

## INCORPORACION DE LAS POZAS SOLARES AL PROCESO INDUSTRIAL

### DE PRODUCCION DE SULFATO DE SODIO

G. Lesino, J. Mangussi y L. Saravia \*  
Depto. de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de Salta,  
Buenos Aires 177, 4400 Salta

y

D. Galli y J. Riera

Sociedad Minera Pompeya, S. A. de los Cobres, Salta.

#### Resumen.

El sulfato de sodio que se extrae de diversas salinas en la región de la Puna no cumple con los requisitos industriales exigidos, debido a su contenido de cloruro de sodio e insolubles, por lo cual es sometido a un proceso industrial de purificación que consiste en la disolución con agua caliente, decantación de los insolubles y posterior recristalización en frío.

En este trabajo se estudia la incorporación de una poza solar al proceso de producción para que en ella se realicen las etapas de calentamiento de la solución y la decantación de insolubles. El estudio comprende el análisis de los procesos utilizados en diagramas ternarios del sistema agua-sulfato-cloruro y la comprobación experimental de la factibilidad de incorporación de la poza al proceso mediante ensayo en un prototipo de 16 m<sup>2</sup> de área disponible en la Universidad Nacional de Salta.

Finalmente, se describe el proyecto de construcción de una poza solar de 400 m<sup>2</sup> de superficie en la planta de producción de la Compañía Minera Pompeya en San Antonio de los Cobres, Salta, y su incorporación al sistema.

\* Investigador de la Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales.

## La producción industrial de sulfato de sodio.

En lo que sigue nos referiremos al proceso industrial utilizado por la Compañía Minera Pompeya, S.A. - La fábrica está ubicada a 5 km. de S. A. de los Cobres. La ciudad se encuentra a 3770 m. de altura, su latitud es de 24° 20' Sur y longitud es de 66° 33'. La zona tiene un clima típico de Puna. No se poseen datos de temperatura o radiación del lugar, por lo que en la estimación de las condiciones de trabajo de la poza se utilizarán los valores correspondientes a la Quiaca (1). Existe comunicación por carretera y por tren hasta Salta. En la región se encuentran diversas salinas, según se puede apreciar en la Fig. 1. Recientemente, se ha inaugurado un Parque Minero en las cercanías de la ciudad.

La fábrica recibe un mineral que contiene aproximadamente un 75% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 15% de NaCl y 10% de insolubles en peso. Las exigencias de la industria que consume sulfato a escala industrial es de que el contenido de cloruros e insolubles no sobrepase el 1%. El proceso de purificación necesario es realizado mediante la solubilización del material en caliente. Mediante la solubilización se logra la separación de los insolubles por decantación. El incremento de temperatura es necesario con el fin de aumentar la solubilidad del sulfato, la que es fuertemente dependiente de la temperatura, según se aprecia en la Fig. 2. Para recuperar el sulfato se aprovecha esa misma dependencia: cuando la solución se enfría los cristales de sulfato precipitan mientras que el cloruro permanece en la solución. De esta manera, la cristalización también permite la separación del cloruro.

El detalle del proceso utilizado es el siguiente:

- a) La sal y el agua se colocan en tanques mezcladores donde se inyecta vapor vivo hasta lograr la disolución total de las sales. La temperatura de salida de la solución es del orden de los 40°C.
- b) La solución pasa a un decantador donde depositan la mayor parte de los insolubles.
- c) Algunos restos de insolubles terminan de ser eliminados con un filtro prensa.
- d) La solución limpia es colocada en cristalizadores donde se enfría en forma natural durante la noche, aprovechando los saltos diarios de temperatura en la Puna, que son del orden de los 30°C.
- e) La solución se desecha y los cristales se lavan ligeramente, quedando prontos para su uso.

La producción usual de la fábrica, destinada principalmente para su uso en la industria del papel, es del orden de las 500 toneladas por año. Ella no es constante durante todo el año, debido a que el aumento de la temperatura ambiente durante el verano disminuye la capacidad de producción de los cristalizadores. De acuerdo a los datos recogidos, se han estimado las necesidades técnicas a lo largo del año para la producción mencionada, la que se muestra en la Fig. 3. La necesidad total anual es de 1.500.000 kJ, la que actualmente es suministrada como vapor vivo median

ta una caldera que consume gas-oil. Su requerimiento es del orden de los 70.000 kgs. por año.

### Los procesos de disolución y recristalización

Si no se tiene en cuenta a los insolubles, la solución que se maneja en el proceso industrial es de tipo ternario: agua-sulfato-cloruro. La evolución del proceso puede ser seguida mediante un diagrama de fase ternario, como el que se muestra en la Fig. 4. Estos diagramas dependen de la temperatura y en dicha figura se han representado los correspondientes a las temperaturas de 4°C y de 40°C, que son las de mayor interés en nuestro caso (2).

En estos diagramas, los vértices del triángulo indican un 100% de cada uno de los materiales en la mezcla. Un punto interno determina una mezcla con porcentajes de cada compuesto según se indica en los lados del triángulo. Las líneas trazadas determinan las zonas de coexistencia de las distintas fases de la mezcla, lo que varía con la temperatura. A 4°C, los aspectos más importantes del diagrama, a nuestros efectos, son: el punto B, la línea BN y la línea AD. El punto B corresponde a la composición estequiométrica del sulfato de sodio decahidratado, el que existirá hasta temperaturas de 32,4°C. La línea NB indica mezclas con distintas proporciones sólidas de cloruro y decahidrato.

En particular, el mineral que llega a fábrica estará sobre esta línea. La línea AD corresponde a distintas soluciones saturadas de cloruro y sulfato en agua. Una zona como la ADB corresponde a una solución en presencia de decahidrato precipitado. Igualmente, la zona ABN corresponde a una solución de tipo A en presencia de un precipitado de cloruro y decahidrato. A los 40°C, el decahidrato ha desaparecido y el punto D se ha corrido hasta el punto C. La zona ACP corresponde a una solución en presencia de cristales de sulfato anhidro.

El mineral tiene una composición correspondiente al punto U, con 36.9 % de sulfato anhidro, 46.4% de agua y 16.7 % de cloruro. La relación de sulfato y agua corresponde a la del sulfato decahidratado. Cuando el mineral se disuelve y se calienta, se busca que llegue al punto V donde, a la temperatura de 40°C, no quedan restos de cristales. Una vez allí, la solución vuelve a bajar su temperatura. En esas condiciones, el punto V queda dentro de la zona ADB, por lo que la solución se traslada al punto W, precipitándose cristales de decahidrato correspondientes al punto B. Estos cristales son los que se aprovechan, una vez lavados, mientras que la solución no se vuelve a usar debido a su contenido en cloruros. Como se observa, esta solución aún contiene sulfato, alrededor de 8%, el que se pierde. Por tal razón se procura que la temperatura en los cristalizadores sea la menor posible.

### Incorporación de una poza al proceso.

La forma más evidente de incorporar la poza al proceso consiste en que ésta reemplaza directamente a la caldera, tal cual se ilustra en la Fig. 5-a). La solución caliente del fondo de la poza circulará por un intercambiador en el tanque mezclador,

produciendo su calentamiento.

Aunque el método es perfectamente factible, existe una alternativa que simplifica el proceso total. Este consiste en construir el gradiente de la poza directamente con el mineral proveniente de la salina, tal cual se ilustra esquemáticamente en la Fig. 5-b). El mineral se agrega en el fondo de la poza junto con el agua, donde se disuelve directamente hasta alcanzar la temperatura necesaria y luego pasa a los filtros prensa y cristalizador. Las ventajas que se obtienen son: a) se elimina el tanque mezclador y el decantador, ya que la poza realizará ambas funciones en su fondo; b) se elimina el circuito de bombeo y el intercambiador entre la poza y el tanque mezclador; c) se evita el salto de temperatura en el intercambiador, lo que permite trabajar con la poza a menor temperatura y por tanto con mayor eficiencia.

Dado que la solución se forma en el fondo de la poza, los insolubles quedarían allí, lo que implica que deba ser limpiada periódicamente. Dado que la acumulación será lenta, el período entre limpiezas será prolongado, midiéndose en años. Los insolubles son de color marrón, por lo que el color del fondo de la poza será apropiado para una buena absorción de la radiación.

Un punto a discutir es el método a utilizar para agregar mineral al fondo de la poza. Existen dos opciones. Una de ellas es de tipo mecánico y consiste en colocar tubos que lleguen al fondo de la poza por donde se puede arrojar el mineral sin provocar disturbios en el gradiente salino. Una segunda opción consiste en hacer circular parte de la solución del fondo por un tanque auxiliar donde se colocaría el mineral. Este sería disuelto por la solución caliente que luego retornaría al fondo.

