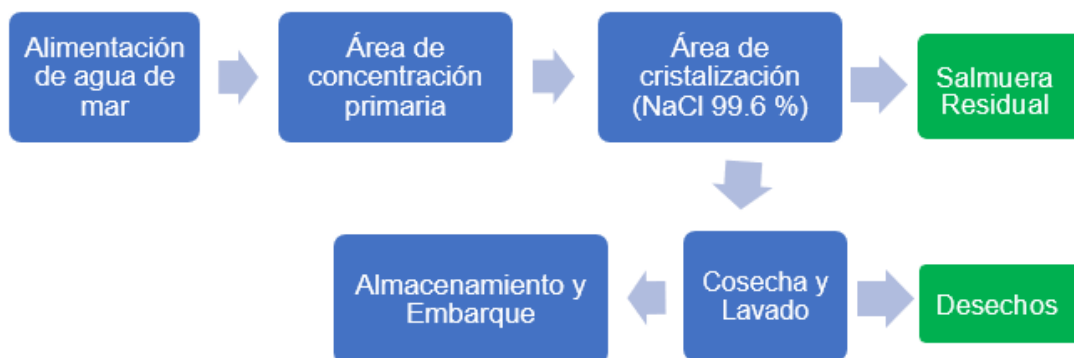


Figura 1. Esquema del proceso de obtención de NaCl a partir de agua de mar.

Tratamiento y disposición de salmuera residual

Debido a la falta de métodos adecuados para la eliminación de la salmuera residual producida durante los procesos de desalinización, el uso de sistemas de desalinización es limitado. Entre los métodos más comunes para tratar los concentrados, se encuentran los de desecho en estanques de evaporación, descarga en minas o pozo profundo y descarga costera. Sin embargo, se han sugerido los siguientes métodos adicionales para el tratamiento de la salmuera residual: ¹⁸⁻²⁰

1. Diseñar una fuente de recuperación de salmuera: reducir los sólidos disueltos en la salmuera mediante la implementación de cambios químicos o de ingeniería en el proceso de producción.
2. Convertir la salmuera en productos químicos útiles: reciclar o recuperar productos químicos o sales de la salmuera de desecho.
3. Descarga indirecta o difusa.
4. Desactivación o conversión de salmuera en una sustancia inerte: desactivar la salmuera de desecho transformándola en compuestos no reactivos o insolubles.
5. Inmovilización o almacenamiento pasivo de salmuera: salmuera de confinamiento en sitios de almacenamiento adecuados para minimizar la contaminación ambiental y del agua.
6. Descarga directa de salmuera al medio ambiente.

La estrategia de minimización puede ser implementada a través de membranas, tratamientos térmicos o tecnologías emergentes. Otras estrategias para el manejo de salmueras involucran la extracción de minerales y sales para diferentes aplicaciones. La descarga indirecta o difusa se basa en la dilución de salmuera para posteriormente ser vertida al mar. ^{3, 20-21}

La desactivación de la salmuera involucra múltiples técnicas, tal es el caso del método de cero descargas de líquidos (ZLD por sus siglas en inglés). No obstante, esta técnica presenta altos costos de operación ya que su objetivo es desactivar la salmuera. El almacenamiento de salmuera residual requiere de áreas grandes para su confinamiento, si el área no se prepara adecuadamente corre el riesgo de presentar filtraciones o fugas, lo que ocasionaría un impacto ambiental mucho mayor, este método no genera ningún beneficio económico. Dado que la disposición directa involucra la inyección de las salmueras en el subsuelo o el vertimiento mar adentro, este método tampoco genera un beneficio económico e impacta negativamente en el ambiente, no se abundara en estas metodologías.²²

Las mejoras sostenibles más evidentes en el manejo de la salmuera residual se basan en técnicas de minimización o reutilización que pueden lograrse mediante la

recuperación de materiales valiosos, como sales, metales y productos químicos.^{3,15-16} Se han introducido muchos nuevos trabajos de investigación en este campo y los científicos han seguido diseñando estrategias de reutilización de salmuera de rechazo y tecnologías de minimización que conduzcan a cantidades muy bajas de salmuera residual.^{4,22,25,26}

Técnicas de aprovechamiento de salmuera residual

Existen varias técnicas básicas que pueden separar los sólidos disueltos del agua, entre ellas la destilación (evaporación y enfriamiento), separación por membranas, electrodiálisis, intercambio iónico, congelación eutéctica y procesos químicos (por ejemplo, calcinaciones).¹⁹ La separación por membranas y la electrodiálisis utilizan membranas para eliminar minerales y sólidos disueltos del agua. La destilación separa el agua pura del agua salobre o marina a través de la evaporación y la condensación. El intercambio de iones implica el intercambio de iones minerales disueltos en el agua por iones más deseables al pasar el agua a través de columnas de intercambio de cationes y aniones. La cristalización por congelación eutéctica separa las soluciones acuosas inorgánicas en hielo puro y solutos solidificados mediante la congelación en el punto eutéctico. Las reacciones químicas se pueden usar agregando otros compuestos químicos a las salmueras, mientras que las calcinaciones se pueden usar para la recuperación de sales. Varios factores han influido en la selección de tecnologías de recuperación de sal adecuadas, como la composición del agua de alimentación, las sales recuperadas y otros factores específicos del sitio, como el clima y el transporte.^{13,22,23,27-29}

Si la concentración de sales disueltas en la salmuera es baja, las estrategias de minimización se centran en la recuperación de agua limpia para consumo humano, esto a través de un pretratamiento químico para precipitar las sales disueltas o la eliminación de estas a través de membranas, ambos procesos preceden una segunda etapa de osmosis inversa.¹⁹ Asimismo, se ha reportado el uso de procesos de coagulación, suavizado y floculación para remover las sales disueltas en la salmuera remanente del proceso de osmosis inversa para la recuperación de agua.^{22,27}

Por el contrario, si la concentración de sales es muy elevada, las estrategias de tratamiento de las salmueras se basan en la recuperación de productos químicos, como ácidos, bases o sales. Los métodos comúnmente utilizados para la separación de sales de salmuera residual son la cristalización y el enfriamiento por evaporación, así como el uso de tecnologías basadas en membranas. Asimismo, se usan para la recuperación de sales de concentrados otros métodos, como tratamientos químicos, congelación en el punto eutéctico y técnicas disponibles comercialmente, como el SAL-PROC y la recuperación selectiva de sal. Además de mitigar los impactos ambientales asociados con la desalinización, la recuperación de sal de la salmuera residual también se suma al valor económico de los procesos de desalinización. Sin embargo, el capital y los costos

operativos de estos sistemas a veces pueden ir más allá del costo normal de un sistema de desalinización típico.^{19,20,22}

Las técnicas más sostenibles para el manejo de la salmuera son aquellas que generalmente combinan diferentes procesos, de tal manera que se recupera el agua y también se producen productos comerciales como sales, productos químicos y metales preciosos.^{3,19,20} Finalmente, la clasificación de la salmuera residual como un "recurso" en lugar de un "desperdicio" ayudaría en gran medida a garantizar la sostenibilidad de los enfoques de gestión de la salmuera, de esta manera, se pueden recuperar recursos valiosos de la salmuera residual. A partir de esta revisión bibliográfica, se puede sugerir que los procesos híbridos serían necesarios para garantizar la transformación óptima del "recurso" de salmuera rechazada de los procesos de desalinización a productos valiosos. Las tecnologías de tratamiento de salmuera o recuperación de recursos también deben incorporarse con energía renovable proveniente de fuentes de energía solar, eólica o geotérmica para que la contribución de la salmuera de rechazo a la degradación ambiental se pueda minimizar en gran medida.^{12,21–24} Por lo tanto, la gestión de la salmuera no es una opción, es algo que debe hacerse para preservar el medio ambiente y proteger el ecosistema.

Viabilidad económica del proceso de producción de MgO

Se han reportado costos de producción de MgO reactivo a partir de salmuera de rechazo del proceso de desalinización de agua de mar, mediante la adición de NaOH, NH₄OH y CaO.⁵ El proceso de producción industrial de MgO reactivo a partir de agua de mar/salmuera⁸ implica principalmente cuatro etapas, listadas más abajo.

1. Extracción y pretratamiento de agua de mar/salmuera (1.30 GJ/t de MgO). Se asume que este consumo de energía es debido al bombeo y a la energía consumida por el equipo de osmosis inversa, ya que se trabaja con la salmuera de rechazo que se produce.
2. Producción de una base. La producción de 1 t de CaO consume 6.61 GJ de energía, 1 t de NaOH consume entre 7.3–9.5 GJ y alrededor de 27.6–42.0 GJ para la producción de 1 t de NH₃.
3. Reacción para la obtención de Mg(OH)₂.
4. Finalmente, el piro-procesamiento/calcinación (8.18 GJ/t de Mg(OH)₂).

En la figura 2, se presenta el esquema de producción de MgO por la ruta húmeda, empleando NaOH como base.⁸

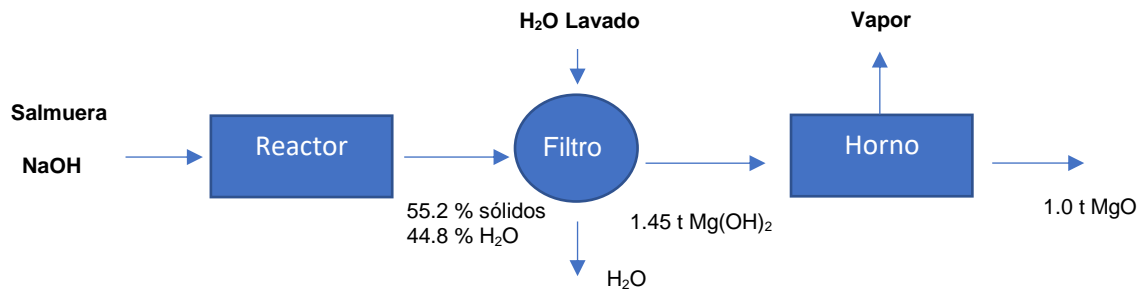


Figura 2. Diagrama de producción de MgO con NaOH como base.

El consumo de energía durante la calcinación de la torta de filtración de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se obtiene considerando los siguientes dos pasos: (I) Energía consumida para aumentar la temperatura desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) hasta la temperatura de descomposición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $500\text{ }^\circ\text{C}$ (773 K) y (II) entalpía de descomposición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La producción de 1 t de MgO requiere la descomposición de 1.45 t de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y la temperatura de descomposición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 1 atm se encuentra entre $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ (773 y 973 K).^{5,8}

La energía total requerida para el proceso de calcinación es la suma de la energía requerida para cada paso individual, lo que resulta en un total de 6.85 GJ (1902.8 kWh) para la producción de 1 t de MgO reactivo a partir de salmuera rechazada mediante la adición de base. A partir de 2015, Singapur utiliza gas natural (95 %) y otro (4 %) de energías alternativas para la generación de energía, equivalente a un precio de $\$0.202\text{ USD}$ por kWh, lo que resulta en un costo de energía de $\$384\text{ USD}$ por producir 1 t de MgO reactivo a partir de salmuera de rechazo mediante la adición de una base. En la figura 3^{26,27} se presenta una comparación de los costos de producción de 1 t de MgO,¹⁷ considerando únicamente los costos asociados a la adquisición de la base en condiciones estequiométricas para cada ruta de reacción y los costos energéticos para la producción de MgO.⁸

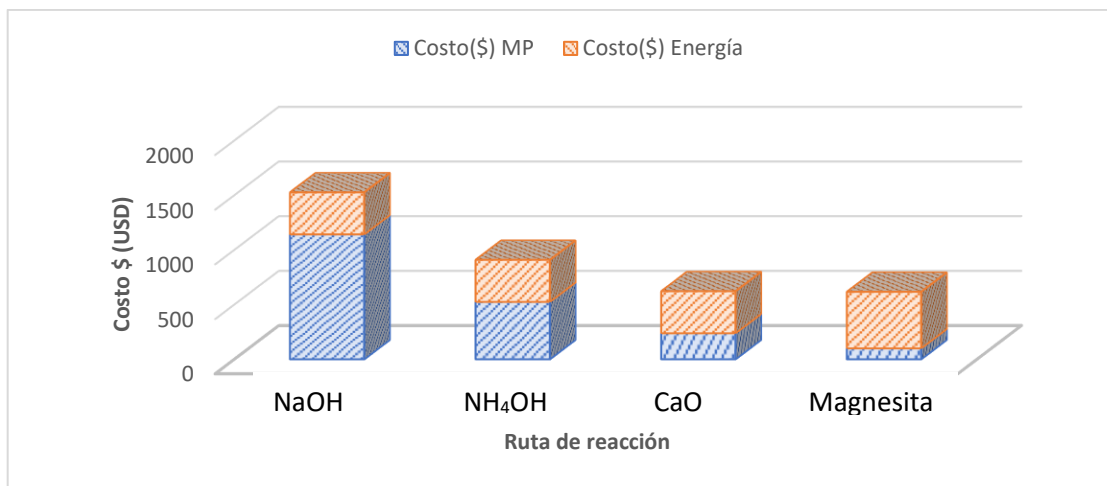


Figura 3. Comparación de los costos de producción de MgO (MP = Materia prima).

El precio del MgO producido por la ruta seca (magnesita) en el mercado de EUA es de \$617 USD/t de MgO, por lo tanto, una base con un bajo costo haría que la producción de MgO reactivo a partir de la salmuera rechazada sea económicamente factible. El MgO sintético muestra una pureza y reactividad mucho mayores en comparación con la ruta seca, lo que hace que el MgO sintético sea más competitivo en el mercado global, presentando costos de venta de \$1150 – 1600 USD t,³⁰ considerando este precio de venta con los datos presentados en la figura 3, se deduce que los márgenes de ganancia son mayores empleando CaO, en cambio el emplear NaOH y NH₄OH, representa costos de producción de \$1526 y \$900 USD, respectivamente, lo que disminuirá el margen de utilidad del proceso, esta conclusión se realiza a partir de los datos reportados en la literatura.²⁶⁻²⁷

El Na₂CO₃ puede ser empleado para la producción de MgCO₃ a partir de las salmueras de desecho, el cual es calcinado para obtener como producto final MgO.^{25,31-32} El Na₂CO₃ tiene un costo promedio de \$250 USD la tonelada,³⁰ es una base con costos similares al CaO, por lo que toma relevancia el evaluar cuál de estas dos bases presenta mejor pureza de MgO, rendimientos de proceso, costos de proceso y requerimientos energéticos, para definir cuál sería la base que presenta mayor viabilidad económica para el establecimiento de este proceso.

Estudio de mercado

Se realizó un estudio de mercado para conocer los precios actuales del mercado del MgO y sus intermediarios: Mg(OH)₂ y MgCO₃. Los costos por tonelada se encuentran reportados en la Tabla 3, se puede observar que el costo de venta promedio de Mg(OH)₂

(500–800 USD) y $MgCO_3$ (\$800–1050 USD) varían ligeramente, el costo de venta del MgO de acuerdo con la pureza y el grado, varía entre (\$1150–1600 USD) siendo superior al de sus predecesores, es importante analizar los costos energéticos del proceso de producción del MgO ya que la etapa de calcinación es la que demanda un mayor consumo de energía, por lo que es la etapa que marca la pauta para estimar si el escalamiento del proceso es económicamente viable o no.³⁴ Algunas cotizaciones pueden ser consultadas en el apartado de Anexos I.

Tabla 3. Precios actuales de MgO , $Mg(OH)_2$ y $MgCO_3$ por tonelada.³⁰

Producto	Costo	Empresa	Aplicación
MgO 75-90%	\$1600 USD	ALSAK, S.A de C.V.	Grado industrial
MgO 98%	\$1150 USD	INDUSTRIAL HOCESA S.A de C.V.	Industria alimentaria, medicina y acero
MgO 98 %	\$1330 USD	QUIMICA NEXT	Industria alimentaria
$MgCO_3$ (40-45 % MgO)	\$750–850 USD	Taian Health ChemicalCo	Fertilizantes, barniz y esmalte, agricultura
$MgCO_3$ (40 % MgO)	\$1000 – 1200 USD	Xingtai Ren Country Machine Manufacturing	Caucho, aislantes térmicos
$MgCO_3$ (40 % MgO)	\$640–1150 USD	Shanghai Yuejiang Titanium ChemicalL	Vidrio de alto grado, pigmento, pintura y productos químicos
$Mg(OH)_2$ 90 – 99 %	\$500–1000 USD	Liaoning Tianci Fire-Retardant Material	Utilizado en caucho, industria Química, plástico (polipropileno, polietileno, PVC)
$Mg(OH)_2$ 91.5 %	\$700 - \$750 USD	Shijiazhuang Chenshi I&E	Ignífugo para plásticos y caucho (PE, PP, Nylon, PVC, etc.)
$Mg(OH)_2$ 99.0 %	\$300–700 USD	Zouping Changshan Town Zefeng	Agente de desulfuración del gas de combustión, agente de tratamiento de aguas residuales

HIPOTESIS

La obtención de óxido de magnesio a partir de salmueras residuales de una industria salinera del estado de Yucatán, utilizando un método de ruta húmeda, ya sea con Na_2CO_3 o CaO , como bases, es química y tecno-económicamente factible.

JUSTIFICACION

La industria salinera de Yucatán (ISYSA), en el proceso de producción de NaCl, genera una gran cantidad de salmueras residuales, ~650,000 t/año, con una concentración de 29.9 °Bé, la cual es 8.5 más grande en comparación con los 3.5 °Bé presentes en el agua de mar. Estos residuos son vertidos al mar, lo que provoca un impacto negativo al ecosistema, especialmente a la Reserva de la Biosfera de Ría Lagartos, lugar donde se encuentra ubicada. Considerando que estas salmueras residuales contienen una gran cantidad de iones disueltos, como son Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} , entre otros, pueden ser aprovechadas para la producción de compuestos de alto valor agregado, como MgO. Asimismo, a nivel mundial se encuentra en auge el desarrollo de procesos para la producción de MgO a partir de fuentes renovables, enfocado a los objetivos del desarrollo sostenible propuestos por la ONU en la agenda 2030, donde se plantea garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles, conservar y utilizar sosteniblemente los océanos, los mares y los recursos marinos.

Por lo anterior, en este trabajo de tesis se ha evaluado la factibilidad de obtención de un producto de valor agregado a partir de las salmueras de desecho de la salinera ISYSA, como es el MgO. Usando un método por vía húmeda, probando dos bases, como CaO y Na_2CO_3 , que fueron seleccionadas con base en su costo de adquisición, requerimiento molar por reacción, así como el menor riesgo a la salud y riesgo de reactividad. Además, se realizó un estudio de factibilidad tecno-económica del proceso utilizando tecnologías de bajo costo, para conocer la viabilidad del establecimiento del proceso en las costas de Yucatán, lo cual representaría una nueva línea de negocio para la empresa, así como una nueva fuente de empleos en el estado, repercutiendo también en la minimización del impacto negativo que actualmente representa para el medio ambiente.

OBJETIVO GENERAL Y PARTICULARES

Objetivo general

Evaluar la síntesis y factibilidad tecno-económica del proceso propuesto para la obtención de óxido de magnesio, utilizando salmueras de una industria salinera.

Objetivos particulares

1. Establecer un esquema de reacción para la producción de óxido de magnesio a partir de la caracterización química de salmueras residuales del proceso de producción del NaCl, por el método de vía húmeda y usando como bases, Na_2CO_3 y CaO.
2. Evaluar el proceso previamente establecido a escala laboratorio para la obtención de óxido de magnesio, mediante la determinación de rendimientos, balances de materia y tiempos de reacción.
3. Evaluar la factibilidad tecno-económica del proceso a escala industrial con el software SuperPro Designer®.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Los siguientes reactivos fueron utilizados de acuerdo con lo indicado en las NMX-AA-(072-074) SCFI para la caracterización de iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} y Cl^- . El ácido acético (CH_3COOH) y el hidróxido de amonio (NH_4OH) son grado comercial, ambos fueron utilizados sin previa purificación. Los indicadores, como son el negro de ericromo T, K_2CrO_4 , murexida y calcon, así como los reactivos, NaOH , CaCO_3 , Na_2SO_4 , AgNO_3 , BaCl_2 , ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), NaCl , KNO_3 , MgCl_2 y $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ fueron grado comercial.

Recolección de muestra

La muestra fue de tipo no probabilística o dirigida. La salmuera se recolectó durante el mes de mayo 2018 de los canales de desecho de la Industria Salinera de Yucatán (ISYSA) ubicada en el municipio de Rio Lagartos, Yucatán. Se recolectó un volumen de 20 L de salmuera con una concentración de 29.9 °Bé, la cual fue verificada en campo con un densímetro y posteriormente, en el laboratorio con un picnómetro. Las muestras se sellaron herméticamente y fueron resguardadas a temperatura ambiente.

Caracterización de salmuera residual

Para determinar el contenido de iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} y Cl^- se emplearon los métodos reportados en las Normas Oficiales Mexicanas, ver Tabla 4, al igual que técnicas más sensibles como la Espectrometría de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES).

Tabla 4. Métodos empleados para caracterización de salmueras

Ion	Método	Procedimiento normado
Ca^{2+} y Mg^{2+}	Volumétrico	NMX-AA-072-SCFI-2001. Determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas
Cl^-	Volumétrico	NMX-AA-073-SCFI-2001. Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
SO_4^{2-}	UV/Visible	NMX-AA-074-SCFI-2014. Medición del ion sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

Espectrometría de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES)

Es una técnica ideal para el análisis de muestras complejas en fase líquida, como salmueras y agua de mar.³¹ Esta técnica se empleó para determinar cuantitativamente la presencia de iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ a las longitudes de onda características de cada uno de estos elementos. El equipo empleado fue marca Agilent modelo 4200, equipado con un generador de nitrógeno.

Tratamiento de la muestra

La digestión ácida asistida por microondas es un método aplicable a la extracción/disolución ácida de metales disponibles en muestras acuosas, agua potable, extractos y desechos que contienen sólidos en suspensión.³² La digestión se llevó a cabo para eliminar materia orgánica presente en la salmuera que pudiera interferir en los análisis de (MP-AES). La preparación de la muestra se realizó de la siguiente manera:

- Se preparó un blanco con 45 mL de agua destilada + 5 mL HNO_3 .
- La preparación de la muestra se realizó por triplicado empleando (5 mL salmuera + 40 mL H_2O) + 5 mL HNO_3 .
- Una vez colocadas las 4 muestras en el equipo se programaron dos rampas de calentamiento, la primera de 0 – 10 min desde la temperatura ambiente (30 °C) hasta una temperatura de 170 °C y una segunda de 10 minutos a temperatura constante de 170 °C. Finalmente, se enfriaron las muestras durante 30 min. La presión de operación fue de 100 psi.

Curvas de calibración

Para la determinación de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ , se realizaron las respectivas curvas de calibración, de acuerdo con el intervalo de trabajo de estos elementos por el método de emisión atómica.

