

PRODUCCIÓN DE HIDRÓXIDO DE MAGNESIO DE SALMUERAS MARINAS POR EL MÉTODO DE AMONIACIÓN EN UN CRISTALIZADOR CONTÍNUO

PRODUCTION OF MAGNESIUM HYDROXIDE FROM SEAWATER BITTERN BY AMMONIATION IN A CONTINUOUS CRYSTALYZER

YANEIS OBANDO; MARIELA FIGUERA; DANIEL LEÓN

Universidad de Oriente. Núcleo de Anzoátegui. Departamento de Ingeniería Química.

RESUMEN

En este trabajo se diseñó un equipo experimental a escala de banco para el desarrollo de un método para producir hidróxido de magnesio a partir de salmueras residuales con amoníaco. El método consiste en añadir amoníaco gaseoso a la salmuera residual en un reactor continuo, precipitando hidróxido de magnesio, el cual es separado de la solución, mediante filtración y este es lavado y secado. Se estudiaron las siguientes variables: velocidad de agitación, densidad de la salmuera, temperatura de reacción, tiempo de residencia y concentración de amoníaco en la solución. Los resultados revelaron que los valores óptimos obtenidos para las variables estudiadas son los siguientes: velocidad de agitación: 600 rpm; densidad de la salmuera: 28,406 °Be; temperatura de reacción: 25 °C; tiempo de residencia: 108 min; concentración de amoníaco en la solución: 8,874 % en peso. Se obtuvo un hidróxido de magnesio con una pureza de 86 % y un recobro de 92,57 %. Los análisis de difracción de rayos X corroboraron la pureza del sólido obtenido y los análisis de conteo de partículas arrojaron un tamaño promedio de 198 micrones, valor mayor a los reportados en los estudios realizados en reactores por cargas.

PALABRAS CLAVES: Hidróxido de Magnesio, Cristalización, Amoniación, Reactor continuo, Difracción de Rayos X, Salmueras residuales.

ABSTRACT

This paper reports on a bench-scale experimental model designed to produce magnesium hydroxide by mixing ammonia and seawater bittern in a continuous reactor. The solution thus obtained is then filtered and the resulting magnesium chloride is washed and dried. The variables studied were: churning speed, brine density, reaction temperature, reactor residence time, and ammonia concentration in the solution, the optimal values obtained being 600 rpm, 28.406° Be, 25° C, 108 min, and 8.874% in weight, respectively. A 92.57% recovery bore magnesium hydroxide with 86% purity, as confirmed by X-ray diffraction analysis. Particulate size distribution analysis yielded an average 198-micron diameter, a value in excess of those reported by studies performed in batch reactors.

KEY WORDS: Magnesium hydroxide, crystallization, ammoniation, continuous reactor, X-ray diffraction, seawater bittern

INTRODUCCIÓN

Las salmueras residuales se obtienen como producto secundario de los procesos de fabricación de cloruro de sodio, estas son fuentes ricas en magnesio que puede ser recuperado mediante cristalización, utilizando amoníaco gaseoso como agente precipitante.

En la actualidad el hidróxido de magnesio se produce a partir de agua de mar usando como agente precipitante dolomita o piedra caliza calcinada. La pureza del hidróxido de magnesio obtenido va a depender de la pureza de la dolomita o piedra caliza calcinada utilizada.

El hidróxido de magnesio se encuentra en la naturaleza

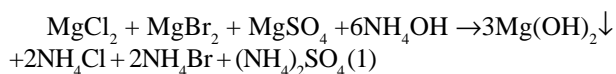
en forma de mineral llamado brucita, por lo general unido a la periclasa como producto de la hidratación de ésta o en forma de inclusiones en yacimientos de serpentina, magnesita y dolomita.

El hidróxido de magnesio es usado como materia prima de otros productos químicos como es el caso del óxido de magnesio utilizado en la industria de los refractarios, por lo que es muy importante conocer la morfología y la distribución de tamaño del producto cristalino. Se desea que el tamaño del cristal sea adecuado y uniforme para su comercialización y aceptación por los consumidores. La importancia del trabajo es la de utilizar un recurso natural abundante para la obtención de un producto que no se obtiene en el País y actualmente es importado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó salmuera residual proveniente de la planta de cloruro de sodio ubicada en la Península de Araya de densidades de 28,406; 30,34 y 31,9^aBe y amoníaco gaseoso de 99,7 % de pureza como agente precipitante.