Los métodos analíticos para la determinación del comportamiento térmico de una poza fueron desarrollados por Weinberger (3) y perfeccionados por Rabl y Nielsen (4). Ellos no consideran las pérdidas térmicas laterales, las que pueden ser importantes en el caso de pozas de tamaño relativamente pequeñas, como las que se utilizarán en la aplicación que se discute. Con el fin de tener en cuenta este punto se desarrolló un programa numérico de cálculo de la eficiencia media anual de una poza de tamaño finito (5), el que se ha utilizado en este caso. Para una temperatura media anual en el fondo de la poza de 55°C, necesaria para que la temperatura no baje nunca de 40°C a lo largo de todo el año, la eficiencia es de 25%. Dado que se realizará un intercambio salino intenso dentro de la poza, es probable que las condiciones de transmisión óptica en la zona de gradiente no sean muy buenas, lo que puede disminuir el valor de la eficiencia en algunos puntos, probablemente hasta el 20%. Teniendo en cuenta el valor medio de la radiación en la zona, se lograría producir unos 1600 MJ por año y m<sup>2</sup> de poza, lo que indica que una poza de 1000 m<sup>2</sup> sería suficiente para atender las necesidades de la fábrica. Este valor debe ser considerado únicamente como una primera estimación, ya que el valor final de la eficiencia puede ser influenciado por varios aspectos de carácter práctico.

#### Ensayos realizados en un prototipo de 16 m<sup>2</sup>.

La idea de incorporación de la poza de sulfato al proceso industrial supone la uti-

lización de un conjunto de técnicas experimentales que no han sido ensayadas previamente a escala natural, por lo que se estimó conveniente realizar un ensayo experimental a escala de prototipo. Con este fin se ha utilizado la poza de 16 m<sup>2</sup> de la Universidad Nacional de Salta, que ha sido usada con anterioridad para la experimentación con pozas de cloruro de sodio (6). Con este fin, la Compañía Minera ha transportado hasta la Universidad las 3 toneladas de mineral necesarias para construir una poza de 0,80 m. de profundidad y se han instalado los instrumentos necesarios para medir los perfiles de temperatura, densidad y concentraciones de sulfato de sodio y cloruro de sodio. La temperatura se ha medido con una termocupla de Cobre-Constantán envainada en vidrio, la que se baja con un motor sincrónico de baja velocidad, de manera que se recorre el espesor de la poza en 30 minutos. Un registrador potenciométrico va dibujando la señal, de manera que se tiene directamente el perfil de temperatura graficado en el papel. La densidad a distintas profundidades se mide por puntos mediante el método de empuje. Se utiliza un buzo de 10 cm<sup>3</sup> de volumen y un cm. de altura, construido en resina sintética para que no sea atacado por la sal. Su peso y el empuje cuando se sumerge en la solución es medido con una balanza del tipo de Mohr. Una cinta de medir arrollable colgada de la balanza permite variar, y al mismo tiempo medir, la profundidad a la que se hunde el buzo. La apreciación de la balanza es de 10 mg., habiendosela encerrado en una caja especial que permite hacer la medida sin interferencias producidas por el viento. Las concentraciones se midieron por métodos analíticos, para lo cual se extrae, con una pequeña bomba manual de plástico, muestras de 250 cm<sup>3</sup> a distintas profundidades. Dado que las variaciones de las concentraciones son muy lentas, sólo es necesario extraer muestras cada varios días.

El primer aspecto a discutir es la técnica a utilizar para formar el gradiente salino. El procedimiento será el propuesto por Sangrando (7), utilizado en la poza de 3000 m<sup>2</sup> puesta en funcionamiento en EE.UU. Consiste en colocar el mineral en el fondo de la piscina destinada a albergar la poza. Luego se agrega agua suficiente como para crear una solución con la máxima densidad buscada, mezclándola con la sal por varios días hasta lograr su disolución. La solución estará obscura debido a la presencia de los insolubles, por lo que se deberá esperar unos días hasta que ellos decanten en el fondo de la poza. Luego comienza el procedimiento de creación del gradiente. Se coloca una boca de inyección de agua a cierta altura por debajo de la superficie de la solución. Al entrar el agua, debido a su menor densidad, se mezcla con toda la solución que está por encima de la altura de la boca, no tocando en absoluto la que está por debajo. De esta forma se crea en la masa de la solución dos capas de distinta densidad. Si se desplaza la boca hacia arriba y se repite el procedimiento, se creará una tercera capa, y así se seguirá hasta obtener el gradiente buscado en toda la poza. Eligiendo convenientemente la altura a la que se inyecta el agua y las cantidades de agua, se puede formar el gradiente que se quiera.

Los resultados obtenidos con esta técnica han sido excelentes. La solución concentrada se obtuvo circulando el agua sobre el mineral (tirado en el fondo de la poza) con una bomba centrífuga de 1/2 HP. En la fig. 6 se ve la evolución de la concentración con el tiempo de mezclado por bombeo. El gradiente fue formado con 9 inyecciones de agua a distinta altura. Los perfiles se fueron obteniendo entre la segunda y la quinta inyección se muestran en la fig. 7. Allí se aprecia como se va

formando el gradiente con cada inyección sin perturbar en absoluto el gradiente en la zona que se encuentra por debajo de la boca de entrada. Incluso, se aprecia el aumento de la densidad en la capa cercana al fondo, la que se produce por disolución de la sal que aún está en el fondo.

El otro aspecto importante en esta etapa de la experiencia es el relacionado con la decantación de los insolubles al formar la solución inicial. El mineral está contaminado con alrededor de 10% de arcillas y tierra de diatomeas. Al mezclar el mineral con el agua, los insolubles quedan en suspensión dando a la solución un color marrón fuerte. Se ha comprobado que basta esperar unos días para que estos insolubles decanten completamente, dejando una solución de muy buena transparencia. Lo mismo se ha observado cuando se ha agregado sal a posteriori en el fondo. En ocasión de las pruebas se contaminó la poza a varias profundidades, volviéndose a comprobar que no hubo problemas para que produjera la decantación, aún con el gradiente salino que ya se había establecido.

Otro aspecto de interés es el de estabilidad del gradiente salino, que resulta importante comprobar ya que ésta es la primer poza a nivel internacional que trabaja con sulfato de sodio. El funcionamiento de la poza, que fue seguido en detalle entre noviembre de 1979 y Marzo de 1980, mostró que no hubo problemas con la estabilidad, aún con gradientes térmicos de  $66^{\circ}\text{C}/\text{m}$ , que fue el máximo obtenido. Es de destacar que la poza a trabajar en S. A. de los Cobres funcionará con gradientes de hasta  $50^{\circ}\text{C}/\text{m}$ .

En lo que se refiere a la formación de una capa convectiva en el fondo de la poza, resultó de interés comprobar el efecto inhibitorio de los cristales de sal en el fondo, los que al ir disolviéndose mantienen el gradiente e impiden la formación de la capa. De hecho, no se pudo observar formación de capa mientras hubo sal en el fondo. Cuando ella se terminó, comenzó a aparecer una capa que creció muy lentamente. Se hicieron experiencias de eliminación de la capa por agregado de sal. Una de ellas se muestra en la Fig. 8, donde se aprecia su rápida eliminación por acción de la difusión de sal. Desgraciadamente, no se contó con suficiente sal como para lograr un efecto completo, apreciándose como, al terminar la sal, el gradiente comienza a desaparecer.

Respecto a la formación de una capa convectiva en la superficie, cabe indicar que el efecto fue notorio durante la época de lluvias, las que producen un efecto de mezcla bastante fuerte, tal cual se ve en la Fig. 9, donde se muestra la evolución de los gradientes salino y térmico durante 45 días, a comienzos de año, en que la poza no recibió atención alguna. Entre otras cosas, se aprecia el crecimiento del espesor de la poza, producido por el agua de lluvia. Este fenómeno no tendrá importancia en la zona de la Funa, dada la escasez de las lluvias, pero habrá que tomar precauciones con el viento ya que se llegan a tener ráfagas de entidad.

El prototipo tarda unos 15 días en llegar a su estado de régimen. Ello puede observarse en la Fig. 10, donde se muestra el aumento de la temperatura de fondo como función del tiempo. La Fig. 11 muestra un perfil típico de la poza, correspondiente al estado de régimen, donde se observan los valores medidos de todos los parámetros ya mencionados.

Debe destacarse que las concentraciones variaron muy poco durante un período de observación de 2 meses, lo que es dable esperar dada la lentitud con que se realiza el fenómeno de difusión. Es de hacer notar que la proporción de sulfato a cloruro no es constante e igual a la del mineral utilizado, tal cual se puede observar en la Fig. 12 donde se indican en un diagrama de fases ternario las soluciones correspondientes a distintas alturas. Se puede mostrar a partir del diagrama de fases que cuando se realiza una disolución a cierta temperatura en presencia de un exceso de mineral, al principio ocurre una disolución preferencial de cloruro, quedando una proporción mayor de cristales en el fondo, que se irán disolviendo a posteriori. En la Fig. 12 se ve que en las capas más profundas la proporción de cloruro es menor.