- El Mg^{2+} presenta un intervalo de trabajo de 0–20 ppm a una longitud de onda de 285.213 nm y un intervalo de trabajo de 0–300 ppm a una longitud de onda de 518.360 nm. Las curvas de calibración que se construyeron en este intervalo presentaron una buena linealidad y un coeficiente de correlación de 0.999.
- El potasio K^+ presenta un intervalo de trabajo de 0–20 ppm a una línea de emisión de 766.49 nm, la curva de calibración que se construyó en este intervalo, presentó una buena linealidad y coeficiente de correlación de 0.999.
- El Na^+ presenta un intervalo de trabajo de 0–30 ppm a una longitud de onda de 568.263 nm y un intervalo de trabajo de 0–500 ppm a una longitud de onda de 518.360 nm. Las curvas de calibración en este intervalo presentaron buena linealidad y coeficiente de correlación de 0.991 y 0.999.

- El Ca^{2+} presenta un intervalo de trabajo de 0–5 ppm, a una línea de emisión de 393.366 nm, se construyeron dos curvas de calibración de la primera de 0–1 ppm y la segunda de 0–5 ppm.

Balance de masas

A partir de las concentraciones de iones determinados en la salmuera, es posible realizar un balance de masas de acuerdo con las sales más comunes que se encuentran presentes en la salmuera residual, esto con el fin de determinar la composición de estas sales, la salmuera residual de NaCl a una concentración de 29.9°Bé tiene presencia de sales de magnesio (MgCl_2 , MgSO_4) y de potasio (KCl), esto se puede corroborar en la figura 4.

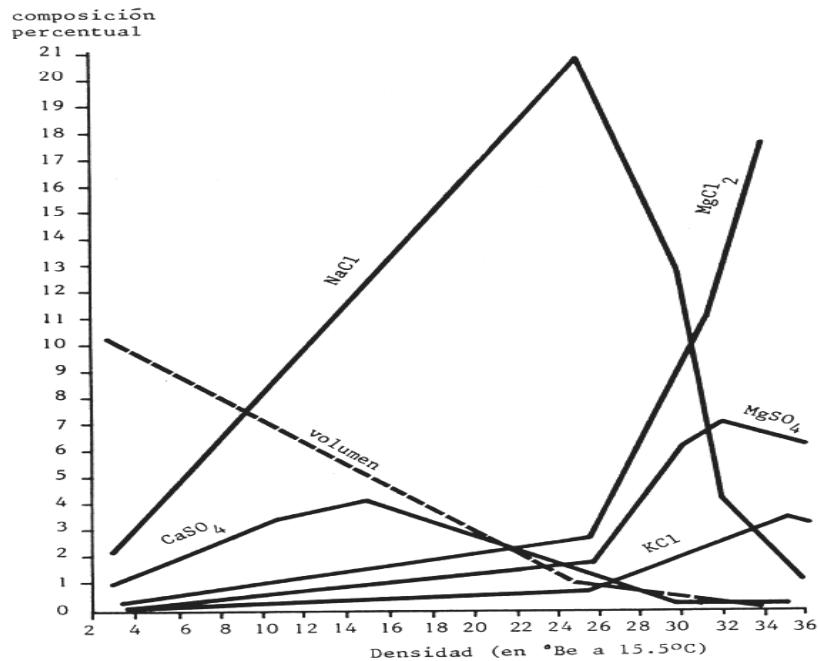


Figura 4. Componentes en salmuera natural al incrementarse el °Bé.

El método de balance de masas fue empleado para la determinación de cada uno de los componentes presentes y los productos de cada una de las reacciones, de acuerdo con los esquemas de reacción seleccionadas se puede conocer que compuestos se formaran a partir de los iones presentes en la salmuera y los iones adicionados. De esta manera es posible determinar los gramos de sales presentes en un volumen determinado de solución.

Ensayos a nivel laboratorio

El alcance de este proyecto fue de tipo exploratorio, el cual consiste en examinar un tema novedoso o poco estudiado, tal es el caso del aprovechamiento de salmueras residuales en Yucatán para la producción de compuestos de alto valor agregado en la industria. Se cuenta con poca información bibliográfica respecto al aprovechamiento de salmueras de desecho de la producción de NaCl en México y de su impacto negativo en el medio ambiente. A continuación, se presenta en la Figura 5, el planteamiento del diseño experimental, para llevar a cabo la reacción en un reactor modelo ideal por lotes.

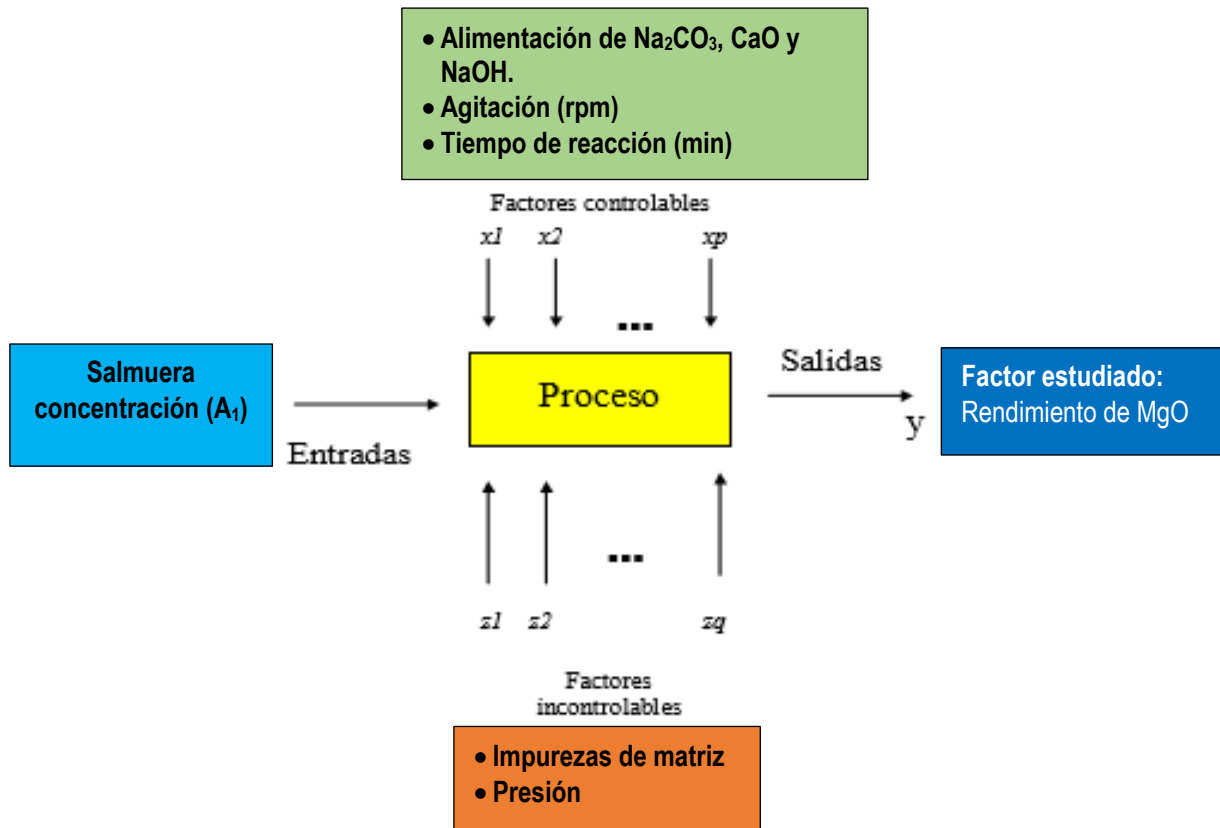


Figura 5. Esquema del planteamiento del diseño experimental

El proceso a nivel laboratorio consistió en las etapas siguientes:

1. La reacción entre la salmuera y las bases seleccionadas (Na_2CO_3 y CaO) se llevaron a cabo en un reactor IKA LR 100 Basic, la agitación se suministró con un motor de velocidad variable empleando una hélice. El pH y la temperatura

fueron monitoreados con un potenciómetro, el diagrama del proceso se presenta en la Figura 6.

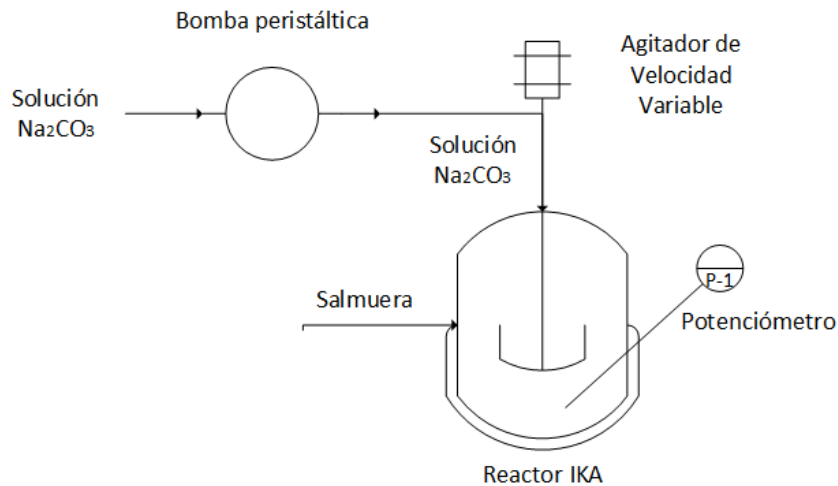


Figura 6. Diagrama de proceso de la etapa de reacción

2. Al finalizar la reacción se obtuvo una mezcla bifásica, se separó por filtración al vacío, empleando un matraz Kitasato, embudo Buchner, filtros y una bomba de vacío marca Millipore. En el filtrado se recuperó la solución de sales que no reaccionaron y en la torta filtrada, el sólido que se formó durante la reacción, la torta filtrada fue lavada con agua desionizada para eliminar las impurezas presentes en esta, por lo que se generó una solución de agua de lavado al filtrar la torta nuevamente.
3. La torta húmeda se pesó y se secó durante un tiempo de 2 h a una temperatura de $105\text{ }^\circ\text{C}$ en una estufa de secado marca Felisa. Posteriormente, el sólido se colocó en un desecador durante 0.5 h y se pesó para conocer la masa.
4. Para el proceso de calcinación, se colocó una masa conocida de sólido en crisoles a peso constante, se colocaron en una mufla a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4.5 h. Luego, los crisoles fueron retirados del horno y se colocaron en un desecador para posteriormente ser pesados, la masa de sólido obtenida es el MgO , la diferencia entre la masa inicial y final es el CO_2 o H_2O que se liberan en forma gaseosa.
5. Por último, el sólido obtenido fue diluido con HNO_3 y caracterizado, para conocer el contenido de iones Mg^{2+} , K^+ , Na^+ y a partir de estos, determinar la cantidad de compuesto presente en cada corriente (MgCl_2 , MgCO_3 , CaO).

A partir de las etapas realizadas a nivel laboratorio, se desarrolló el diagrama de bloques del proceso que se presenta en la Figura 7. A continuación, se detalla el contenido de cada una de las corrientes y los procesos involucrados:

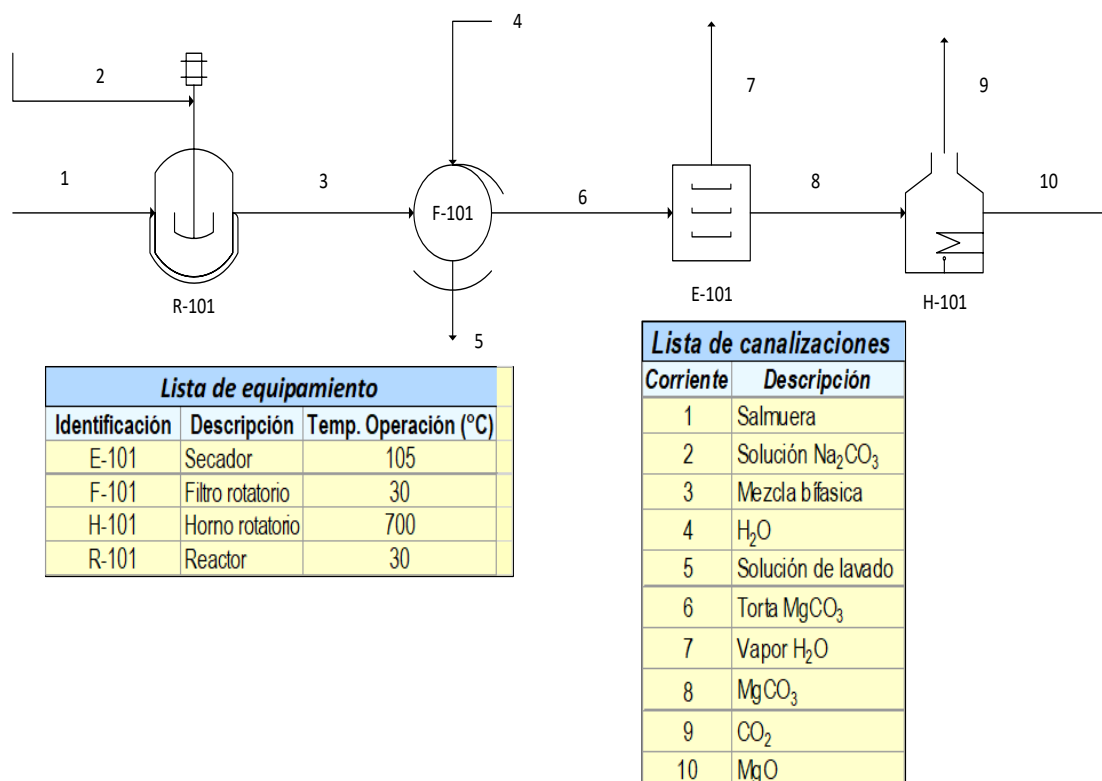


Figura 7. Diagrama del proceso de obtención de MgCO₃ a nivel laboratorio vía R-1.

En la Figura 8, se presenta el diagrama de flujo de las etapas que se evaluaron a nivel laboratorio para la caracterización de la salmuera residual, posterior a esta etapa se evaluaron dos rutas de reacción para la obtención de los productos de interés MgCO₃ y Mg(OH)₂.

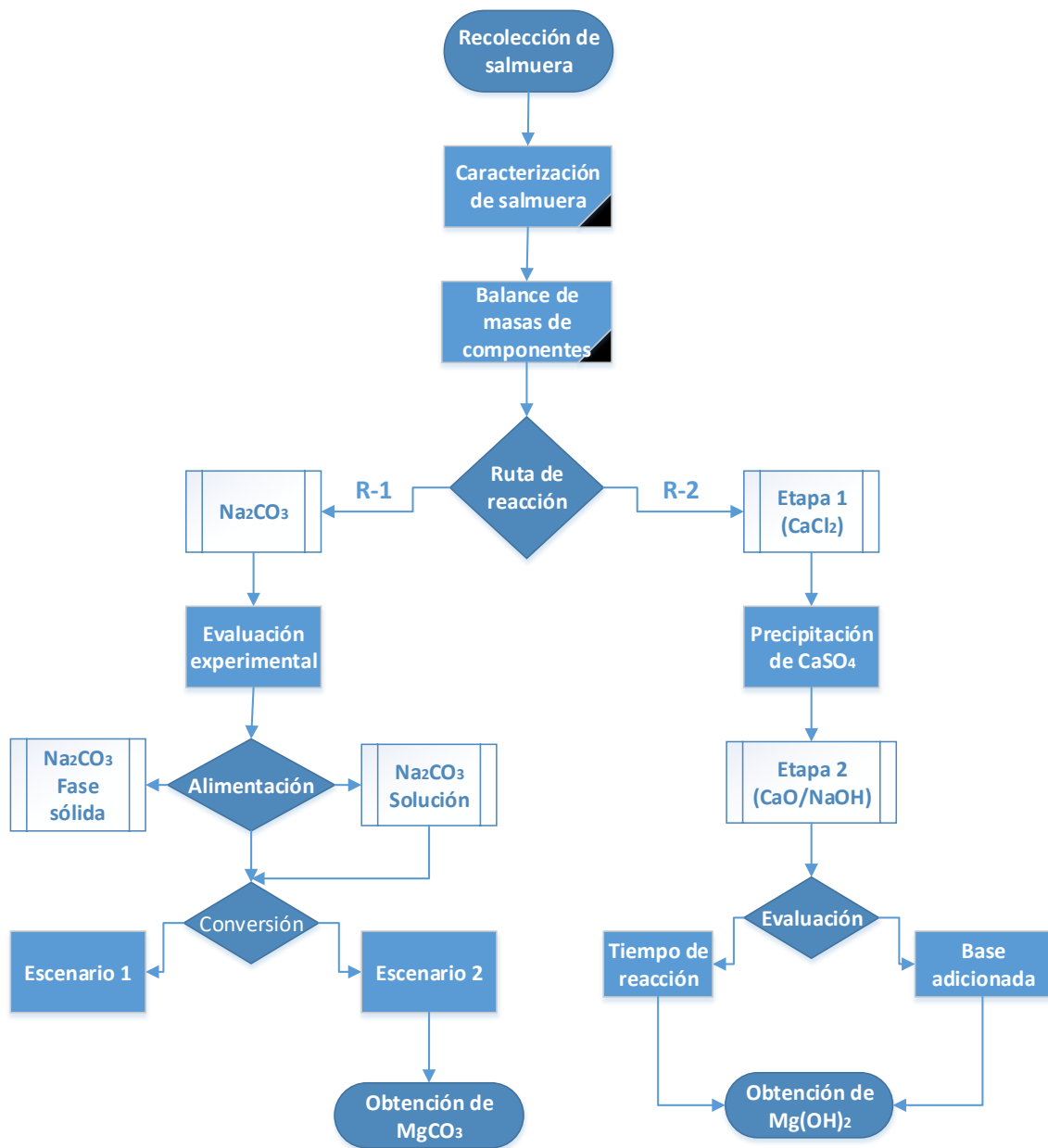
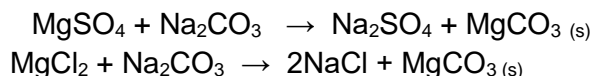


Figura 8. Diagrama de flujo de etapas evaluadas durante la etapa experimental

Esquema de reacción (R-1)

La caracterización de la salmuera residual presentó concentración de sales de MgCl_2 y MgSO_4 , las cuales pueden reaccionar con Na_2CO_3 para producir MgCO_3 , a partir del esquema de reacción se determinó la cantidad estequiométrica de base necesaria para la reacción y se consideró un exceso del 10 %.



Se realizaron dos ensayos por triplicado, el primero con 92.0 g de Na_2CO_3 en solución y el segundo con 92.0 g de Na_2CO_3 sólido, se agregó NaOH para ajustar el pH a 10 (condición a la cual precipita el MgCO_3), el volumen fue 500 mL de salmuera, la agitación fue proporcionada por un motor con agitación variable a 700 rpm. Se monitoreo la concentración de los iones de interés (Mg^{2+} , K^+ , Na^+) en función del tiempo de reacción, se tomaron muestras a tiempos: 0,15,30,45,60 y 75 min de reacción, en cada intervalo de tiempo se midió el pH y la temperatura de reacción con un potenciómetro marca OHAUS. El objetivo fue determinar las condiciones óptimas para la alimentación del Na_2CO_3 , ya sea en solución o en fase sólida.

Estudio de conversión de MgCO_3 en función del tiempo y flujo de Na_2CO_3

Se evaluó la conversión de MgCO_3 en función del tiempo de reacción y el flujo de Na_2CO_3 alimentado, es decir se estudió, si la conversión de la reacción era mayor al agregar el flujo total de Na_2CO_3 o era mayor al dosificarlo a flujo constante en función del tiempo de reacción. Para esto se evaluaron dos escenarios por triplicado:

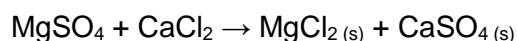
- **Escenario 1.** Consistió en alimentar salmuera (300 mL) y el volumen total de solución 200 mL de Na_2CO_3 , suministrando agitación de 600–700 rpm, a 10, 30 y 60 min. Al finalizar el tiempo de reacción se analizó la solución filtrada y el sólido obtenido con el fin de determinar la presencia de iones Mg^{2+} , Na^+ y K^+ .
- **Escenario 2.** Consistió en alimentar salmuera (500 mL) y posteriormente dosificar 300 mL de Na_2CO_3 a un flujo constante de 30,10 y 5 mL/min a 10, 30 y 60 min, respectivamente, suministrando agitación. El flujo constante se suministró con una bomba peristáltica. Al finalizar el tiempo de reacción se analizó la solución filtrada y el sólido obtenido para determinar la presencia de iones Mg^{2+} , Na^+ y K^+ .

Ambos escenarios se realizaron en igualdad de condiciones estequiométricas. El escenario que presentó una menor concentración de iones magnesio en solución y una

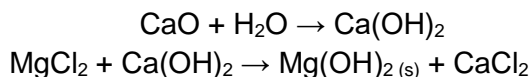
mayor concentración de estos en fase sólida fue el seleccionado como ideal para la producción de MgCO_3 , posteriormente se realizó una caracterización de todas las corrientes obtenidas en el proceso de acuerdo con el diagrama de flujo de proceso, para realizar un balance de materia del proceso.

Esquema de reacción (R-2)

El proceso se realizó en dos etapas realizadas por triplicado, la primera consistió en hacer reaccionar las sales de MgSO_4 presentes en la salmuera con un exceso del 10 % de CaCl_2 grado reactivo, para precipitar los iones SO_4^{2-} en forma de CaSO_4 , el precipitado fue separado de la solución rica en MgCl_2 por filtración al vacío.



En la segunda etapa se realizó la reacción entre el MgCl_2 (salmuera) y óxido de calcio, el cual se adiciono en forma sólida (exceso del 10 %), se evaluaron tiempos de reacción de 10, 30 y 60 min, empleando agitación constante, el precipitado obtenido $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fue filtrado, lavado y secado de acuerdo la metodología anteriormente descrita. El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se calcinó a una temperatura de 700 °C para producir MgO . El proceso global del esquema de reacción 2 se presenta en la Figura 9.



Finalmente, a partir de la caracterización de cada una de las corrientes que se muestran en el diagrama de proceso, se realizó un balance de materia para conocer los componentes en cada corriente.

