



Application Note AN-PAN-1005

Análisis en línea de calcio y magnesio en salmuera

El cloro se produce a partir de la sal (salmuera) a través de tres tecnologías principales. En Europa, la tecnología de membranas representa ya el 85% [1], seguido del proceso de diafragma (10 %), mientras que el proceso de celda de mercurio se ha eliminado por completo (desde 2020). Otras tecnologías menores representan el 5% restante de la producción de cloro-álcali.

Al producir cloro a través del proceso de electrólisis de membrana, la pureza de la salmuera es muy importante. La presencia de impurezas como el calcio y el magnesio puede acortar el rendimiento y la vida útil de las membranas o puede dañar los electrodos.

El bloqueo parcial de la membrana conduce a mayores costos operativos eléctricos y al alto costo asociado con el reemplazo de las membranas.

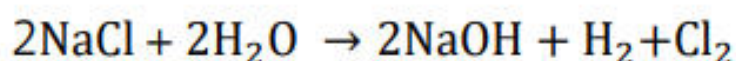
Esta Nota de aplicación del proceso se enfoca en monitorear las impurezas de calcio y magnesio (conocidas como dureza) en las salmueras utilizadas para la producción de cloro y sosa cáustica durante el proceso de cloro-álcali. Al utilizar el análisis del proceso online, se puede obtener información importante sobre el proceso de eliminación de impurezas de manera oportuna, y se pueden evitar los costosos bloqueos de membrana.

INTRODUCCIÓN

El cloro y la sosa cáustica se utilizan como materia prima en los procesos de producción de varios mercados (por ejemplo, pulpa y papel, petroquímico y farmacéutico). El proceso de cloro-álcali produce cloro y sosa cáustica a través de la electrólisis de soluciones de cloruro de sodio (es decir, salmuera) (**reacción 1**). Este proceso es responsable del 95% del cloro producido a nivel mundial [2]. Hidrógeno (H_2) es un coproducto del proceso de cloro-álcali y se puede

utilizar para producir otros productos químicos (p. ej., HCl , NH_3 , H_2O_2 , CH_3OH , y más) o incluso como una utilidad para producir vapor y electricidad.

La técnica de electrólisis más comúnmente aplicada en Europa es la **técnica de células de membrana** (85%) [1]. Todas las plantas nuevas se basan en la electrólisis de salmuera de células de membrana, que no incluye mercurio ni amianto como las otras dos tecnologías principales.



Reaction 1. Reacción global del proceso cloro-álcali.

