



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Estudio de desechos industriales usados como materiales de almacenamiento de energía termoquímica

Verónica Lisbeth Mamani Challapa

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

PROGRAMA DE DOCTORADO DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

ESTUDIO DE DESECHOS
INDUSTRIALES USADOS COMO
MATERIALES DE ALMACENAMIENTO
DE ENERGÍA TERMOQUÍMICA

Verónica Lisbeth Mamani Challapa

bajo la dirección de: Dra. Svetlana Ushak del Departamento de Ingeniería Química
y Procesos de Minerales de la Universidad de Antofagasta, y la Dra. Ana Inés
Fernández Renna del Departamento de Ciencia de Materiales y Química Física de
la Universidad de Barcelona

UNIVERSIDAD DE ANTOFAGASTA
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA Y PROCESOS DE MINERALES



ESTUDIO DE DESECHOS INDUSTRIALES USADOS COMO MATERIALES DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA TERMOQUÍMICA

Verónica Lisbeth Mamani Challapa

Profesor tutor: Dra. Svetlana Ushak

Directora externa: Ana Inés Fernández Renna

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA DE PROCESOS DE MINERALES

Antofagasta, mayo del 2019

A todos quienes creyeron en mí
A quienes me acompañaron
A quienes me enseñaron e hicieron de este viaje
del aprendizaje una etapa maravillosa.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar un especial agradecimiento a quienes me han guiado en esta larga etapa del aprendizaje; a mi tutora de tesis Svetlana Ushak por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación Celimin, por apoyarme en mis objetivos y creer en mí. Agradezco a mi directora de tesis, Inés Fernández por recibirme en su grupo de investigación en la universidad de Barcelona, por preocuparse y ayudarme a llevar a cabo mi estancia de cotutela con éxito. Muchas gracias a las dos por toda su enseñanza y comprensión.

Quisiera agradecer al instituto de ingeniería termodinámica DLR, en especial a Andrea Gutierrez, quien me ha guiado durante toda mi estancia de pasantía en el instituto en Stuttgart- Alemania y me enseñó todo lo relacionado al área de termoquímica. Agradezco a Marc Linder, líder del grupo por darme la oportunidad de conocer y trabajar en la institución.

Agradezco a la facultad de ingeniería y al programa de doctorado de procesos de minerales; a los profesores, funcionarios; Agradezco al director Teofilo Graber por todo su apoyo en el programa y con todo lo relacionado a la beca de doctorado Conicyt. Agradezco a mis compañeros y amigos: Ricardo Saavedra, Yanio Milián, Renato Acosta, Lucy Muruchi y Gloria Segovia por sus consejos y palabras de aliento para continuar y cumplir mis objetivos.

Agradezco a los integrantes del grupo DIOPMA de la universidad de Barcelona; en especial a José Padilla, a Alejandro Calderon, Camila Barreneche y Adela Svobodova por su apoyo y ayuda en mi investigación y en el análisis de caracterización de materiales.

Agradezco a mi familia; a mis padres, hermanos y sobrinos, quienes han estado siempre presentes a pesar de la distancia. Muchas gracias por su comprensión y cariño.

Agradezco a la beca de doctorado CONICYT nacional de Chile N° 21150145, porque gracias a su financiamiento he podido crecer como persona y profesionalmente, formar parte de grandes grupos de investigación en Chile y en el extranjero. Así mismo conocer a grandes personas y profesionales que han guiado mi carrera.

Finalmente doy mis agradecimientos a los Proyectos CONICYT/FONDAP/N°15110019, CONICYT/PCI/REDES N°170131 Y CONICYT/FONDECYT/REGULAR N° 1170675 a cargo de la doctora Svetlana Ushak.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vii
RESUMEN	viii
ABSTRACT	x
ABREVIACIONES	iii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Consumo y demanda de energía	2
1.2 Fuentes de energía renovables	3
1.2.1 Situación energética en Chile	5
1.3 Almacenamiento de energía térmica (TES)	6
1.4 Almacenamiento termoquímico de energía (THS)	8
1.4.1 Materiales y reacciones termoquímicas	9
1.4.2 Sorción química	11
1.4.2.1 Pares de sales hidratadas por sorción química	12
1.4.3 Almacenamiento de calor estacional	13
1.4.3.1 Sistemas de reactores	14
1.5 Desechos industriales para almacenamiento de calor	17
1.5.1 Sales Hidratadas del Salar de Atacama	18
1.5.2 Sales Hidratadas de las minas de Suria	19
2. ESTUDIO DEL ARTE: Estudio de sales hidratadas como materiales de almacenamiento de calor	21
2.1 Cloruro de magnesio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6 H_2O$)	22
2.1.1 $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ como material termoquímico	22
2.2 Carnalita de Potasio ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$)	25
3. HIPÓTESIS	27
4. OBJETIVOS	29
4.1 Objetivo general	30
4.2 Objetivos específicos	30
5. MATERIALES Y MÉTODOS	31
5.1 Materiales de investigación	32
5.1.1 Bischofita	32
5.1.2 Carnalita de potasio-Chile	32
5.1.3 Carnalita de potasio-España	32
5.2 Equipos	33
5.3 Métodos de caracterización	34

5.3.1 Métodos de caracterización fisicoquímica	34
5.3.1.1 Análisis químico	34
5.3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	35
5.3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
5.3.1.4 Análisis estructural	36
5.3.1.5 Distribución de tamaño de partículas	36
5.3.2 Estudio de la reacción de deshidratación	37
5.3.2.1 Deshidratación a crisol abierto	37
5.3.2.2 Deshidratación a crisol cerrado	37
5.3.2.3 Estabilidad térmica: Determinación de productos gaseosos por TG-MS	38
5.3.2.4 Estabilidad térmica: Determinación de productos sólidos por DRX- HT	38
5.3.3 Estudio de la reversibilidad: Reacción de hidratación	39
5.3.3.1 Optimización de las condiciones termoquímica	41
5.3.3.2 DRX de productos de reacción a escala de laboratorio	42
5.3.4 Reacción de deshidratación e hidratación en reactor (escala media)	42
5.2.4.1 Almacenamiento de calor estacional	42
5.3.4.2 Estudio de la influencia de NaCl en la reversibilidad de la reacción	43
5.3.4.3 Análisis de los productos de la reacción a escala media	44
5.3.4.4 Análisis de la superficie específica	44
5.3.5 Densidad de energía de almacenamiento	44
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES	46
6.1 Caracterización fisicoquímica	47
6.1.1 Análisis químico	47
6.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	47
6.1.3 Morfología y análisis de impurezas	52
6.1.4 Análisis estructural	56
6.1.5 Distribución de tamaño de partículas	59
6.2 Caracterización de la reacción de deshidratación	62
6.2.2 Deshidratación a crisol abierto	62
6.2.2.1 Estabilidad térmica: Determinación de productos gaseosos por TG-MS	65
6.2.2.2 Estabilidad térmica: Determinación de productos sólidos por DRX- HT	68
6.2.3 Deshidratación a crisol cerrado	72
6.3 Estudio de la reversibilidad: Reacción de hidratación	74
6.3.1 Optimización de las condiciones termoquímicas de carnalita A	80
6.3.2 Análisis de los productos de reacción de deshidratación/hidratación por DRX	88
6.4 Estudio de reacción de deshidratación e hidratación en reactor (escala media)	90
6.4.1 Estudio de la influencia de NaCl en la reversibilidad de la reacción	96

6.4.2 Estudio morfológico de los productos de la reacción por SEM-EDS	97
6.4.3 Análisis de la superficie específica	101
6.4.4 Determinación de los productos sólidos de la reacción por DRX-HT	102
6.5 Densidad de energía de almacenamiento	104
6.5.1 Capacidad de almacenamiento de energía	107
7. CONCLUSIONES	109
7.1 Conclusiones generales	110
8. ANEXOS	112
9. PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES A CONGRESOS	114
9.1 Publicaciones	115
9.2 Presentaciones a congresos	115
10. REFERENCIAS	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Consumo y proyección de consumo de 1990-2035 [4]	2
Figura 1.2: Distribución del consumo de energía en el sector residencial en Chile [8]	3
Figura 1.3: Consumo de energía solar de principales países en el 2014 [10]	4
Figura 1.4: Representación esquemática simple de la operación e integración de TES [1]	7
Figura 1.5: Comparación de densidades de energía obtenidas por diferentes métodos de almacenamiento de energía [17]	8
Figura 1.6: Ciclo del proceso de almacenamiento termoquímico: carga, almacenamiento y descarga [20]	9
Figura 1.7: Materiales y sistemas de almacenamiento termoquímico	10
Figura 1.8: Representación de aplicación de almacenamiento termoquímico estacional [29]	13
Figura 1.9: Sistema de almacenamiento de calor termoquímico de sorción abierto [28]	15
Figura 1.10: Diagrama de fase de las reacciones involucradas durante la descarga y carga del reactor [26]	16
Figure 1.11: Diagrama de desechos industriales usados como materiales de almacenamiento de calor [32, 34, 37, 39, 40]	17
Figura 1.12: Diagrama de flujo del proceso de producción de Li_2CO_3 a partir de salmueras del Salar de Atacama [48]	19
Figura 1.13: Mapa de situación de la cuenca Sur pirenaica, con las principales unidades estructurales [50]	20
Figure 5.1: Protocolo experimental de la reacción de deshidratación / hidratación	40
Figura 5.2: Diagrama de van't Hoff de $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (carnalita)	41
Figura 5.3: Sistema de reactor abierto	43
Figura 6.1: Difractograma de DRX de bischofita a 25°C	48
Figure 6.2: Difractograma de DRX de carnalita A a 25°C	48
Figura 6.3: Difractograma de DRX de carnalita B a 25°C	49
Figura 6.4: Mineralización de bischofita	50
Figura 6.5: Mineralización de carnalita A	51
Figura 6.6: Mineralización de carnalita B	51
Figura 6.7: Imagen SEM de bischofita	53
Figura 6.8: Imagen SEM de bischofita e impurezas	53
Figura 6.9: Morfología de las partículas de carnalita A mediante SEM-EDS	54
Figura 6.10: Análisis de mapeo de perfil de impurezas adheridas a la carnalita A	54
Figura 6.11: Morfología de las partículas de carnalita B mediante SEM-EDS	55
Figura 6.12: Estructura molecular de $\text{MgCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgCl}_2\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	57
Figura 6.13: Estructura molecular de $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	58

Figura 6.14: Distribución de tamaño de partículas de bischofita	60
Figura 6.15: Distribución de tamaño de partículas de carnalita A	61
Figura 6.16: Medición TGA-DSC de bischofita a velocidad de calentamiento de 1° C / min	62
Figura 6.17: Medición TGA-DSC de carnalita A y B a velocidad de calentamiento de 1° C / min	64
Figura 6.18: Productos gaseosos de H ₂ O y HCl de bischofita. Velocidad de calentamiento de 5 °C/min	66
Figura 6.19: Productos gaseosos de H ₂ O y HCl de carnalita A. Velocidad de calentamiento de 10 °C/min	67
Figura 6.20: Productos gaseosos de H ₂ O y HCl de carnalita B. Velocidad de calentamiento de 5 °C/min	68
Figura 6.21: Patrón de difracción de bischofita a 80°C, 130°C y 170°C	69
Figura 6.22: Patrón de difracción de carnalita A a 50°C, 130°C y 170°C	70
Figura 6.23: Patrón de difracción de carnalita B a 70°C, 130°C y 160°C	71
Figura 6.24: Ciclo de calentamiento y enfriamiento de carnalita A en un sistema cerrado de DSC	73
Figura 6.25: Ciclo de calentamiento de carnalita B en un sistema cerrado DSC	73
Figura 6.26: Deshidratación e hidratación de bischofita según experimento 2, tabla 5.2	75
Figura 6.27: Diagrama de van't Hoff de MgCl ₂ ·6H ₂ O, muestra experimento 2 y 3, tabla 5.2	76
Figura 6.28: Deshidratación e hidratación de bischofita a condiciones del experimento 3, tabla 5.2	77
Figura 6.29: Deshidratación e hidratación de carnalita A según experimento 1 (tabla 5.2)	78
Figura 6.30: Productos de la reacción de deshidratación e hidratación según experimento 1 (tabla 5.2)	79
Figura 6.31: Comparación de reacción entre carnalita A y carnalita sintética [32]	80
Figura 6.32: Resultados de reversibilidad de carnalita A bajo condiciones estacionales (experimento 1, tabla 5.3)	81
Figura 6.33: Optimización de la temperatura de deshidratación de carnalita A. Experimento 2, tabla 5.3	82
Figura 6.34: Optimización de la temperatura de deshidratación de carnalita A. Experimento 3, tabla 5.3	83
Figura 6.35: Estabilidad cíclica de carnalita A bajo condiciones estacionales. Experimento 4, tabla 5.3	84
Figura 6.36: Deshidratación/hidratación de carnalita A según experimento 5, tabla 5.3	85
Figura 6.37: Deshidratación/hidratación de carnalita B según experimento 5, tabla 5.3	86
Figura 6.38: Comparación de deshidratación/hidratación de carnalitas según experimento 5, tabla 5.3	87
Figure 6.39: Análisis de DRX de carnalita A sin ciclar y después de 15 ciclos	88
Figure 6.40: Análisis de DRX de carnalita A sin ciclar y después de 10, 20 ciclos	90
Figura 6.41: Deshidratación/hidratación de bischofita para 3 ciclos de reacción en reactor abierto	91
Figura 6.42: Material de bischofita antes (A) y después de 3 ciclos de reacción (B)	91
Figura 6.43: Estudio de reversibilidad de carnalita A en 10 ciclos de reacción	93
Figura 6.44: Material de carnalita A antes (A) y después de 10 ciclos de reacción (B)	93
Figura 6.45: Estudio de reversibilidad de carnalita B para 10 ciclos de reacción	94
Figura 6.46: Carnalita B antes (A) y después (B) de 10 ciclos de reacción	95
Figura 6.47: Comparación de reversibilidad de carnalita B y la carnalita B+24%NaCl.	96
Figura 6.48: Imagen de carnalita A después de 10 ciclos de reacción, obtenida por SEM-EDS	98
Figura 6.49: Imagen de carnalita B después de 10 ciclos de reacción, obtenida por SEM-EDS	99