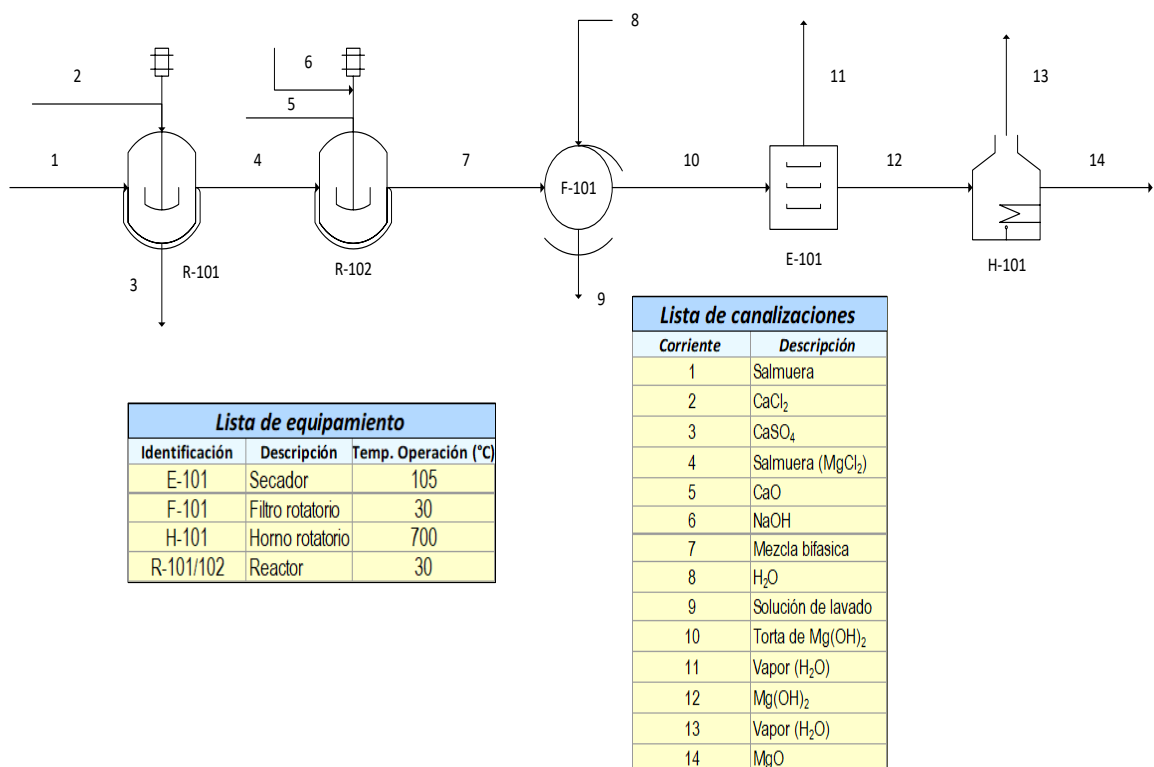


Figura 9. Diagrama de bloques del proceso de producción de Mg(OH)₂ vía R-2.

Parámetros de selección de equipos

El diagrama de flujo de procesos propuesto a nivel laboratorio fue el punto de partida para el diseño del proceso a escala industrial, para el escalamiento del proceso fue necesario investigar los equipos utilizados para este tipo de procesos a gran escala. Se utilizó un proceso por lotes-semicontinuo. No se incluyen datos cinéticos, dado que todas las reacciones involucradas se obtienen por precipitación, que se realiza de forma instantánea al mezclar las corrientes a las condiciones de pH óptimas. Por otra parte, las mediciones que se realizaron fueron para determinar iones, que posteriormente, mediante un balance de masas, se determinó indirectamente la masa de los compuestos formados.

A continuación, se describen los parámetros para la selección de equipos en cada etapa del proceso.^{33,34,35}

➤ **Reactor:** Es el corazón de un proceso químico, es el único lugar en el proceso donde las materias primas se convierten en productos, y el diseño del reactor es un paso vital en el diseño general del proceso. Un elemento crítico en el diseño del reactor, además

de establecer el tipo y tamaño del reactor, es seleccionar los materiales de construcción correctos y los espesores de pared para manejar las condiciones operativas dadas.^{33,34,35} Un procedimiento general para el diseño del reactor es el siguiente:

1. Recopilar todos los datos cinéticos y termodinámicos sobre la reacción deseada y las reacciones secundarias. Los datos cinéticos requeridos para el diseño del reactor se obtendrán de estudios a escala laboratorio.
2. Recopilar los datos de propiedad física requeridos para el diseño, ya sea de la literatura, por estimación o, si es necesario, por mediciones de laboratorio.
3. Identificar el mecanismo predominante de control de la velocidad: cinética, transferencia de masa o calor. Elegir el tipo de reactor adecuado, basado en la experiencia con reacciones similares, o en el trabajo del laboratorio y la planta piloto.
4. Realizar una selección inicial de las condiciones del reactor para obtener la conversión y el rendimiento deseados.
5. Dimensionar el reactor y estimar su rendimiento. Las soluciones analíticas exactas de las relaciones de diseño rara vez son posibles; normalmente se deberán utilizar métodos semi empíricos basados en el análisis de reactores idealizados.
6. Seleccionar los materiales de construcción adecuados y realizar un diseño mecánico preliminar para el reactor: el diseño del recipiente, las superficies de transferencia de calor, los elementos internos y la disposición general.
7. Cuestionar el diseño, el capital y el funcionamiento propuestos, y repetir los pasos 4-6, según sea necesario, para optimizar el diseño.

➤ **Filtración:** En los procesos de filtración, los sólidos se separan del líquido al pasar (filtrar) la suspensión a través de alguna forma de medio de filtro poroso. La filtración es un proceso de separación ampliamente utilizado en las industrias químicas y de otros procesos. Se utilizan muchos tipos de equipos y medios de filtrado, diseñados para satisfacer las necesidades de aplicaciones particulares.³⁶

Los principales factores para considerar al seleccionar los equipos de filtración son:

1. La naturaleza de la suspensión y la torta formada.
2. La concentración de sólidos en la alimentación.
3. El rendimiento requerido.
4. Propiedades físicas del líquido: viscosidad, inflamabilidad, toxicidad, corrosividad.
5. Si es necesario lavar la torta, por ejemplo, para eliminar impurezas solubles. El grado de humedad requerido en el sólido final.
6. Si el producto valioso es el sólido o el líquido, o ambos.
7. Costos fijos y operativos

El factor primordial serán las características de filtración de la suspensión, ya sea un filtrado rápido (baja resistencia específica a la torta) o un filtrado lento (alta resistencia específica a la torta). Las características de filtración pueden determinarse mediante pruebas de laboratorio o plantas piloto.

➤ **Hornos rotatorios:** Este tipo de equipos se caracterizan por alcanzar temperaturas de operación de 600 – 1500 °C. Los hornos rotatorios pueden ser empleados tanto en proceso de fabricación vía seca (materia prima seca), semiseca (humedad <20 %) y ruta húmeda (30-40 % humedad). Los parámetros por considerar para el diseño de estos equipos son las características de la alimentación (% humedad), el flujo total a calcinar y la temperatura de operación del equipo.^{34,37,38}

Diseño y simulación del proceso

El diseño del proceso (Figura 10) consta de un reactor, en el cual las materias primas se mezclaron para obtener $Mg(OH)_2$ o $MgCO_3$ (de acuerdo a la ruta de reacción seleccionada) en el precipitado, la etapa de decantación se añadió al proceso con el propósito de disminuir el volumen de solución que entra al filtro rotatorio, posteriormente en la etapa de filtración la torta se separó de la solución y se lavó para eliminar las impurezas, posteriormente el sólido húmedo es alimentado un secador con el propósito de precalentar la corriente y a la vez evaporar el H_2O a una temperatura de 110 °C. Finalmente, el sólido seco es alimentado a un horno rotatorio donde se realizó la descomposición de $MgCO_3/Mg(OH)_2$ a 700 °C para obtener MgO .

El software empleado fue SuperPro Designer el cual tiene un enfoque de tipo modular, el proceso se simuló considerando una alimentación de 10 m³ salmuera/Batch (base de cálculo), la composición de la salmuera fue de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente, el objetivo de la simulación fue producir MgO con una composición del 75 % por el proceso R-1 y MgO con una composición del 72 % por el proceso R-2, a estas concentraciones el MgO presenta un valor en el mercado de \$1600/t. Para alcanzar las condiciones deseadas en el producto final, los equipos se trabajaron bajo las siguientes condiciones.³⁹

1. *Reactor (R-101).* Modo de operación Batch, temperatura alimentación y de operación 27 °C, presión 1 atm. Para la ruta de reacción 1 (Na_2CO_3) la conversión respecto al $MgCl_2$ se fijó en un 99.38 % y la conversión respecto al $MgSO_4$ fue del 98.68 %, el tiempo de reacción fue de 0.5 h. Para la ruta de reacción 2, la conversión de $MgSO_4$ fue del 95 % en presencia de $CaCl_2$, y la conversión de $MgCl_2$ fue del 99.9 % al reaccionar con CaO en presencia de $NaOH$ como ajustador de pH a 10.

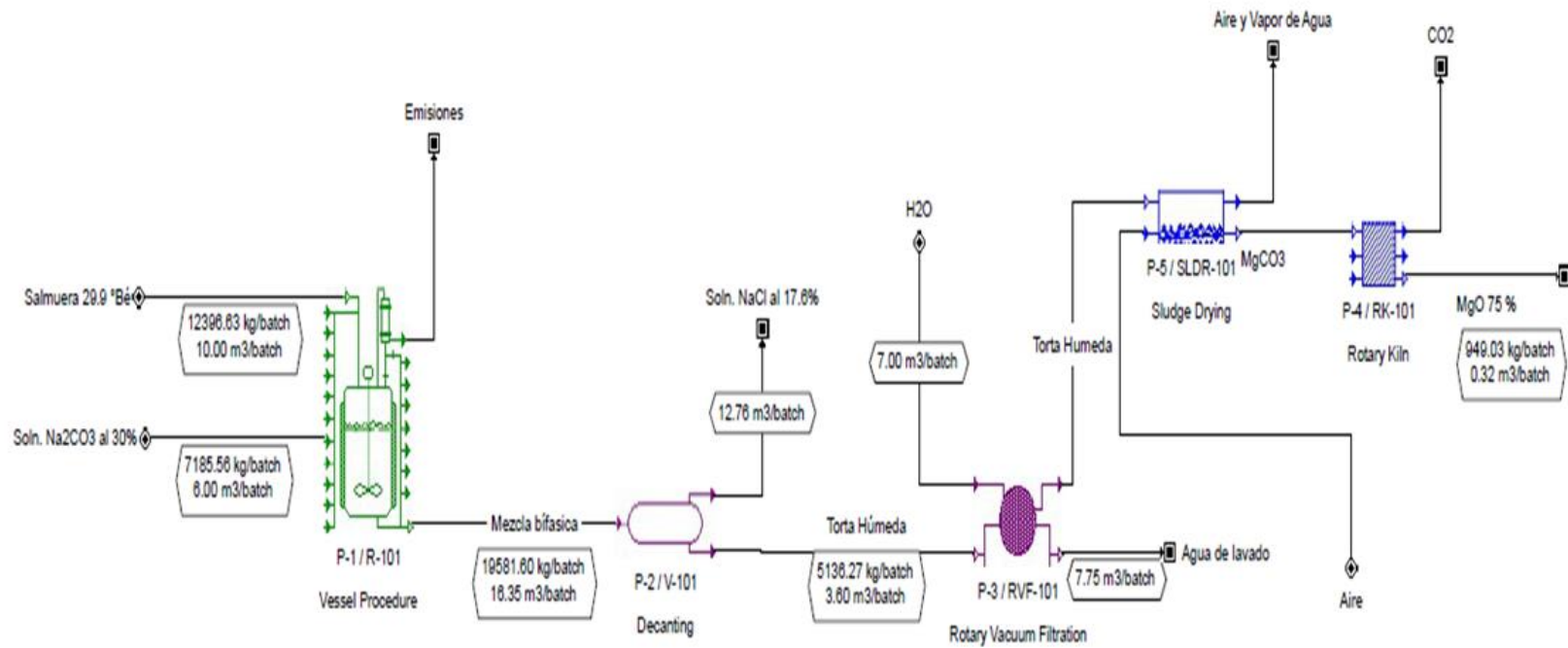


Figura 10. Esquema de proceso para la producción de MgO vía R-1

2. *Decantador (V-101)*. Se fijó una separación del 80 % de la fase ligera (solución) para disminuir el volumen de solución e incrementar la composición másica del $MgCO_3$ a un 30 %.
3. *Filtro rotatorio al vacío (RVF-101)*. El agua de lavado se alimentó en una relación 2:1 con respecto al volumen de torta a filtrar. La eficiencia del filtro se fijó con una recuperación del 98.5 % de $MgCO_3/Mg(OH)_2$, 32.5 % de NaCl y 3.0 % de H_2O en el sólido final.
4. *Secador de lodos (SLDR-101)*. La torta húmeda se alimentó a este equipo con el objetivo de evaporar el 100 % del agua presente en la torta, la evaporación se realizó a 110 °C, suministrando vapor.
5. *Horno rotatorio (RK-101)*. El $MgCO_3$ a la salida del secador, se alimentó a un horno rotatorio donde se calcino a 700 °C para producir MgO, la conversión del $MgCO_3$ se fijó en un 99.9 %.

A partir de los volúmenes alimentados a cada equipo, el software realizó el dimensionamiento de equipos y estimo los costos de adquisición de cada equipo de acuerdo con la base de datos de proveedores. También, se realizó una investigación bibliográfica para conocer los costos de equipos y contar con alternativas a los datos proporcionados por el simulador.

Parámetros económicos de la simulación

Los costos necesarios para la operación de un proceso se encuentran asociados a dos rubros: 1) Capital fijo, el cual es la suma de los costos directos e indirectos y 2) Capital de trabajo, a la suma de ambos valores se le conoce como capital de inversión (CTI), que equivale al monto de inversión necesario para la operación del proceso o planta. Para la determinación de ambos rubros, se emplearon los factores presentados en la Tabla 5, los cuales se tomaron de acuerdo a lo reportado en la literatura para el establecimiento de procesos similares.^{35,39,40} En la Tabla 6, se reportan los parámetros económicos del proceso para un escenario en México.

Tabla 5. Parámetros económicos

Año de análisis	2019
Periodo de construcción	30 meses
Tiempo de vida del proyecto	15 años
Inflación anual	4 %
Impuestos	30 %
Moneda	Dólar Americano (USD)
Días de operación anual	330 días

Tabla 6. Factores para el cálculo del capital total y costos de operación

CAPITAL FIJO (DFC) = DC + IC + OC		COSTOS DEPENDIENTES DE LAS INSTALACIONES (FDC)	
PC (\$ COMPRA DE EQUIPOS)	(\$) equipos listados + (\$) de equipos no listados	(FDC) = (1) + (2) + (3)	
COSTO DE EQUIPOS NO LISTADOS	0.10 x PC	(1) Mantenimiento	6 % DFC
COSTOS DIRECTOS (DC) = PC + INSTALACIÓN +A+B+C+D+E+F+G		(2) Depreciación	10 % DFC
INSTALACIÓN	Inst.de equipos + Inst. de equipos no listados	(3) Misceláneo	Seguros 1 % DFC
INSTALACIÓN DE EQUIPOS NO LISTADOS	0.34 x Costo de equipos no listados		Impuestos Locales 2 % DFC
(A) TUBERÍAS	0.30 x PC	MANO DE OBRA = TB x [1+ (4) + (5) + (6) + (7)]	
(B) INSTRUMENTACIÓN	0.25 x PC		
(C) AISLAMIENTO	0.03 x PC	(TB) Sueldo base	\$ 2.0/h
(D) INSTALACIONES ELÉCTRICAS	0.10 x PC	(4) Factor de beneficios	0.4
(E) EDIFICIOS	0.45 x PC	(5) Factor Supervisión	0.2
(F) TERRENO	0.15 x PC	(6) Factor suministros	0.1
(G) INSTALACIONES AUXILIARES	0.40 x PC	(7) Factor administración	0.6
COSTOS INDIRECTOS (IC)		COSTOS LABORATORIO Y CALIDAD	
(H) GASTOS DE INGENIERÍA	0.25 x DC	Costos Laboratorio y calidad	15 % Mano de obra
(I) GASTOS DE CONSTRUCCIÓN	0.35 x DC	SERVICIOS AUXILIARES	
OTROS COSTOS (OC)		Costo Electricidad	\$0.10 Kw-h
- CONTRATISTAS	0.05 x (DC + IC)	Alto Voltaje	\$20.0 Kw-h
		Vapor	\$12.0 /MT
		Vapor (alta presión)	\$20.0/MT
CAPITAL DE TRABAJO		CAPITAL DE TRABAJO	
MANO DE OBRA, MATERIAS PRIMAS, UTILIDADES, TRATAMIENTO DE AGUAS	30 días	TRATAMIENTO DE AGUAS Y PUESTA EN MARCHA Y VALIDACIÓN DE COSTOS	5% DFC

El capital de inversión será analizado por medio de un estudio proforma, para lo cual se realizará un estado de resultados, el cual además del capital fijo y de trabajo, considera factores como: ingresos por venta de productos, impuestos (ISR, PTU), depreciaciones de equipos e instalaciones, entre otros. La finalidad del estado de resultados es determinar los flujos netos de efectivo(FNE), a mayor FNE, mayor será la rentabilidad de la planta o proceso analizado.^{42,45,46}

RESULTADOS Y DISCUSION

La concentración de aniones y cationes determinados de una salmuera residual con una concentración de 29.9 °Bé es mostrada en la figura 11. Se observa que los iones presentes en mayor concentración son el Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻ y Mg²⁺, siendo minoritaria la presencia de K⁺ y Ca²⁺.

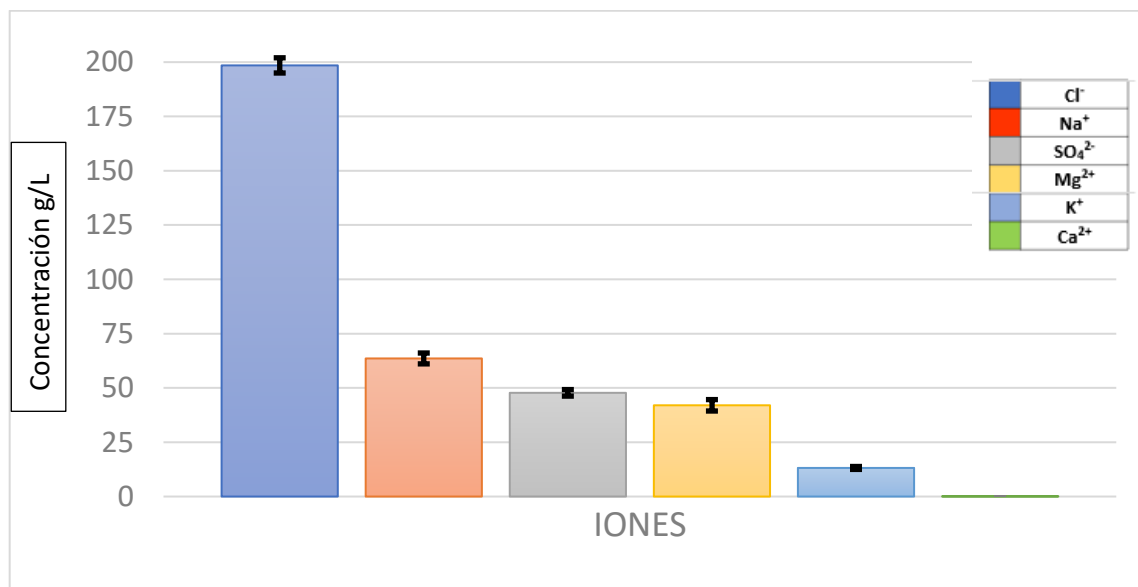


Figura 11. Composición de salmuera residual de 29.9 °Bé.

A partir de la caracterización de iones presentes en la salmuera se realizó un balance de masa de componentes, obteniéndose que en una salmuera de 29.9 °Bé se tienen presentes las siguientes sales: MgSO₄, MgCl₂, NaCl, KCl.

El balance de masas queda de la siguiente manera:

$$n\text{Na}^+ = (n\text{NaCl})$$

$$n\text{Mg}^{2+} = (n\text{MgSO}_4) + (n\text{MgCl}_2)$$

$$n\text{K}^+ = (n\text{KCl})$$

$$n\text{SO}_4^{2-} = (n\text{MgSO}_4)$$

Donde:

$$n = \text{moles}$$

Ejemplo: La determinación de iones Mg²⁺ fue de 42.01 g/L y SO₄²⁻ = 47.75 g/L, tomando como base de cálculo 1 L de salmuera, se determinan los moles de Mg²⁺ y SO₄²⁻, siendo 1.72 mol y 0.50 mol, respectivamente, de acuerdo con las ecuaciones planteadas los moles de sulfato son iguales a los moles de sulfato de magnesio presentes en la salmuera:

$$0.50 \text{ mol SO}_4^{2-} = n \text{ MgSO}_4$$

$$\text{gramos de MgSO}_4 = 0.50 \text{ mol MgSO}_4 \times 120.36 \text{ g MgSO}_4 / 1 \text{ mol MgSO}_4 = 59.81 \text{ g MgSO}_4$$

Los moles de magnesio:

$$n\text{Mg}^{2+} = n \text{ MgSO}_4 + n\text{MgCl}_2,$$

despejando los datos conocidos:

$$1.72 \text{ mol} = 0.50 + n\text{MgCl}_2$$

$$n\text{MgCl}_2 = 1.72 - 0.50 = 1.22 \text{ mol MgCl}_2 = 116.44 \text{ g MgCl}_2$$

Esquema de reacción (R-1) Na_2CO_3

Para determinar el tipo de alimentación óptima, se evaluó la eficiencia de la reacción (formación de MgCO_3) alimentando Na_2CO_3 en solución y en forma sólida. Los resultados se presentan en la figura 12, la cual muestra el cambio en la concentración de iones Na^+ , Mg^{2+} y K^+ en función del tiempo, una vez efectuada la reacción con Na_2CO_3 sólido.

La concentración inicial de Mg^{2+} en la salmuera (pH 6.77) fue de 42.01 g/L, a los 15 min. de reacción el contenido de Mg^{2+} fue de 22.20 g/L (pH 7.94) y de 20.35 g/L (pH 8.63), lo anterior demuestra que la conversión de la reacción ya casi ha llegado al máximo de conversión bajo estas condiciones, esto se debe a que el pH óptimo para la precipitación del MgCO_3 es entre 10 y 12, el cual no se alcanza al adicionar el Na_2CO_3 en forma sólida.