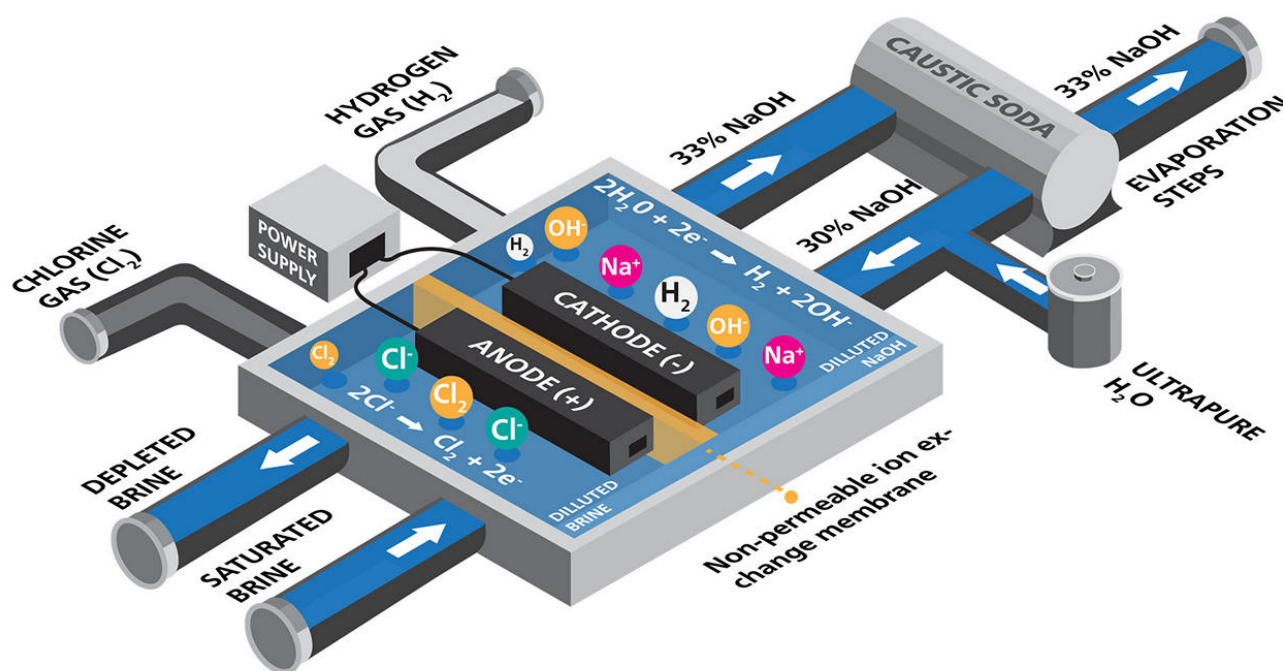


Figure 1. Diagrama de la técnica de celda de membrana para la producción de cloro. Adaptado de www.eurochlor.org.

La purificación de salmuera es un paso inevitable para preservar las costosas membranas y prolongar la eficiencia del proceso de electrólisis. El nivel de

impurezas, incluido el calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) (también conocido como dureza) se reduce en dos pasos de tratamiento.

Después del tratamiento primario con hidróxido de sodio y carbonato de sodio, las impurezas precipitadas (CaCO_3 , Mg(OH)_2) se filtran o decantan y la salmuera depurada pasa por una unidad de intercambio iónico (tratamiento secundario) antes del

proceso de electrólisis (**Figura 1**). La eficiencia de los tratamientos de sedimentación y resina se puede calcular en base a determinación precisa de la dureza antes y después de que comience el tratamiento secundario.

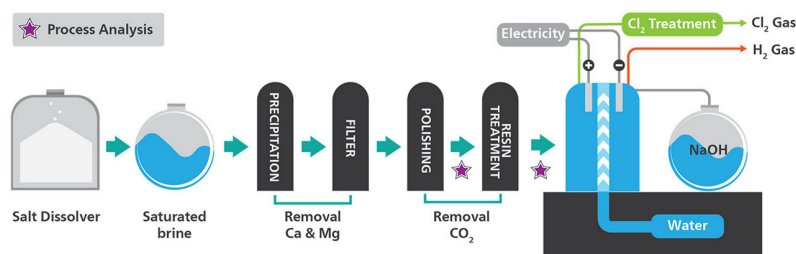


Figure 2. Ilustración simplificada de una planta de cloro-álcali con estrellas que indican dónde se pueden integrar los analizadores de procesos en línea.

Después de que la salmuera pasa por un tratamiento secundario con una resina de intercambio iónico, las concentraciones de impurezas se pueden reducir en un factor de 1000. El control previo de la calidad de la salmuera ayuda a superar problemas costosos, como el bloqueo de las membranas de electrólisis o el apagado debido al agotamiento prematuro de la resina de intercambio iónico. Por lo tanto, la determinación de la dureza en salmuera ultrapura es necesaria para evitar danos aguas abajo en el proceso de electrólisis. Son necesarios procedimientos de remediación muy costosos si las membranas están

sucias.

Tradicionalmente, la salmuera se puede analizar mediante titulación de laboratorio (o fotometría). Sin embargo, esta metodología no brinda resultados oportunos y requiere la intervención humana para implementar los resultados de los análisis de laboratorio en el proceso. El análisis de procesos en línea permite el monitoreo constante de la calidad de la salmuera sin largos tiempos de espera en el laboratorio, brindando resultados más precisos y representativos directamente a la sala de control.

APLICACIÓN

La calidad de la salmuera debe monitorearse constantemente para evitar el bloqueo de las membranas de electrólisis o el apagado debido al agotamiento prematuro de la resina de intercambio iónico. Los analizadores de procesos de Metrohm se pueden utilizar en varias etapas del proceso (**Figura 2**), desde altas concentraciones de dureza en la alimentación hasta concentraciones muy bajas en la salmuera ultrapura.

El control aguas arriba de la calidad de la dureza total antes del tratamiento secundario, el intercambio iónico se mide comúnmente durante una titulación con EDTA, con el punto de inflexión determinado mediante una sonda de inmersión con indicador de color (**figura 3**). La cantidad traza de dureza presente después del proceso de purificación secundaria se determina comúnmente fotométricamente con un indicador de color (**Figura 4**).



Figure 3. Titulación en línea para la dureza total en salmuera (rango mg/L) en la entrada del tratamiento de resina. Datos proporcionados por Metrohm Process Analytics 2035 Process Analyzer.