### Proyecto de una poza de 400 m<sup>2</sup>.

Con el fin de comprobar a escala natural la idea desarrollada en las secciones anteriores se ha decidido construir una poza de 400 m<sup>2</sup> de superficie, en las instalaciones de la Compañía Minera Pompeya en S. A. de los Cobres.

En la Fig. 13 se muestra un corte esquemático del lugar donde se instalará la poza. Se aprovechará la existencia de un terreno a nivel superior al de la fábrica, permitiendo la llegada de la solución a los cristalizadores por gravedad. Como el agua utilizada en la fábrica no es tomada del río, sino que llega desde las colinas, al otro lado de la carretera, también se podrá abastecer a la poza sin necesidad de instalaciones especiales.

La poza tendrá 20 x 20 x 2,5 m<sup>3</sup>. Se construirá en el terreno un pozo de 1,5 m. de profundidad, aprovechando la tierra que se extraiga para levantar taludes hasta 2,5 m. El terreno es pedregoso, por lo que se aprovecharán las piedras que se extraigan para levantar una pirca de defensa contra los vientos predominantes. Sobre el fondo se colocará una capa de arena de 10 cm. con el fin de proteger al plástico impermeabilizante contra posibles pinchaduras. Sobre la arena se colocará una mancha de polietileno negro de 250 micrones de espesor, con dimensiones de 30 x 30 m., la que estará constituida por tiras soldadas entre sí en fábrica.

Debajo de la capa de arena se colocará una red de alambres galvanizados con una malla de 1,5 m. x 1,5 m<sup>2</sup>, aislados entre sí en los cruces con mangueras de plástico. Los alambres tendrán los extremos visibles con el fin de poder hacer medidas de resistividad entre dos pares cualesquiera. Este sistema tiene como fin determinar la posición de posibles pérdidas de solución por cambio en la resistividad del terreno. La cantidad de mineral y agua a utilizar será de 300 y 800 toneladas respectivamente. Dado que el flujo de agua disponible está limitado se espera tardar alrededor de un mes en formar la poza. La evaporación diaria de agua se estima en 2,5 m<sup>3</sup> por día. Una bomba de 10 H.P. recirculará el agua durante el período de formación de la solución salina.

### Estado actual de construcción.

La construcción de la poza será financiada por la Compañía Minera, mientras que la instrumentación necesaria para su control será suministrada a través de un Convenio con Secyt. La asistencia técnica para la construcción y control está a cargo del Grupo Solar de la U.N.Sa.

La construcción de la poza ya ha comenzado. Se está en la etapa de excavación, habiéndose encontrado algunas dificultades debido a una constitución muy dura del terreno. Se piensa terminar con esta etapa hacia fines de julio, instalándose la red de alambre, los sensores de temperatura que irán enterrados y la manta plástica (que ya se encuentra en San Antonio de los Cobres) durante el mes de agosto. En setiembre comenzará el llenado. Para esa época las temperaturas en la zona ya no son tan extremas, permitiendo un mejor manejo de las soluciones.

### Agradecimiento.

Se agradece a la Compañía Minera Pompeya y a la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Nación, Plan Nacional de Energías No Convencionales, el apoyo brindado al proyecto.

Se agradece a la Sra. Dra. Irene Lomiczi de Upton la puesta a punto de las técnicas de determinación de cloruros y sulfatos, así como la supervisión de las medidas que se realizaron con ellas.



## REFERENCIAS

1. F. Lesino, R. Ovejero, et al. Anteproyecto y análisis térmico de una vivienda con uso de energía solar para la Puna. Actas de la 4ta. Reunión de la ASADES, pág. 269, La Plata, (1978).
2. International Critical Tables, vol. 3, pág. 79; vol. 2, pág. 237.
3. H. Weinberger, The Physics of the Solar Pond. Solar Energy, Vol. 8, pág. 45 (1964).
4. A. Rabl, C. Nielsen. Solar Pond for Space Heating. Solar Energy, vol. 17, pág. 1.
5. L. Saravia, G. Lesino, J. Mangussi, E. Hamity, E. Irigoitia, J. de la Fuente, A. Canelada, D. Galli. La Generación de energía Eléctrica mediante Pozas Solares en la Argentina. A presentar en la 6ta. Reunión de la ASADES, Catamarca (1980).
6. a) L. Saravia, J. Bruné, C. Bekerman. Experimentos con una poza solar. Actas de la 2da. Reunión de la ASADES, pág. 57, Salta (1976).  
b) L. Saravia, G. Lesino, C. Bekerman, D. Magot. Aspectos técnicos del funcionamiento de una poza solar. Actas de la 3ra. Reunión de la ASADES, pág. 85, Mendoza (1977).
7. F. Zengrando. Observation and Analysis of a Full-scale experimental salt gradient solar pond. Tesis. Univ. de New México. USA (1979).