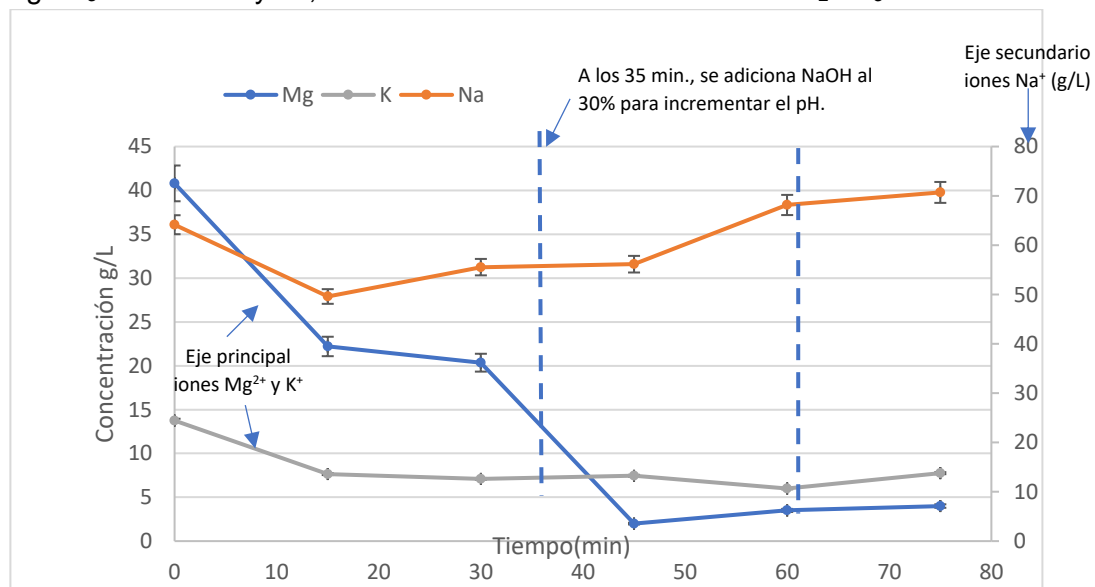


Figura 12. Concentración(g/L) vs tiempo de reacción(min)

Debido a lo anterior se incrementó el pH de la reacción empleando solución de NaOH al 30%, la cual se dosificó a los 35 min, a los 45 minutos de reacción el pH se incrementó a 9.75 y la concentración Mg^{2+} en la solución disminuyó a 2.0 g/L. Después de 60 min, la concentración de Mg^{2+} alcanza un valor 3.50 g/L, mientras que el pH subió a 10.30. El

contenido de ion K^+ se mantuvo constante a pesar de las variaciones del pH, la presencia de los iones Na^{2+} incremento debido a los moles de NaOH usados para aumentar el pH de la reacción.

La segunda prueba se llevó a cabo con solución de Na_2CO_3 al 30 % (de acuerdo con su factor de solubilidad) con un pH = 10.95 y la salmuera con un pH = 6.97, suministrando agitación y controlando el tiempo de reacción. Los resultados se presentan en la figura 13. Se observó que del 100 % de Mg^{2+} inicial en la salmuera (42.01 g/L), a los 15 min, la concentración disminuyó hasta el 7.2 % del Mg^{2+} inicial (2.95 g/L) a un pH de 7.84, posterior a los 75 min de reacción (pH = 8.91) prevalece un 5.1 % de la concentración de Mg^{2+} inicial, la concentración de iones K^+ disminuye en la solución y el contenido de ion Na^+ se mantiene constante.

Del análisis de ambos gráficos, se concluye que es conveniente trabajar con Na_2CO_3 en solución para efectuar la reacción con salmuera residual, debido a que favorece la conversión de las sales de magnesio a $MgCO_3$ en un menor tiempo y sin la necesidad de adicionar alguna base (NaOH) para lograr la precipitación del $MgCO_3$.

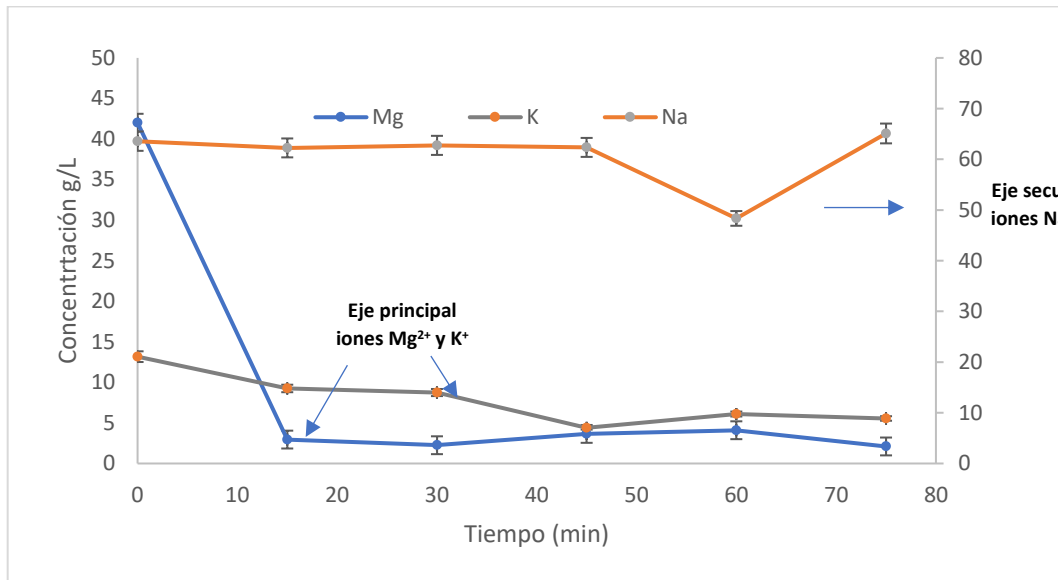


Figura 13. Concentración(g/L) vs tiempo de reacción

Conversión de $MgCO_3$ en función del tiempo y flujo de Na_2CO_3

Escenario 1. Reacción entre el flujo total de Na_2CO_3 y la salmuera residual. La concentración de Mg^{2+} en la salmuera residual es de 42.01 g/L, al término de la reacción el Mg^{2+} debe precipitar en fase sólida en forma de $MgCO_3$, por lo tanto, su concentración

en la solución debe disminuir. En la figura 14, se presenta la concentración de iones Mg^{2+} , Na^+ y K^+ en la solución filtrada en función del tiempo de reacción.

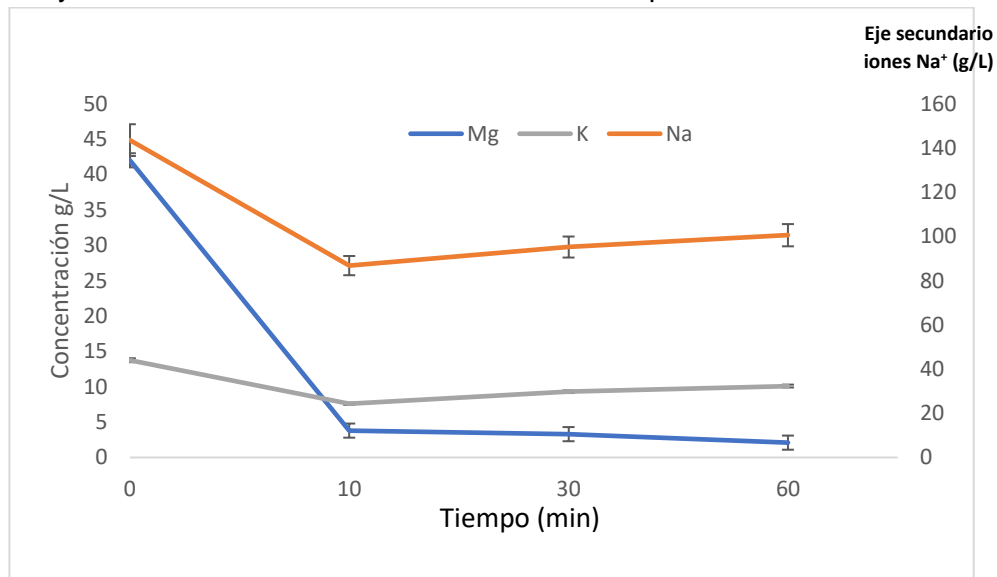


Figura 14. Concentración de iones (g/L) en función del tiempo de reacción.

De la Figura anterior, se puede concluir que las sales de magnesio tuvieron una conversión del 91 %, 92 % y 95 % de conversión a $MgCO_3$ en función del tiempo de reacción, la concentración de iones Na^+ disminuye, por lo que es posible que este se quede atrapado en la torta de filtrado, el contenido de ion K^+ se mantiene constante ya que no tiene inferencia en la reacción.

La torta húmeda se secó, pesó y posteriormente se lavó con agua desionizada, ambas fases fueron separadas, la solución filtrada se caracterizó para conocer la concentración de iones disueltos. Al comparar los pesos del sólido previo al lavado y posterior a este, se encontró que de un 25-40 % del sólido se pierde durante el proceso de lavado, esta variación se podría deber porque durante el lavado, se disuelve parte del $NaCl$ que se encuentra atrapado en la torta.

En la tabla 7 se presenta la caracterización del sólido seco ($MgCO_3$) obtenido al finalizar la etapa de lavado y secado. El contenido de magnesio fue mayor en el sólido obtenido con un tiempo de reacción de 60 min, el contenido de K^+ no varió significativamente en función del tiempo de reacción, por el contrario, el contenido de Na^+ disminuyó en función del tiempo de reacción.

Tabla 7. Composición del sólido final escenario 1 (Flujo total alimentado Na_2CO_3).

Tiempo(min)	g Mg^{2+} /g sólido	g Na^+ /g sólido	g K^+ /g sólido
10	0.17 ± 0.003	0.16 ± 0.01	0.04 ± 0.001
30	0.18 ± 0.004	0.07 ± 0.01	0.03 ± 0.001
60	0.21 ± 0.005	0.10 ± 0.01	0.03 ± 0.001

Escenario 2. Se alimentó salmuera residual y flujos constantes de solución de Na_2CO_3 , empleando una bomba peristáltica para su alimentación. La caracterización de la solución filtrada se presenta en la Figura 15. La conversión de las sales de Mg^{2+} presentes en la salmuera fue del 92.3 %, 92.0 y 97.6 % para los tiempos de 10, 30 y 60 min. Siguiendo la metodología reportada previamente, se determinó que entre el 20–35 % de la torta se pierde durante el proceso de lavado, la torta se lavó con 500 mL de agua.

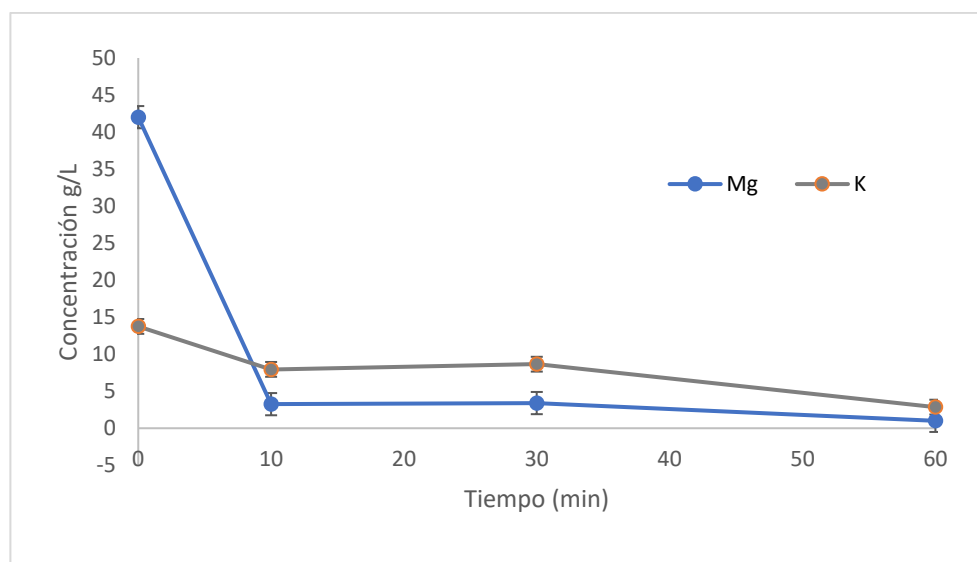


Figura 15. Concentración de iones (g/L) en función del tiempo de reacción.

Se realizó la caracterización del sólido (MgCO_3) recuperado y se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla 8, donde se observa que el contenido de magnesio en el sólido (0.21 g/g sólido) es similar en los tres tiempos de reacción, al igual que el anterior, no varió el contenido de K^+ en función del tiempo y hay una menor concentración de Na^+ en comparación con el sólido obtenido es el escenario 1.

Tabla 8. Composición del sólido final escenario II (Flujo constante de Na₂CO₃).

Tiempo(min)	g Mg ²⁺ /g sólido	g Na ⁺ /g sólido	g K ⁺ /g sólido
10	0.21±0.02	0.03±0.08	0.01±0.001
30	0.21±0.01	0.04±0.05	0.01±0.001
60	0.21±0.02	0.04±0.07	0.01±0.001

A partir de la caracterización de los iones (Mg²⁺, Na⁺, K⁺), se determinó la concentración de MgCO₃, NaCl y KCl en el sólido, de acuerdo con el esquema de reacción 1, en fase sólida solo hay presencia de MgCO₃, por lo que estos 0.21 g de Mg²⁺ fueron convertidos a gramos de MgCO₃, se procedió de la misma manera para las demás sales. En la tabla 9, se presentan los resultados obtenidos. Se pudo observar, que los más satisfactorios se obtuvieron en el escenario 2, los cuales presentan la mayor concentración de MgCO₃ (73.0 %) y la menor cantidad de impurezas de NaCl y KCl, la diferencia de masa se consideró como humedad presente en la muestra, esta variación fue hasta el 15 % en fracción masa.

Tabla 9. Composición en fracción masa del sólido obtenido por escenario 1 y 2.

Escenario	Flujo Na ₂ CO ₃	Tiempo Agitación	Fracción masa		
			NaCl	KCl	MgCO ₃
1	200 mL	10 min	0.41±0.05	0.08±0.001	0.59±0.04
2	30 mL/min	10 min	0.08±0.04	0.02±0.001	0.73±0.02
1	200 mL	30 min	0.18±0.08	0.06±0.001	0.62±0.03
2	10 mL/min	30 min	0.10±0.02	0.02±0.001	0.73±0.01
1	200 mL	60 min	0.25±0.06	0.06±0.001	0.73±0.02
2	5 mL/min	60 min	0.10±0.03	0.02±0.001	0.73±0.02

Una vez demostrado que los resultados más satisfactorios se obtienen por el escenario dos, se realizó un balance de materia de todo el proceso realizado a nivel laboratorio, tal como se presentó en el diagrama de proceso a nivel laboratorio. Los datos mostrados en las Tablas 10-12, son los balances de materia en composición másica de cada una de las corrientes de proceso, Ver Figura 6, se omite el contenido de la corriente de torta húmeda (8) que es la suma de 6 y 7, al igual la corriente de vapor (9).

Tabla 10. Composición másica en base seca con flujo de 30 mL/min.

Composición Másica (%)	1	2	3	4	5	6	7	10
Compuesto	Salmuera	Na₂CO₃	Mezcla	Líquido	Torta	Agua	Lavado	Sólido
NaCl	44.00	0.00	57.0	67.00	49.00	0.00	73.0	45.00
MgCl ₂	34.0	0.00	1.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgSO ₄	16.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ SO ₄	0.00	0.00	12.0	23.00	2.00	0.00	15.0	1.00
KCl	6.00	0.00	4.00	5.00	3.00	0.00	4.00	3.00
Na ₂ CO ₃	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgCO ₃	0.00	0.00	25.00	2.00	46.00	0.00	8.00	51.00
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.00	100.0	100.0

Tabla 11. Composición másica en base seca con flujo de 10 mL/min.

Composición Másica (%)	1	2	3	4	5	6	7	10
Compuesto	Salmuera	Na₂CO₃	Mezcla	Líquido	Torta	Agua	Lavado	Sólido
NaCl	44.00	0.00	57.0	71.00	43.00	0.00	82.00	34.00
MgCl ₂	34.0	0.00	1.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgSO ₄	16.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ SO ₄	0.00	0.00	12.00	19.00	5.00	0.00	7.00	5.00
KCl	6.00	0.00	4.00	6.00	3.00	0.00	5.00	2.00
Na ₂ CO ₃	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgCO ₃	0.00	0.00	25.00	2.00	49.00	0.00	5.00	60.00
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.00	100.0	100.0

Tabla 12. Composición másica en base seca con flujo de 5 mL/min

Composición Másica (%)	1	2	3	4	5	6	7	10
Compuesto	Salmuera	Na₂CO₃	Mezcla	Líquido	Torta	Agua	Lavado	Sólido
NaCl	44.00	0.00	57.0	74.00	42.0	0.00	83.00	34.00
MgCl ₂	34.0	0.00	1.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgSO ₄	16.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ SO ₄	0.00	0.00	12.00	19.00	5.00	0.00	8.00	4.00
KCl	6.00	0.00	4.00	5.00	3.00	0.00	6.00	2.00
Na ₂ CO ₃	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgCO ₃	0.00	0.00	25.00	0.00	50.0	0.00	3.00	60.0
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.00	100.0	100.0

Al realizar el balance de materia total del proceso, considerado los flujos y composiciones de las corrientes 1 (salmuera), 2 (Na_2CO_3), 4 (solución filtrada), 7 (agua de lavado) y 10 (sólido), se obtuvo un menor rendimiento de MgCO_3 en la corriente 10, varió del 51 % hasta un 60 %, estas variaciones se pueden atribuir a las características que presentó cada una de las mezclas filtradas (ver figura 16), en la mezcla obtenida a los 10 min, ambas fases se separaron (sólido y líquido), la mezcla obtenida a los 30 min absorbió toda la solución, mientras que el sólido obtenido a los 60 min presentó una ligera separación de las fases sólida y líquida, estas condiciones influyen en la concentración de cada una de las corrientes analizadas.



Figura 16. Mezclas bifásicas a la salida del reactor

Calcinación de MgCO_3

La caracterización del sólido obtenido después del proceso de calcinación de 4.5 h se presenta en la Tabla 13. La diferencia entre la masa inicial de MgCO_3 (4.0 g) y la masa final (1.91 g) después del proceso de calcinación, es equivalente al CO_2 que se libera en el proceso, de acuerdo con estos resultados el 52 % de la masa inicial se pierde durante el proceso, esta masa es equivalente al H_2O y CO_2 que se liberan en forma de gases, lo anterior se corroboró mediante el análisis de TGA, el termograma obtenido se presenta en la figura 17.

Tabla 13. Análisis de MgO obtenido por R-1.

Muestra	Sólido Inicial (g)	Sólido Final (g)	Fracción Masa			
			MgO (g)	NaCl (g)	KCl (g)	H ₂ O (g)
1	4.00	1.91	0.75±0.03	0.19±0.02	0.04±0.005	0.02
2	4.00	1.94	0.72±0.01	0.21±0.02	0.04±0.003	0.03
3	4.00	1.93	0.73±0.04	0.21±0.03	0.04±0.002	0.03

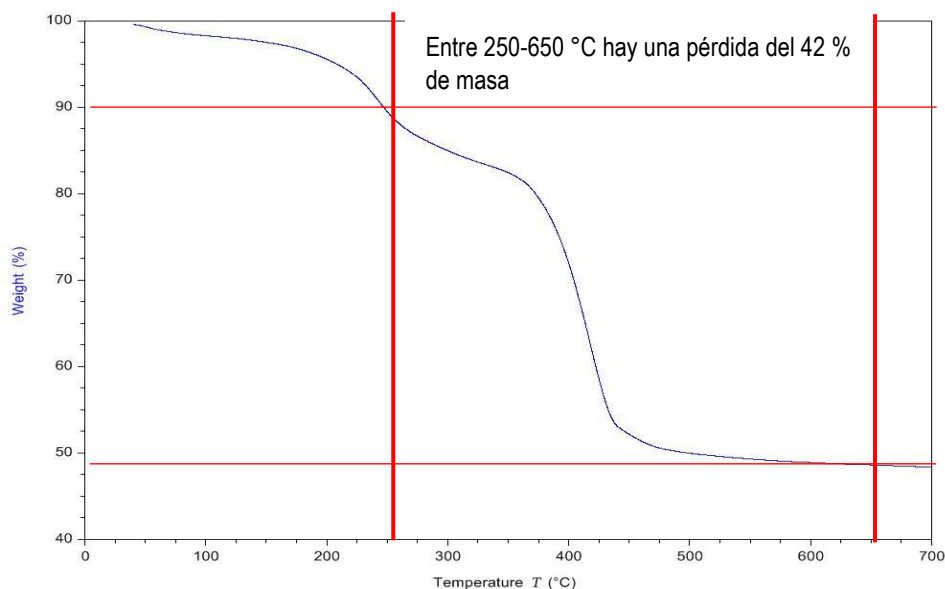


Figura 17. Termograma de TGA de MgCO₃ entre 30-700 °C.

El MgO presenta una composición final entre 0.72-0.75 g, la mayor impureza presente en la torta fue el NaCl, el cual puede quedar atrapado durante el proceso de filtración. Al finalizar el proceso de secado y calcinación el H₂O se evapora, sin embargo, el NaCl prevalece en el sólido final al igual que el KCl, el Mg²⁺ en la torta se mantiene constante, únicamente hay liberación de CO₂, mediante el termograma mostrado en la Figura 16 del MgCO₃, se comprueba que un 52 % de la masa inicial se libera en forma gaseosa, así mismo se corrobora que el producto final obtenido es MgO ya que las temperaturas de descomposición coinciden con las del MgCO₃.⁴¹⁻⁴³

Esquema de reacción (R-2) CaO

Los resultados de la primera etapa de reacción con 500 mL de salmuera y 30.32 g de CaCl₂, se presentan en la Figura 18, se muestra la concentración de iones Mg²⁺, Na⁺ y SO₄²⁻ en la solución de salmuera después de separar el sólido (CaSO₄). En esta etapa no debe haber iones de SO₄²⁻ en la solución, debido a que estos deben precipitar en forma de CaSO₄, de acuerdo con la primera etapa del esquema de reacción 2. No obstante, se observa una precipitación entre el 62–80 % de los sulfatos presentes al inicio de la reacción en función del tiempo de reacción. A partir de las concentraciones presentes en la solución filtrada, se calculó la cantidad estequiométrica necesaria de CaCl₂ (10 % exceso) para precipitar los SO₄²⁻ remanentes, se empleó un volumen de 250 mL de solución filtrada y concentraciones de CaCl₂ de 5.24 g. Al finalizar el tiempo de reacción, se filtró la solución y se realizó la caracterización de SO₄²⁻ en solución, obteniendo los resultados que se muestran en la Figura 19.

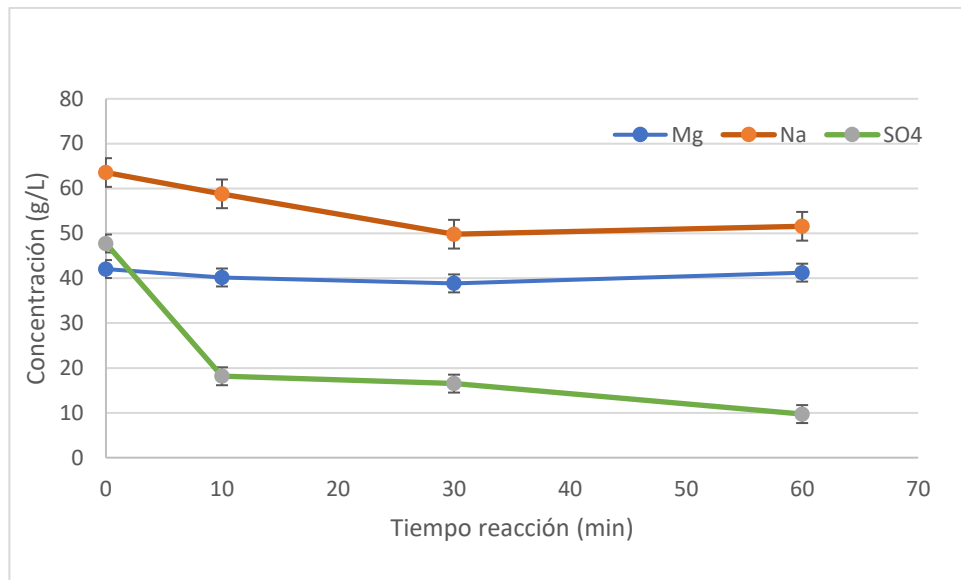


Figura 18. Caracterización de la solución remanentes después de la etapa 1.