APLICACIÓN

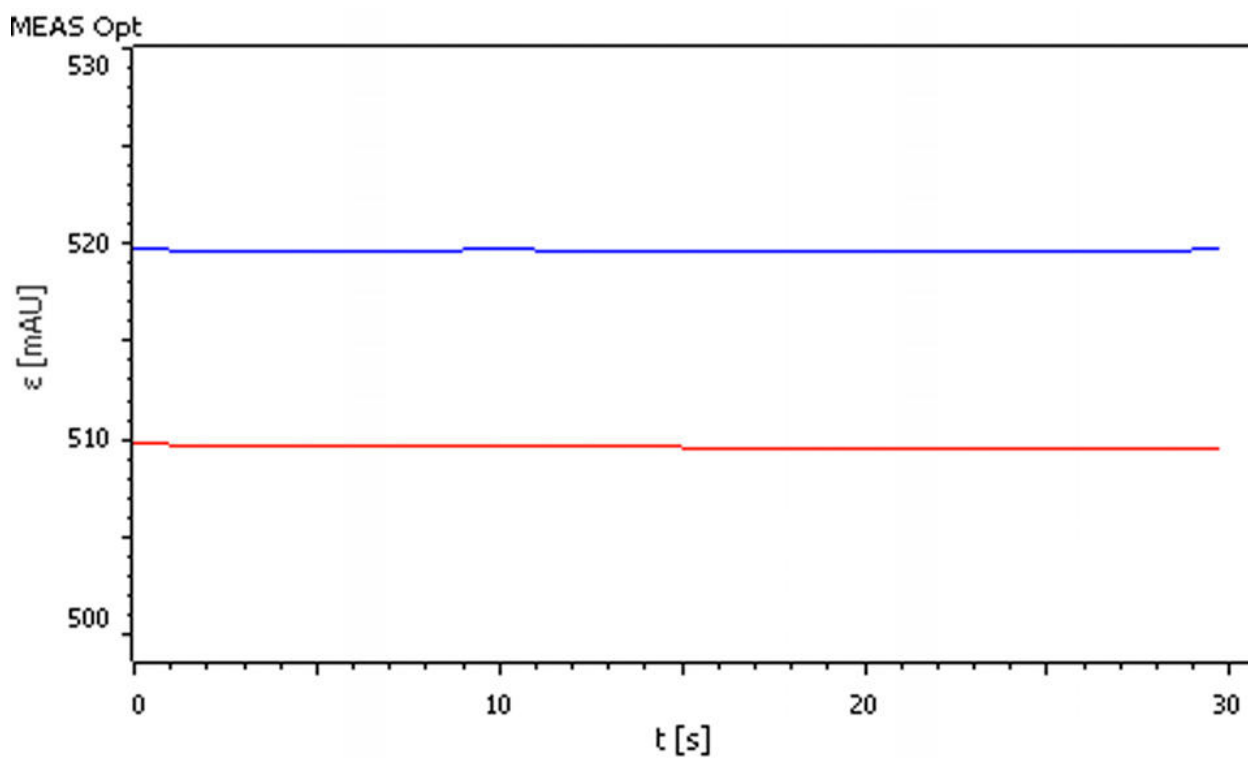


Figure 4. Mediciones colorimétricas en línea iniciales (rojo) y finales (azul) de dureza en salmuera (rango $\mu\text{g/L}$). Datos proporcionados por Metrohm Process Analytics 2035 Process Analyzer.

El análisis en línea es una solución confiable que ofrece límites de detección extremadamente bajos y resultados altamente precisos, lo que brinda una garantía adicional de que los activos costosos de la empresa están protegidos. Los analizadores de procesos de Metrohm Process Analytics controlarán la concentración de dureza total en la salmuera las 24 horas del día y enviarán alertas automáticas si hay un avance de impurezas del intercambiador de iones, lo que permite tomar medidas rápidas antes de que las membranas se vean afectadas.



Figure 5. Metrohm Process Analytics ofrece el 2060 Process Analyzer (izquierda) y el 2035 Process Analyzer (derecha) para la monitorización continua de salmuera en línea en plantas de cloro-álcali

Otras aplicaciones están disponibles para la industria cloroalcalina como: acidez, carbonato, hidróxido,

sílice, alúmina, amoníaco, yodato, estroncio, bario y cloro.

Tabla 1. Rangos y límites de detección de dureza en salmuera antes y después del tratamiento de purificación secundaria (resina de intercambio iónico).