Figura 6.50: Imagen de bischofita e impurezas, después de 3 ciclos de reacción, obtenida por SEM-EDS	100
Figura 6.51: Análisis de DRX de carnalita A ciclado 10 veces en un sistema de reactor abierto	102
Figura 6.52: Análisis de DRX de carnalita B ciclado 10 veces en un sistema de reactor abierto	103
Figura 6.53: Análisis de DRX de bischofita ciclado 3 veces en un sistema de reactor abierto	104
Figura 6.54: Entalpía de energía de carnalita A según experimento 5, tabla 5.3	105
Figura 6.55: Entalpía de energía de carnalita B según experimento 5, tabla 5.3	106
Figura 8.1 Sistema de reactor abierto para trabajos a escala media.	112
Figura 8.2: Descomposición de material de bischofita por sobrehidratación de las partículas.	113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Principales materiales estudiados para almacenamiento de calor estacional [26]	14
Tabla 1.2: Propiedades termodinámicas de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	23
Tabla 1.3: Condiciones de hidratación/deshidratación de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ estudiada previamente	23
Tabla 1.4: Temperatura de la reacción de deshidratación e hidratación de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	24
Tabla 1.5: Condiciones operativas de deshidratación e hidratación previas para $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	26
Tabla 5.1: Tamaños de abertura de malla Retsch	36
Table 5.2: Condiciones experimentales de la reacción usadas para carnalita y bischofita	40
Tabla 5.3: Condiciones experimentales usadas para la optimización de la reacción usando carnalita A	41
Tabla 5.4: Mezcla de Carnalita B con NaCl a 15 y 24 %p/p	43
Tabla 6.1: Elementos químicos de bischofita, carnalita A y carnalita B	47
Tabla 6.2: Tabla de composición de bischofita, carnalita A y carnalita B	49
Tabla 6.3: Distribución de tamaños de partículas de bischofita	60
Table 6.4: Distribución de tamaños de partículas de carnalita A	60
Tabla 6.5: Etapas de la deshidratación de bischofita y carnalitas a velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$	64
Tabla 6.6: Fases cristalinas de la deshidratación de bischofita por DRX-HT	69
Tabla 6.7: Fases cristalinas de deshidratación de carnalita A por DRX-HT	70
Tabla 6.8: Fases cristalinas de la deshidratación de carnalita B por DRX-HT	72
Tabla 6.9: Superficie específica (m^2/g) de los materiales después de 4 y 10 ciclos de reacción	101
Tabla 6.10: Densidad de almacenamiento de energía termoquímica de carnalita A	105
Tabla 6.11: Densidad de almacenamiento de energía termoquímica de carnalita B	106
Tabla 6.12: Comparación de <i>esd</i> , volumen y el costo de la energía almacenada según el material de carnalita A y TCMs más promisorios para almacenamiento de calor estacional [26]	108

RESUMEN

Los sistemas de almacenamiento de energía termoquímica presentan la ventaja de usar materiales que almacenan una alta densidad energética por un tiempo ilimitado, características importantes para ser aprovechadas para aplicaciones de almacenamiento de calor estacional utilizando sales hidratadas. Estos materiales son capaces de almacenar calor durante época de verano mediante una reacción endotérmica de deshidratación para después liberarlo en época de invierno, mediante una reacción exotérmica de la hidratación de las sales.

En este proyecto de tesis se estudiaron tres sales hidratadas como potenciales materiales de almacenamiento estacional; bischofita y carnalita de potasio (carnalita A) disponibles como desechos industriales del Salar de Atacama en la zona norte de Chile, y una sal natural de carnalita de potasio (carnalita B) proveniente de yacimientos salinos potásicos del nor-este de España. El objetivo consistió en establecer las condiciones óptimas de un sistema de almacenamiento termoquímico de calor, usando estos materiales, para ser aplicadas en sistemas de calefacción solar estacional.

De los resultados, la caracterización química de los materiales indicó que bischofita presentó un 97.4% de material activo de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y las carnalitas A y B presentaron un 73.54% y 87.82% de material activo de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, respectivamente. De las impurezas, se identificó a NaCl como la principal impureza mezclada con los materiales de carnalita, el cual se encontró en mayor concentración en carnalita A con un 23.04%.

El estudio de reversibilidad de la reacción de deshidratación e hidratación de bischofita a escala de laboratorio y a escala media, determinó una baja reversibilidad de 34.7%. Este resultado, junto con problemas de aglomeración que presentaron las partículas, producto de la coalescencia del material a condiciones estacionales, impidió la absorción de vapor de agua durante la rehidratación. Por consiguiente, se dificultó el uso de bischofita para aplicaciones de almacenamiento de calor estacional.

Respecto al estudio de la reversibilidad de la reacción usando carnalita A, se demostró una baja estabilidad cíclica bajo condiciones de $P_{\text{Hy}}=25\text{kPa}$ y temperaturas de 100°C y 150°C , debido a la descomposición de carnalita A por reacción de hidrólisis. Debido a esto, se optimizaron condiciones de presión y temperatura a condiciones de verano (deshidratación) e invierno (hidratación) ($P_{\text{Hy}} = 1.3 \text{ kPa}$ y $T_{\text{Hy}}=40^\circ\text{C}$, y $P_{\text{De}} = 4.0 \text{ kPa}$ y $T_{\text{De}} = 110^\circ\text{C}$), logrando mejorar la reversibilidad de la reacción para 10 ciclos (10 años de aplicación) con sólo un 8.5% de pérdida de reversibilidad. Estas condiciones optimizadas fueron también reproducidas en el material de carnalita B, mostrando una reversibilidad menor en un 14 % comparada con carnalita A.

Los resultados a escala media (en reactor) permitió corroborar los estudios realizado a escala de laboratorio para carnalita A y B y determinar un efecto positivo del NaCl sobre las partículas de carnalita A. De acuerdo a esto, NaCl favorecería el crecimiento de las partículas durante la reacción de hidratación, disminuyendo la probabilidad de aglomeración de estas y obteniendo una mejor reversibilidad de la reacción.

Finalmente, se destacó a carnalita A como el mejor material de desecho que presentó valores comparables y competitivos con materiales reportados como promisorios para aplicaciones de almacenamiento de calor estacional, calculando una densidad de energía de 1.129 GJ/m^3 durante el décimo ciclo de hidratación y un volumen de material termoquímico de 7.1 m^3 , necesario para abastecer de las necesidades de energía a un hogar durante época de invierno.

ABSTRACT

Thermochemical energy storage systems have the advantage of using materials that store a high energy density with low energy losses over time compared to sensible and latent energy storage. These are important characteristics to be exploited in seasonal heat storage applications.

In this work three hydrated salts were studied as potential seasonal storage materials; bischofite, carnallite A and carnallite B. The first two materials are industrial wastes taken from Salar de Atacama in northern Chile, and the last one is a natural salt taken from potassium saline deposits in the north-east of Spain. The chemical characterization indicated; bischofite presents 97.4% of $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ as active material, and carnallite A and B present 73.54% and 87.82% of $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, respectively. All of these materials were mixed with NaCl as the main impurity.

Concerning the thermal study of the dehydration and hydration reaction, bischofite showed a low reversibility of 34.7% and agglomerated and hardness particles, due its high liquidness that was evolving into a difficult application. Regarding the material of carnallite A, a low cyclic stability was showed under conditions of $P_{\text{Hy}} = 25 \text{ kPa}$ and $100 \text{ }^\circ\text{C}$ and $150 \text{ }^\circ\text{C}$, because a decomposition of carnallite A was identified. This problem was solved through the improvement of seasonal conditions ($P_{\text{Hy}} = 1.3 \text{ kPa}$, $T_{\text{Hy}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{De}} = 4.0 \text{ kPa}$ and $T_{\text{De}} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$) to obtain a good reversibility of the reaction for 10 cycles (10 years of application). However, these optimized conditions reproduced using carnallite B, showed a 14% of reversibility lower than carnallite A. This reversibility difference could be explained due a higher percentage of NaCl present in carnallite A, which contributes as additive material capable of decreasing the agglomeration of the particles. Along with this, a high energy density of $1,129 \text{ GJ/m}^3$ during the tenth hydration cycle was measured to supply the energy needs of a home during the time of winter. All of these results highlight carnallite A as a potential material waste for seasonal heat storage applications.

ABREVIACIONES

WMEC	Consumo de energía del mercado mundial
OCDE	Organización para la cooperación y el desarrollo económico
BP	Estadística Petrolera
ERNC	Energías Renovables No Convencionales
GHI	Índice de radiación solar directa
CSP	Tecnologías solares de concentración de potencia
SIC	Sistema interconectado central
SING	Sistema interconectado del norte grande
TES	Almacenamiento de energía térmica
SHS	Almacenamiento de calor sensible
LHS	Almacenamiento de calor latente
PCM	Material de cambio de fase
THS	Almacenamiento termoquímico de calor
TSM o TCM	Materiales de almacenamiento termoquímico
ΔH	Cambio de entalpía de reacción
T	Temperatura
P_{H_2O}	Presión parcial de vapor de agua
P^+	Presión de referencia (100 kPa)
<i>esd</i>	Densidad de energía almacenada
Hy	Hidratación
De	Deshidratación
V_H	Velocidad de calentamiento
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
CHP	Bomba de calor químico
STA	Análisis térmico simultáneo
MS	Espectroscopía de masas
DRX	Difracción de rayos X
HT	Alta temperatura

SEM	Microscopía electrónica de barrido
AAS	Espectrofotometría de absorción atómica
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente
CSM	Crystallographica Search- Match
EDS	Espectrómetro de rayos X de dispersión de energía
MHG	Generador de humedad modular
T_{iso}	Temperatura isoterma
t_{iso}	Tiempo de isoterma
V_f	Velocidad de enfriamiento
RH	Humedad relativa
CRH	Humedad relativa crítica
LD	Tamaño moda
LM	Tamaño medio

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1 Consumo y demanda de energía

Hoy en día, el desafío energético que enfrentan los países, es el cambio de una sociedad dependiente de energías no renovables a base de carbón a una sociedad que dependa en su gran mayoría de energías renovables, debido a la contaminación ambiental que producen los combustibles primarios y el hecho de que eventualmente se agotarán [1]. Un reporte energético de las Naciones Unidas del 2015 dio a conocer un ambicioso acuerdo entre 195 países de reducir las emisiones de gas invernadero de CO₂ en un 20% para el 2020 y en un 90 a 100% para el 2050 [2].

Datos estadísticos [3-5] indican un aumento de la demanda y consumo de energía comercializada. La figura 1.1 indica que el consumo de energía del mercado mundial (WMEC) ha ido aumentando constantemente en un 1,4% cada año desde 2007. Bajo este escenario central, el uso de la energía en el mundo va a experimentar un crecimiento de un tercio hacia el 2040, protagonizado principalmente por países como la India, China, África, y regiones de Oriente Medio y el Sudeste Asiático. Los países no pertenecientes a la OCDE (Organización para la cooperación y el desarrollo económico) representan conjuntamente todo el crecimiento en consumo mundial de energía, ya que las tendencias económicas y demográficas, aliadas con una mayor eficiencia energética, reducen el consumo de energía de los países miembros de la OCDE desde el máximo alcanzado en el 2007 [5].

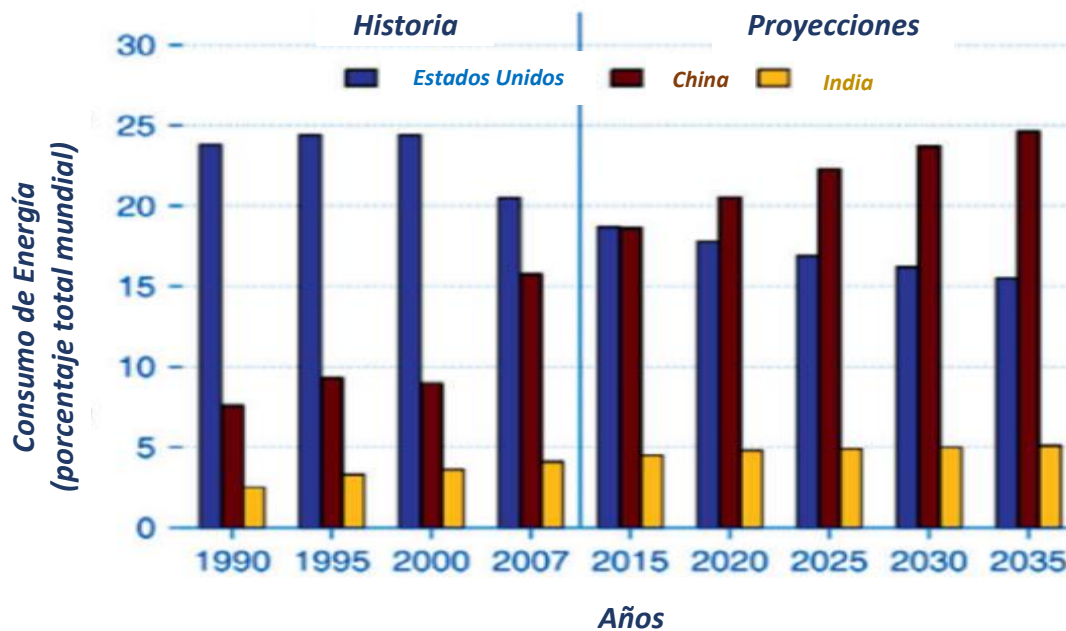


Figura 1.1: Consumo y proyección de consumo de 1990-2035 [4].

INTRODUCCIÓN

Del consumo total de energía utilizado en las viviendas, se ha reportado que gran parte de este corresponde a calor utilizado para la climatización de espacios y calentamiento de agua caliente sanitario [6, 7]. En las zonas más pobladas de Chile (Santiago, Valparaíso y Concepción) este consumo de energía térmica alcanza un 60% del consumo total de energía de una vivienda promedio (7.552 [kWh/año] (27 GJ)), el cual se divide en un 29% de consumo en calefacción (2.198 [kWh/año] (8 GJ)) y en un 30% en agua caliente sanitaria (2.238 [kWh/año] (8 GJ)) (ver figura 1.2). La energía térmica para calentar el agua se consume equitativamente en todos los meses del año, mientras que la calefacción se consume casi únicamente en la temporada de invierno (abril a septiembre) [8].