Se logro la disminución de los iones sulfato hasta un contenido de 2.7-2.0 g/L a los 10, 30 y 60 min. En la solución filtrada, el contenido de iones Mg^{2+} se mantuvo entre 38.0-40.0 g/L y el Na de 50.0-58.0 g/L, siendo estos los resultados esperados para la primera etapa de reacción. Una vez precipitado el $CaSO_4$, el objetivo de la etapa 2 fue precipitar el Mg^{2+} presente en la solución en forma de $Mg(OH)_2$, al adicionar CaO .

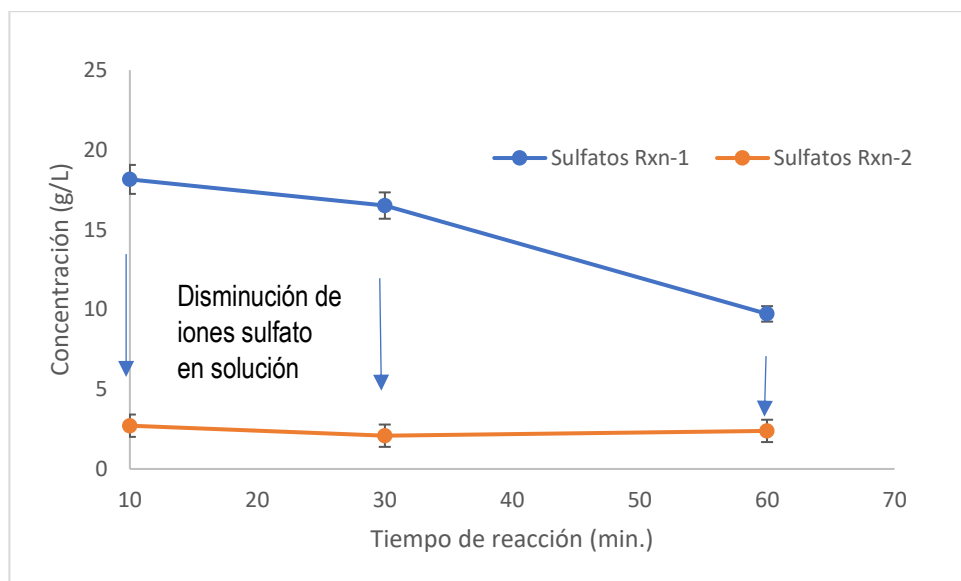


Figura 19. Caracterización de SO_4^{2-} remanentes en solución filtrada.

La solución filtrada (225 mL) se mezcló con CaO al 20 % de exceso (25.0 g de CaO), los valores de pH de la solución filtrada se encontraron de 7.1-7.5, al adicionar el CaO el pH incremento hasta valores de 8.10-8.20. Posterior al proceso de filtrado, se analizó la solución obtenida, esta presentó concentraciones de Mg^{2+} de 25.74, 24.25 y 33.1 g/L en solución, deduciendo que el magnesio no precipitó porque no se obtuvieron valores de pH entre 10-12. Por lo tanto, se adicionó CaO a la solución, hasta obtener valores de pH cercanos a 10, al agregar un exceso del 100 % y 200 % de CaO, se obtuvieron valores de pH de 9.76 y 9.90, respectivamente, a partir de estos resultados se concluyó que no es viable lograr la precipitación de $Mg(OH)_2$ adicionando únicamente CaO como base, debe usarse otra base más fuerte, como el NaOH, para lograr el incremento del pH de la solución.

Adición de NaOH para el incremento del pH

Se realizaron pruebas para monitorear el pH, con volúmenes de 25 mL de salmuera, 25 % de exceso de CaO (3.5 g) y adición de NaOH (0.8 g). Los resultados se presentan en la Tabla 14, donde se puede observar que al dosificar CaO en exceso se alcanzó un pH = 7.9-8.1 y al agregar NaOH el pH incremento a valores de 9.44-9.51.

Tabla 14. Variaciones de NaOH al agregar CaO y NaOH.

Tiempo (min)	pH Salmuera	pH adición CaO	pH adición NaOH
10	6.96±0.08	8.10±0.10	9.49±0.07
30	6.99±0.05	7.97±0.07	9.44±0.05
60	7.06±0.10	7.90±0.10	9.51±0.08

Una vez finalizado el tiempo de reacción, el producto obtenido fue separado, siguiendo la metodología previamente mencionada, el análisis de iones Mg^{2+} de la solución filtrada y del agua a la salida del lavado, se presenta en la Figura 20.

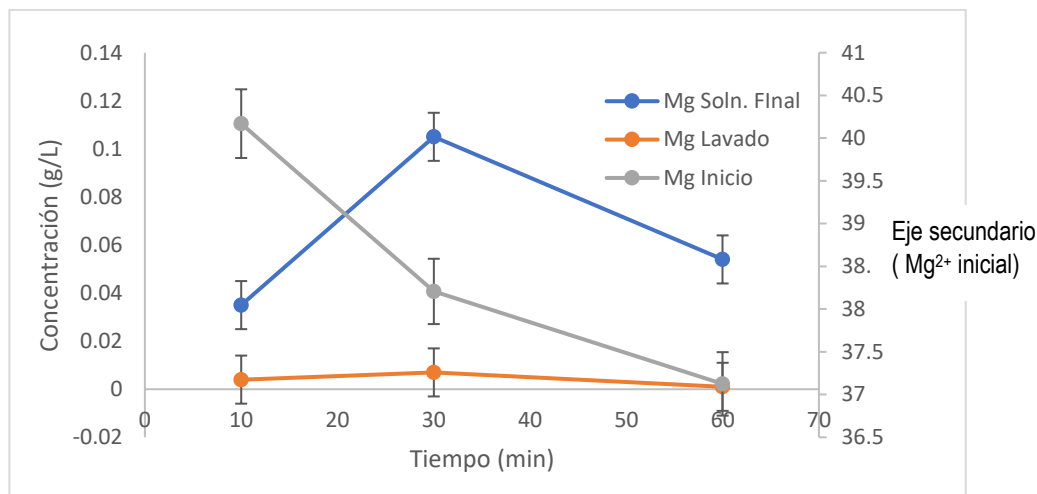


Figura 20. Análisis de solución filtrada y agua de lavado por R-2 con adición de NaOH.

La cantidad de Mg^{2+} inicial en la solución, se puede observar en el eje secundario de la figura 19, al finalizar la reacción con CaO y NaOH la concentración de Mg^{2+} en la solución filtrada disminuyó hasta valores de 0.10 – 0.03 g/L, es decir se logró una conversión del 99.9 % del Mg^{2+} inicial a $Mg(OH)_2$. El análisis del agua que se obtuvo del lavado de la torta mostró presencia de Mg^{2+} de 0.01–0.04 g/L. A partir de estos resultados, se comprobó que la adición de CaO y NaOH favorecen la precipitación de $Mg(OH)_2$ a partir de salmuera residual del proceso de producción de NaCl.

La torta filtrada se secó a 105 °C, los resultados de la caracterización del sólido obtenido se presentan en la Tabla 15, de acuerdo con los resultados obtenidos la concentración de $Mg(OH)_2$ se encuentra entre el 53–60 %, las impurezas son NaCl y KCl, la masa restante se atribuye al $Ca(OH)_2$ que se adiciono en exceso y no reaccionó y se tiene un error del ± 5.0 % por humedad.

Tabla 15. Caracterización del sólido obtenido con adición de 25 % de exceso de CaO.

Fracción masa			
$Mg(OH)_2$	NaCl	KCl	$Ca(OH)_2$
0.53±0.07	0.11±0.06	0.04±0.006	0.27±0.05
0.60±0.05	0.13±0.03	0.04±0.005	0.31±0.05
0.58±0.04	0.12±0.08	0.04±0.008	0.33±0.05

Debido a las impurezas de $Ca(OH)_2$ presentes en el sólido, se disminuyó el exceso de CaO de 25 % al 10 % y se realizó la reacción con las cantidades de salmuera y NaOH previamente mencionadas. Al término de la reacción, la caracterización de la solución filtrada presentó concentraciones de Mg^{2+} de 0.12, 0.25 y 0.08 g/L y las concentraciones en el agua de lavado fueron de 0.10, 0.08 y 0.03 g/L, a 10, 30 y 60 minutos de reacción.

La caracterización del sólido se presenta en la Tabla 16, el contenido de humedad en la torta fue de 0.10 -0.21 g/L.

Tabla 16. Caracterización del sólido obtenido con adición de 10 % de exceso CaO.

Fracción masa				
Mg(OH) ₂	NaCl	KCl	Ca(OH) ₂	H ₂ O
0.49±0.10	0.12±0.12	0.04±0.02	0.24±0.10	0.10±0.01
0.56±0.04	0.10±0.08	0.04±0.01	0.09±0.02	0.21±0.01
0.62±0.06	0.15±0.07	0.04±0.01	0.06±0.03	0.13±0.01

Los resultados obtenidos presentaron una composición de Mg(OH)₂ en fase sólida del 50-62 %, atribuyéndose el 40-50 % a impurezas de NaCl, KCl, Ca(OH)₂ y humedad en la torta, se puede concluir que un exceso del 10 % es suficiente para lograr la precipitación de Mg(OH)₂, al trabajar con un menor exceso se evita la formación de excesivas cantidades de Ca(OH)₂ que disminuyen la pureza del producto de interés.

A partir de la caracterización de cada una de las soluciones obtenidas durante los experimentos a escala laboratorio, se realizó el balance de materia del proceso para la obtención de Mg(OH)₂ por la ruta R-2, el balance de materia en fracción másica de los componentes que intervienen en la reacción se presenta en la Tabla 17, se considera que los resultados tienen un error del ±10 %, por lo que fue necesario ajustar las entradas y salidas de cada uno de los componentes que intervienen en el proceso.

Tabla 17. Balance de materia del proceso R-2.

Compuesto fracción masa	Salmuera	Precipitado	Solución	CaO/	Filtrado	Precipitado	Lavado	Sólido	
	CaCl ₂	(CaSO ₄)	MgCl ₂	NaOH		Mg(OH) ₂		Mg(OH) ₂	
	1	2	3	4	5	6	8	10	13
NaCl	0.44	0.00	0.26	0.43	0.00	0.46	0.10	0.65	0.07
MgCl ₂	0.32	0.00	0.05	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgSO ₄	0.16	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
KCl	0.07	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.03	0.35	0.01
CaCl ₂	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00
CaSO ₄	0.00	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NaOH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca(OH) ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.81	0.00	0.31	0.00	0.33
Na ₂ SO ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg(OH) ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.58

Calcinación de Mg(OH)₂

En la Tabla 18 se presenta la caracterización del sólido obtenido después del proceso de calcinación de 4.5 h, la diferencia entre la masa inicial (4.0 g) de Mg(OH)₂ y la masa final (2.77 g) después del proceso de calcinación, es equivalente al H₂O que se libera en el proceso, de acuerdo con estos resultados el 30 % de la masa inicial se pierde durante el proceso, lo anterior se corroboró mediante el análisis termogravimétrico que se presenta en la Figura 21.

El MgO presenta una composición final de entre 0.51-0.72 g, los mejores resultados se obtienen a un tiempo de reacción de 30 min, las impurezas en torta fueron el NaCl, KCl y CaO, a un tiempo de 10 min las impurezas fueron del 49 %, al incrementar el tiempo de reacción estas disminuyeron a entre el 28-34 %. El termograma mostró en el intervalo de 30-300 °C una pérdida de masa (8.75 %), la cual se atribuye a la humedad de ésta.

Tabla 18. Análisis de MgO obtenido por R-1.

Muestra	Sólido inicial (g)	Sólido final (g)	Fracción masa			
			MgO (g)	NaCl (g)	KCl (g)	CaO
1	4.00	2.77	0.51	0.18	0.05	0.26
2	4.00	2.77	0.72	0.10	0.07	0.12
3	4.00	2.77	0.66	0.23	0.06	0.06
		Promedio	0.63	0.17	0.06	0.14
		Desv. Estándar	0.15	0.07	0.01	0.10

Entre los 300-450 °C se observó la descomposición del Mg(OH)₂, con una pérdida de masa del 16.25 %, por último, en el intervalo de 450-700 °C se observó otra pérdida de masa del 4.0 %. Las temperaturas de descomposición coinciden con la del Mg(OH)₂ de esta manera se asegura que el producto obtenido durante las etapas de reacción fue Mg(OH)₂ y posterior a la etapa de calcinación se obtiene MgO.⁴⁴

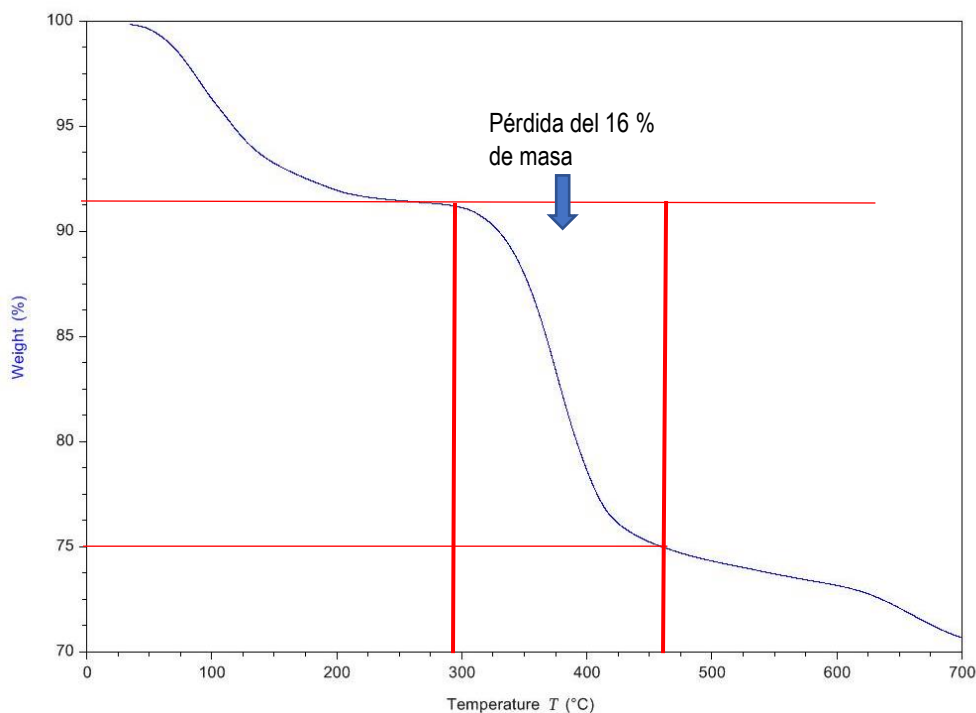


Figura 21. Termograma del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entre 30-700 °C.

Discusión de resultados

Los resultados obtenidos a escala laboratorio por las rutas de reacción R-1 y R-2 presentaron una buena conversión de las sales de magnesio en solución, ya que más del 95 % de la composición inicial de magnesio precipitó en forma de MgCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El sólido final presentó impurezas principalmente de NaCl del 10 al 23 % en composición másica, durante los procesos de lavado de la torta se analizó el agua a la salida del lavado, el cual presentó concentraciones de NaCl en un 85-90 %, a pesar de implementar tres etapas de lavado no fue posible eliminar las impurezas de NaCl presentes en el sólido final. La máxima concentración de MgO en composición másica por la R-1 fue del 75 % y para la R-2 fue del 72 %.

Los resultados obtenidos a escala laboratorio muestran que es factible la producción de MgO por alguna de las dos rutas mencionadas usando como base Na_2CO_3 o CaO. La clave del proceso será la etapa de filtrado y lavado, en la cual se debe lograr disolver el NaCl presente en la torta sin disolver el producto de interés (MgO), lo anterior puede lograrse en equipos diseñados bajo estas condiciones (filtros rotatorios a vacío).

Finalmente, al no haber estudios realizados con salmueras residuales de procesos de producción de NaCl, se hizo una comparación con datos de procesos de desalinización de agua de mar, Tabla 19. Se observa que éstas últimas tienen purezas mayores al 92 %, mayores a las obtenidas en este estudio, esto es porque presentan un menor contenido de NaCl.

Tabla 19. Resultados experimentales de MgO comparado con datos bibliográficos.

Proceso	Base utilizada	Producto	Composición	Origen de la salmuera	Bibliografía
1	Na ₂ CO ₃	MgCO ₃	94 – 96 %	Desalinización de agua de mar-ósmosis inversa	Cheng <i>et al.</i> , 2009
	Na ₂ CO ₃	MgO	75 %	Proceso de producción de NaCl	Presente estudio
	CaO	Mg(OH) ₂	92 – 99 %	Desalinización de agua de mar-ósmosis inversa	Dong <i>et al.</i> , 2018 Dong <i>et al.</i> , 2019
2	CaO	MgO	72 %	Proceso de producción de NaCl	Presente estudio

Simulación R-1 SuperPro Designer

La simulación del proceso se realizó con los datos de los balances de materia y rendimientos de reacción obtenidos en laboratorio para la ruta de reacción R-1, el proceso se escaló para una alimentación de salmuera inicial de 10 m³, este volumen se consideró como base de cálculo para tener un primer acercamiento a la viabilidad económica del proceso.

En la Figura 22, se presenta el flujo de materias primas necesarias para la operación anual del proceso, una de las ventajas del proceso con Na₂CO₃, es que es el único material que representa un costo a la entrada del proceso, los demás componentes (MgCl₂, KCl, MgSO₄, NaCl, H₂O) se encuentran presentes en la salmuera residual, la cual al tratarse un desecho no representa un costo.

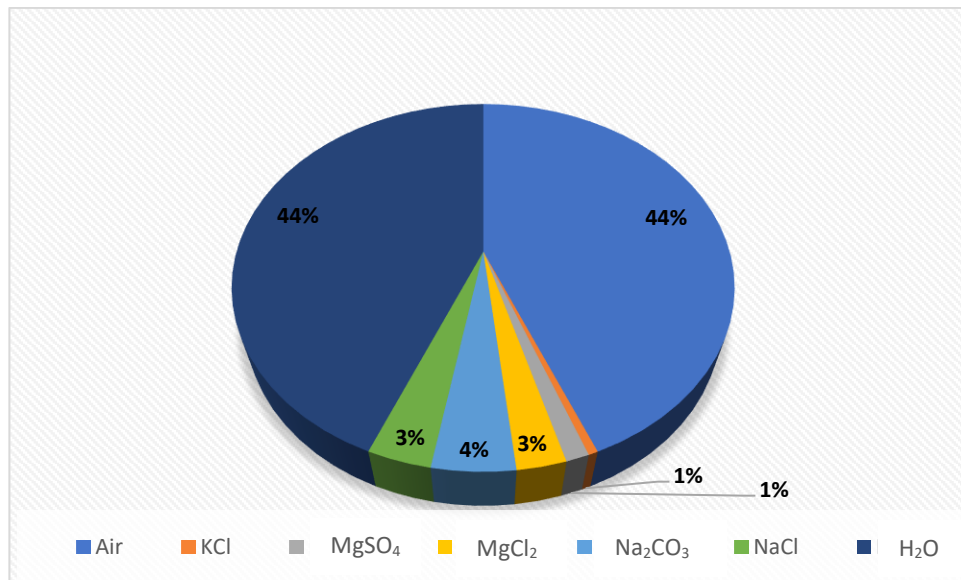


Figura 22. Flujo de materias primas para la operación anual del proceso.

Balance de materia

El diagrama de flujo y balance de materia del proceso de producción de MgO a partir de un volumen de 10.0 m³ de salmuera/Batch se presenta en la Tabla 20 y Figura 23. Al analizar el balance de materia, se observó que al emplear 10 m³ de salmuera y 2,120.44 kg de Na₂CO₃, como base, se producen 713.65 kg de MgO. Para producir una tonelada de MgO, se necesitan 14.01 m³ de salmuera y 2971.26 kg de Na₂CO₃. Los balances de energía realizados en el simulador se cotejaron con cálculos manuales, los cuales se encuentran en el apartado de anexos II.