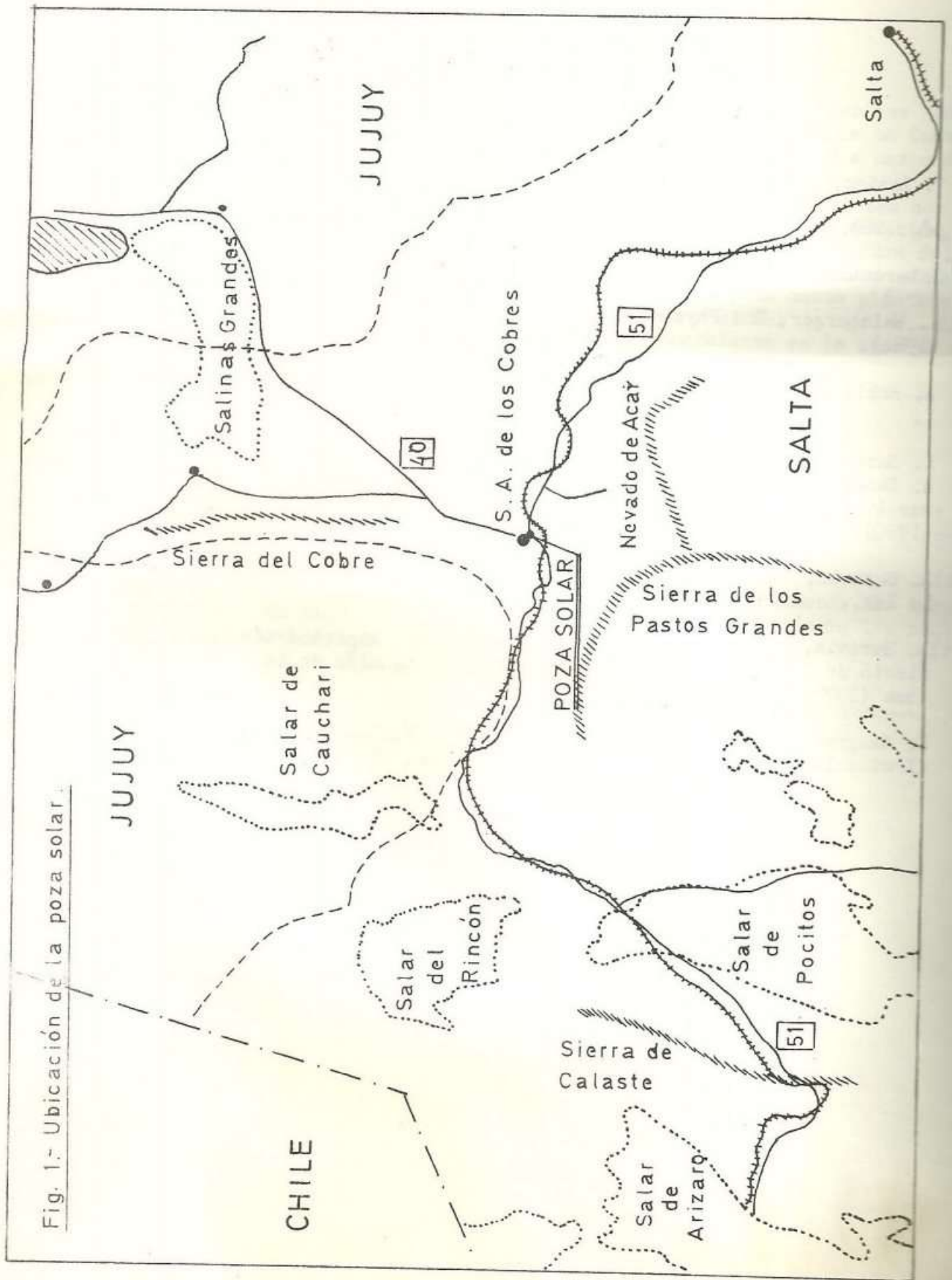


Fig. 1.- Ubicación de la poza solar

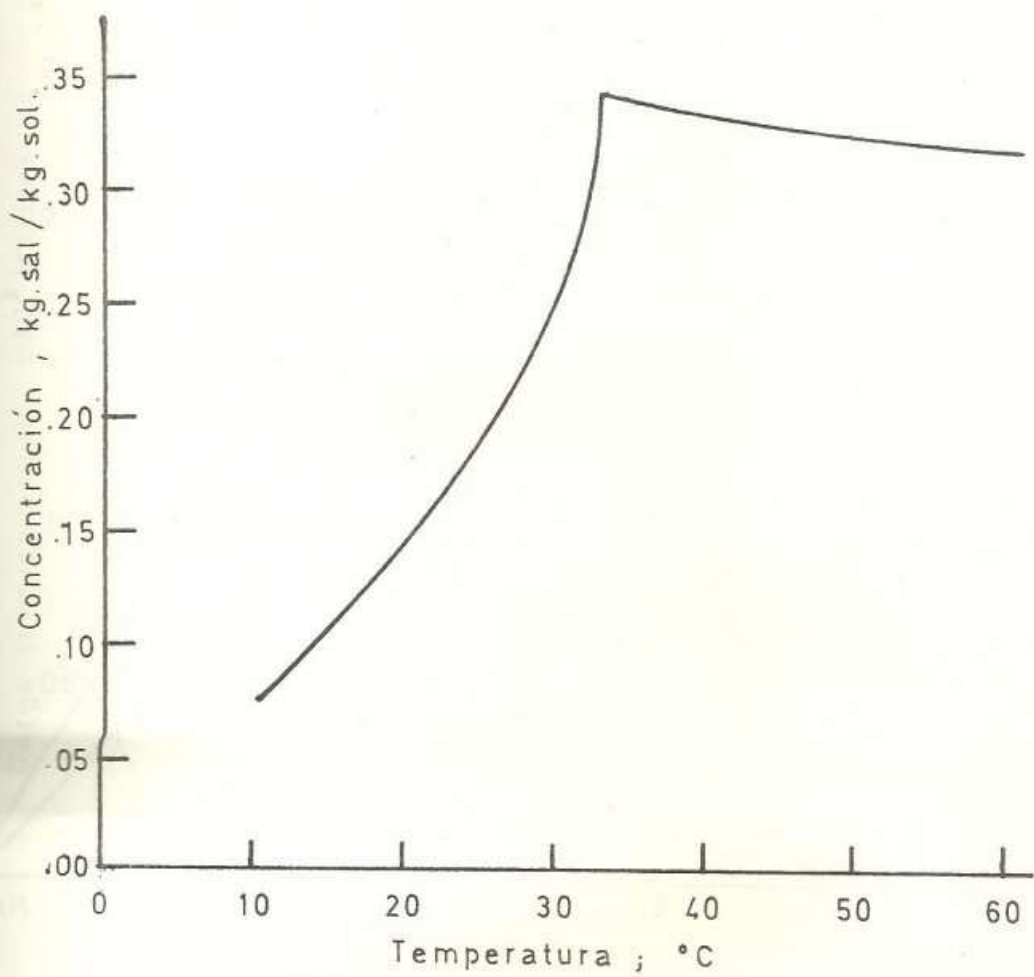


Fig 2. Solubilidad del sulfato de sodio.

DIAGRAMA DE FASES

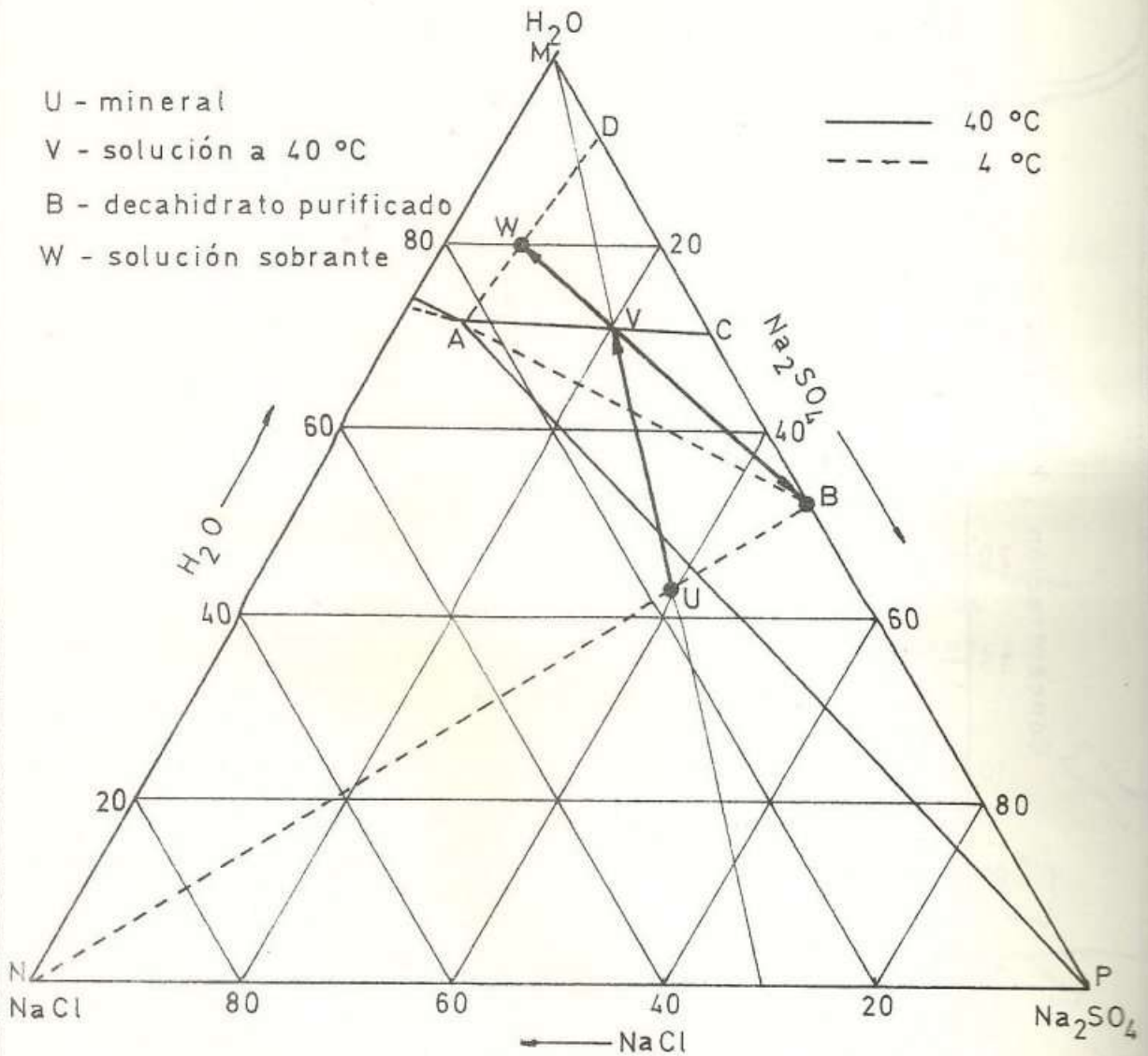


Fig. 3 .- Evolucion del mineral y sus soluciones a lo largo del proceso industrial