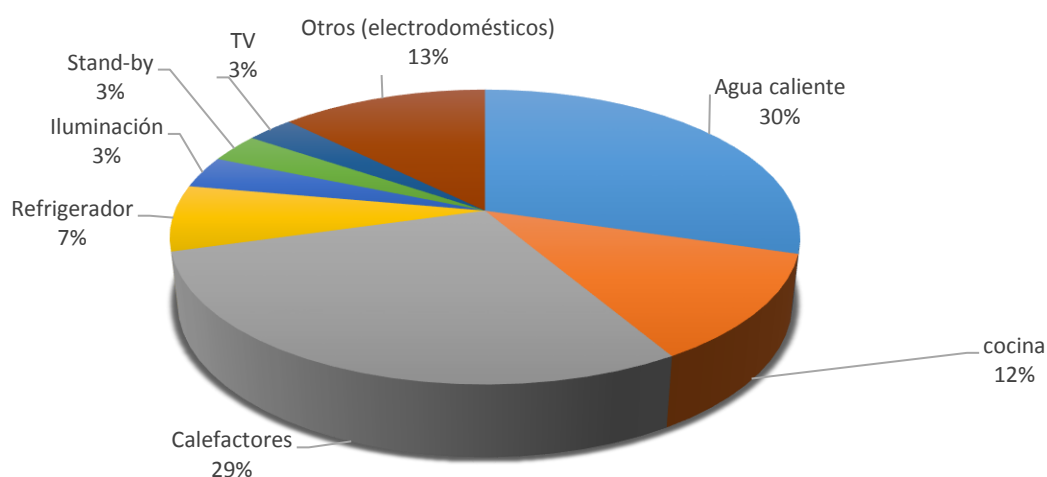


Figura 1.2: Distribución del consumo de energía en el sector residencial en Chile [8].

1.2 Fuentes de energías renovables

El uso de fuentes de energías renovables es la mayor estrategia para descarbonizar la economía global. Entre estas, la fuente de energía solar juega un rol importante, debido a su alta disponibilidad de 200 veces más que cualquier otro recurso de energía (incluidos los recursos energéticos no renovables y renovables) como a las limitaciones que sufren las otras formas de energía; hidrotérmica, biomasa y geotérmica en muchos países. Así, el desarrollo de sistemas nuevos y eficientes basados en fuentes de energía solar, sería la solución para satisfacer la demanda mundial y el consumo de energía térmica y eléctrica, que ayude a contribuir aún más a la reducción de la extensa utilización de los combustibles fósiles, que agotan la capa de ozono, y aumentan las emisiones radiactivas sustancialmente [9].

Durante el año 2014, el consumo mundial de energía eléctrica, producida como energía solar, se incrementó en un 38,2%, registrando un total de 185,9 TWh, frente a los 134,5 TWh del año 2013,

INTRODUCCIÓN

según lo indican las estadísticas petroleras (BP) [10]. El país que lideró este consumo fue Alemania, con 34,9 TWh lo que representa un 19% del total mundial de energía solar consumida. Le siguen China, con 29,1 TWh y un 16% del consumo, e Italia, con 23,7 TWh y el 13% del total. Japón, Estados Unidos y España se ubicaron en cuarto, quinto y sexto lugar, con el 11%, 10% y 7% del consumo mundial, respectivamente. Otros países que también muestran participación en el uso de esta energía renovable son Francia, Grecia, Australia y Reino Unido (figura 1.3 [10]).

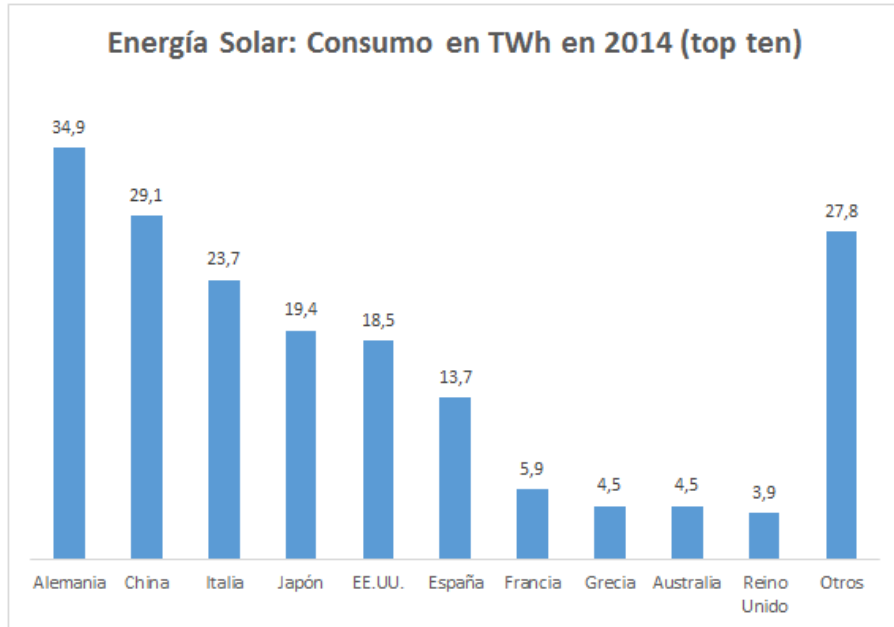


Figura 1.3: Consumo de energía solar de principales países en el 2014 [10].

La energía solar térmica también es una fuente de electricidad que no emite gases de efecto invernadero y se adapta perfectamente a diversas zonas del mundo con fuerte irradiación solar como el sur de Europa, norte de África y Oriente Medio, África del Sur, India, China, Sur de EEUU y Australia. La tecnología termosolar puede funcionar transformando la energía térmica solar, en otros tipos de energía como la energía eléctrica o mecánica, o bien, se puede ocupar el mismo calor sin transformar para procesos que requieran temperaturas mayores a la temperatura ambiental, como la calefacción de viviendas y agua sanitaria o para procesos industriales.

En el año 2015, la capacidad operativa termosolar, aumentó en 420 MW para alcanzar cerca de 4,8 GW a finales de año. España y Estados Unidos lideran este mercado, juntos representan el 90% de la capacidad instalada, la que es encabezada por España con una capacidad acumulada de 2,3 GW, seguida de Estados Unidos, con 1,7 GW [11].

INTRODUCCIÓN

Sin embargo, en el escenario global de crecimiento del consumo de energía, la poca disponibilidad del recurso solar las 24 horas, hace necesario el desarrollo de tecnologías de almacenamiento de energía térmica, de manera que, durante el día, el calor se almacene, y de noche, pueda ser usado cuando la demanda es mayor y el recurso solar no esté presente [1].

En cuanto a los sistemas de almacenamiento de energía térmica, los principales países que lideran este mercado son China, Japón, Estados Unidos y España, tanto por el número y capacidad de almacenamiento que están en funcionamiento, como por los proyectos que están en construcción [12].

1.2.1 Situación energética en Chile

Del mismo modo, en Chile, la mayor preocupación y esfuerzo se ha concentrado en las Energías Renovables No Convencionales (ERNC), tales como energía eólica y solar, que tienen buenas posibilidades de ser competitivas en el país. Con más de 105.000 km² de superficie, equivalente a la mitad del Reino Unido, el Desierto de Atacama, se extiende a lo largo y ancho de cinco regiones geográficas de Chile. Esta zona se caracteriza por ser la más árida y con una de las mayores radiaciones solares del mundo, lo que la ha convertido en un escenario perfecto para generar energía solar fotovoltaica a gran escala. El Desierto de Atacama recibe 2.500 de índice de radiación solar directa (GHI) anual, tiene 4.000 horas de sol al año, una temperatura promedio de 30 grados Celsius y una radiación promedio de 65% más alta que la de Europa. Es tanto el potencial que tiene esta zona que se estima que si se llega a explotar tan solo el 5% de su capacidad podría abastecer a todo Chile con energía limpia [13]. Según cifras del 2017, el tipo de energía renovable más consolidada en Chile es la solar fotovoltaica, la que representa el 7% de la generación eléctrica total del país y más del 44% de la producción de ERNC.

Según lo informado por la seremi de Energía de la región de Atacama, Kim-Fa Bondi Hafon, en lo referente a proyectos solares fotovoltaicos, actualmente existen 62 iniciativas en distintos procesos de tramitación de sus resoluciones de calificación ambiental que representan 5.741,4 MW de potencia y 11 mil 599 millones de dólares de inversión: estando 53 de ellos aprobados, 6 en etapa de calificación, 2 en construcción y 1 con admisibilidad [14].

Con respecto a las tecnologías solares de concentración de potencia (CSP) con sistemas de almacenamiento, en Chile se cuenta con cuatro proyectos; Cerro Dominador, el cual se encuentra en la etapa de construcción, proyectos Copiapó Solar, Pedro de Valdivia y Santa Elena, los que han sido aprobados para pronta construcción. Todos los proyectos incluirán una tecnología de torres de concentración y contarán con un sistema de almacenamiento térmico usando sales fundidas, que

INTRODUCCIÓN

permitirá funcionar de manera continua día y noche. Estos estarán ubicados en el Desierto de Atacama de la segunda y tercera región de Chile y suministrarán un total de energía de alrededor de 1200 MW al sistema interconectado central (SIC) y sistema interconectado del norte grande (SING) [15].

Con el avance en este último tiempo del aprovechamiento de la energía solar, se hace importante incorporar tecnologías de almacenamiento de energía térmica eficientes y que cuenten con materiales de almacenamiento de bajo costo.

Si bien en Chile esta tecnología de almacenar energía térmica es reciente, el país posee un alto potencial para desarrollar sistemas de almacenamiento térmico de energía eficientes y económicos, debido a grandes reservas salinas en el Norte Grande de Chile, las cuales contienen sales con potencial de ser estudiadas como materiales de almacenamiento térmico [16]. Además, se dispone de un gran recurso solar durante todo el año en la región del Desierto de Atacama. Esta energía térmica almacenada no solo sería útil para la generación de la energía eléctrica, sino también para algunos procesos industriales que requieren altas temperaturas y para aplicaciones de calefacción de agua sanitaria y domiciliaria [10-16].

1.3 Almacenamiento de energía térmica (TES)

Almacenamiento de energía térmica es una tecnología disponible, donde la energía en forma de calor o frío se puede guardar en un medio de almacenamiento, durante un periodo particular de tiempo y ser recuperada desde el mismo medio para un uso posterior. La figura 1.4 muestra el modo de funcionamiento del sistema TES. Durante el almacenamiento de calor, la energía térmica se obtiene directamente desde la fuente de energía (energía solar, geotérmica u otra), y se almacena en materiales específicos, durante un proceso de carga, para ser utilizada posteriormente cuando la demanda aumente y el recurso no esté disponible, mediante un proceso de descarga en forma de calor. La incorporación del sistema intermedio TES entre la fuente de energía de calor y el uso final, impacta en la reducción de la pérdida de energía térmica útil de procesos industriales y optimiza la eficiencia en el uso de energía solar las 24 horas. Como consecuencia, beneficia la reducción al mínimo de las emisiones de gases de efecto invernadero considerablemente [1].

INTRODUCCIÓN

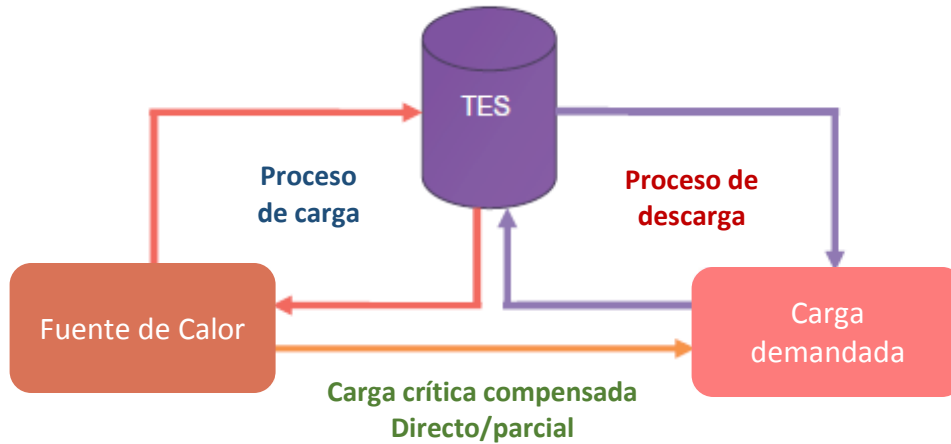


Figura 1.4: Representación esquemática simple de la operación e integración de TES [1].

La cantidad de energía térmica que se puede almacenar y descargar en las tecnologías TES, depende principalmente de las características del medio de almacenamiento (material de almacenamiento), como es la cantidad de energía almacenada por unidad de volumen o de masa (densidad energética volumétrica o específica) y la duración de almacenamiento a largo plazo. Por ende, cuanto menor es el volumen del sistema de almacenamiento y más largo es el tiempo de almacenamiento, mejor es el rendimiento del sistema de almacenamiento térmico [1, 17].

La energía en forma de calor se puede almacenar en virtud del cambio en la energía interna de un material a través de calor sensible, en virtud de cambio de fase a través del calor latente, y a través de las reacciones químicas [1].

Los sistemas TES de almacenamiento de calor sensible (SHS) sensible almacenan energía a través de un cambio de temperatura de los materiales de almacenamiento, donde la energía térmica se almacena elevando la temperatura de un material. La densidad energética de almacenamiento es igual al producto del calor específico de este material por el cambio de temperatura [18].

El almacenamiento de calor latente (LHS) en cambio almacena calor, mediante un cambio de fase a una temperatura constante. Un material de cambio de fase (PCM) se funde y ocupa energía correspondiente al calor latente del material cuando la temperatura aumenta por encima del punto de fusión [19]. El calor latente se libera cuando el material se enfría de nuevo y el PCM se solidifica. Sin embargo, las principales desventajas de estas dos formas de almacenamiento de calor, sensible y latente, son una baja densidad energética y una pérdida de calor considerable en el tiempo de almacenamiento. Estas desventajas son superadas por otra forma de almacenamiento llamada

INTRODUCCIÓN

almacenamiento termoquímico de calor (THS), el cual incluye también el almacenamiento por sorción química (ver figura 1.5).