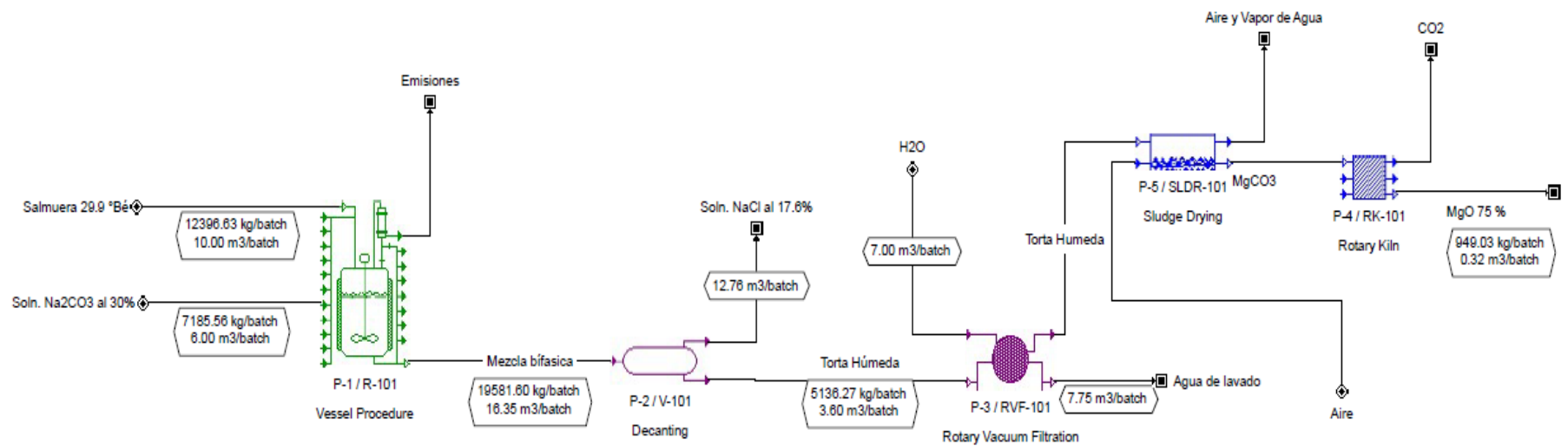


Figura 23. Diagrama de flujo de proceso para la ruta R-1

Tabla 20. Balance de materia en fracción masa reacción R-1

Corriente	Salmuera 29.9 °Bé	Na ₂ CO ₃ al 30 %	Mezcla bifásica	NaCl al 17.6 %	Torta Húmeda	H ₂ O
Fracción masa						
CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaSO ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
KCl	1.98	0.00	1.253	1.36	0.96	0.00
MgSO ₄	4.82	0.00	0.042	0.045	0.032	0.00
MgCl ₂	10.20	0.00	0.042	0.045	0.032	0.00
MgCO ₃	0.00	0.00	7.79	0.00	29.70	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ CO ₃	0.00	29.51	1.04	1.126	0.79	0.00
N ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NaCl	13.20	0.00	16.23	17.60	12.38	0.00
Na ₂ SO ₄	0.00	0.00	3.55	3.85	2.70	0.00
H ₂ O	69.80	70.49	70.05	75.97	53.42	100.00
TOTAL(kg/Batch)	12,396.6	7,185.5	19,581.6	14,445.33	5,136.27	6,962.93
TOTAL (L/Batch)	10,000.0	6,000.0	16,353.7	12,756.04	3,597.74	7,000.00

Corriente	Torta Húmeda	Agua de lavado	Aire	Aire y Vapor	MgCO ₃	MgO 75 %
Fracción masa						
CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaSO ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
KCl	0.00	0.24	0.00	0.00	1.70	3.10
MgSO ₄	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
MgCl ₂	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
MgCO ₃	36.94	0.38	0.00	0.00	86.74	0.16
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	75.20
Na ₂ CO ₃	0.005	0.50	0.00	0.00	0.01	0.02
N ₂	0.00	0.00	76.71	68.98	0.00	0.00
O ₂	0.00	0.00	23.29	20.94	0.00	0.00
NaCl	5.03	5.37	0.00	0.000	11.77	21.44
Na ₂ SO ₄	0.02	1.72	0.00	0.000	0.04	0.00
H ₂ O	57.28	91.75	0.00	10.07	0.00	0.00
TOTAL(kg/Batch)	4,045.8	8,053.4	20,692	23,010.1	1,728.2	949.00
TOTAL (L/Batch)	2,851.7	7,746.3	17,547,629.61	27,983,183.14	526.94	318.54

Dimensionamiento de Equipos

El dimensionamiento de equipos se hizo a partir de los flujos de materia prima en cada etapa del proceso, cada equipo se trabajó como máximo a un 90 % de su capacidad de diseño por factores de seguridad, Tabla 21. Los costos del filtro rotatorio a vacío, secador y horno rotatorio fueron determinados con la base de datos de proveedores con la que cuenta el simulador SuperPro, los costos asociados al reactor en el simulador eran excesivamente costosos debido a las especificaciones de diseño que considera el simulador, por lo que en el caso del reactor agitado y el decantador estos fueron cotizados a partir de materiales más económicos, debido a que en el reactor no se suministran altas temperaturas, ni altas presiones, el único factor a considerar es un material que no se corroa fácilmente, una opción económica que se encontró fueron los reactores de polietileno de alta densidad, de los cuales se abordara posteriormente.

Tabla 21. Determinación del capital fijo por ruta R-1.

Clave	Equipo	Unidades	Capacidad	Unidades	Material de construcción	Precio de compra (\$/Unidad)
R-101	Reactor Agitado	1	18.17	m ³	PEAD	25,000
V-101	Decantador Filtro	1	0.96	m ³	PEAD	15,000
RVF-101	Rotatorio a vacío	1	12.04	m ²	CS	106,000
SLDR-101	Secador	1	2,317.57	kg/h	CS	37,000
RK-101	Horno Rotatorio	1	0.59	m ³	SS304	150,000
Equipos no listados						35,000
Costo Total						\$368,000.00

Costos Fijos

La determinación de costos fijos se realizó a partir de las fórmulas y los indicadores reportados en el apartado de metodología, tomando como punto de partida para el cálculo el costo total por equipos, mostrados en la Tabla 22.

Tabla 22. Determinación del capital fijo por ruta R-1.

Costos Directos (DC)	\$ USD
1. Costo de adquisición de equipos	368,000
2. Instalación	173,000
3. Tuberías de proceso	110,000
4. Instrumentación	74,000
5. Aislamiento	11,000
6. Instalaciones eléctricas	37,000
7. Edificios	74,000
8. Terreno	37,000
9. Instalaciones Auxiliares	74,000
Costos Directos Totales	956,000
Costos Indirectos (IC)	
10. Ingeniería	239,000
11. Construcción	287,000
Costos Indirectos Totales	526,000
Costo Total de Planta (CTP = DC+IC)	
CTP	1,482,000
Otros Costos (OC)	
12. Contratistas	74,000
13. Contingencias	148,000
OC	222,000
Capital Fijo (DFC = CTP+ OC)	
DFC	1,705,000

Los costos de operación para un periodo de 330 días al año ascienden a \$ 2,886,080 USD, en la Figura 24, se puede observar que el rubro que representa el 67.5 % de los costos anuales son el costo por materias primas (\$1,983,230), mientras los servicios de energía eléctrica y servicios auxiliares representan el 13.6 % (343,000), el desglose de este rubro se presenta en la Tabla 23.

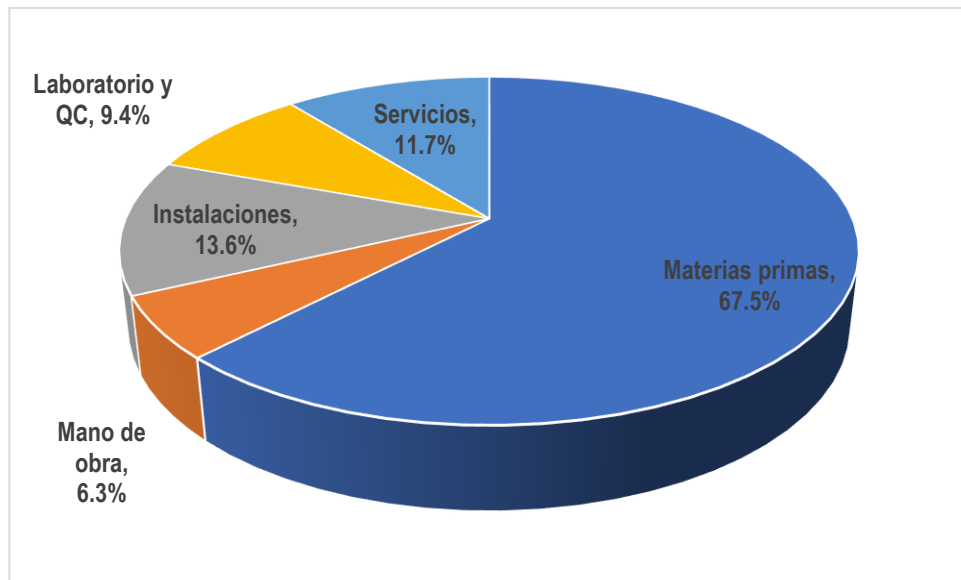


Figura 24. Costos de operación anual por categoría para R-1.

Tabla 23. Costos de servicios(utilidades) para proceso R-1.

Tipo	Costo (\$/kW-h)	Consumo (kW-h/Año)	Costo anual (\$/Año)	%
Energía estándar	0.10	482,512	48,451.20	100
	Costo (\$/t)	Consumo (t/Año)	Costo anual (\$/Año)	
Vapor	12.00	15,012	180,147.63	61.22
Vapor HP	20.00	3,453	69,067.25	23.47
CaCl ₂ Brine	0.25	180,139	45,034.84	15.30
		Costo Total	294,249.72	100.00

Una vez determinado el capital fijo total y el costo de operación anual de la planta, se realiza un análisis de factibilidad del establecimiento del proceso, considerando las ganancias por la venta de los productos generados en proceso.

Análisis de Factibilidad

De los datos de la Tabla 24, se concluye que se tendrá una ganancia neta anual de \$2,523,000, por lo que en 0.80 años se recupera el monto de inversión inicial del proyecto \$2,018,000, por lo que el proceso de producción de MgO, empleando Na₂CO₃, presentó factibilidad para su establecimiento.

Tabla 24. Análisis de factibilidad ruta de reacción R-1.

	Rubro	Monto	Unidad
A	Capital fijo	1,705,000	\$
B	Capital de trabajo	228,000	\$
C	Costos de arranque	85,000	\$
D	Inversión total (A+B+C)	2,018,000	\$
E	Inversión total del proyecto	2,018,000	\$
F	Producción MgO 75 %	3,945	t /año
G	Precio de venta MgO 75%	1,600.00	\$/t
H	Ingresos por venta de MgO	6,311,925	\$/año
I	Costo de operación anual	2,938,000	\$/año
J	Ganancia bruta	3,373,000	\$/año
K	Impuestos (30 %)	1,012,000	\$/año
L	Ganancia neta (J-K + Depreciación)	2,523,000	\$/año
M	Margen de ganancia	53.45	%
N	Retorno de la inversión	125.03	%
O	Tiempo de retorno	0.80	Años
P	Tasa interna de retorno (después de impuestos)	76.17	%
Q	Valor presente neto	15,959,000	\$

Simulación R-2 SuperPro Designer

La simulación del proceso con los datos obtenidos a nivel laboratorio para la ruta de reacción R-2, se presentan a continuación. En la Figura 25, se presenta el flujo de materias primas (kg/año) necesarias para realizar el proceso anualmente, en este proceso las materias primas que representan un costo fijo son el CaCl_2 , NaOH y CaO

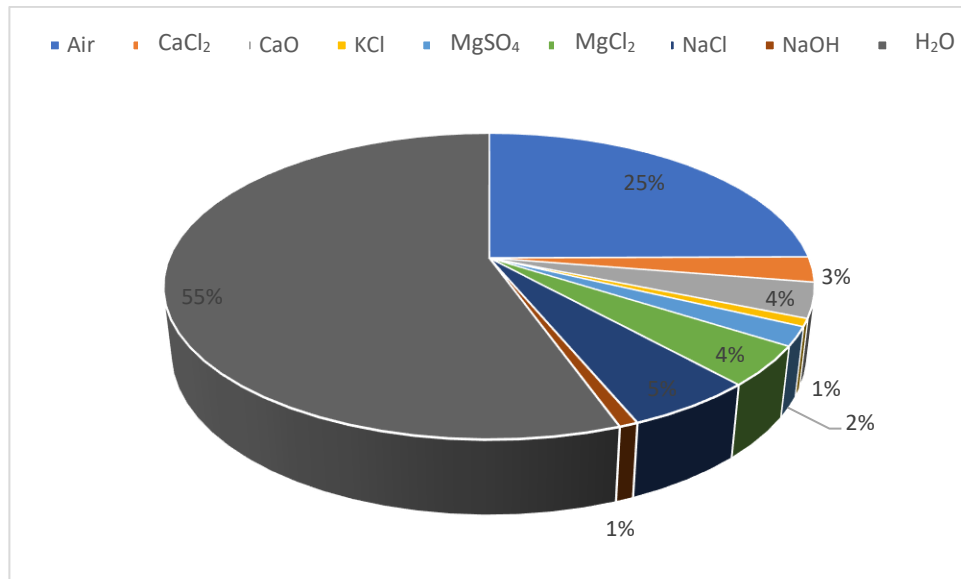


Figura 25. Porcentaje de materias primas consumidas anualmente por R-2.

Balance de materia

El diagrama de flujo del proceso y el balance de materia del proceso de producción de MgO a partir de un volumen de 10.0 m^3 de salmuera/Batch se presenta a continuación en la Tabla 25 y Figura 26. En el balance de materia se omitieron las corrientes de las materias primas: CaCl_2 (800.0 kg), NaOH (240.0 kg) y CaO (1100 kg), debido a que son corrientes puras. Al analizar los resultados, se observó que empleando 10 m^3 de salmuera y las cantidades mencionadas de CaCl_2 , CaO y NaOH se producen 704.22 kg de MgO . Para producir una tonelada de MgO , se necesitan 14.20 m^3 de salmuera y 1136 Kg de CaCl_2 , 340.80 kg NaOH y 1562.01 kg de CaO . Los balances de energía realizados en el simulador se cotejaron al realizar cálculos manuales los cuales se encuentran en el apartado de anexos II.

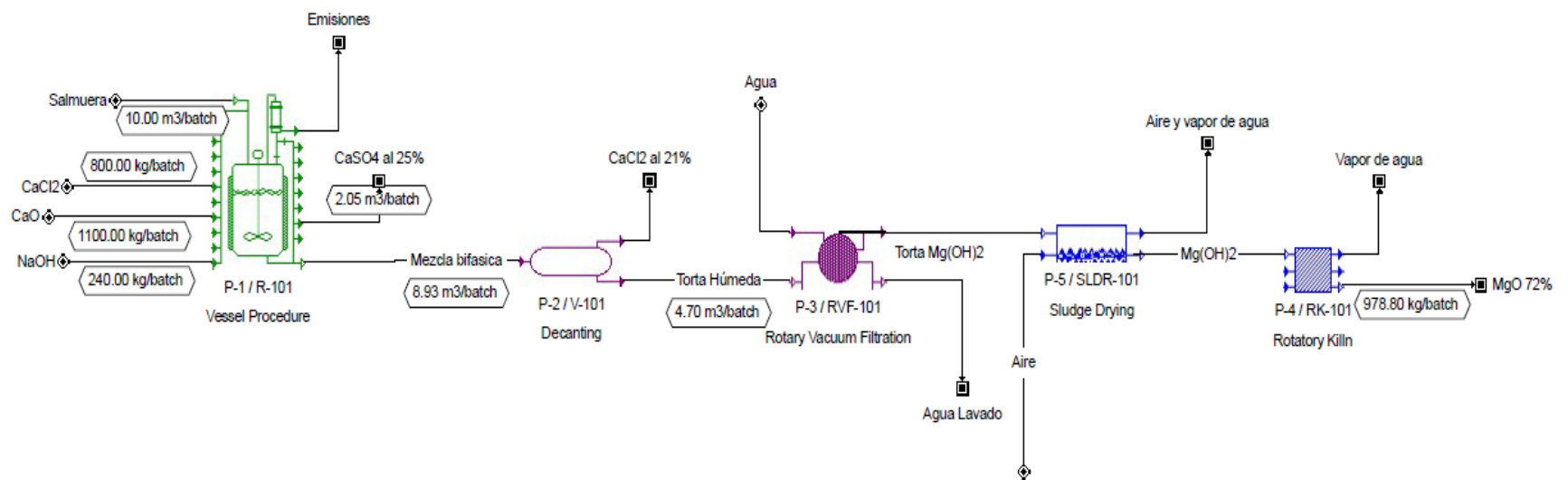


Figura 26. Diagrama de flujo de proceso para la ruta de reacción R-2

Tabla 25. Balance de materia del proceso de producción R-2 en % peso

Corriente	Salmuera	CaSO ₄ al 25 %	Mezcla bifásica	CaCl ₂ al 21 %	Torta Húmeda	Agua
% Peso						
CaCl ₂	0.000	0.000	18.73	21.313	16.705	0.000
CaO	0.000	0.000	0.832	0.000	1.484	0.000
CaSO ₄	0.000	24.358	0.267	0.000	0.476	0.000
KCl	1.980	0.000	2.040	2.322	1.820	0.000
MgSO ₄	4.820	0.000	0.250	0.000	0.443	0.000
Mg(OH) ₂	0.000	0.000	8.640	0.000	15.406	0.000
MgCl ₂	10.200	0.000	0.142	0.000	0.254	0.000
MgO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
O ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NaCl	13.200	6.535	12.241	13.929	10.918	0.000
NaOH	0.000	0.000	1.993	0.000	3.556	0.000
H ₂ O	69.800	69.107	54.870	62.436	48.938	100.000
TOTAL						
(kg/Batch)	12,405.19	2,505.90	12,039.3	5,290.1	6,749.2	7,957.6
(L/Batch)	10,000.00	2,048.83	8,897.3	4,236.6	4,695.2	8,000.0

Corriente	Torta Mg(OH) ₂	Agua Lavado	Aire	Aire y H ₂ O	Mg(OH) ₂	MgO 72 %
%Peso						
CaCl ₂	0.000	8.964	0.000	0.000	0.000	0.000
CaO	4.707	0.000	0.000	0.000	7.745	10.236
CaSO ₄	0.000	0.255	0.000	0.000	0.000	0.000
KCl	2.308	0.586	0.000	0.000	3.798	5.019
MgSO ₄	0.000	0.238	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg(OH) ₂	47.872	0.165	0.000	0.000	78.773	0.000
MgCl ₂	0.000	0.136	0.000	0.000	0.000	0.000
MgO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	71.950
N ₂	0.000	0.000	76.712	68.985	0.000	0.000
O ₂	0.000	0.000	23.288	20.943	0.000	0.000
NaCl	5.885	4.862	0.000	0.000	9.864	12.798
NaOH	0.000	1.908	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ O	39.228	82.885	0.000	10.072	0.000	0.000
(kg/Batch)	2,128.6	12,578.30	7,455.34	8,290.34	1,293.6	978.80
TOTAL						
(L/Batch)	1,236.71	11,458.81	6,322,258	10,082,097	401.45	318.23

Dimensionamiento de Equipos

Los equipos fueron dimensionados (ver Tabla 26), a partir de los flujos de materia prima en cada etapa del proceso, cada equipo se trabajó como máximo a un 90 % de su capacidad de diseño por factores de seguridad. Los costos del filtro rotatorio a vacío, secador y horno rotatorio fueron determinados con la base de datos de proveedores con la que cuenta el simulador, en el caso del reactor agitado y el decantador estos fueron cotizados a partir de materiales más económicos, ya que en el reactor no se suministran altas temperaturas, ni altas presiones, el único factor a considerar es un material que no se corroa fácilmente, una opción económica que se encontró fueron los reactores de polietileno de alta densidad, de los cuales se abordara posteriormente.

Tabla 26. Dimensionamiento de equipos para el proceso R-2.

Clave	Equipo	Unidades	Capacidad	Unidades	Material de construcción	Precio de compra (\$/Unidad)
R-101	Reactor Agitado	1	11.48	m ³	PEAD	25,000
V-101	Decantador	1	0.22	m ³	PEAD	15,000
RVF-101	Filtro Rotatorio a vacío	1	15.58	m ²	CS	118,000
SLDR-101	Secador	1	835.00	kg/h	CS	35,000
RK-101	Horno Rotatorio	1	0.45	m ³	SS304	150,000
Equipos no listados						38,000
Costo Total						\$381,000.00

Costos Fijos

La determinación de costos fijos se realizó a partir de las fórmulas y los indicadores reportados en el apartado de metodología, tomando como punto de partida para el cálculo del costo total por equipos. Ver Tabla 27

Tabla 27. Capital fijo total para el proceso por R-2.

Costos Directos (DC)	\$ USD
1. Costo de adquisición de equipos	381,000
2. Instalación	179,000
3. Tuberías de proceso	114,000
4. Instrumentación	76,000
5. Aislamiento	11,000
6. Instalaciones eléctricas	38,000
7. Edificios	76,000
8. Terreno	38,000
9. Instalaciones auxiliares	76,000
Costos Directos Totales	991,000
Costos Indirectos (IC)	
10. Ingeniería	248,000
11. Construcción	347,000
Costos Indirectos Totales	595,000
Costo Total de Planta (CTP = DC+IC)	
CTP	1,586,000
Otros Costos (OC)	
12. Contratistas	79,000
13. Contingencias	159,000
OC	238,000
Capital Fijo (DFC = CTP+ OC)	
DFC	1,824,000

Una vez determinado el Capital Fijo Total para el establecimiento de la planta, fue necesario determinar los costos de operacionales anuales de la planta, estos datos se obtuvieron a partir de los requerimientos de energía del proceso, mano de obra y materias primas necesarias.

Los costos de operación para un periodo de 330 días al año ascienden a \$ 2,518,000 USD, en la siguiente Figura 27, se puede observar que el rubro que representa el 68 % de los costos anuales son el costo por materias primas (\$1,711,000), mientras los servicios de energía eléctrica y servicios auxiliares representan el 9 % (\$247,000), el desglose de este rubro se presenta en la Tabla 28.

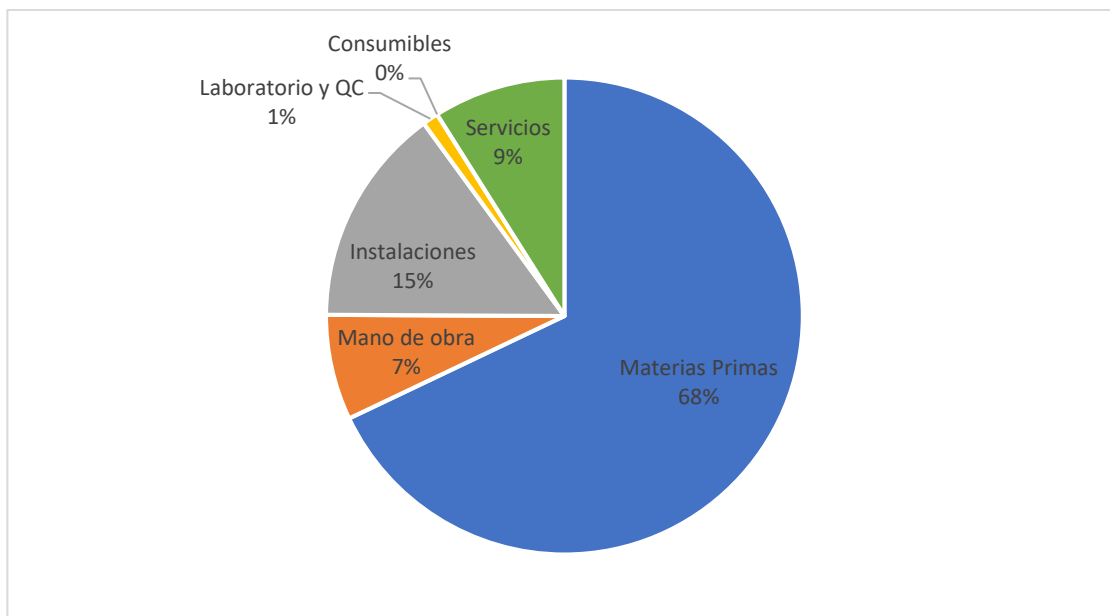


Figura 27. Costos de operación anual para el proceso R-2.

Tabla 28. Costos de servicios(utilidades) para proceso R-2.

Tipo	Costo (\$/kW-h)	Consumo (kW-h/Año)	Costo anual (\$/Año)	%
Energía estándar	0.10	489,839	48,984	100.0
	Costo (\$/t)	Consumo (t/Año)	Costo anual (\$/Año)	
Vapor	12.00	4,466	53,588	32.04
Vapor HP	20.00	4,121	82,428	49.28
CaCl ₂ Brine	0.25	124,930	31,233	18.68
		Costo Total	167,249	100.00

Una vez determinado el capital fijo total y el costo de operación anual de la planta, se realizó un análisis de factibilidad del establecimiento del proceso, considerando las ganancias por la venta de los productos generados en proceso.