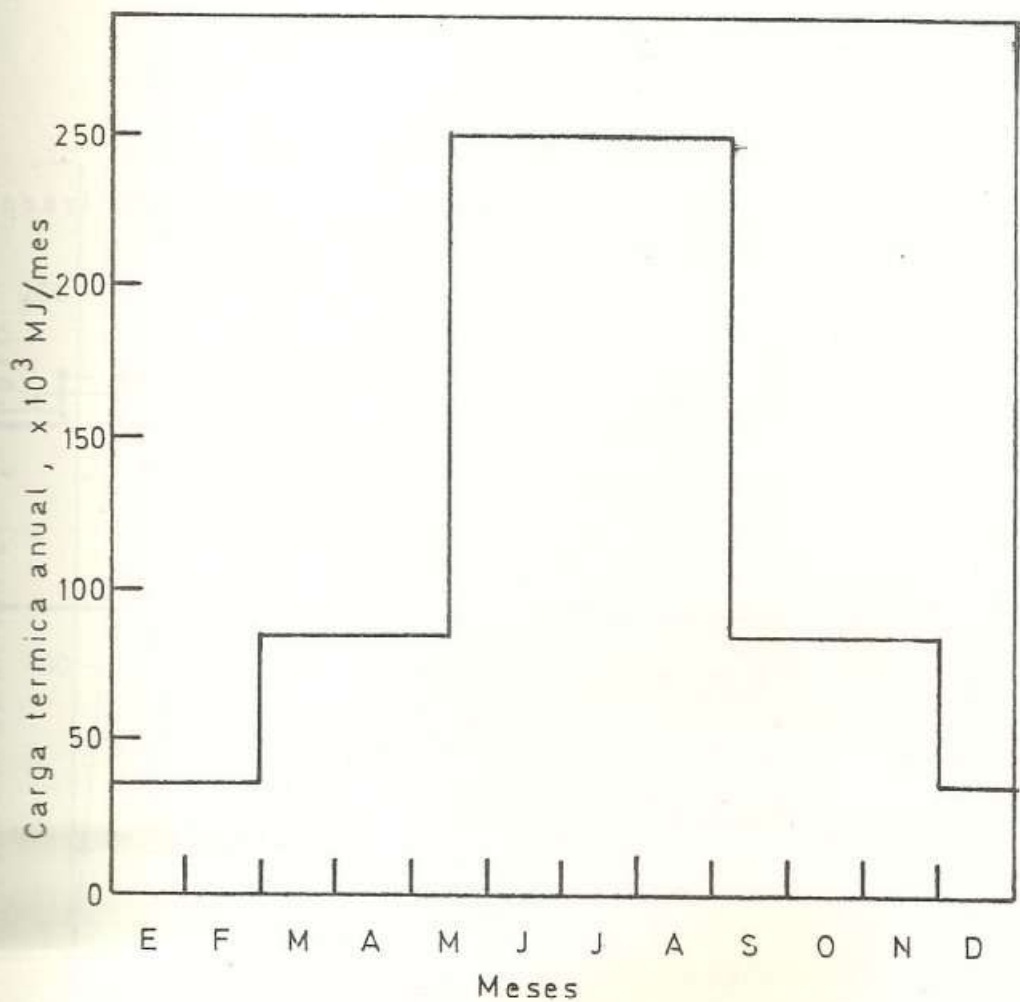


Fig.4 .- Requerimiento térmico del proceso de producción de sulfato utilizado por la fábrica.

Fig. 5 a.- Poza solar utilizada en el proceso como caldera .

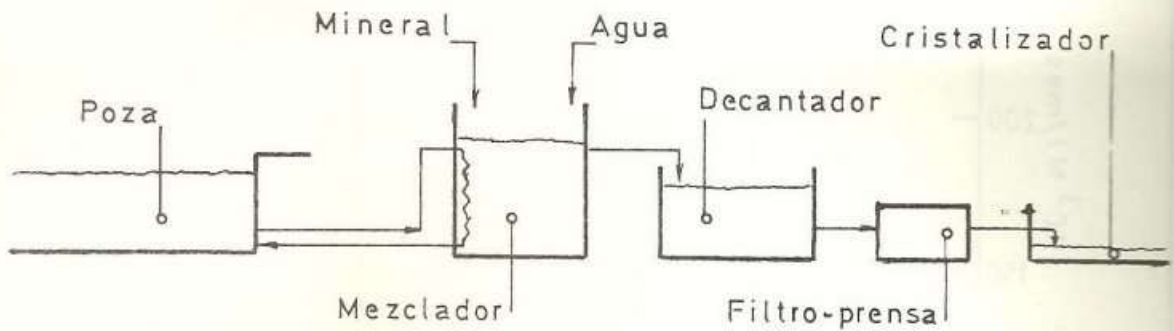
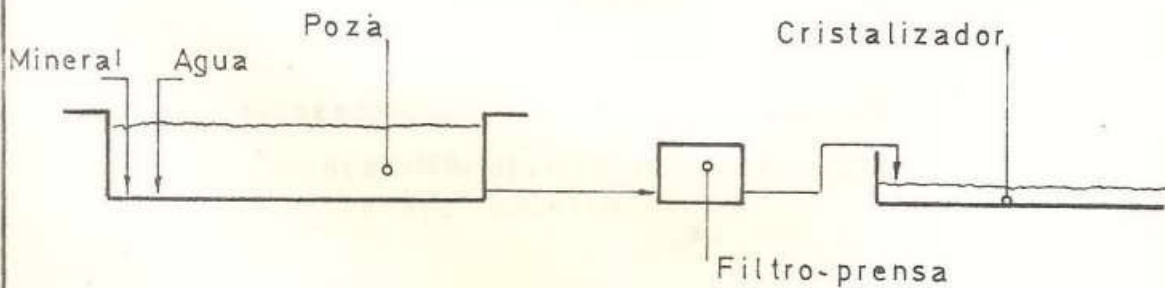


Fig. 5 b.- Poza solar utilizada como parte integrante del proceso.



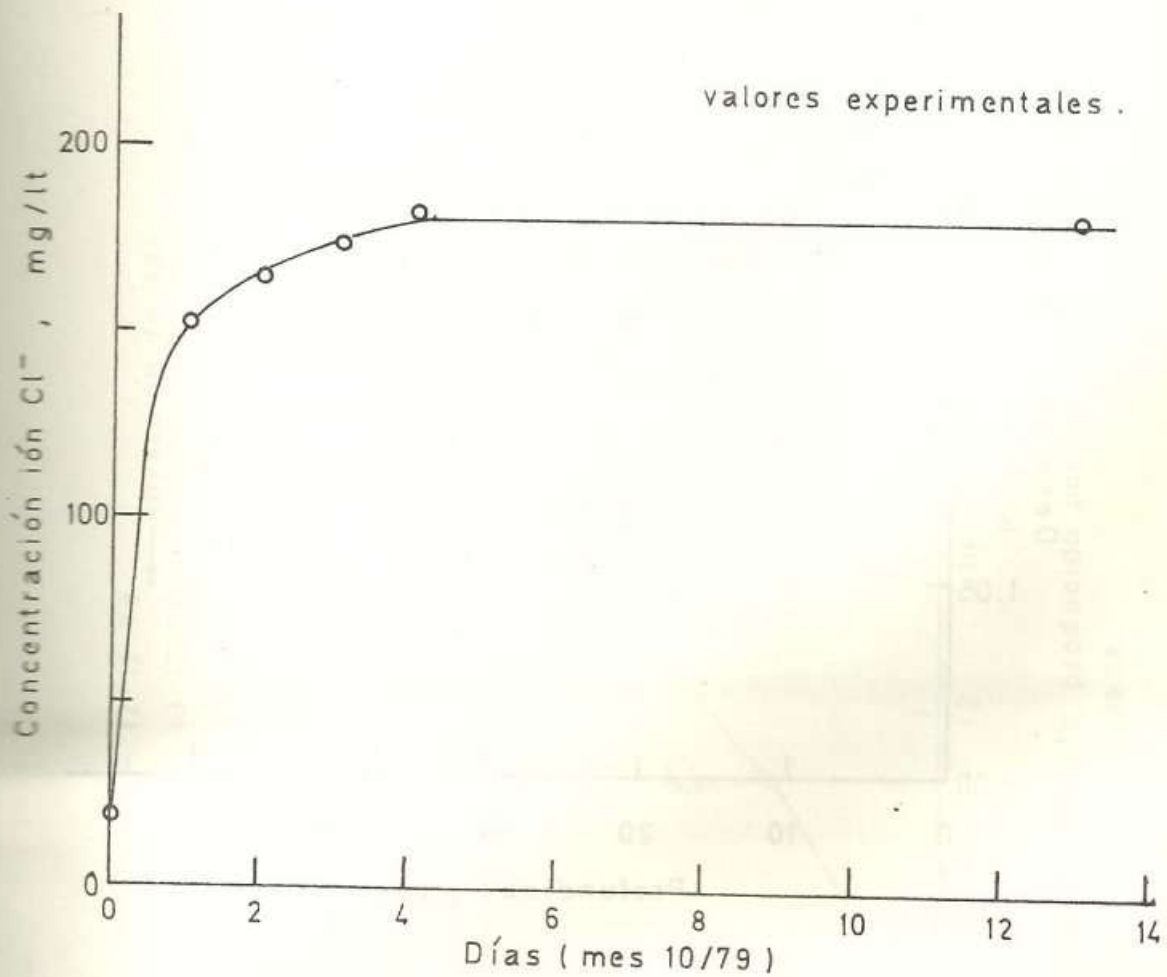


Fig. 6.- Efecto de disolución de la sal colocada en el fondo de la poza, producida por recirculación del agua y determinada por medida de la concentración de ión cloro.