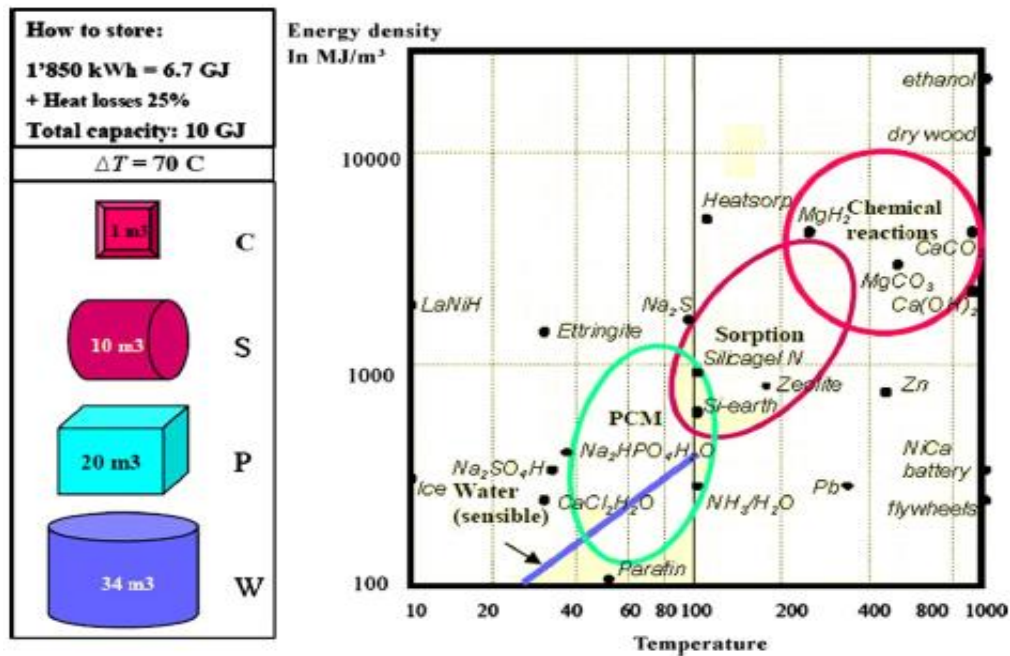


Figura 1.5: Comparación de densidades de energía obtenidas por diferentes métodos de almacenamiento de energía: C: Reacciones químicas, S: Sorción química, P: Calor latente y W: Calor sensible (agua) [17].

1.4 Almacenamiento termoquímico de calor (THS)

El almacenamiento termoquímico de energía es posible a través de principios de reacción química reversible (ver figura 1.6). En esta reacción, un material de almacenamiento termoquímico (TSM) de energía (C) absorbe calor externo (por ejemplo, la energía solar) según una reacción endotérmica, descomponiéndose térmicamente en productos A y B, los cuales son separados por medios físicos y almacenados en recipientes separados por un tiempo indefinido. Cuando los materiales A y B se vuelven a combinar entre sí, se produce la reacción inversa exotérmica, la formación nuevamente del material de almacenamiento C y la liberación de la energía térmica almacenada [20-21].

INTRODUCCIÓN

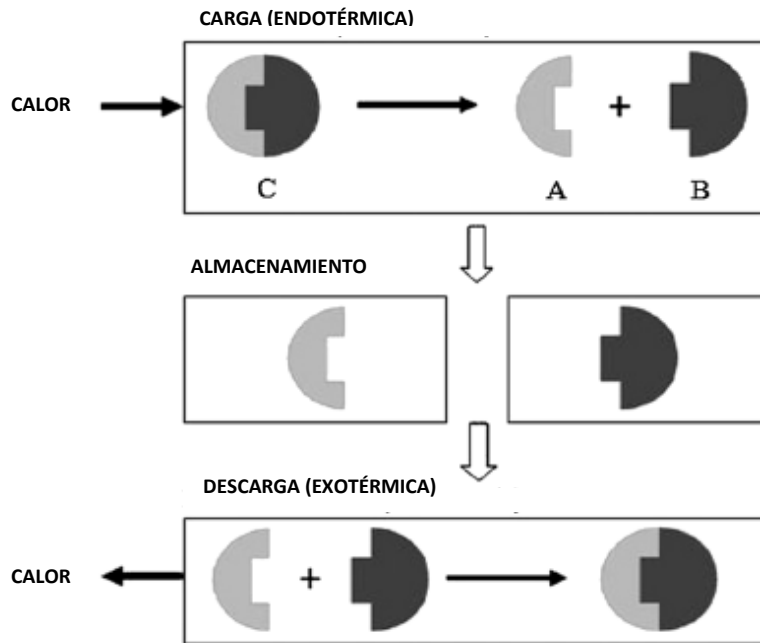


Figura 1.6: Ciclo del proceso de almacenamiento termoquímico: carga, almacenamiento y descarga [20].

Los sistemas de almacenamiento termoquímico tienen varias ventajas, tales como, altas densidades de energía, que son de 5 y 10 veces mayores comparándolos con el sistema de almacenamiento de calor latente y sistema de almacenamiento de calor sensible, respectivamente. Los tiempos de almacenamiento y de transporte son teóricamente ilimitados porque no hay pérdida de calor durante el almacenamiento de materiales A, B y C. De esta manera, los productos se pueden almacenar a temperatura ambiente. Por lo tanto, estos sistemas son prometedores para almacenar la energía solar térmica durante largos periodos de tiempo. Sin embargo, a diferencia de los sistemas de almacenamiento de calor latente y sensible, existe poca experiencia en el desarrollo de materiales y sistemas de almacenamiento termoquímico, siendo sistemas complejos y caros para ser aplicados [22].

1.4.1 Materiales y reacciones termoquímicas

Las reacciones químicas reversibles que se producen entre los componentes reactivos o pares de reactivos son en gran parte responsables de la carga y descarga de la energía térmica. Las diferentes reacciones que han sido estudiadas para THS, se clasifican en los sistemas que se ilustran en la figura

INTRODUCCIÓN

1.7, en la cual el almacenamiento de calor por reacción química se clasifica en sistemas de reacción gas-gas, gas-líquido y sólido-gas. Por otro lado, el almacenamiento de calor por sorción química se clasifica en sistemas de pares de sales de amoníaco, pares de sal hidratada, hidruros metálicos y sistemas de concentración-dilución [23].

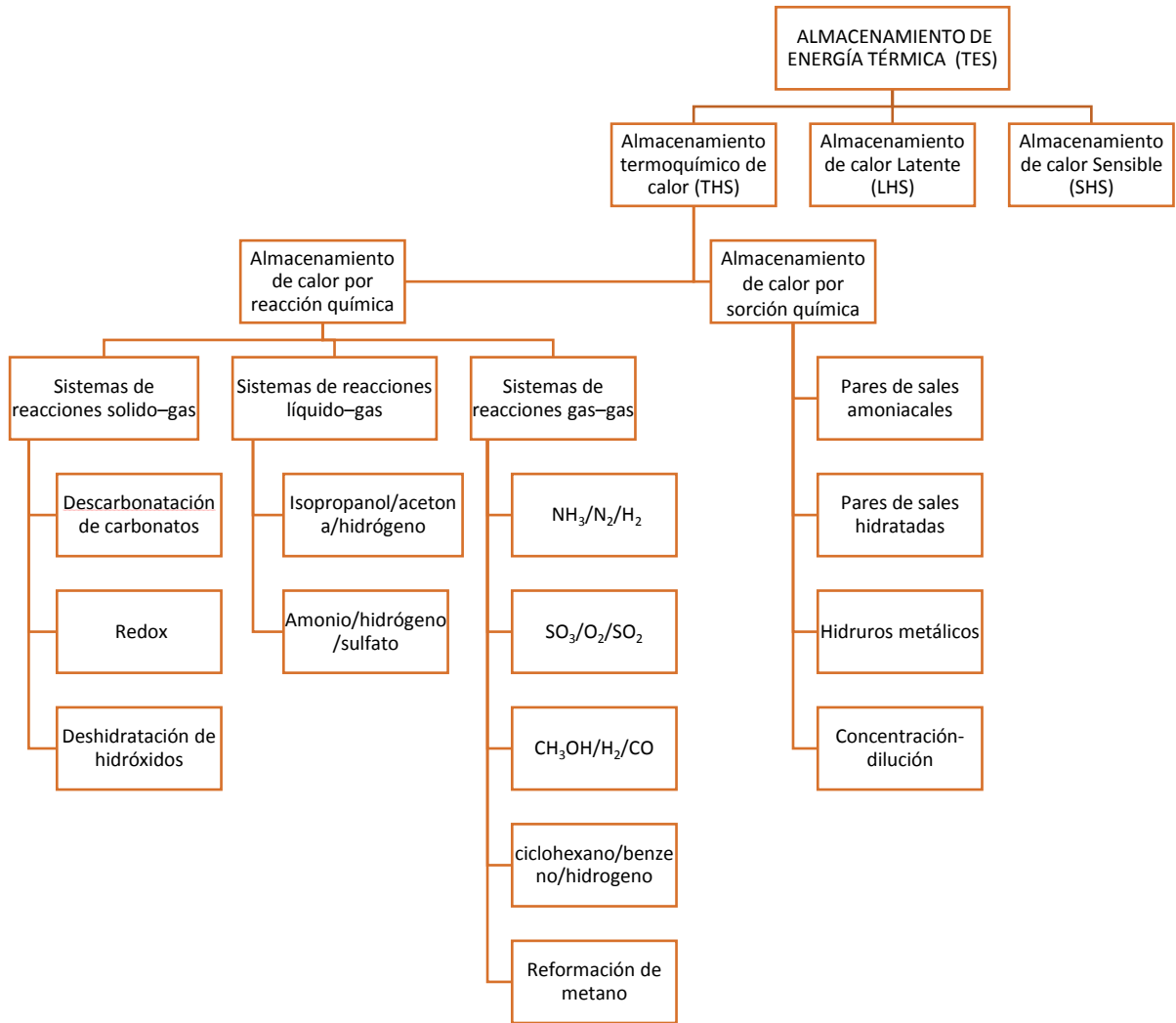


Figura 1.7: Materiales y sistemas de almacenamiento termoquímico

El estudio básico del almacenamiento termoquímico consiste en la búsqueda de materiales que satisfagan los siguientes requerimientos para almacenamiento de calor por reacciones químicas [23]:

- Moderada temperatura de carga y alta densidad de energía de descarga.
- Buena reversibilidad de la reacción y sin presencia de reacciones secundarias.

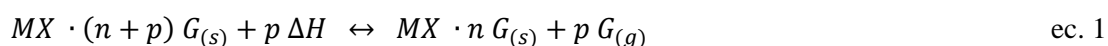
INTRODUCCIÓN

- (c) Velocidad de reacción suficientemente alta para facilitar el almacenamiento y liberación de la energía durante la carga y descarga.
- (d) Fácil separación y alta estabilidad de los reactivos y productos que participan en la reacción.
- (e) Reactivos y productos no tóxicos, no corrosivos, no inflamables y no explosivos.
- (f) Pequeña variación del volumen durante la reacción.
- (g) Disponibilidad, abundancia y bajo costo de los materiales.

1.4.2 Sorción química

El almacenamiento termoquímico se lleva a cabo también por el mecanismo de sorción química, el cual consiste en la absorción de un gas o adsorción de un líquido en la superficie interna de un material poroso. El calor se almacena en el material durante la etapa de desorción cuando ocurre la eliminación de los componentes adsorbidos de la superficie. Tan pronto como se inicia la adsorción, se libera calor, siendo este el proceso de descarga del ciclo de almacenamiento [24].

El principio de funcionamiento de almacenamiento de calor por sorción química también se basa en una reacción química reversible, endotérmica en una dirección y exotérmica en la dirección inversa. El proceso de almacenamiento/ liberación de energía ocurre durante una reacción exotérmica (adsorción)/ reacción endotérmica (desorción) de acuerdo con las condiciones termodinámicas, como se muestra en la siguiente reacción típica (ec. 1):



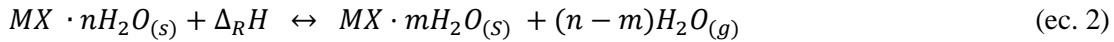
Aquí, MX es el reactivo químico sólido o líquido absorbente. Las sales representativas de la reacción son haluros metálicos (tales como CaCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , BaCl_2 , NiCl_2 , NaBr , etc.). G es el reactivo de gas, (por ejemplo, NH_3 , H_2O , H_2 , etc.), $(n + p)$ son los moles de G y ΔH es la entalpía de reacción [23].

Dentro de un sistema de sorción se genera una cantidad relativamente pequeña de energía con una temperatura más baja comparada con las reacciones químicas. Sin embargo, existe una menor energía de activación necesaria para iniciar la reacción. Esto proporciona sistemas de almacenamiento de sorción con una ventaja sobre los sistemas exclusivamente químicos para aplicaciones a baja temperatura. [25].