Analito	Rango de concentración	Límite de detección
Tratamiento de resina de entrada		
Ca^{2+}	0–20 mg/L	0,05 miligramos por litro
Mg^{2+}	0–10 mg/L	0,18 miligramos por litro
Tratamiento de resina de salida		
Ca^{2+}	0–20 $\mu\text{g/L}$	0,4 $\mu\text{g/L}$
Mg^{2+}	0–20 $\mu\text{g/L}$	0,4 $\mu\text{g/L}$

OTRAS LECTURAS

Documentos relacionados

[Libro blanco: Optimización de la producción de cloro-álcali a través del análisis químico en línea](#)

[Folleto: Industria Cloro-Alcalina – Soluciones](#)

[confiables en línea, en línea y atline para sus necesidades de proceso](#)

Aplicaciones relacionadas para la industria cloroalcalina

Análisis de amoníaco con la fabricación de salmuera saturada de amoníaco en el proceso Solvay
Determinación online de litio en corrientes de salmuera con cromatografía iónica

Determinación de aniones online en 50% de NaOH y 50% de KOH mediante cromatografía iónica (ASTM E1787-16)

BENEFICIOS DEL ANÁLISIS EN LÍNEA

- Entorno de trabajo más seguro y muestreo automatizado
- Aumentar la vida útil de la membrana por un mejor y más rápido control de procesos
- Aumento de la calidad del producto final (NaOH) debido a la supervisión en línea de la eficiencia del intercambiador de iones
- Diagnóstico completamente automatizado – alarmas automáticas para cuando las corrientes de salmuera están fuera de los parámetros de especificación establecidos



REFERENCIAS

1. ¿Cómo se fabrican el cloro y la soda cáustica? Eurocloro 17.
2. Eurocloro. Revisión de la industria cloro-álcali; Reporte técnico; Eurocloro 17, 2019.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



2035 Process Analyzer: fotométrico

El 2035 Process Analyzer para medidas fotométricas incluye un módulo fotométrico compacto que es estable en una amplia gama de concentraciones, es termorregulado y tiene funcionalidades de agitador. Este instrumento de análisis se ofrece en dos opciones: un sistema de cubetas o una sonda de inmersión de fibra óptica. El sistema de cubetas es compacto para reducir el consumo de reactivos, pero ofrece una gran longitud del camino óptico para una alta sensibilidad. La sonda de inmersión de fibra óptica amplía enormemente nuestra gama de aplicaciones al simplificar la medida precisa de muestras de alta concentración mediante el uso de pasos interiores de dilución de muestras y un camino óptico más pequeño que el sistema de cubetas.

El análisis fotométrico es una técnica habitual y muy usada que permite determinar iones como el amoníaco, manganeso y hierro en agua potable, o incluso calcio y magnesio en soluciones de salmuera. Los efectos de matriz de muestra no deseados, como el color o la turbidez de la muestra, pueden eliminarse con medidas diferenciales, tomadas antes y después de la adición de un reactivo de color.



2060 Process Analyzer

El 2060 Process Analyzer es un instrumento de análisis de química húmeda online que sirve para innumerables aplicaciones. Este instrumento de análisis de procesos ofrece un nuevo concepto de modularidad que consiste en una plataforma central, denominada "armario básico".

El armario básico consta de dos secciones. La sección superior contiene una pantalla táctil y un ordenador industrial. La sección inferior contiene la parte húmeda flexible donde se aloja el hardware para el análisis propiamente dicho. Si la capacidad básica de la parte húmeda no es suficiente para resolver un desafío analítico, entonces el armario básico puede ampliarse a hasta cuatro armarios más de parte húmeda para asegurar el espacio suficiente para resolver incluso las aplicaciones más difíciles. Los armarios adicionales pueden configurarse de tal manera que cada armario de parte húmeda puede combinarse con un armario de reactivos con detección de nivel integrada (sin contacto) para aumentar el tiempo de funcionamiento del instrumento de análisis.

El 2060 Process Analyzer ofrece diferentes técnicas de química húmeda: titulación, titulación Karl Fischer, fotometría, medida directa y métodos de adición de patrón.

Para cumplir con todos los requisitos del proyecto (o para satisfacer todas sus necesidades) se pueden proporcionar sistemas de preacondicionamiento de muestras para garantizar una solución analítica robusta. Suministramos prácticamente cualquier sistema de preacondicionamiento de muestras, como sistemas de refrigeración o calentamiento, reducción de presión y desgasificación, filtración, etc.