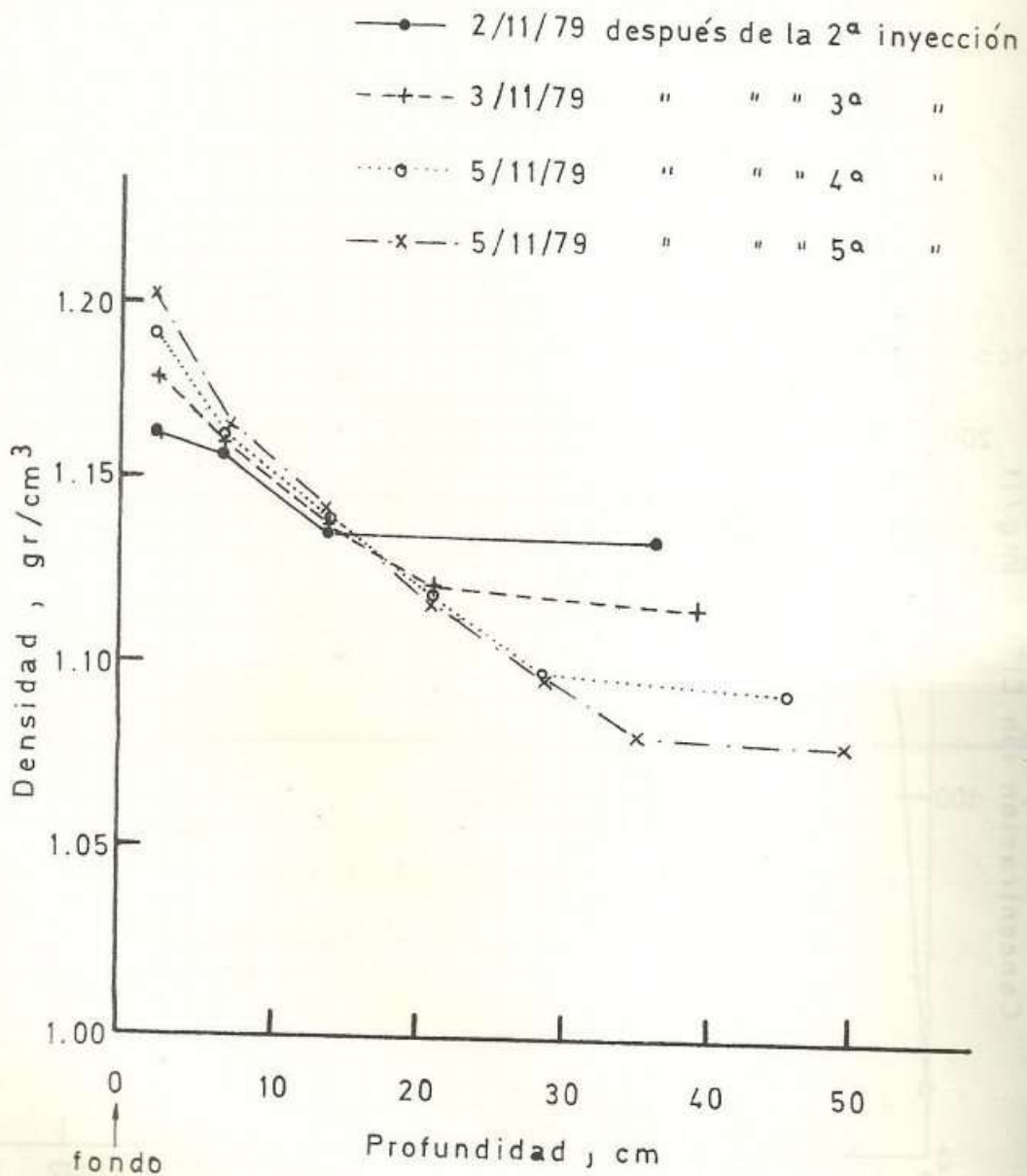


Fig. 7 - Perfiles de densidad después de sucesivas inyecciones para formar el gradiente.



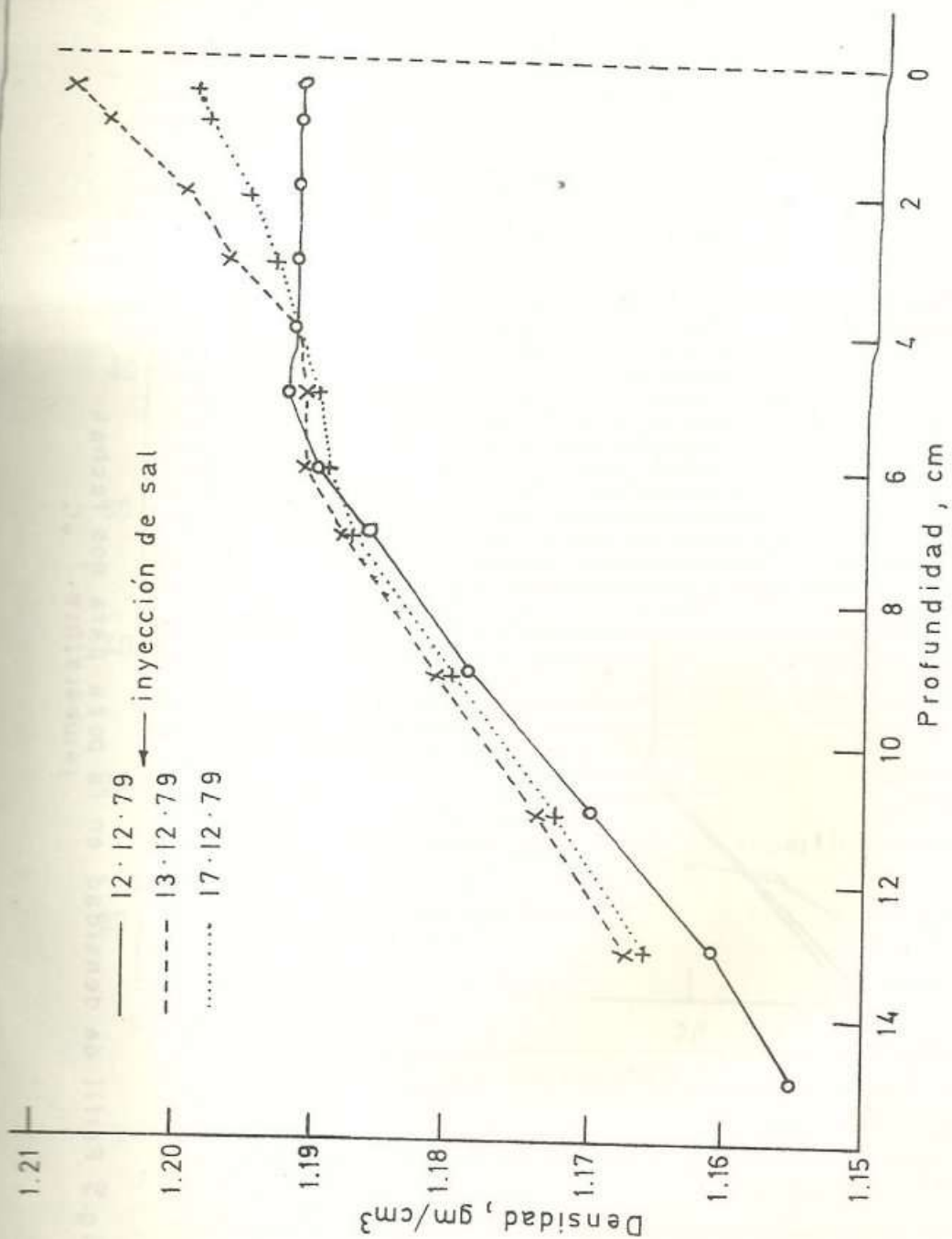


Fig 8. Efecto producido por una inyección de sal en el fondo de la poza.