INTRODUCCIÓN

1.4.2.1 Pares de sales hidratadas por sorción química

Uno de los materiales más estudiados para aplicaciones de almacenamiento termoquímico, son los pares de sales hidratadas. Estos materiales son capaces de liberar y almacenar energía térmica de acuerdo con la siguiente reacción química de sorción reversible de deshidratación-hidratación (ec.2):



Durante la fase de carga, la energía térmica ($\Delta_R H$) se almacena mediante la realización de la reacción de deshidratación de una sal hidratada ($MX \cdot nH_2O_{(s)}$), estas se convierten en sales anhidras o de menor fase de hidratación ($MX \cdot mH_2O_{(s)}$) por la liberación de vapor de agua ($(n - m)H_2O_{(g)}$). Durante la fase de descarga, el calor almacenado se libera al someterse a la reacción de hidratación de la sal, y este proceso se consigue mediante la adición de vapor de agua a la sal deshidratada. Este efecto de hidratación es exotérmico, por lo tanto, da como resultado la generación de calor [23]. Esta reacción inversa ocurre bajo condiciones de temperaturas y presión de vapor parcial, definidas por la ecuación de Van't Hoff (ec.3), donde P_{H_2O} es la presión parcial de vapor de agua (kPa), P^+ la presión de referencia (100 kPa), R es la constante universal de los gases (8.314 J/(mol K)), v es el factor estequiométrico para cada reacción, T es la temperatura (K) y $\Delta_R S^\theta$ (kJ/mol K) y $\Delta_R H^\theta$ (kJ/mol K) corresponden a la entropía y la entalpia estándar de la reacción respectivamente [26].

$$\ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P^+} \right) = \frac{\Delta_R S^\theta}{Rv} - \frac{\Delta_R H^\theta}{RvT} \quad (\text{ec. 3})$$

Con este tipo de reacción al corresponder a una reacción termoquímica es factible realizar el almacenamiento térmico a largo plazo mediante la separación de la sal anhidra y agua a temperatura ambiente. Esta característica junto con la alta densidad de energía de almacenamiento y el bajo costo de estos materiales, las han calificado como muy atractivas para aplicaciones de almacenamiento de calor estacional [27].

1.4.3 Almacenamiento de calor estacional

El almacenamiento de calor estacional es un tipo de sistema que aprovecha el exceso de calor solar disponible durante verano para ser utilizado cuando la demanda de calor doméstico aumente durante el invierno [28].

INTRODUCCIÓN

Los estudios utilizando sales hidratadas de almacenamiento de calor termoquímico consiste en estudiar reacciones de deshidratación e hidratación bajo condiciones estacionales de temperatura y presión de vapor de agua establecidas, los cuales deben simular las mismas condiciones observadas durante invierno y verano.

En la figura 1.8, se esquematiza esta aplicación; durante el verano, la sal hidratada almacena calor por medio de la deshidratación del material con un ambiente calentado por colectores solares a una temperatura máxima de 150°C y $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 3.0-4.0 kPa. Durante el invierno, la sal parcial o totalmente anhidra en fase solida libera el calor almacenado mediante su hidratación, al entrar en contacto con una corriente de aire húmedo, $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1.3$ kPa, la cual corresponde a la presión de saturación del agua de una perforación subterránea a 10°C [29].

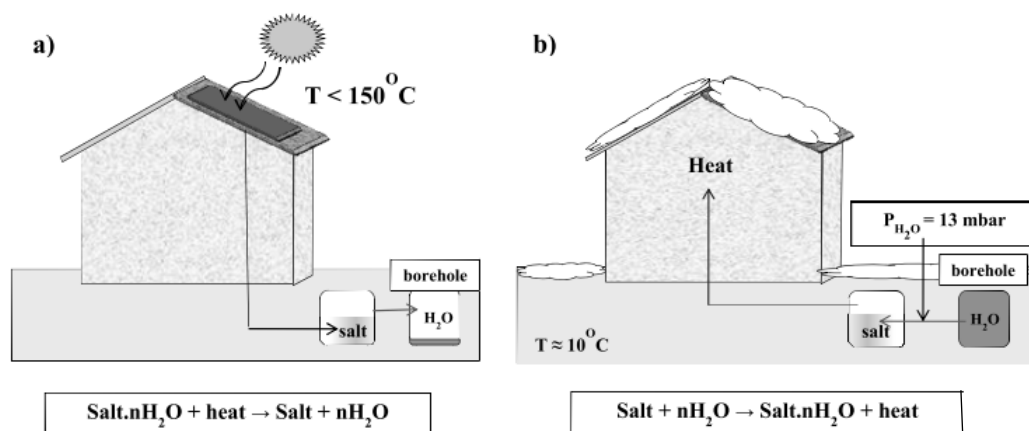


Figura 1.8: Representación de aplicación de almacenamiento termoquímico estacional según reacción de deshidratación (a) e hidratación (b) [29].

Además, estos materiales deben alcanzar una densidad de energía de almacenamiento para ser aplicable mínima de 2 GJ/m^3 , disponible para almacenar 10 GJ de calor si se piensa en un sistema de reactor de 10 m^3 instalado en las viviendas que contenga un material con un 50% de porosidad [30]. Otro requerimiento consiste en la temperatura de hidratación, que debe ser en un rango de 50°C a 65°C , considerada como la temperatura mínima que es utilizable para calentamiento de agua sanitaria doméstica y calefacción de viviendas [26]. Otros criterios de elección que también son importantes, son el precio del material, el punto de fusión, la variación del volumen, la deliquesencia, la seguridad, la cinética y la estabilidad química y cíclica. Actualmente, no existe aún materiales que cumplan con todas las exigencias, pero existen 4 sales potenciales que tienen la oportunidad de ser optimizados para esta aplicación. Ver tabla 1.1. De esta tabla se destaca a MgCl_2 como principal material de bajo costo y con una densidad de energía de almacenamiento alta, estudiado en un sistema abierto.

INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1: Principales materiales estudiados para almacenamiento de calor estacional [26].

Materiales	Hidrato más alto y más bajo	N° de moles de H₂O en la reacción	<i>esd</i>_{Hy} (GJ/m³) Sistema abierto
MgCl₂	6 – 2	3	1.93
LiCl	1 – 0	1	2.08
K₂CO₃	1.5 – 0	1.5	1.30
CuCl₂	2 – 0	2	1.74

1.4.3.1 Sistemas de reactores

Para el almacenamiento de calor, se consideran dos conceptos principales, sistemas cerrados y abiertos [31]. En el caso de un sistema cerrado, los compartimentos de reactor y del vapor de agua forman parte del mismo sistema, donde todo el vapor de agua necesario para las reacciones de hidratación y deshidratación se almacena dentro del sistema. En el caso de un sistema abierto, el vapor de agua no se almacena en el propio sistema, sino que se libera y suministra externamente al sistema en función de la deshidratación e hidratación del TCM.

Una de las últimas tecnologías para la aplicación de almacenamiento de calor estacional ha sido estudiada por Zondag et al [28], el diseño del sistema se muestra en la figura 1.9, el cual consistió en un sistema de reactor de sorción abierto. Los materiales utilizados son secados bajo condiciones de verano y sistemas de colector solar que alcanzan temperaturas de 120°C (placas solares) y 150°C (tubos de vacío). El calor es transportado por conducción usando un ventilador para dirigir aire caliente hacia una cama empaquetada que contiene el material, las que al entrar en contacto con el calor son secadas, liberando vapor de agua al ambiente y convirtiendo la sal hidratada a sal anhidra o de menor grado de hidratación. La separación de la sal anhidra y el vapor de agua permite que se almacene el calor. En invierno, el aire frío y húmedo es soplado a través del sistema hasta hidratar las sales secas, provocando una reacción exotérmica que libera el calor almacenado. El aire entonces sale del sistema con una mayor temperatura, el cual puede ser utilizado en los hogares para calefacción de espacios y agua de uso sanitario. Una limitación ambiental es la baja cantidad de humedad en invierno para permitir la hidratación eficiente de los materiales, ya que, de acuerdo a una temperatura ambiental promedio de invierno de 10°C, las presiones de vapor de agua ambientales deben alcanzar los 1.2 kPa. Debido a esto, en algunas ocasiones es necesario la utilización de un sistema de evaporador anexo usando calor desde una fuente a baja temperatura.

INTRODUCCIÓN

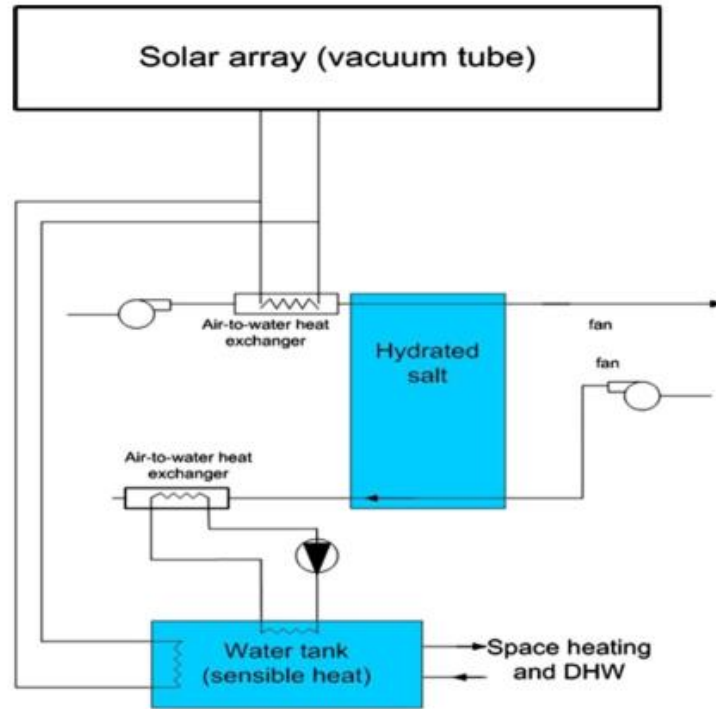


Figura 1.9: Sistema de almacenamiento de calor termoquímico de sorción abierto [28].

El desarrollo de materiales termoquímicos y la selección inicial de las reacciones de hidratación/deshidratación adecuadas para aplicaciones particulares, como el almacenamiento estacional, se basa en el estudio de los diagramas de fases de los TCM. Estos diagramas se construyen a partir de los datos termodinámicos de entalpía, entropía, presión y temperatura reemplazados en la ecuación de Van't Hoff (ec. 3) [32].

En la Fig. 1.10, se muestra un diagrama de fase esquemático de la reacción de deshidratación e hidratación (Ec. 2). La aplicación de una condición (combinación de presión de vapor de agua y temperatura) por debajo de la línea sólida da como resultado un hidrato $MX \cdot mH_2O_{(s)}$. Para hidratar este material, se debe aplicar una condición por encima de la línea sólida. La temperatura aplicada está directamente relacionada con la presión de vapor de acuerdo con la línea de equilibrio entre el agua líquida y el vapor de agua (línea punteada).

En el caso de la hidratación (producción de calor), el material inicial en el reactor TCM es $MX \cdot mH_2O_{(s)}$ y la temperatura en el sistema es T_{w1} , lo que significa que la presión de vapor dentro del sistema es igual a P_h . La condición aplicada alrededor del TCM en ese caso está por encima de la línea de equilibrio entre $MX \cdot mH_2O_{(s)}$ y $MX \cdot nH_2O_{(s)}$. En consecuencia, $MX \cdot mH_2O_{(s)}$ se hidrata a $MX \cdot nH_2O_{(s)}$. Durante esta reacción, la temperatura del reactor aumentará al ser una reacción exotérmica. Mientras la temperatura del reactor sea inferior a la T_h , la reacción de hidratación

INTRODUCCIÓN

continuará. Además, a esta temperatura ambas fases ($MX \cdot mH_2O_{(s)}$ y $MX \cdot nH_2O_{(s)}$) pueden existir, ya que es la temperatura de equilibrio correspondiente a la presión de vapor P_h . La presión de vapor de agua en el sistema permanece constante ya que la temperatura del agua en el sistema se mantiene constante. Esto significa que, durante la hidratación, el calor de evaporación del agua debe compensarse calentando el recipiente de agua.

En el caso de la deshidratación, una cierta temperatura T_d se aplica al TCM, la presión de vapor es igual a P_d . Mientras esta presión de vapor sea más alta que la presión de vapor del recipiente de agua, el TCM se deshidratará. Como esta reacción necesitará energía, el TCM debe calentarse para mantener la misma presión de vapor. En un sistema de reactor cerrado, el vapor de agua se condensará en el recipiente de agua, lo que aumentará la temperatura en el recipiente de agua y la presión de vapor de equilibrio en el sistema de almacenamiento de calor. Estas pérdidas pueden compensarse enfriando el recipiente de agua [26].

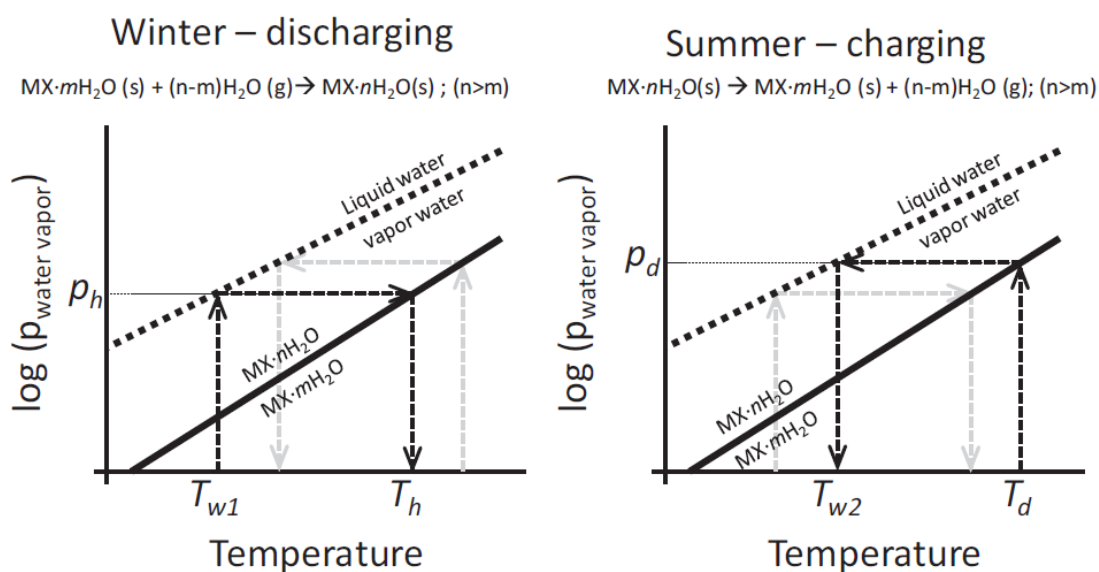


Figura 1.10: Diagrama de fase de las reacciones involucradas durante la descarga y carga del reactor [26].

1.5 Desechos industriales para almacenamiento de calor

Dentro de los componentes de los sistemas TES, los materiales de almacenamiento de calor representan una importante fracción del costo total de inversión de hasta un 30% [33-36]). Este hecho ha impulsado el estudio de propiedades de materiales de desecho industriales como materiales de

INTRODUCCIÓN

almacenamiento de calor de bajo costo sin que comprometan la eficiencia del sistema [37-38] (figura 1.11).