Análisis de Factibilidad

De los resultados de la Tabla 29, se concluye que se tendrá una ganancia neta anual de \$1,416,000, por lo que en 1.49 años se recupera el monto de inversión inicial del proyecto \$2,109,000, por lo que el proceso de producción de MgO, empleando CaO, presenta factibilidad para su establecimiento.

Tabla 29. Análisis de factibilidad ruta de reacción R-2.

	Rubro	Monto	Unidad
A	Capital fijo	1,824,000	\$
B	Capital de Trabajo	194,000	\$
C	Costos de arranque	91,000	\$
D	Inversión total (A+B+C)	2,109,000	\$
E	Inversión total del proyecto	2,109,000	\$
F	Producción MgO 72 %	2,868	t /año
G	Precio de venta MgO 72 %	1,600	\$/t
H	Ingresos por venta de MgO	4,589,304	\$/año
I	Costo de operación anual	2,518,000	\$/año
J	Ganancia bruta	2,072,000	\$/año
K	Impuestos (30%)	829,000	\$/año
L	Ganancia neta (J-K + Depreciación)	1,416,000	\$/año
M	Margen de ganancia	45.14	%
N	Retorno de la inversión	67.16	%
O	Tiempo de retorno	1.49	Años
P	Tasa interna de retorno (después de impuestos)	47.73	%
Q	Valor presente neto (7 % interés)	8,038,000	\$

Discusión de resultados de simulación

Considerando la producción anual de MgO y el costo de operación anual de cada una de las rutas planteadas, se obtuvo que el costo de producción de una tonelada de MgO por la ruta R-1 es \$744.74 y el costo de producir una tonelada de MgO por la ruta R-2 es \$887.00, Dong *et al.*, (2018) reportaron costos de producción de MgO vía NaOH, NH₄OH y CaO de \$1526.0, \$909.0 y \$622.0 por tonelada de MgO producido a partir de salmueras del proceso de desalinización de agua de mar, este costo equivale al costo de materias primas y a los requerimientos de energía. Los costos obtenidos en este trabajo, vía el aprovechamiento de salmueras residuales del proceso de producción de NaCl, no se encuentran distantes de los ya reportados empleando otras fuentes de salmuera como

materia prima, a partir del estudio de mercado realizado se puede concluir que el margen de ganancia antes de impuestos por la R-1 es de \$855.26 t/MgO y \$713.00 t/MgO por R-2.

Por otra parte, al evaluar los indicadores económicos, ambas rutas presentan viabilidad para el establecimiento del proceso, se tiene una TIR de 76.17 % por R-1 y del 47.73 % por R-2, por lo que el tiempo de retorno de la inversión es de 0.8 años por el proceso R-1 y 1.5 años por el proceso R-2, siendo positivos los flujos de efectivo obtenidos.

CONCLUSIONES

La caracterización de la salmuera residual del proceso de producción de NaCl presentó altas concentraciones de magnesio, lo cual la hizo factible para su aprovechamiento en la recuperación de MgO. Los esquemas de reacción propuestos para la obtención de MgO a partir de las salmueras residuales, por vía húmeda, usando las bases de carbonato de sodio y óxido de calcio fueron químicamente factibles, aunque se obtuvieron mejores resultados empleando carbonato de sodio como base. Al simular las dos propuestas, utilizando el software SuperPro Designer, para obtener los procesos a escala industrial, se encontró que ambos son económicamente viables

La simulación del proceso R-1 y R-2 en el software SuperPro Designer empleando una alimentación de 10 m³ salmuera por lote permitió conocer los costos asociados a la producción de MgO empleando las bases mencionadas, los resultados de la simulación de los procesos R-1 y R-2 mostraron que es económicamente factible la producción de MgO por ambas rutas, al utilizar Na₂CO₃ como base, es posible producir MgO (composición del 75 %); y con CaO (composición del 72 %). Asimismo, la primera presenta una TIR de 0.8 años vs 1.5 años para el proceso R-2, resultando ser más atractivo el proceso R-1 ya que la recuperación de la inversión sería en diez meses.

PERSPECTIVAS

Realizar el proceso a escala piloto y con los datos obtenidos simular nuevamente el proceso y mediante un análisis de sensibilidad seleccionar el volumen de operación anual óptimo.

REFERENCIAS

- (1) U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries*; 2011. <https://doi.org/10.1029/92GL00258>.
- (2) Minero, D. general de desarrollo. Perfil de Mercado de La Sal 2014. **2014**, 52.
- (3) Kilic, O. ; Kilic, A. M. Recovery of Salt Co-Products during the Salt Production from Brine. *Desalination* **2005**, 186 (1–3), 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.05.014>.
- (4) Xuening, F.; Lei, C.; Yuman, D.; Min, J.; Jinping, F. CFD Modeling and Analysis of Brine Spray Evaporation System Integrated with Solar Collector. *Desalination* **2015**, 366, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.027>.
- (5) Dong, H.; Unluer, C.; Yang, E.; Al-tabbaa, A. Recovery of Reactive MgO from Reject Brine via the Addition of NaOH. *Desalination* **2018**, 429 (November 2017), 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.021>.
- (6) Dong, H.; Unluer, C.; Yang, E.; Al-tabbaa, A. Hydrometallurgy Synthesis of Reactive MgO from Reject Brine via the Addition of NH₄ OH. *Hydrometallurgy* **2017**, 169, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.010>.
- (7) Ruan, S.; Unluer, C. Comparative Life Cycle Assessment of Reactive MgO and Portland Cement Production. *J. Clean. Prod.* **2016**, 137 (x), 258–273. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.071>.
- (8) Dong, H.; Yang, E.; Unluer, C.; Jin, F.; Al-tabbaa, A. Investigation of the Properties of MgO Recovered from Reject Brine Obtained from Desalination Plants. *J. Clean. Prod.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.032>.
- (9) Yousefi, S.; Ghasemi, B.; Tajally, M.; Asghari, A. Optical Properties of MgO and Mg(OH)₂ nanostructures Synthesized by a Chemical Precipitation Method Using Impure Brine. *J. Alloys Compd.* **2017**, 711, 521–529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.036>.
- (10) Pilarska, A. A.; Klapiszewski, Ł. Recent Development in the Synthesis , Modi Fi Cation and Application of Mg (OH)₂ and MgO : A Review. **2017**, 319, 373–407. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.009>.
- (11) Wang, G. S.; Sun, D. L.; Liang, H.; Kong, C. Y. Synthesis of Magnesium Oxide Nanomaterials Using Magnesium Carbonate as Precursors. *Adv. Mater. Res.* **2011**, 308–310, 132–135. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.308-310.132>.
- (12) Ren, W.; Xue, B.; Lu, C.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Jiang, L. Evaluation of GHG Emissions from the Production of Magnesia Refractory Raw Materials in Dashiqiao , China. *J. Clean. Prod.* **2016**, 135, 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.118>.
- (13) Pilarska, A. A.; Klapiszewski, Ł.; Jesionowski, T. Recent Development in the Synthesis, Modification and Application of Mg(OH)₂ and MgO: A Review. *Powder*

- Technol.* **2017**, 319, 373–407. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.009>.
- (14) CHENG, W.; LI, Z.; Demopoulos, G. P. Effects of Temperature on the Preparation of Magnesium Carbonate Hydrates by Reaction of MgCl₂ with Na₂CO₃. *Chinese J. Chem. Eng.* **2009**, 17 (4), 661–666. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60260-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60260-8).
- (15) Guo, M.; Li, Q.; Ye, X.; Wu, Z. Magnesium Carbonate Precipitation under the Influence of Polyacrylamide. *Powder Technol.* **2010**, 200 (1–2), 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.02.006>.
- (16) López, D. E.; Trembly, J. P. Desalination of Hypersaline Brines with Joule-Heating and Chemical Pre-Treatment: Conceptual Design and Economics. *Desalination* **2017**, 415 (April), 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.003>.
- (17) Dévora, G.; González, R.; Fernández, P. TÉCNICAS PARA DESALINIZAR AGUA DE MAR Y SU DESARROLLO EN MÉXICO. *Ra Ximhai* **2012**, 8, 57–68.
- (18) Jones, E.; Qadir, M.; Vliet, M. T. H. Van; Smakhtin, V.; Kang, S. Science of the Total Environment The State of Desalination and Brine Production: A Global Outlook. *Sci. Total Environ.* **2019**, 657, 1343–1356. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.076>.
- (19) Morillo, J.; Usero, J.; Rosado, D.; El, H.; Riaza, A.; Bernaola, F. Comparative Study of Brine Management Technologies for Desalination Plants. *DES* **2020**, 336 (2014), 32–49. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.038>.
- (20) Kim, D. H. A Review of Desalting Process Techniques and Economic Analysis of the Recovery of Salts from Retentates. *Desalination* **2011**, 270 (1–3), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.041>.
- (21) Mohammad, A. F.; El-naas, M. H.; Al-marzouqi, A. H.; Suleiman, M. I.; Musharfy, M. Al. Journal of Water Process Engineering Optimization of Magnesium Recovery from Reject Brine for Reuse in Desalination Post-Treatment. *J. Water Process Eng.* **2019**, 31 (March), 100810. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100810>.
- (22) Giwa, A.; Dufour, V.; Al Marzooqi, F.; Al Kaabi, M.; Hasan, S. W. Brine Management Methods: Recent Innovations and Current Status. *Desalination* **2017**, 407, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.12.008>.
- (23) Zhao, J.; Cheng, H.; Wang, X.; Cheng, W.; Cheng, F. Experimental Investigation and Cost Assessment of the Salt Production by Solar Assisted Evaporation of Saturated Brine. *Chinese J. Chem. Eng.* **2018**, 26 (4), 701–707. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.08.016>.
- (24) Ahmad, N.; Baddour, R. E. A Review of Sources, Effects, Disposal Methods, and Regulations of Brine into Marine Environments. *Ocean Coast. Manag.* **2014**, 87, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2013.10.020>.
- (25) Chung, H. W.; Nayar, K. G.; Swaminathan, J.; Chehayeb, K. M.; Lienhard V, J. H. Thermodynamic Analysis of Brine Management Methods: Zero-Discharge Desalination and Salinity-Gradient Power Production. *Desalination* **2017**, 404, 291–303. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.022>.

- (26) Guan, Y.; Li, J.; Cheng, F.; Zhao, J.; Wang, X. Influence of Salt Concentration on DCMD Performance for Treatment of Highly Concentrated NaCl, KCl, MgCl₂ and MgSO₄ solutions. *Desalination* **2015**, *355*, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.005>.
- (27) S. Estefan, F. Awadalla, A. Y. Process Technology for Recovery of Magnesia from Brines. *Powder Technol.* **1980**, *27* (2), 233–240. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(80\)85028-5](https://doi.org/10.1016/0032-5910(80)85028-5).
- (28) Shahmansouri, A.; Min, J.; Jin, L.; Bellona, C. Feasibility of Extracting Valuable Minerals from Desalination Concentrate: A Comprehensive Literature Review. *J. Clean. Prod.* **2015**, *100*, 4–16. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.031>.
- (29) Ettouney, H. Brine Entrainment in Multistage Flash Desalination. *Desalination* **2005**, *182* (1–3), 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.011>.
- (30) Ma, J. Alibaba Group https://spanish.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=MgO.
- (31) Agilent Technologies. Espectrómetro de Emisión Atómica de Plasma Por Microondas MP-AES 4200.
- (32) Method 3015 Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples. **2007**, No. February, 1–25.
- (33) Smith, R. (Chemical engineer). *Chemical Process Design and Integration*; 2005. <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.124164>.
- (34) Perry, R. *Manual Del Ingeniero Químico*; 2001.
- (35) Peters, M.; Timmerhaus, K. *Plan Designs and Economics for Chemical Engineers*; 1991.
- (36) TEFSA. *Manual de Técnicas de Filtración*.
- (37) Boateng, A. *Rotatory Kiln. Transport Phenomena and Transport Process*; 2008.
- (38) FEECO INTERNATIONAL. Rotary Kiln Handbook; 2016; p 37.
- (39) Intelligen, I. SuperPro Designer http://www.intelligen.com/superpro_overview.html.
- (40) Baca, G. *Evaluación de Proyectos*; Mc Graw Hill, 2013.
- (41) Yuan, R.; Shen, Y. Bioresource Technology Catalytic Pyrolysis of Biomass-Plastic Wastes in the Presence of MgO and MgCO₃ for Hydrocarbon-Rich Oils Production. *Bioresour. Technol.* **2019**, *293* (August), 122076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122076>.
- (42) Devasahayam, S.; Strezov, V. Thermal Decomposition of Magnesium Carbonate with Biomass and Plastic Wastes for Simultaneous Production of Hydrogen and Carbon Avoidance. *J. Clean. Prod.* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.017>.

- (43) Devasahayam, S. Catalytic Actions of MgCO₃ / MgO System for Efficient Carbon Reforming Processes. *Sustain. Mater. Technol.* **2019**, *22*, e00122. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00122>.
- (44) Chen, Y.; Zhou, T.; Fang, H.; Li, S.; Yao, Y.; He, Y. A Novel Preparation of Nano-Sized Hexagonal Mg (OH)₂. *Procedia Eng.* **2015**, *102*, 388–394. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.169>.
- (45) Reklaitis, G. V. *Material and Energy Balances*.
- (46) Rotoplas. Catalogo Industrial Rotoplas.
- (47) Echeverr, A. Diseño de Un Horno Rotatorio Para La Fabricación de Cemento . **2016**, No. December. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.21823.92324>.

ANEXOS I. COTIZACIONES DE ÓXIDO DE MAGNESIO



ALSAK, S.A. DE C.V.

ESPECIFICACIONES

PRODUCTO: **OXIDO DE MAGNESIO LIGERO**

DESCRIPCION	ESPECIFICACION
CaO	0.95 % MAX.
SiO ₂	0.20 % MAX.
Fe ₂ O ₃	0.12 % MAX.
Al ₂ O ₃	0.15 % MAX.
Cl	0.75 % MAX.
SO ₄	0.60 % MAX.
MgO	75.00 % MIN.
Color	Blanco



ALSAK, S.A. DE C.V.

Estimado Ing. Luis Platas

Buenos días, un gusto saludarle, por este conducto me permito cotizar a usted nuestro siguiente producto:

OXIDO DE MAGNESIO LIGERO \$32.00
M.N./KG.+IVA SACOS DE 25 KGS.

El precio anterior se considera L.A.B. Ciudad de México y zona conurbada para una venta mínima de 1 tonelada.

Condiciones de pago: Contado (depósito anticipado a la entrega). Este es el único que se maneja.

Adjunto le envío especificación.

Tiempo de entrega: 2 a 3 días después de confirmado su pedido y recibido su depósito.

Precio sujeto a cambio sin previo aviso.

Quedo a sus órdenes para cualquier información adicional al respecto.

Atte.

Adriana Ayala
Ventas
Tel. 52081503 Ext. 102

INDUSTRIAL HOCESA SA DE CV
IH000915055

Cotización



**Industrial
HOCESA**, S.A. de C.V.

Cliente
LIADY
Mérida, Yuc. RFC:

Fecha	Folio
05/jul./2019	JG198

Vigencia	Condiciones	Vendedor	L.A.B.	Tiempo de Entrega	
	Contado	JG	NUESTRA PLANTA	INMEDIATO	
Artículo	Nombre	Unidades	U.med.	Precio/KG	Importe
MGOEY5225	Oxido de Magnesio (EYS225)	1	KG	1.15	1.15

(Un usd 33/100)

Subtotal 1.15
IVA 16% 0.18

Observaciones:

Total (USD) 1.33



Monterrey, N.L. 8 de Julio del 2019.

Atención: Ing. Luis Platas.

Cotización: Óxido de Magnesio.

Un Cordial Saludo!

Por medio de la presente deseamos indicarle el precio del producto solicitado para cotización.

Producto	Precio USD/Kg.	Consumo / Mes	Unidad	Total USD
Óxido de Magnesio	\$1.33	1,000	kg	\$ 1,330.00

Condiciones Generales / Pago

- Pago Anticipado (de contado / transferencia interbancaria).
- Tiempo de entrega 5 días hábiles después del pago.
- Presentación: Polvo - Sacos de 25Kg.
- Pagadero en moneda nacional al tipo de cambio de la fecha de pago.
- Vigencia de la cotización 30 días después de su emisión.
- Precio en USD y No incluye IVA.
- Incoterm: LAB Monterrey, puesto en la fletera de preferencia.

Nota: Precio sujeto a cambio sin previo aviso.

Quedamos a sus órdenes para cualquier duda o comentario.

Atentamente:

Mónica González

Gerente Comercial

Química Next SA de CV

quimicanext@gmail.com

Oficina: (81) 1360 3136

ANEXOS II. BALANCE DE ENERGIA DEL PROCESO

Balance de energía R-1

El balance de energía en las primeras etapas del proceso: Reactor, Decantador y Filtro rotatorio a vacío se realizó a temperatura ambiente, sin suministro de calor, por lo que el balance de energía se reduce al calor de reacción estándar (ΔH_R) a 25°C de cada una de las reacciones que se llevan a cabo en el reactor. Se considera despreciable la variación de temperatura de la alimentación (27°C) con respecto a la temperatura de referencia de las entalpías de formación (25°C), por lo que no se realizó el ajuste con los valores de C_p .^{34,37,45}

ΔH_F , Sólidos	Unidades (Kcal/mol)	ΔH_F , soluciones	Unidades (Kcal/mol)
Mg(OH) ₂	-221.9	MgCl ₂	-189.76
CaCl ₂	-190.6	MgSO ₄	-325.4
MgCl ₂	-153.22	Na ₂ CO ₃	-275.13
MgSO ₄	-304.94	NaCl	-97.324
NaCl	-98.321	H ₂ O	-68.317
CaSO ₄	-338.76	Na ₂ SO ₄	-330.82
Ca(OH) ₂	-235.58	Ca(OH) ₂	-239.2
CaO	-151.7	CaCl ₂	-209.15
MgO	-143.84		
MgCO ₃	-261.7		
NaOH	-101.96		

Las reacciones que se llevan a cabo en el reactor son endotérmicas y absorben la cantidad de calor que se muestra a continuación:

$$1. (\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = (\Delta H_F, \text{Na}_2\text{SO}_{4,\text{ac}}) + (\Delta H_F, \text{MgCO}_{3,\text{s}}) - (\Delta H_F, \text{MgSO}_{4,\text{ac}}) - (\Delta H_F, \text{Na}_2\text{CO}_{3,\text{ac}})$$

$$(\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = (-330.82 \text{ kcal/mol}) + (-261.70 \text{ kcal/mol}) - (-325.4 \text{ kcal/mol} - 275.13 \text{ kcal/mol}) = 8.01 \text{ kcal/mol} \text{ (33.51 kJ/mol)}$$

$$2. (\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = 2 \times (\Delta H_F, \text{NaCl}_{,\text{ac}}) + (\Delta H_F, \text{MgCO}_{3,\text{s}}) - (\Delta H_F, \text{MgCl}_{2,\text{ac}}) - (\Delta H_F, \text{Na}_2\text{CO}_{3,\text{ac}})$$

$$(\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = 2 \times (-97.324 \text{ kcal/mol}) + (-261.70 \text{ kcal/mol}) - (-189.76 \text{ kcal/mol} - 275.13 \text{ kcal/mol}) = 8.524 \text{ kcal/mol} \quad \mathbf{(35.74 \text{ kJ/mol})}$$

El incremento en la temperatura de la corriente de salida del reactor es alrededor de 2 - 5 °C. En las corrientes que entran y salen del decantador y filtro rotatorio a vacío no se libera energía.

A la salida del filtro rotatorio a vacío, la corriente presenta una composición másica de 35.54% de MgCO₃ y 58.26% de H₂O, esta agua se eliminó mediante un precalentamiento que se realizó en un secador de lodos a 110°C.

El calor que debe ser suministrado para evaporar una masa de 2374.80 kg de agua presente en la corriente, se determinó apartir del calor específico del agua y el incremento de temperatura necesario, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$Q = mC_p\Delta T$$

$$Q = 2374.80 \text{ kg} (1 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}) (110 - 26 \text{ } ^\circ\text{C}) = 199,483.2 \text{ Kcal} (834,637.7 \text{ kJ})$$

El calor latente de evaporación es la cantidad de energía requerida por una sustancia para cambiar de fase, para el agua este calor es de: 2257 kJ/kg (539,4 Kcal/kg) a 97 °C. Por lo tanto, el calor necesario para evaporar la masa de agua es:

$$Q_{\text{vap}} = 2374.8 \text{ kg} (2257 \text{ kJ/kg}) = 5,359,923.6 \text{ kJ}$$

El calor total necesario para evaporar 2374.80 kg de agua es de (834,637.7 + 5,359,923.6 kJ)= **6,194,561.3 kJ** en el supuesto de una eficiencia de evaporación del 100 % y sin considerar perdidas de calor por radiación.

El simulador determino que la eficiencia de evaporación de acuerdo con las condiciones de la alimentación es de 62.36% y se consideraron perdidas por radiación de un 5% por lo que para evaporar el volumen de agua señalado es necesario suministrar 8,594,116.3 kJ/h de calor, este calor es suministrado por 4078.0 kg/ h de vapor alimentado a una temperatura de 152°C.