Al añadir amoníaco a la salmuera residual ocurre la reacción entre el amoníaco y el agua produciéndose hidróxido de amonio debido a la rápida absorción del amoníaco en el agua. Luego el hidróxido de amonio desplaza al cloro, bromo y al sulfato contenido en el cloruro, bromuro y el sulfato de magnesio ocurriendo la reacción que se describe a continuación:



Esta reacción se lleva a cabo a bajas concentraciones de amoníaco en solución, y el hidróxido de magnesio precipita. El amoníaco a su vez puede reducir agudamente la solubilidad en agua de varias sales inorgánicas mientras no afecta la solubilidad de otras. En las salmueras residuales también se encuentran presentes NaCl, NaSO₄, KCl, K₂SO₄, CaCl₂ y CaSO₄.

Se realizaron corridas experimentales para determinar las condiciones favorables para la cristalización del hidróxido de magnesio. Las variables estudiadas fueron: concentración de salmuera, velocidad de agitación, concentración de amoníaco en solución, tiempo de residencia y temperatura de reacción. Para el estudio de las variables se realizaron ensayos experimentales en un cristizador continuo de 1000 ml de capacidad con agitación constante provisto de un baño termostático, introduciendo una cantidad de salmuera hasta obtener el volumen de trabajo. Luego se ajustaron los rotámetros de salmuera y amoníaco a los flujos determinados para el tiempo de residencia fijado para una concentración de amoníaco en solución y se comienza a registrar el tiempo. Se mide la temperatura y la velocidad de agitación. Después de transcurrido el tiempo al cual el cristizador ha alcanzado la estabilidad, la suspensión contenida en el cristizador se filtra y la torta resultante se lava en un filtro con agua destilada a una temperatura de 20 °C. Los sólidos obtenidos después de filtrada la suspensión se secan en un horno y luego se colocan en un desecador para su enfriamiento. Los sólidos se pesan y se realizan los análisis químicos correspondientes, análisis de difracción de rayos X y granulometría láser para determinar la distribución de tamaño. Este procedimiento experimental descrito se llevó a cabo tomando en cuenta las variables a estudiar para cada corrida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Influencia del tiempo de residencia

Se evaluó manteniendo constante la temperatura a 30 °C, velocidad de agitación en 450 rpm, densidad de la salmuera 28,406 °Be, concentración de amoníaco en solución en 8,874% en peso variando el tiempo de residencia en 108, 160 y 200 minutos.

La figura 1 muestra la composición molecular del sólido obtenido en función del tiempo de residencia. Se observa una disminución del porcentaje de hidróxido de magnesio a medida que aumenta el tiempo de residencia, lo que puede deberse que a tiempos de residencia mayores de 120 minutos tiende a precipitar las otras sales presentes en la solución como sulfato de magnesio y cloruro de magnesio. Lo que revela que a medida que aumenta el tiempo de residencia los iones SO₄⁼ y Cl⁻ compiten con los iones OH⁻, lo que trae como consecuencia una disminución en la pureza del hidróxido de magnesio. En cuanto al porcentaje de pureza para tiempos de residencia de 160 y 200 minutos disminuye debido a la presencia de impurezas en el sólido

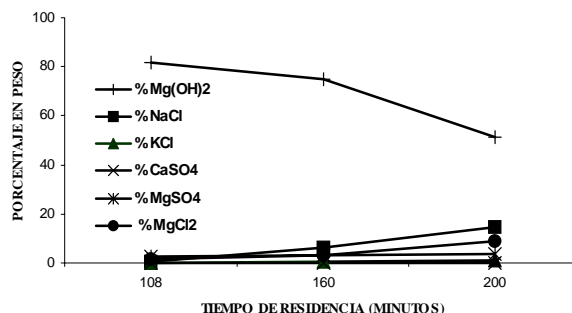


Fig. 1. Composición molecular del sólido en función del tiempo de residencia

Influencia de la velocidad de agitación

Se evaluó manteniendo constante la temperatura a 30 °C, densidad de salmuera 28,406 ° Be, concentración de amoníaco en 8,874% en peso, tiempo de residencia en 108 minutos variando la velocidad de agitación en 450, 600 y 800 rpm.