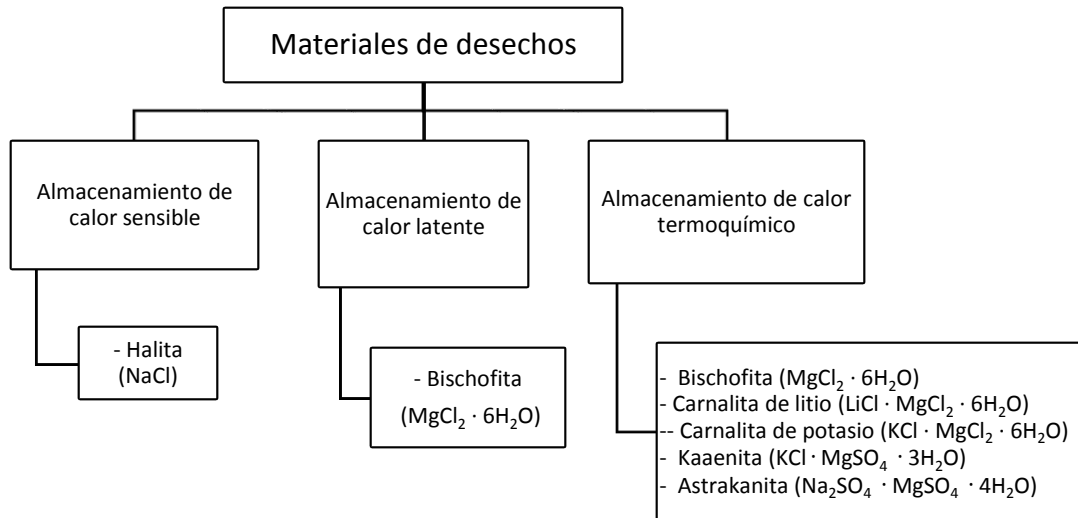


Figure 1.11: Diagrama de desechos industriales usados como materiales de almacenamiento de calor [32, 34, 37, 39, 40].

De la lista de materiales de desechos destacan NaCl y bischofita, ya que NaCl ha sido estudiado para almacenamiento de calor sensible debido a su alta disponibilidad y bajo precio, 5 a 100 veces más barato que cualquier otro material de almacenamiento de calor sensible [34]. Así mismo la bischofita natural, compuesta principalmente de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (>95% p/p), ha sido estudiada como material de almacenamiento de calor latente y termoquímico [39- 44], presentando propiedades de densidad energética y de descomposición térmica similares al material sintético y con un precio del material 3 veces menor [42]. Al igual que las sales hidratadas simples, las sales dobles extraídas de la industria de minería no metálica, como astrakanita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), kainita ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) y carnalita de potasio ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), muestran gran potencial para almacenar calor a través de los tres mecanismos mencionados. Y destacan especialmente a carnalita de potasio como material de almacenamiento de energía termoquímica a temperaturas menores de 150°C [32, 37]. Ya que es un mineral muy abundante en el planeta y presenta menor higroscopicidad en comparación con el $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [45-46], lo que facilitaría su manipulación.

INTRODUCCIÓN

1.5.1 Sales Hidratadas del Salar de Atacama

La zona norte de Chile y el Desierto de Atacama en particular, contiene una gran riqueza en minerales no metálicos, como bischofita y carnalita de potasio, los cuales precipitan en pozas de evaporación durante el proceso de concentración de salmueras de cloruro de potasio y carbonato de litio [37, 39]. Las salmueras del Salar de Atacama, son soluciones saturadas en NaCl, con un contenido total de sólidos disueltos de aproximadamente 28% y una densidad media de 1.224 [g/L]. Los otros elementos presentes en estas salmueras son K, Mg, Li, Ca, B, SO₄ y como elementos trazas [ppm] Rb, Cs y Br [47]. Los compuestos con estos elementos son extraídos en varias etapas que componen el proceso de obtención de sales de potasio y de litio. Como ejemplo, en la figura 1.12 [48] se resume el proceso de obtención de carbonato de litio, donde se indica la formación por precipitación de las sales hidratadas en distintas etapas de producción. El proceso consta del bombeo de salmuera desde el salar a pozas de evaporación, donde el litio se concentra desde 0,17% a 4.3% y se cristalizan sales para desecho. El proceso de evaporación solar se diseñó de manera de operar siempre dentro del campo de los cloruros a fin de evitar la precipitación de sales de litio en las pozas. Esto se logró mezclando en la primera zona una salmuera rica en sulfato con otra salmuera rica en calcio, precipitando así el ion sulfato como yeso (CaSO₄·2 H₂O). Luego van precipitando en las pozas, en forma secuencial, las siguientes sales: cloruro de sodio (NaCl), silvinita (NaCl + KCl), carnalita (KCl·MgCl₂·6 H₂O) y bischofita (MgCl₂·6 H₂O). Estas sales son cosechadas y acumuladas separadamente en zonas adyacentes a las pozas de evaporación [48].

La salmuera concentrada es luego purificada tratándola con soluciones de carbonato de sodio y cal a fin de retirar de ella el magnesio remanente que contiene, en forma de hidróxidos de magnesio y calcio.

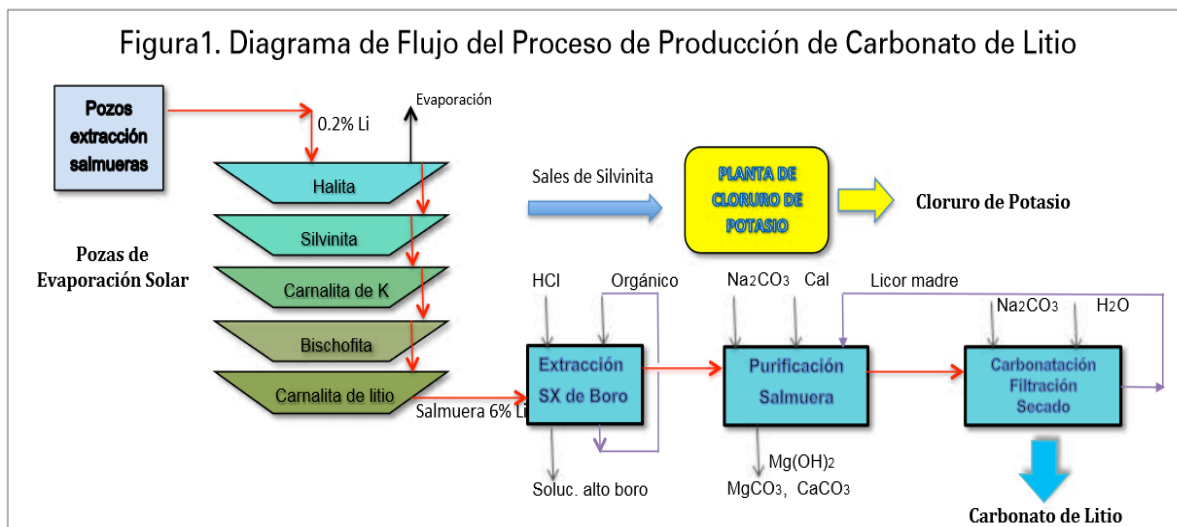


Figura 1.12: Diagrama de flujo del proceso de producción de Li₂CO₃ a partir de salmueras del Salar de Atacama. [48]

1.5.2 Sales hidratadas de las minas de Suria

España también es un país privilegiado en lo que a sus condiciones climatológicas se refiere. Con áreas de alta irradiancia solar que la sitúan favorablemente frente a otros países de unión europea (en especial si se compara con Alemania, líder en desarrollo de energía solar) [49]. Además, al igual que Chile, cuenta con recursos inorgánicos naturales como es la subcuenca catalana, de donde es posible extraer minerales potenciales para almacenamiento de calor termoquímico, como es la carnalita de potasio.

La subcuenca catalana se ubica a unos 70 kilómetros al norte de la ciudad de Barcelona, geográficamente se sitúa en la actual cuenca central catalana. Ésta tiene forma triangular y se encuentra limitada al norte (N) y oeste (O) por los Pirineos, al sureste (SE) por las cadenas costeras catalanas y hacia el sur (S) y suroeste (SO) por la cordillera Ibérica (figura 1.13) [50].

INTRODUCCIÓN

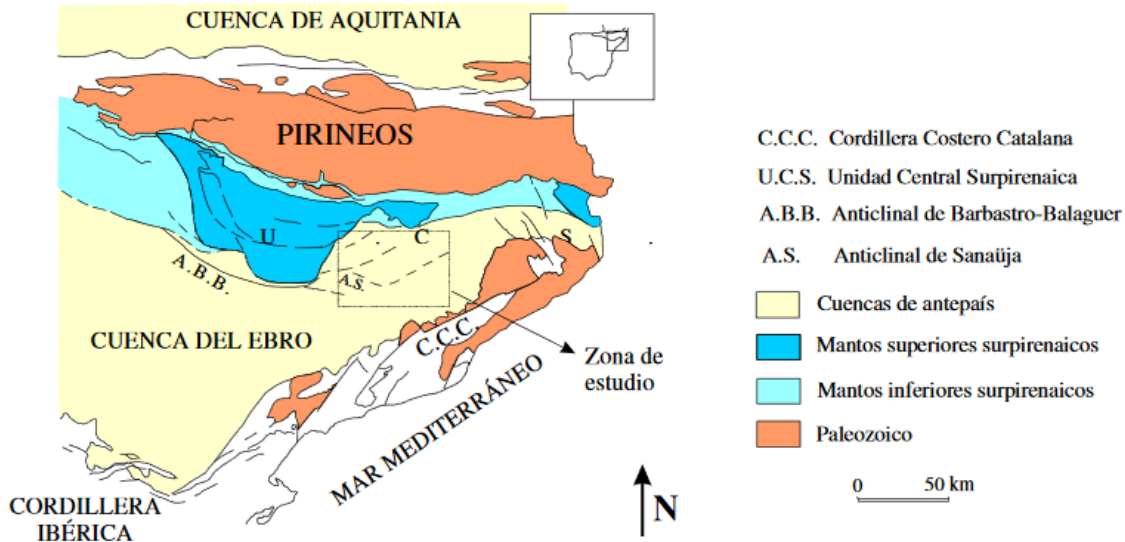


Figura 1.13: Mapa de situación de la cuenca Sur pirenaica, con las principales unidades estructurales [50].

Las minas de Suria, se integran dentro de una extensa formación evaporítica marina que, se deposita en la cuenca del Ebro y que constituye la cuenca potásica catalana. La composición principal de estos yacimientos varía según la profundidad de excavación, encontrando minerales esenciales de halita (NaCl), Anhidritas (CaSO_4), silvinita (KCl) y carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). La carnalita de potasio de manera natural precipita en los últimos estadios de evaporación del agua marina a partir de salmueras altamente concentradas. Junto con estos compuestos, es posible encontrar también elementos trazas de Ca, Mg, K, Rb, Sr, Fe y Br [51].

2. ESTUDIO DEL ARTE

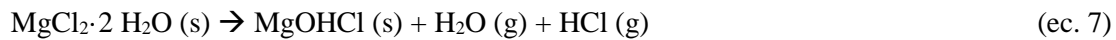
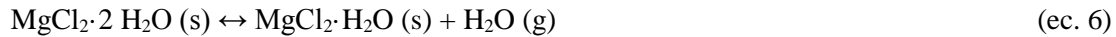
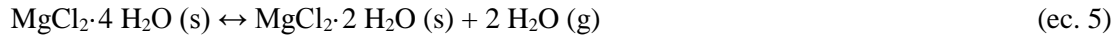
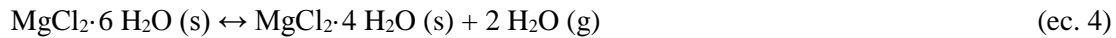
Estudio de sales hidratadas como materiales de almacenamiento de calor

2.1 Cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

El cloruro de magnesio, de nombre común, bischofita, debido a su alta afinidad por el agua puede llegar a convertirse químicamente en hidratos de fórmula común $\text{MgCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, donde $n = 1, 2, 4, 6, 8, 12$ [52], siendo el $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ el compuesto que se encuentra a condiciones ambientales. Este tiene una enorme variedad de aplicaciones en la industria y la medicina, es usado como materia prima para la producción de óxido de magnesio, hidróxido de magnesio y el metal de magnesio. Además, este mineral así mismo, es un efectivo y rápido fundidor de hielo, actúa como un fertilizante versátil, se utiliza en la protección y extinción de incendios, y es usado como base para una serie de medicamentos [53].

Actualmente, también se estudia su aplicación como material de almacenamiento de calor latente y termoquímico a baja temperatura, ideal para la calefacción de espacios habitacionales y de agua sanitaria [36, 39, 44, 54].

La descomposición del cloruro de magnesio hexahidratado caracterizado por Kelly et al. [55] determinó 4 etapas de deshidratación (ec. 4 -7), donde la ecuación 7 muestra que una reacción de hidrólisis ocurre al mismo tiempo que la reacción de deshidratación de la ecuación 6.



2.1.1 $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ como material de almacenamiento de energía

Estudios más actuales proponen la aplicación de esta sal como material de almacenamiento de calor. Los primeros trabajos se centraron en caracterizar propiedades de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ como PCM (ver tabla 1.2). Obteniendo resultados prometedores para utilizar este material para LHS. Debido a esto, se han realizado estudios con bischofita, un subproducto de la industria minera no metálica. Se caracterizó las propiedades físicas y térmicas de este mineral para su uso como PCM, presentando propiedades térmicas similares a la sal sintética, Ushak et al. [39].