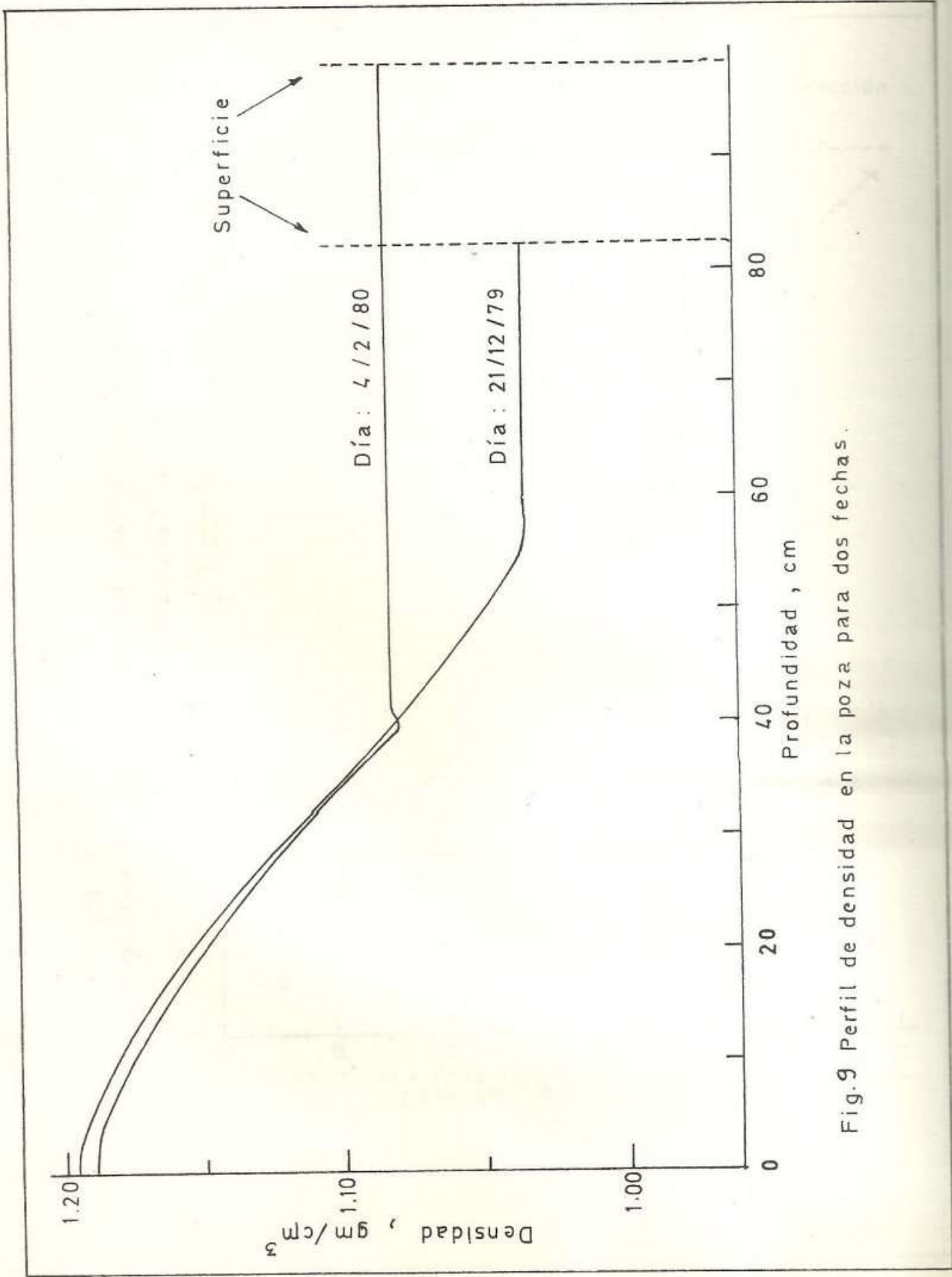


Fig.9 Perfil de densidad en la poza para dos fechas.

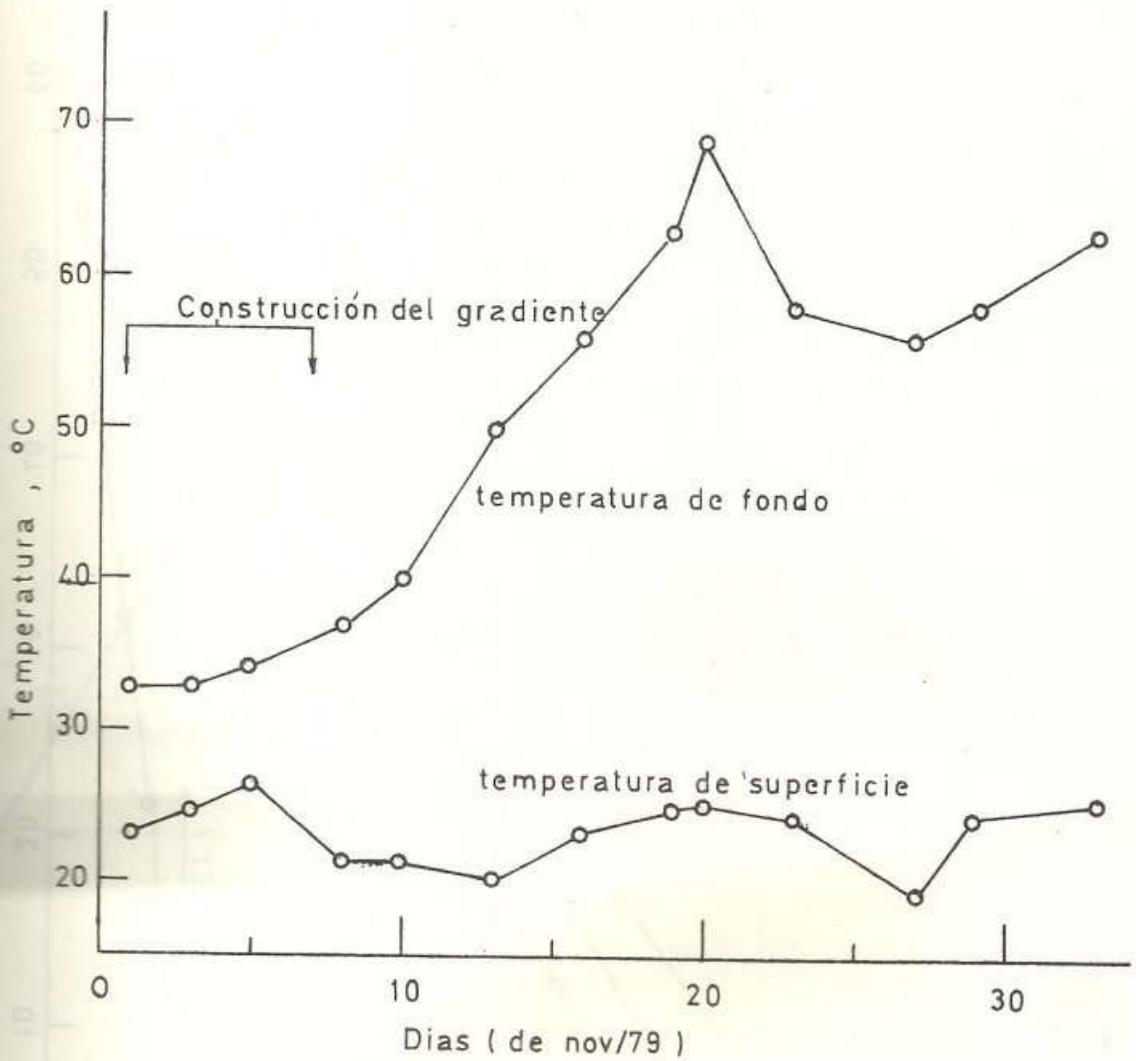
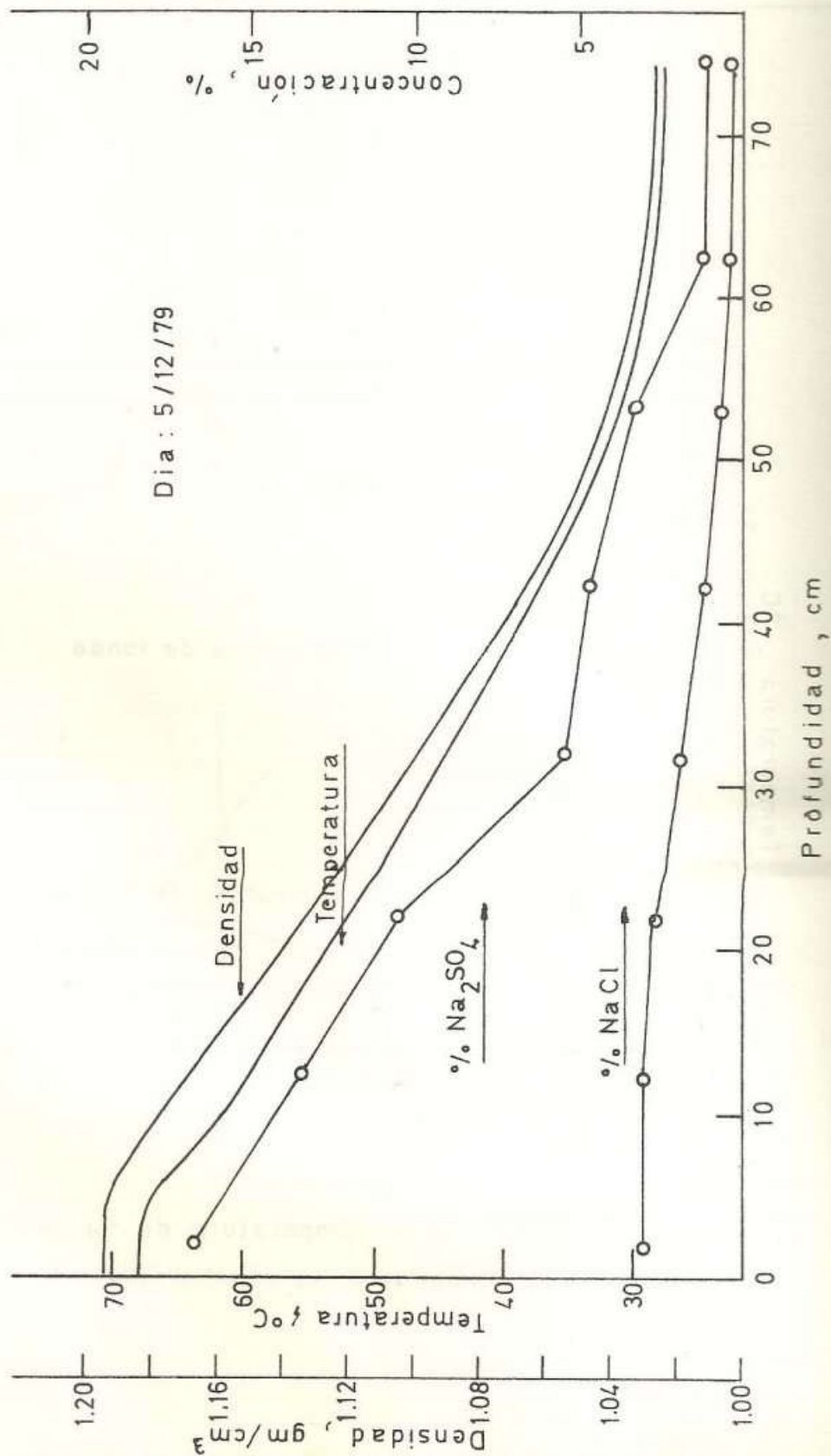


Fig 10. Ascenso de la temperatura de fondo de la poza a partir de la construcción del gradiente.