La temperatura de salida de la corriente de MgCO₃ es de 110°C, por lo que se determinó el calor necesario para calcinar 1448.69 kg de MgCO₃/Batch a una temperatura de 700 °C.

$$\text{El balance de energía es: } \frac{dQ}{dt} = r_1 (\Delta H_{R1, 973 \text{ K}}) - N^{\text{ent}} \int_{383}^{373} C_{p_{\text{MgCO}_3}} dT$$

El calor de reacción estándar a 25°C es:

$$(\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = (\Delta H_{F, \text{CO}_{2,g}}) + (\Delta H_{F, \text{MgO}_{,s}}) - (\Delta H_{F, \text{MgCO}_{3,s}})$$

$$(\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = (-94.052 \text{ kcal/mol}) + (-143.840 \text{ kcal/mol}) - (-261.70 \text{ kcal/mol}) = \mathbf{23.800 \text{ kcal/mol}}$$

Es necesario corregir el calor estándar a 700°C, por lo que se utilizan los valores de Cp de CO₂, MgO y MgCO₃:

$$C_p \text{ CO}_2 = 10.34 + 0.00274T - 195500/T^2 \quad (273-1200 \text{ K})$$

$$\int_{298}^{973} C_{p\text{CO}_2} = 7.983 \text{ kcal/mol}$$

$$C_p \text{ MgO} = 10.86 + 0.001197T - 208700/T^2 \quad (273 - 2073 \text{ K})$$

$$\int_{298}^{973} C_{p\text{MgO}} = 7.912 \text{ kcal/mol}$$

$$C_p \text{ MgCO}_3 = 16.9$$

$$\int_{298}^{973} C_{p\text{MgCO}_3} = 11.407 \text{ kcal/mol}$$

El calor estándar de reacción corregido a 700°C es: 23.800 kcal/mol + (7.983 + 7.912 - 11.407 kcal/mol) = 28.288 kcal/mol

La integral de diferencia de entalpia para el MgCO₃ de la temperatura de alimentación (110°C) a la temperatura de calcinación (700°C) es: $\int_{383}^{973} C_{p\text{MgCO}_3} dT = 9.971 \text{ Kcal/mol}$

Finalmente, a partir de los balances de materia se conocen los moles que entraron de MgCO₃, la conversión de la reacción fue del 99%, por lo que se conoce la concentración de moles de salida de MgCO₃

Por definición $r = -X(N_{\text{MgCO}_3}^{\text{in}})/\sigma_{\text{MgCO}_3} \rightarrow r = -0.99(17,182.89 \text{ mol/Batch})/-1 = 17,011.06 \text{ Kg mol}$

La razón de suministro de calor en el horno para una alimentación de 17.182 kg mol/Batch de MgCO₃ es de

$$\frac{dQ}{dt} = r_1 (\Delta H_{R1, 973 \text{ K}}) - N^{\text{ent}} \int_{383}^{973} C_{p\text{MgCO}_3} dT$$

$$\frac{dQ}{dt} = 17,011.06 \text{ kg mol/Batch} (28.288 \text{ kcal/mol}) + 17,182 \text{ kg mol/Batch} (9.971 \text{ kcal/mol})$$

$Q = 652,530.58 \text{ kcal/Batch} (2.7302\text{E}6 \text{ kJ Batch})$ para la calcinación de 1494.44 kg de MgCO₃

Suponiendo perdidas de calor por un 10%, el calor suministrado fue de **3,003,220 kJ/Batch**, este calor será suministrado por vapor de alta presión el cual aporta 1755.53 kJ/kg, por lo que son necesarios 1710.72 Kg de Vapor de alta presión/Batch para suministrar esta energía por Batch.

Balance de energía R-2

El balance de energía en las primeras etapas del proceso: Reactor, Decantador y Filtro rotatorio a vacío se realizó a temperatura ambiente, sin suministro de calor, por lo que el balance de energía se reduce al calor de reacción estándar (ΔH_R) a 25°C de cada una de las reacciones que se llevan a cabo en el reactor. Se considera despreciable la variación de temperatura de la alimentación (27°C) con respecto a la temperatura de referencia de las entalpías de formación (25°C), por lo que no se realizó el ajuste con los valores de C_p .

Las reacciones que se llevan a cabo en el reactor son exotérmicas y liberan la cantidad de calor que se muestra a continuación:^{41,43,47}

$$1. (\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = (\Delta H_F, \text{CaSO}_{4,s}) + (\Delta H_F, \text{MgCl}_{2,ac}) - (\Delta H_F, \text{MgSO}_{4,ac}) - (\Delta H_F, \text{CaCl}_{2,ac})^{41}$$

$$(\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = (-338.76 \text{ kcal/mol}) + (-189.76 \text{ kcal/mol}) - (-325.4 \text{ kcal/mol} - 190.6 \text{ kcal/mol}) = -12.52 \text{ kcal/mol} \quad \mathbf{(-52.38 \text{ kJ/mol})}$$

$$2. (\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = (\Delta H_F, \text{Mg(OH)}_{2,s}) + (\Delta H_F, \text{CaCl}_{2,ac}) - (\Delta H_F, \text{MgCl}_{2,ac}) - (\Delta H_F, \text{CaO}_{,s}) - (\Delta H_F, \text{H}_2\text{O})^{41}$$

$$(\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = (-221.90 \text{ kcal/mol}) + (-209.15 \text{ kcal/mol}) - (-189.76 \text{ kcal/mol} - 151.7 - 68.32 \text{ kcal/mol}) = -21.27 \text{ kcal/mol} \quad \mathbf{(-89.0 \text{ kJ/mol})}$$

A la salida del filtro rotatorio a vacío, la corriente presenta una composición másica de 47.87% de Mg(OH)_2 y 39.22% de H_2O , esta agua se eliminó mediante un precalentamiento que se realizó en un secador de lodos a 110°C.

El calor que debe ser suministrado para evaporar una masa de 835.00 kg de agua presente en la corriente, se determinó apartir del calor específico del agua y el incremento de temperatura necesario, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$Q = mC_p\Delta T$$

$$Q = 865.00 \text{ kg} (1 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}) (110 - 26 \text{ } ^\circ\text{C}) = \mathbf{304,009.44 \text{ kJ}} (72,660.00 \text{ kcal})$$

El calor latente de evaporación es la cantidad de energía requerida por una sustancia para cambiar de fase, para el agua este calor es de: 2257 kJ/kg a 97 °C. Por lo tanto, el calor necesario para evaporar la masa de agua es:

$$Q_{\text{vap}} = 865.00 \text{ kg} (2257 \text{ kJ/kg}) = \mathbf{1,952,305.00 \text{ kJ}}$$

El calor total necesario para evaporar esta masa de agua es de (304,009.44 kJ + 1,952,305.00 kJ)= **2,256,314.44 kJ** en el supuesto de una eficiencia de evaporación del 100 % y sin considerar pérdidas de calor por radiación.

El simulador determino que la eficiencia de evaporación de acuerdo con las condiciones de la alimentación es de 60.50% y se consideraron pérdidas por radiación de un 5% por lo que para evaporar el agua es necesario suministrar 3,260,374.36 kJ/h de calor, este calor es suministrado por 1444.56 kg/ h de vapor alimentado a una temperatura de 152°C, la variación entre los resultados de los balance a partir de datos de tablas y los obtenidos por simulador fue del 5%.

La temperatura de salida de la corriente de Mg(OH)₂ es de 110°C, por lo que se determinó el calor necesario para calcinar 1029.40 kg de Mg(OH)₂/Batch a una temperatura de 700 °C.

El balance de energía es: $dQ/dt = r_1 (\Delta H_{R1}, 973 \text{ K}) - N^{\text{ent}} \int_{383}^{373} C_{p\text{Mg(OH)}_2} dT$

El calor de reacción estándar a 25°C es:⁴¹

$$(\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = (\Delta H_{F, \text{H}_2\text{O}}) + (\Delta H_{F, \text{MgO}}) - (\Delta H_{F, \text{Mg(OH)}_2})$$

$$(\Delta H_R) @ 25^\circ\text{C} = (-57.80 \text{ kcal/mol}) + (-143.840 \text{ kcal/mol}) - (-221.90 \text{ kcal/mol}) = 20.30 \text{ kcal/mol} \text{ (**84.93 kJ/mol**)}$$

Es necesario corregir el calor estándar a 700°C, por lo que se utilizan los valores de Cp de H₂O, MgO y Mg(OH)₂:

$$C_p \text{ H}_2\text{O} = 8.22 + 0.00015T + 0.00000134T^2 \quad (298-2500 \text{ K})$$

$$\int_{973}^{298} C_{p\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{23.93 \text{ kJ/mol}} \text{ (5.72 kcal/mol)}$$

$$C_p \text{ MgO} = 10.86 + 0.001197T - 208700/T^2 \quad (273 -2073 \text{ K})$$

$$\int_{973}^{298} C_p \text{ MgO} = \mathbf{33.10 \text{ kJ/mol}} \text{ (7.91 kcal/mol)}$$

$$C_p \text{ MgCO}_3 = 18.2$$

$$\int_{973}^{298} C_p \text{ MgCO}_3 = \mathbf{51.40 \text{ kJ/mol}} \text{ (12.28 kcal/mol)}$$

El calor estándar de reacción corregido a 700°C es: 84.93 kJ/mol + (23.93 + 33.10 -51.40 kJ/mol) = 90.56 kJ/mol

La integral de diferencia de entalpia para el Mg(OH)₂ de la temperatura de alimentación (110°C) a la temperatura de calcinación (700°C) es: $\int_{973}^{383} C_p \text{ Mg(OH)}_2 dT = 44.936 \text{ kJ/mol}$

Finalmente, a partir de los balances de materia se conocen los moles que entraron de Mg(OH)₂, la conversión de la reacción fue del 99%, por lo que se conoce la concentración de moles de salida de Mg(OH)₂. Por definición el avance de reacción es :

$$r = -X(N_{\text{Mg(OH)}_2}^{\text{in}})/\sigma_{\text{MgCO}_3} \rightarrow r = -0.99(17.44 \text{ Kmol/Batch})/-1 = 17.27 \text{ Kmol}$$

La razón de suministro de calor en el horno de Mg(OH)_2 se encuentra en función de la siguiente ecuación

$$dQ/dt = r_1 (\Delta H_{R1, 973 \text{ K}}) - N^{\text{ent}} \int_{973}^{383} C_p \text{Mg(OH)}_2 dT$$

$$dQ/dt = 17.27 \text{ kmol/Batch} (90.56 \text{ kJ/kmol}) + 17.44 \text{ kmol/Batch} (44.94 \text{ kJ/kmol})$$

$$Q = 2,347,723.60 \text{ kJ/Batch para la calcinación de } 1018.99 \text{ kg de } \text{Mg(OH)}_2$$

Suponiendo pérdidas de calor por un 10%, el calor suministrado para compensar estas pérdidas fue de 2,582,495.96 kJ/Batch, este calor será suministrado por vapor de alta presión el cual aporta 1755.73 kJ/kg, por lo que son necesarios 1470.89 Kg de Vapor de alta presión/Batch para suministrar esta energía por Batch.

ANEXOS III. SELECCIÓN DE EQUIPOS DE PROCESO

La selección de equipos fue un paso determinante para minimizar los costos del proceso, para ello se cotizaron equipos con los proveedores: Rotolplas, EddyPump Cooperation, FEECO Internacional, Técnicas de Filtración S.A. (TEFSA), Komline-Sanderson, Henan Zhengzhou Mining Machinery Co., Ltd. (ZK CORP.)

El único requerimiento para el diseño del reactor es que el material sea resistente a la corrosión, este hecho incrementa los costos debido a que el material sugerido para la construcción del horno es acero inoxidable, sin embargo, debido a que se trabaja a temperaturas y presiones ambiente, una opción de diseño son los tanques de polietileno alta densidad, el catálogo del proveedor Rotoplas ofrece diseños de equipos para la industria, en donde se sugiere el tipo de reforzamiento (Ver Figura 28) del equipo de acuerdo al tipo de químico a utilizar, para nuestro proceso sería necesario un reforzamiento del 20% debido a la densidad de la salmuera es de 1.26 g/cm^3 . En este mismo manual se cuenta con una guía de resistencia química para el polietileno alta densidad de acuerdo con el químico a utilizar, ver Figura 29.

Color, Nomenclatura de refuerzo	Densidad (g/m^3) del químico a almacenar
Estándar Sin Refuerzo	1.00 - 1.20
20% Reforzado	1.21 - 1.50
40% Reforzado	1.51 - 1.90
No se recomienda	

Figura 28. Consideración de refuerzos de acuerdo con la densidad de la sustancia

A partir de este análisis se comprobó los químicos a emplear en nuestro proceso presentan compatibilidad con el PEAD, por lo que un reactor fabricado en este material sería más económico. Las tolvas presentan un diseño cónico lo que facilita el vaciado de las soluciones almacenadas, además son utilizadas en los sistemas de tratamiento de aguas y son fabricadas en capacidades de hasta 25 m^3 el diseño se puede apreciar en la Figura 30. El costo de una tolva de entre $15 - 20 \text{ m}^3$ tiene un costo promedio \$150,000 – 200,000 Mxn. ⁴⁶

Guía de resistencias químicas para polietileno de alta densidad									
Nomenclatura	S= Satisfactorio, si se recomienda emplear PEAD para esta aplicación	NS= No satisfactorio, no se recomienda emplear PEAD para esta aplicación				ND= No se tienen datos disponibles			
		Resistencia al ataque químico		Tipo de empaque sugerido		Conexión sugerida		Refuerzo (%)	
Químico o disolvente	(%)	20 °C	60 °C	v=viton	e=EPDM	PP=polipropileno	Otra	Temperatura 20 °C	Temperatura 60 °C
1 Acetato de amilo	100%	NS	NS	-	-	-	-	NS	NS
2 Acetona		S	S	-	e	PP	-	0	0
3 Acetato de sodio	Saturado	S	S	-	e	PP	-	0	0
4 Acetato de etilo	100%	NS	NS	-	-	-	-	NS	NS
5 Acetato de plomo	Saturado	S	S	-	e	PP	-	40	40
6 Aceites y ácido grasos		NS	NS	-	-	-	-	0	0
7 Aceite de alcanfor		ND	ND	-	-	-	-	ND	ND
8 Aceite de castor		ND	ND	-	-	-	-	ND	ND
9 Aceite combustible		NS	NS	-	-	-	-	NS	NS
10 Aceite de linaza		NS	NS	-	-	-	-	NS	NS
11 Aceite de semilla de algodón		S	S	v	-	pp	-	0	0
12 Aceite lubricante		NS	NS	-	-	-	-	NS	NS
13 Aceites minerales		S	NS	v	-	PP	-	0	NS
14 Aceite para transformador		NS	NS	-	-	-	-	NS	NS
15 Ácido arsénico	100%	ND	ND	-	-	-	-	ND	ND

Figura 29. Guía de resistencia química para PEAD

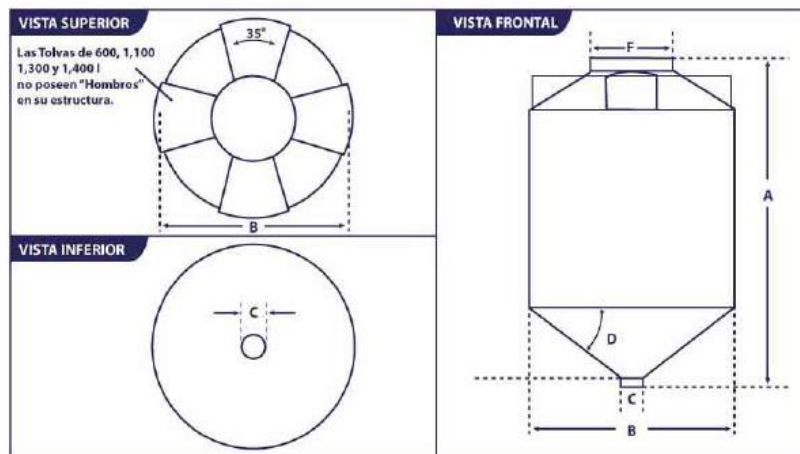


Figura 30. Diseño de Tolvas

Una opción diferente al sistema de agitación dentro del reactor con una propela es realizar recirculación constante para que las mezclas se encuentren en continuo contacto, esto se puede lograr empleando bombas para lodos ver Figura 31, una bomba con capacidad de 68.10 m³/h nos ofrece la posibilidad de realizar un recirculado total de todo el volumen del reactor 4-5 veces, estas bombas tienen un costo de \$19,050.00 Mxn.

Commercial Slurry Pump - 2 Inch

MODEL #	
2-Inch C 2300 Commercial Slurry Pump	

OPERATING LEVELS	
MIN FLOW	15 GPM
MAX FLOW	300 GPM
HEAD RANGE	Up to 200 ft
DISCHARGE SIZE	2 inch
SUCTION SIZE	3 inch
SOLIDS HANDLING	Solids up to 1.5 inches
MAX SPEED	1800 RPM
PERCENT SOLIDS	Up to 40-70% Solids



*Typical Deployment Photo. Dredge pumps can be deployed vertically or horizontally. Photos for general guidance. Contact us for further details.

PARTS	STANDARD MATERIALS
ROTOR	High Chrome 28%, Ductile Iron, Stainless Steel, Duplex Stainless - Various sizes and custom metals available.
VOLUTE CASING	High Chrome 28%, Ductile Iron, Stainless Steel, Duplex Stainless - Custom metals available.
SHAFT	Chromemoly or Stainless Steel
MECHANICAL SEAL	Dual Tungsten or Silicon Carbide Mechanical Seal with Self Contained Seal Flushing System
BEARING HOUSING	Ductile Iron or Stainless Steel

Figura 31. Bomba para lodos

El diseño de filtros rotatorios a vacío y hornos rotatorios no es tan sencillo ya que para ello se necesita una serie de variables que necesitan ser determinadas a escala planta piloto, los proveedores anteriormente mencionados, antes de dar precios de equipos sugieren procesar muestras en sus laboratorios de pruebas, esto con el fin de diseñar el proceso lo más apegado posible a nuestras necesidades.

De acuerdo con las necesidades del proceso de filtración y lavado de la torta, el filtro que presentan mayor versatilidad es el filtro de tambor rotatorio a vacío (Figura 32), dentro de las ventajas que proporciona este filtro de acuerdo con los fabricantes (TEFSA y Komline-Sanderson) se encuentra:

- Son filtros totalmente continuos, no presenta tiempos muertos en su operación
- Ofrecen la posibilidad de realizar lavados continuos de la torta por aspersion
- Funcionamiento mecánico, simple y seguro evita averías y permite un fácil mantenimiento y limpieza
- Poco espacio requerido para su instalación

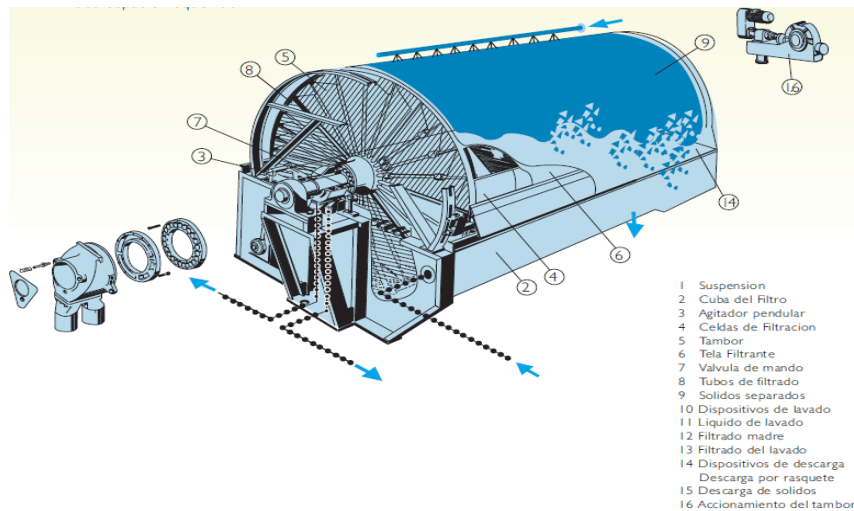


Figura 32. Filtro rotatorio a vacío (Catalogó TEFSA S.A.)

Además, ofrecen la posibilidad de diseñar el proceso con separación filtrado y del agua de lavado, de esta manera la solución filtrada no se diluye y el agua de lavado puede ser tratada y reutilizada. Los proveedores reportan que es posible separar sólidos con una eficiencia de hasta el 99%, así mismo es posible reducir la humedad de la torta. Por último, otra de las ventajas es que este tipo de filtro permiten el lavado de la torta, lo cual es determinante para minimizar las impurezas de NaCl en nuestro producto final.

Existen varios sistemas de descarga de la torta en base al espesor, consistencia y estructura de estas. El tipo de descarga recomendado por el fabricante Komline-Sanderson para tortas de $MgCO_3/Mg(OH)_2$ es: Descarga Flexibelt® y descarga por rodillos, ver Figura 33, la primera cuenta con una correa de filtro que pasa sobre un rodillo de descarga de velocidad variable con hélice elevada para una eliminación positiva de la torta, la segunda está equipada con un medio filtrante para retener partículas muy pequeñas.

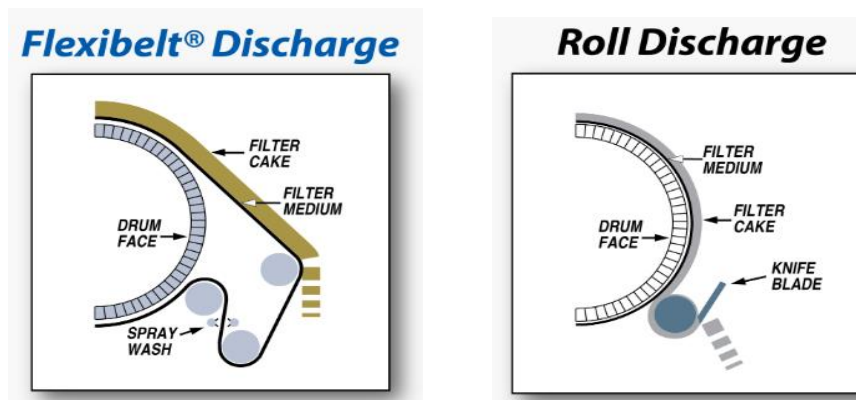


Figura 33. Sistemas de descarga de torta (Catalogo Komline-Sanderson)

Para la selección del tipo de horno, fueron consultados los manuales de los fabricantes FEECO INTERNATIONAL, Henan Zhengzhou Mining Machinery Co., Ltd. (ZK CORP.) 37,38

A partir de la información consultada se concluyó que el diseño más adecuado para nuestro proceso, son los hornos directos (Figura 34), ya que nuestro producto no presenta problemas (contaminación) al estar en contacto con los gases de combustión, además de que el proceso de combustión indirecta (Figura 35) es menos eficiente por las pérdidas de calor.



Figura 34. Horno rotatorio de combustión directa.

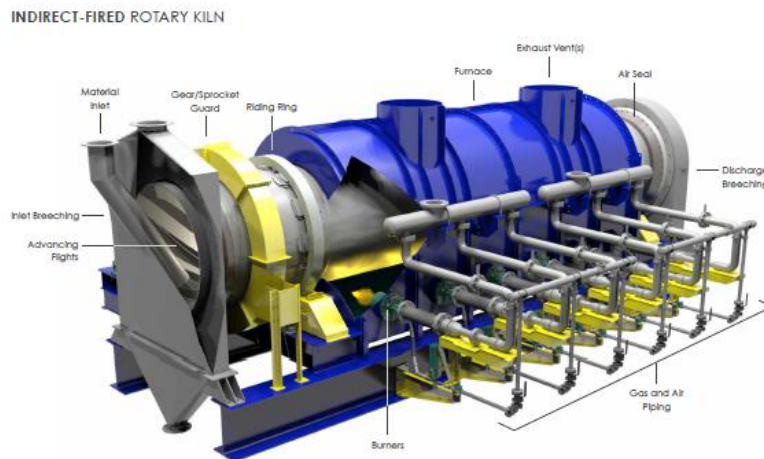


Figura 35. Horno de combustión indirecta

Debido a la baja eficiencia que presentan los hornos de tipo húmedos, se agregó un área de precalentamiento, donde el objetivo fue precalentar la torta y evaporar el agua presente, logrando de esta manera hacer más eficiente el proceso de calcinación.⁴⁷