ESTUDIO DEL ARTE

Tabla 1.2: Propiedades termodinámicas de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

PROPIEDADES	RANGOS DE VALORES	AUTORES
Temperatura de fusión	390,15 K o 389,15 K	[56]
Temperatura de cristalización	363,15 a 370,15 K	[56]
Entalpía de fusión	165,2 a 172,1 J/g	[57-60]
Capacidades caloríficas (para sólidos)	315.266 J /mol·K (a T° de 293,15 o 298,15 K)	[61]
	349,7 J /mol·K (la T° no se da)	[62]
	243,31 J /mol·K (a 298,15 K)	[63]
Densidades	1,569 g/cm ³ (para sólidos) y 1,45 g/cm ³ (para líquidos)	[60-61]
Conductividad térmica	0.694 W/ m·K, para sólido (a 363,15 K) y 0.570 W/ m·K, para líquido (a 393,15 K)	[60]

Bajo condiciones de temperatura menor a su punto de fusión, este material se deshidrata e hidrata en una reacción reversible (ec.4-5), siendo estudiado este material previamente también como material de almacenamiento de calor termoquímico y bajo diferentes condiciones experimentales (ver tabla 1.3).

Tabla 1.3: Condiciones de hidratación/deshidratación de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ estudiada previamente.

Reacción reversible	Sistema	T _{De} (°C)	P _{H₂O}	Flujo de gas N	T _{Hy} (°C) evaporador	V _H (K/min)	Ref.
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Reactor de lecho fijo	150	3,2 kPa 1,3 kPa	n.d.	25 10	1 K/min	[54]
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	TGA-DSC1	115- 130	2 kPa	125 mL/min	35	0,1- 1 K/min -5 K/min	[64]
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Reactor de lecho fijo	118	1.0 kPa 1.2 kPa	20 L/min 580 L/min	50 17,6	n.d.	[44]
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	TGA-DSC1	120	20 kPa	125 mL/min	30	10 K/min -15 K/min	[65]
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	TGA-DSC1	116	1.9 kPa	25- 150 mL/min	30	1, 5, 10 K/min -5 K/min	[66]
$\text{MgCl}_2 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O} + 1,3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	TGA/DSC	105	2.0 -2.1 kPa	25- 125 mL/min	25	1 K/min -5 K/min	[36]
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Reactor cerrado compacto	130	1.2 kPa	500 L/min	50	n.d.	[28]

n.d.: no disponible

Los estudios experimentales [28, 36, 44, 54, 64-71], fueron realizados mediante un análisis termogravimétrico (TGA), midiendo la pérdida y ganancia de masa de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en función del aumento de la temperatura. En estos, los resultados mostraron el inicio de la deshidratación ~50°C y la formación del monohidratado $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alrededor de los 120°C.

ESTUDIO DEL ARTE

Essen et al. [54] Caracterizó la deshidratación de la sal hidratada $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ para aplicaciones de almacenamiento termoquímico estacional usando un equipo de TGA-DSC y un reactor de lecho fijo. La reacción reversible se logró llevar a cabo. Sin embargo, debido a la alta higroscopicidad de este material, durante la hidratación se formó un material similar al gel, posiblemente por la fusión del material, lo que generó un problema en la posterior absorción de agua.

En otro estudio descrito por Opel et al. [64] se logró determinar diferentes temperaturas de funcionamiento de carga y descarga del material, según la ecuación $\text{AX} + \text{calor} \leftrightarrow \text{A} + \text{X}$, (tabla 1.4).

Tabla 1.4: Temperatura de la reacción hidratación y deshidratación de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

AX	A	X	Temperatura de carga (°C)	Temperatura de descarga (°C)	Bibliografía
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	4 H_2O	115-130	35	[64]
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5 H_2O	150	30-50	[44]

Kokouvi et al, [36], estudió el $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, destinado para aplicaciones de almacenamiento de energía termoquímica a baja temperatura, ($\sim 105 \text{ }^\circ\text{C}$) en una micro bomba de calor (CHP), debido al bajo punto de fusión del material ($117 \text{ }^\circ\text{C}$ [39]). Obteniendo una temperatura de reacción de hidratación baja de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, aplicable solo para el suministro de calefacción para espacios habitados.

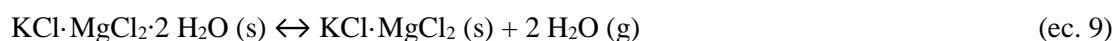
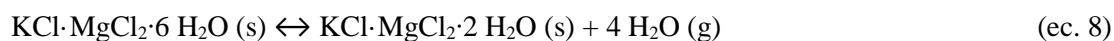
Otros estudios hechos por Rammelberg et al, [66], utilizando el método de análisis térmico simultáneo (STA), caracterizaron la deshidratación e hidratación de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (s), y $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (s), obteniendo una entalpía de reacción (ΔH) de 1344 J/g .

Trabajos más actuales han logrado desarrollar una tecnología adecuada para $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ como material de almacenamiento termoquímico. Zondag, et al, [28], construyeron un sistema de almacenamiento de calor de sorción, compuesto de lecho compacto que contenía 17 dm^3 del material de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y del que se obtuvo una densidad de almacenamiento eficaz de 0.5 GJ/m^3 del sistema. El material fue capaz de generar 150 W de energía térmica durante 40 horas, bajo una presión de vapor de 1.2 kPa . Sin embargo, es importante tener en cuenta las desventajas identificadas de trabajar con $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ que son una alta higroscopicidad y la presencia de reacción de hidrólisis en su última etapa de deshidratación.

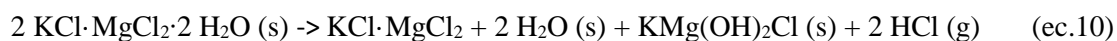
2.2 Carnalita de potasio ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

La sal doble de carnalita está compuesta por cloruro de magnesio y cloruro de potasio, sales minerales de considerable importancia en la química inorgánica, y especialmente en la industria de fertilizantes [72-73].

Existen pocos estudios de carnalita de potasio enfocados para aplicaciones TES. Los primeros estudios térmicos utilizando $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sintético (99 p/p %) se realizaron con el objetivo de obtener magnesio metálico [74] y describen principalmente la descomposición térmica en dos pasos de deshidratación (ec.8 y 9), en la cual la liberación de moles de agua del sólido ocurre sin fusión, al llevar a cabo experimentos en crisol abierto. No obstante, de acuerdo con un segundo estudio del mismo autor [75], la carnalita de potasio sí presentaría una fusión incongruente a 167.5°C , en experimentos con crisol cerrado, es decir en condiciones de presión parcial de vapor de agua de ~ 100 kPa.



Además, en el segundo paso de la reacción de deshidratación (ec. 9), se detecta la eliminación parcial de gas HCl como producto de una reacción irreversible secundaria de hidrólisis (ec. 10), detectado también con $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (ec.7), lo que compromete la rehidratación de la fase anhidra (o hidrato menor). Asimismo, el HCl es un gas corrosivo y tóxico para los metales de los equipos en los que se contenga y un gas nocivo para la salud.



Las aplicaciones de carnalita potasio para TES fueron propuestas y estudiadas únicamente por A. Gutierrez, et al [37, 32, 76], utilizando un material sintetizado en laboratorio y con alto contenido de carnalita de potasio ($\sim 76\%$ p/p. $\text{KCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 15.06% p/p. $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). En [76] se evaluó la estabilidad térmica del material desde la temperatura ambiente hasta los 1000°C en atmósfera inerte, obteniendo la liberación de 5 moléculas de agua a temperaturas de entre 50°C y 160°C . Mientras que, a temperaturas desde los 160°C hasta los 400°C , la sal se mantiene estable sin perder masa, presentando solo un fenómeno térmico que se presume puede ser de transición física e.g. sólido –sólido. En un estudio posterior, los resultados obtenidos para la deshidratación de la carnalita de potasio la describen como un material potencial para almacenamiento de calor termoquímico a temperaturas por debajo de los $< 200^\circ\text{C}$ en atmósfera inerte de N_2 , debido a que a temperaturas

ESTUDIO DEL ARTE

mayores se observa la liberación de HCl [37]. Finalmente, en un estudio más reciente [32] se corrige la temperatura máxima de aplicación para la reversibilidad de este material hasta una temperatura máxima de 150°C en atmósfera húmeda ($P_{H_2O}=25$ kPa). Además, se agregan más factores que tienen influencia sobre el potencial de este material para ser aplicado como TCM, los cuales son la deshidratación a alta temperatura (150°C) por periodos cortos de tiempo (<20 min) bajo una presión parcial de vapor de agua de 25 kPa para evitar la descomposición e interferencia de la sal $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ presente como impureza; y la rehidratación a 100 °C a la misma presión de vapor de agua por periodos de 30 minutos, siguiendo la reacción de la ec 8. En este mismo estudio se reporta la estabilidad de la entalpía de reacción a través de los ciclos, con valores aproximados de 120 kJ/mol $KCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$. Las condiciones operacionales de las reacciones termoquímicas deshidratación e hidratación se resumen en la tabla 1.5.

Tabla 1.5: Condiciones operativas de deshidratación e hidratación previas para $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$.

Reacciones	V_H (k/min)	T_{onset} (°C)	ΔH_D (kJ/mol)	P_{H_2O} (kPa)	Ref.
Reacción de deshidratación	0.5	84.2	189.68	0	[37]
$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O \rightleftharpoons KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2 H_2O + 4 H_2O$					
Reacción de hidratación	0.5	127.1	67.93	0	[37]
$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2 H_2O \rightleftharpoons KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O + H_2O$					
Reacción de hidratación	5	100	120	25	[32]
$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2 H_2O + 4 H_2O \rightleftharpoons KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$					

Los estudios previos de carnalita de potasio sintética y cloruro de potasio hexahidratado, indican que estos compuestos son materiales prometedores para ser usados como TCM. Sin embargo, para una aplicación práctica de materiales nuevos es necesario contar con una alta disponibilidad y bajo costo del material. Estas exigencias pueden ser satisfechas usando desechos de carnalita de potasio y sub-producto de bischofita como TCM en sistemas de almacenamiento.

HIPOTESIS

3.HIPÓTESIS

HIPOTESIS

El estudio del arte de las sales hidratadas sintéticas de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sintéticas demuestran el gran potencial que estos materiales guardan como materiales de almacenamiento de energía termoquímica. De acuerdo con esta información y la gran cantidad de desechos, subproductos inorgánicos mineros y sales naturales que contienen $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en su composición, es posible desarrollar estudios para la reutilización de estos materiales de bajo costo como materiales de almacenamiento de calor termoquímico para calefacción de espacios y calentamiento de agua.

OBJETIVOS

4.OBJETIVOS

OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

El trabajo de investigación desarrollado en el marco de esta tesis doctoral tiene como objetivo: Establecer las condiciones óptimas de operación de un sistema de almacenamiento termoquímico usando materiales en base a sales hidratadas obtenidas como desechos, subproductos y de manera natural, para ser aplicadas en sistemas de calefacción solar estacional.

4.2 Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general se han trazado 4 objetivos fundamentales y complementarios:

- a) Establecer la pureza del material activo y las impurezas presentes mediante la caracterización físicoquímica de los materiales (bischofita, carnalita A, carnalita B).
- b) Determinar las condiciones límites de estabilidad térmica requeridas para llevar a cabo la deshidratación de cada material mediante el estudio de termogravimetría y la caracterización de los productos sólidos y gaseosos de la reacción.
- c) Establecer las condiciones óptimas de presión y temperatura para la aplicación de los materiales en el almacenamiento de calor estacional, mediante la caracterización de la reversibilidad de la reacción y la estabilidad cíclica.
- d) Resolver el efecto que tiene la impureza de NaCl, presente en carnalita de potasio, sobre la reversibilidad y la estabilidad cíclica de la reacción de deshidratación/hidratación a escala media en reactor.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Materiales de investigación

- 5.1.1 **Bischofita:** 10 kg. de sal hidratada de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, fue facilitada por la empresa Salmag de la región de Antofagasta, Chile. Esta sal es obtenida como subproducto del proceso de obtención de salmueras concentradas de litio (figura 1.12), específicamente durante la etapa de evaporación de piscinas que contienen soluciones concentradas de sales del salar de Atacama. Este subproducto actualmente es comercializado, principalmente para ser aplicado en el mejoramiento de las carreteras de Chile y el deshielo de carreteras en Europa.
- 5.1.2 **Carnalita de potasio- Chile:** 10 kg. de sal doble hidratada de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, fue facilitada por la empresa Albemarle, de la región de Antofagasta, Chile. Este material fue obtenido, al igual que bischofita, en el proceso de obtención de salmueras concentradas de litio (figura 1.12). Es considerado un desecho que se acumula en el Salar de Atacama, ya que actualmente no presenta una aplicación después de ser concentrada en las piscinas de evaporación solar (en adelante se nombrará como carnalita A).
- 5.1.3 **Carnalita de potasio- España:** 1 kg. de sal doble hidratada de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, fue facilitada por la empresa ICL Iberia Súrria y Sallent de la región de Cataluña-España. Este material fue obtenido como sal hidratada de los yacimientos naturales de la localidad del Bages. Específicamente, se extrajeron en las minas de potasa en Súrria, provenientes de la formación de depósitos evaporíticos marinos, durante la época del Eoceno superior (en adelante se nombrará como carnalita B).

Todas las muestras se homogenizaron por medio de un mezclado manual, se sometieron a un tratamiento térmico de secado a $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 12 horas para eliminar la humedad ambiental, debido a su propiedad de higroscopicidad. Finalmente, se envasaron en cantidades de 500g para su posterior uso en diferentes análisis.