Fig II.- Valores experimentales de las magnitudes más importantes de la poza como función de la profundidad.



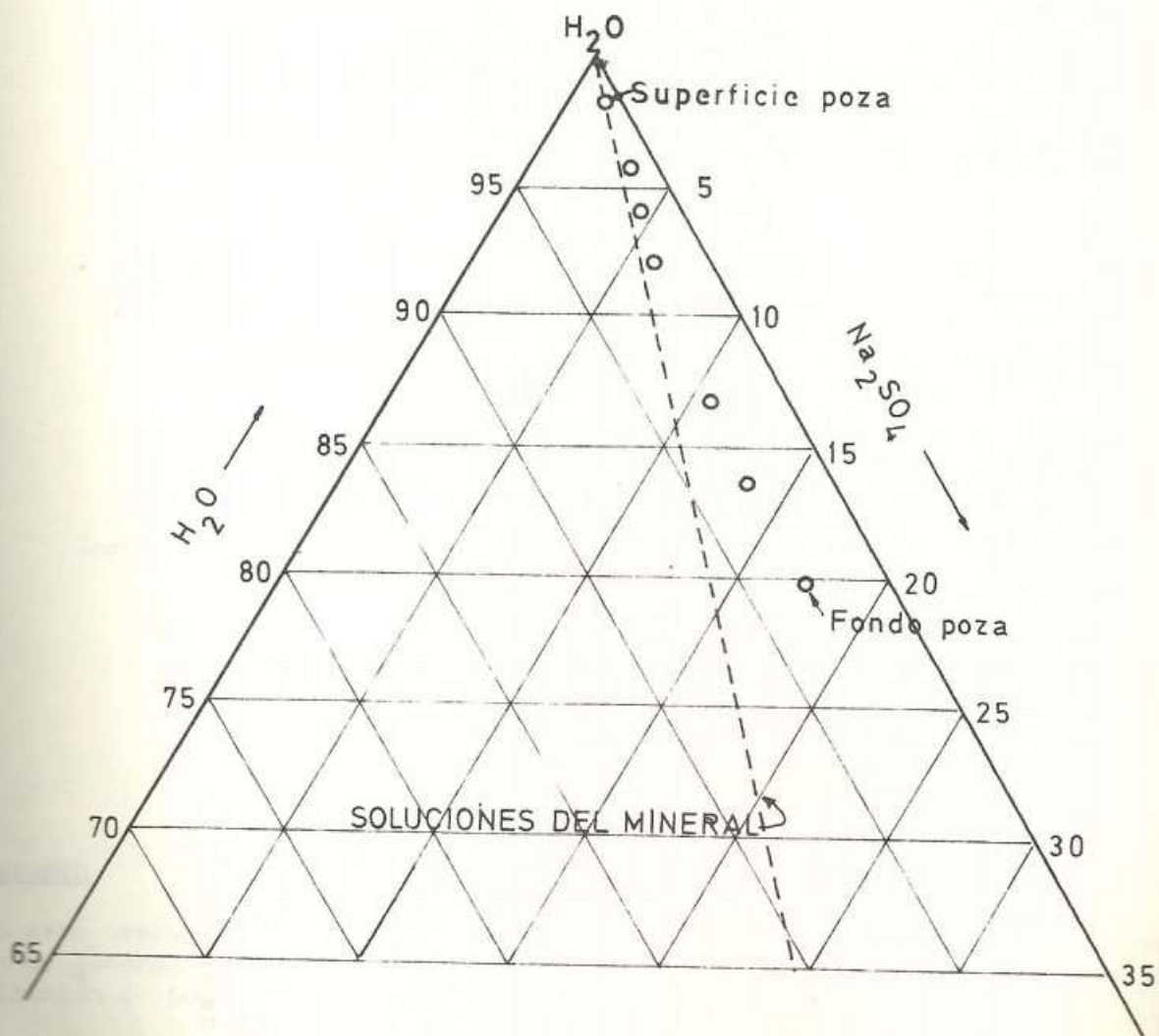


Fig 12. Concentraciones de ambas sales a distintas profundidades de la poza.

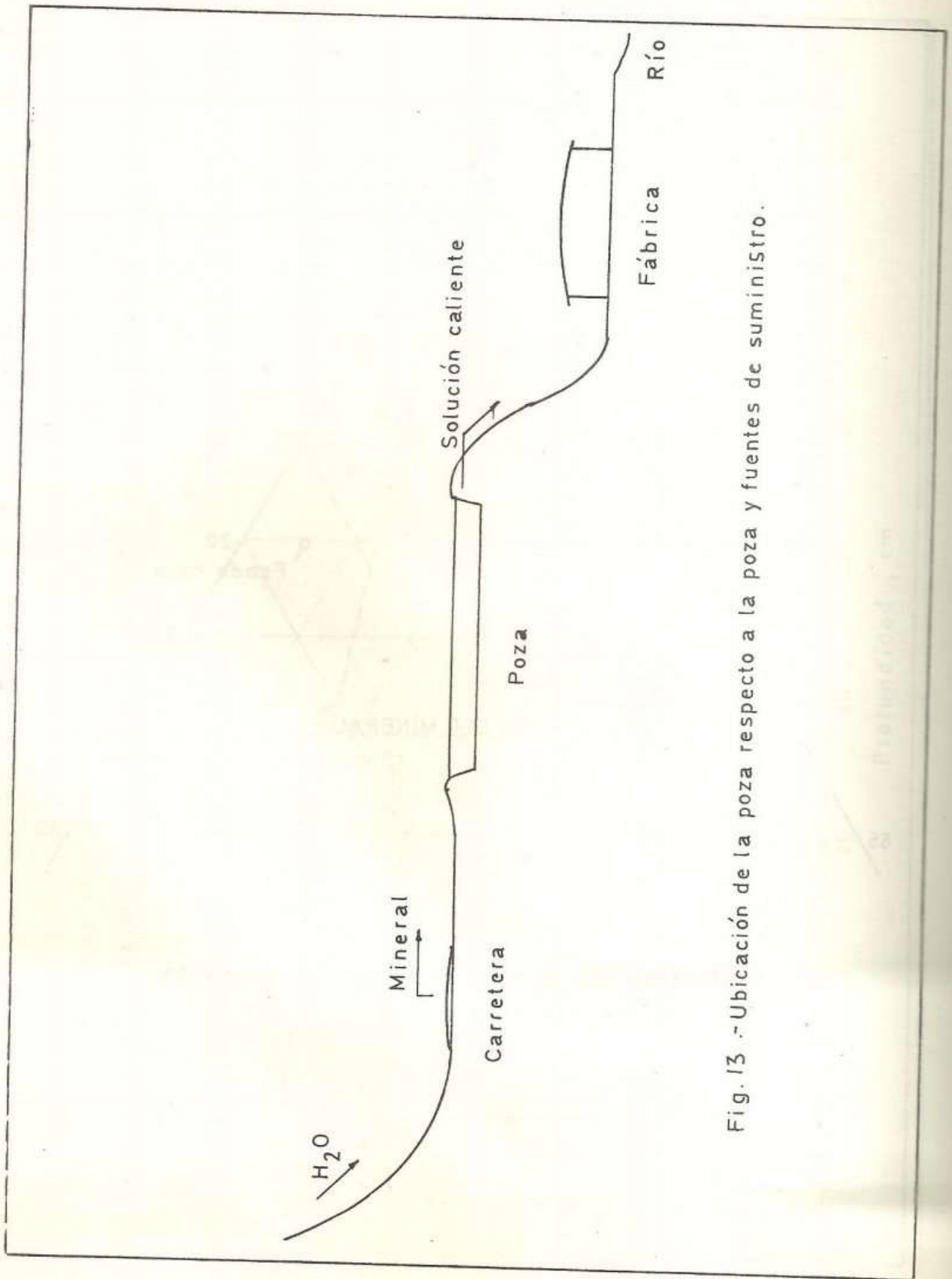


Fig. 13 - Ubicación de la poza respecto a la poza y fuentes de suministro.