La figura 2 muestra la influencia de la velocidad de agitación en la producción de hidróxido de magnesio. Puede apreciarse como el porcentaje de hidróxido de magnesio permanece casi constante para las velocidades de 450 y 600 rpm, mientras que decae para la velocidad de agitación de 800 rpm, lo que indica que a velocidades de agitación mayores de 600 rpm se favorece la precipitación

de cloruro de sodio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio y disminuye la precipitación de hidróxido de magnesio. También se puede observar que a bajas velocidades de agitación (450 y 600 rpm) no hay cambios significativos en la pureza del sólido.

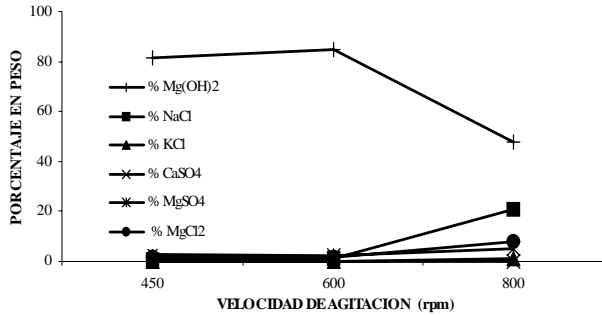


Fig. 2. Composición molecular del sólido en función de la velocidad de agitación

Influencia de la concentración de salmuera

Se evaluó a la concentración de amoníaco en solución de 8,874% en peso, tiempo de residencia de 108 minutos, temperatura de reacción de 30 °C, velocidad de agitación de 450 rpm, variando la densidad de salmuera en 28,406; 30,34 y 31,9 °Be.

La figura 3 muestra la influencia de la concentración de la salmuera en la cristalización del hidróxido de magnesio. Los resultados obtenidos revelan que la composición molecular del hidróxido de magnesio disminuye a medida que aumenta la concentración de la salmuera en el rango de concentración estudiado y un aumento en el porcentaje de cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro de sodio y cloruro de potasio. Esto puede ser ocasionado porque a las concentraciones de salmuera de 30,34 y 31,9 °Be hay mayor cantidad de iones sulfatos y compiten con los iones hidroxilos por el magnesio. Lo anterior trae como consecuencia un mayor porcentaje de pureza para la concentración de salmuera de 28,406 °Be.

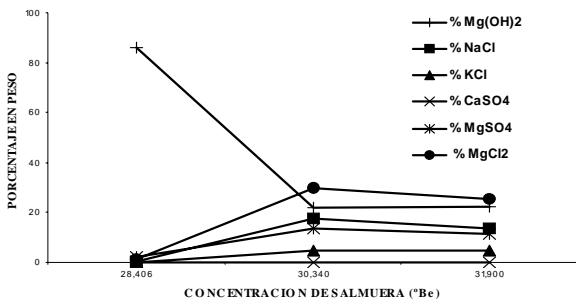


Fig. 3. Composición molecular del sólido en función de la concentración de salmuera

Influencia de la temperatura

Para estudiar la influencia de la temperatura se mantuvo constante el tiempo de residencia en 108 min, concentración de amoníaco en 8,874% en peso, velocidad de agitación en 600 rpm, concentración de la salmuera en 28,406 °Be, variando la temperatura en 25, 28 y 30 °C. Los resultados se presentan en la figura 4, donde se muestra la composición molecular del sólido obtenido en función de la temperatura.

En la figura 4, se observa que para temperaturas de 25, 28 y 30 °C no hay cambios significativos en la precipitación del hidróxido de magnesio. A los 25 °C se evidencia un mayor porcentaje de hidróxido de magnesio, como consecuencia que la disminución en la temperatura disminuye su solubilidad con respecto a las otras sales presentes en solución y conlleva a la precipitación del hidróxido de magnesio.

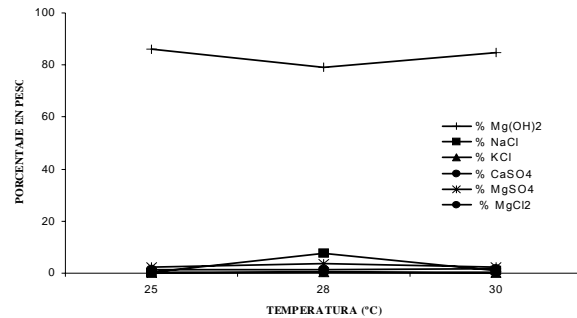


Fig. 4. Composición molecular del sólido en función de la temperatura

En cuanto a la concentración de amoníaco en solución se trabajó entre el rango de 8 – 10% en peso y no se encontró cambios significativos.

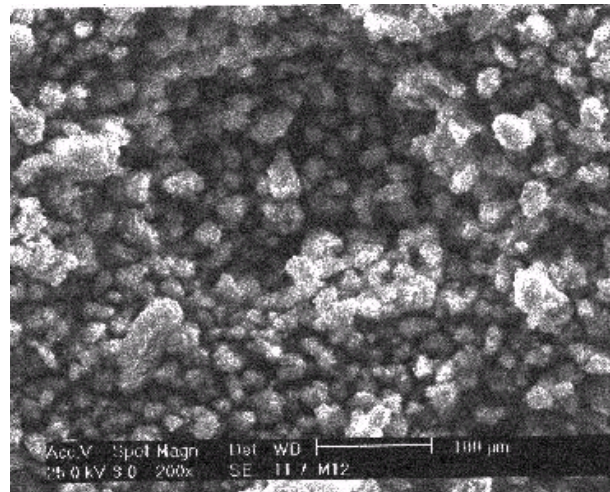


Fig. 5. Micrografía de los cristales de Mg(OH)₂ obtenidos

La figura 5 muestra la micrografía de los cristales obtenidos a la temperatura de reacción de 25 °C, concentración de amoníaco en solución de 8,874% en peso, concentración de salmuera de 28,406 °Be, tiempo de residencia de 108 minutos y 600 rpm para la velocidad de agitación.

CONCLUSIÓN

De los resultados en este trabajo se puede concluir que es factible obtener un cristal de hidróxido de magnesio de un tamaño de partícula de 198 micrones, a partir de salmueras residuales y amoníaco gaseoso como agente precipitante, a las siguientes condiciones de operación: tiempo de residencia de 108 minutos, concentración de amoníaco en solución 8,874% en peso, velocidad de agitación 600 rpm, temperatura 25 °C y concentración de la salmuera 28,406 °Be.

AGRADECIMIENTO

A la empresa SACOSAL, por facilitarnos la materia prima (salmuera)

Al consejo de investigación de la Universidad de Oriente por aporte financiero concedido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAMEJO, O Y RIVERO, L. 1995. Estudio Morfológico de los Cristales de Hidróxido de Magnesio Fabricados a partir de Salmueras Residuales por el Método Amoniacal. Tesis de Pre-grado. Departamento de

Ingeniería Química. UDO. Barcelona Venezuela. pp 47-90

FROST A. AND PEARSON R. 1961. *Kinetic y Mechanism*. John Wiley and Sons, Inc Second Edition. New York. pp 142-149

FERNÁNDEZ, J. 1976. Estudio secuencial del comportamiento dinámico del equilibrio de las salmueras marinas durante la evaporación solar. Acta Científica Venezolana. ASOVAC. 27(2):18-22.

FERNÁNDEZ, J. & WINT, A. 1995. Kinetics of Crystallization of Potassium Sulphate in a CMSMPR Ammoniator Crystallizer. Recent Development and Future Opportunities in Separations Technology. Vol. I, pp 211-216.

HIDELI, T., YASUSHI K. & SHIZUO A. 1993. Reactive Crystallization of Magnesium Hydroxide obtained from Sea water. Seventh Symposium on Salt. Vol. II. Elsevier Science Publisher. Amsterdam. pp. 219-223.

KAMAYA T., SILVERBERG P. & ONDREY, G. 2000. Crystallization Sans Solvents. Chemical Engineering. 107(1): 30-33.

MULLIN J. 1972. *Crystallization*. Ed. Butterworth. Second Edition, London. pp 335-348.

MASAAKI, Y. & NOBORU, S. 1998. Crystal Growth Rate Enhancement Caused by Adhesion of Small Crystals. AIChE Journal. 43(12):3264-3270.