MATERIALES Y MÉTODOS

5.2 Equipos

- Espectrofotometría de absorción atómica (AAS) con aspiración directa (Varian Spectraa 220fs atomic absorption spectrometer).
- Plasma de acoplamiento inductivo con espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES), modelo Optima 8300 (Perkin Elmer).
- Conductímetro (pH & Ion-Meter GLP 2², Crison), *Chloride (Cl-) Ion Selective Electrode (ISE)* HACH.
- Difractómetro de rayos X SIEMENS modelo D5000.
- Difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert PRO MPD.
- Microscopio electrónico de barrido (SEM) Jeol, modelo JSM6360LV, acoplado a un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS) Inca Oxford.
- Microscopio electrónico de barrido (SEM) Quanta 200 FEI, XTE 325/D8395, acoplado a un DRX- EDS EDAX.
- Analizador termogravimétrico (TGA), METTLER TOLEDO TGA–DSC STARe.
- Análisis térmico simultáneo DSC-TGA SDT Q600 TA.
- Calorímetro diferencial de barrido (DSC) 204 F1 Phoenix® NETZSCH.
- Calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler Toledo DSC 3+ Stare System.
- Espectrómetro de masas (MS) Pfeiffer Vacuum Thermostar- acoplado a termogravimétrico (TG-SDTA 851e, Metter Toledo).
- Espectrómetro de masas (MS) NETZSCH QMS 403C Aëolos-acoplado a termogravimétrico TG (NETZSCH STA 449 C Jupiter).
- DRX PANalytical X'Pert Pro MPD acoplado a un horno Anton Paar 1200 HTK.
- DRX *PANalytical X'Pert PRO MPD* acoplado criostato Cryostream 700 de Oxford cryosystems.
- Análisis térmico simultáneo (STA) NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.
- Generador de humedad modular ProUmid MHG-32.
- Balanza analytical Sartorius Practum 224-15.
- Placa calefactora IKA werke- RCT basic.
- Termorregulador digital VTF- VELP científica.
- Higrómetro ama-digit ad 910 h.
- Data logger thermometer 309 CENTER.
- Analizador Micromeritics, modelo Tristar 3000.
- Horno Thermo Scientific, Thermolyne F48020-D8.

MATERIALES Y MÉTODOS

- Picnómetro Accupyc 1330 V3. 03.

5.3 Métodos de caracterización

La primera parte del estudio consistió en la caracterización química y física de los materiales, con la finalidad de determinar la pureza de cada material activo (material hidratado que participa de la reacción de deshidratación-hidratación) y las impurezas presentes, los que determinarían las diferencias en el comportamiento térmico y fisicoquímico de los materiales.

La segunda parte de la metodología consistió en el estudio de la estabilidad térmica y la reacción de deshidratación de los materiales, mediante la pérdida de masa y el cambio de la entalpia a crisol abierto y cerrado. Además, se realizó la determinación de los productos de la descomposición térmica, mediante la caracterización de los productos gaseosos con MS y la determinación de los productos sólidos obtenidos a alta temperatura, mediante DRX-HT.

La tercera parte de la metodología se diseñó para el estudio de la reacción de hidratación y su estabilidad cíclica bajo condiciones termodinámicas límites de temperatura y P_{H_2O} y a condiciones de aplicación de almacenamiento termoquímico de calor estacional. En esta parte, también se realizó una optimización de las condiciones estacionales y se estudió la *esd*, la estimación del costo de energía almacenada y el volumen de material de almacenamiento para los requerimientos de energía de una casa promedio en época de invierno.

La cuarta y última parte de la metodología se diseñó para el estudio de la reacción reversible bajo condiciones estacionales a escala media utilizando un reactor abierto. De estos ensayos, se analizó la aglomeración de las partículas del producto de la reacción mediante DRX, SEM y superficie específica. También se estudió la influencia de NaCl (impureza que se encuentra en mayor concentración) sobre la reversibilidad y estabilidad cíclica de la reacción de los materiales de carnalita A y B.

5.3.1 Métodos de caracterización fisicoquímica

5.3.1.1 Análisis químico

Para el análisis químico de carnalita A y bischofita se dispuso aproximadamente de 20g de cada una de las muestras. Los métodos usados para determinar la composición química fueron: AAS con aspiración directa, para la cuantificación de K, Mg, Ca, Li, Na. La identificación de cloruro y sulfato se realizó mediante Titración volumétrica con $AgNO_3$ y con $BaCl_2$, respectivamente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el análisis químico de carnalita B, se diluyó 200 mg de muestra sólida en HNO₃ 1% hasta una concentración de 2 mg/mL. La solución se diluyó en una concentración de 1/5 y se analizó en un equipo de ICP-OES. La técnica analítica fue usada para la detección de elementos químicos; Ca, S, K, Na, Mg, Li. La identificación de cloruro se realizó mediante conductimetría específica de ion cloruro.

5.3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de DRX de bischofita y carnalita A, se realizó en un equipo SIEMENS modelo D5000 (40 kV, 30 mA); radiación de Cu K α_1 ($\lambda = 1.5406$); Bragg-Brentano vertical; rango de escaneo: 3–70° 2 θ ; tamaño del paso: 0.0201 2 θ ; tiempo del paso: 1.0s. La medición se realizó al vacío, con un haz de electrones de 20 kV, distancia de trabajo de 10 mm, tamaño de punto de 60 mm y señal electrónica retrodispersada. Después de pulverizar las muestras en un mortero de ágata, estas se colocaron en un soporte para muestras de placa plana. La identificación de fases cristalográficas se realizó mediante la búsqueda- coincidencia de datos de estructuras cristalinas, usando el programa Crystallographica Search- Match (CSM).

El análisis de DRX para carnalita B, se realizó en un equipo PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ difractor de polvo de 240 mm de radio, radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$); (45 kV - 40 mA); en una configuración de haz convergente con un espejo de focalización y una geometría de transmisión con muestras planas intercaladas entre películas de baja absorción; rango de escaneo: 2 θ/θ de 4 a 88° 2 θ con un tamaño de paso de 0.013° 2 θ y un tiempo de medición de 75s por paso; detector de haz incidente y difractado de 0.04 radianes *Soller* slits PIXcel. Longitud activa = 3.347°. La muestra de polvo se emparedó entre películas de poliéster de 3.6 micrones de espesor. La identificación de fases cristalográficas se realizó mediante la búsqueda- coincidencia de estructuras cristalinas, usando el programa X'pert HighScore PW3209 V2.2e.

5.3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis de la morfología de las partículas de las muestras de bischofita y carnalitas A y B se realizaron mediante el equipo SEM Jeol, modelo JSM6360LV, acoplado a un equipo EDS Inca Oxford. Las mediciones se realizaron a bajo vacío, haz de electrones de 20 kV, una distancia de trabajo de 10 mm, un tamaño de punto de 60 mm y una señal de electrones retrodispersados. Para este mismo análisis también se utilizó un equipo SEM Quanta 200 FEI, XTE 325/D8395, acoplado a

MATERIALES Y MÉTODOS

un equipo EDS EDAX. Las mediciones fueron realizadas a alto vacío y electrones de voltaje 20 kV, distancia de trabajo de 10 mm con señal de electrones retrodispersados.

5.3.1.4 Análisis estructural

Un factor clave que puede influir en las propiedades energéticas y cinéticas de un compuesto químico hidratado, al someterse a deshidratación térmica, es la estabilidad de la molécula de agua dentro de la estructura sólida cristalina. Debido a esto, se analizó las estructuras de cloruro de magnesio hexahidratado y tetrahidratado y la sal doble de carnalita de potasio ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), mediante el software Diamond versión DEMO 4.2 y obtenidas desde una base de datos de la universidad de Chile y de estudios realizados previamente por Kunihisa et al, [53] y por E. O. SCHLEMPER, et al 1985 [77].

5.3.1.5 Distribución de tamaño de partículas

La distribución de tamaño de las partículas de las muestras de bischofita y carnalita A, se determinó mediante la utilización de tamices con malla Retsch de diferentes tamaños de abertura (ver tabla 5.1).

Tabla 5.1: Tamaños de abertura de malla Retsch.

N° Tamiz	Tamaño abertura (mm)	Tamaño abertura (μm)
12	1.70	1700
14	1.40	1400
16	1.18	1180
18	1.00	1000
20	0.850	850
30	0.600	600
40	0.425	425
50	0.300	300
Base	0	0

Para esta medición, los tamices fueron limpiados y pesados (previo al análisis), se apilaron desde el tamaño de abertura menor al mayor (desde abajo hacia arriba). Se pesó una masa de 38 y 50 g de muestra de bischofita y carnalita A, los que fueron agregados en la parte superior de la pila. Para la distribución de la sal entre los diferentes tamaños de mallas de los tamices y se sometió a vibración

MATERIALES Y MÉTODOS

de 1.20 mm/g por 10 min. Transcurrido el tiempo se pesó cada tamiz y se registró la masa retenida en cada uno.

El tamaño de las partículas de carnalita B fue facilitada por los proveedores del material, la empresa ICL Iberia Súa y Sallent. Este tamaño fue uniforme e inferior a 1 mm.

5.3.2 Estudio de la reacción de deshidratación

5.3.2.1 Deshidratación a crisol abierto

La deshidratación a crisol abierto (sistema abierto) de bischofita y carnalita A se evaluó mediante la pérdida de masa bajo un método dinámico desde la temperatura ambiente hasta 300°C. Las velocidades usadas fueron constantes de calentamiento de 1°C/min utilizando un equipo TGA, METTLER TOLEDO TGA-DSC STARe. La velocidad de flujo de gas nitrógeno de barrido se mantuvo a 25,0 mL/min para todos los ensayos experimentales. Para este análisis se utilizó una cantidad de muestra de 17 mg aproximadamente y un crisol de platino.

Por otro lado, el análisis de estabilidad térmica y deshidratación dinámica de carnalita B se midió con un equipo de SDT Q600 TA. El método dinámico utilizado fue el mismo que para bischofita y carnalita A, mientras que el flujo de nitrógeno se ajustó a 50.0 mL/min. y se utilizó una cantidad de muestra de 6.8 mg en un crisol de alúmina de 90 µL abierto.

5.3.2.2 Deshidratación a crisol cerrado

Para determinar el comportamiento térmico de carnalita A en un crisol cerrado (sistema cerrado), se realizó una medición dinámica de un ciclo de calentamiento/enfriamiento con un equipo DSC 204 F1 Phoenix® NETZSCH en atmósfera de N₂ (flujo volumétrico de 20 mL/min) en un rango de temperatura de 25 °C a 180 °C a 2 °C/min. Se utilizaron crisoles de aluminio de 25 µL de capacidad de volumen para 10 mg de muestra.

El mismo análisis térmico para carnalita B se realizó en un equipo de DSC Mettler Toledo DSC 3+ Stare System, bajo atmósfera de N₂ de 50 mL/min y 150 mL/min de N₂ protector en un rango de temperatura de 25°C a 200°C a velocidad de 2°C/min. Se utilizó un crisol de aluminio de 40 uL de volumen de capacidad para una masa de 9.8 mg.

Este mismo estudio fue realizado previamente con bishofita en el trabajo de Ushak, et al 2015 [39].

5.3.2.3 Estabilidad térmica: determinación de productos gaseosos por TG-MS

MATERIALES Y MÉTODOS

Las sales hidratadas de cloruro pueden sufrir distintas transformaciones, tales como cambio de fase, deshidratación o hidrólisis térmica al ser sometidas a altas temperatura. La hidrólisis térmica corresponde a una reacción irreversible en la que se forma HCl gaseoso, un compuesto muy corrosivo y peligroso para los equipos, y que limita la aplicación de las sales que contienen hidratos de cloruro como materiales de almacenamiento de energía térmica [65]. Además, se forman productos sólidos de hidroxio-cloruro. Debido a esto, se realizó análisis de TG-MS y DRX para los tres materiales en estudio. Este tipo de análisis, permite determinar los productos gaseosos liberados y sólidos formados a diferentes temperaturas, conocer las condiciones de temperatura límite para su potencial aplicación y determinar las diferentes etapas de deshidratación durante la descomposición térmica.

Para el análisis de los productos gaseosos de bischofita y carnalita B, se utilizó un equipo MS Pfeiffer Vacuum ThermoStar, usado para seguir la evolución de los productos volátiles que libera la reacción, acoplado con un analizador de TG (TG-SDTA 851e, Mettler Toledo). Mientras que, para el material de carnalita A se utilizó un equipo de MS de mayor resolución (NETZSCH QMS 403C Aëolos), acoplado a un analizador TG (NETZSCH STA 449 C Jupiter).

Las mediciones fueron realizadas de manera dinámica desde la temperatura ambiente (25°C) hasta 1100°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y 10°C/min usando gas de nitrógeno en el equipo de flujo constante de 50 N-mL/min y de 100 N-mL/min que rodeaba la muestra.

Según el mecanismo de descomposición del $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, las reacciones suceden con la liberación de moléculas de H_2O y HCl, por lo tanto, el producto de descomposición térmica de la muestra fue analizado para determinar compuestos de tamaños de masa molecular de 18 g/mol (correspondiente a una molécula de agua) y 36 g/mol (correspondiente a una molécula de HCl).

Por último, una masa de la muestra de aproximadamente ~ 30 mg (para carnalita A) y de ~50 mg (para carnalita B y bischofita) se midió en crisoles de Al_2O_3 abiertos.

5.3.2.4 Estabilidad térmica: Determinación de productos sólidos por DRX- HT

Siguiendo con la caracterización de los productos de descomposición térmica, se realizó DRX bajo diferentes temperaturas. Para el material de carnalita A el análisis se realizó a 50°C, 80°C, 130°C, 170°C, 220°C y 440°C, utilizando el equipo PANalytical X'Pert Pro MPD acoplado a un horno Anton Paar 1200 HTK. Las condiciones de medida fueron: 45kV x 40mA; atmósfera estática de aire, velocidad de calefacción de 1°C/min, radiación de Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$); rango de escaneado: 10-

MATERIALES Y MÉTODOS

70° en 2 θ ; tamaño de paso: 0.013°. El procedimiento experimental consistió en la pulverización de la muestra y la colocación de los polvos en una placa plana de soporte de material de alúmina.

Los análisis de DRX-HT para carnalita B y bischofita, se realizaron a las temperaturas de 50°C, 70°C, 100°C, 130°C, 160°C, 190°C y 220°C; usando el equipo *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* acoplado a un detector *PIXcel* y criostato Cryostream 700 de Oxford cryosystems en una configuración de haz convergente con un espejo de focalización y una geometría de transmisión. Se empleó un soporte de muestra capilar de vidrio giratorio, radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$); (45 kV–40 mA), rango de exploración de 10 a 80 °2 θ con un tamaño de paso de 0.026 °2 θ y un tiempo de medición de 160 segundos por paso. El haz de incidentes y difractados fueron de 0.04 radianes de abertura Sólner y la longitud activa = 3.347°. El material se analizó en un capilar de vidrio de Lindemann de 0.7 milímetros de diámetro abierto en un extremo. La velocidad de enfriamiento y calentamiento fue de 5 °C/min.

La identificación de fases cristalográficas se realizó mediante la búsqueda-coincidencia de la base de datos de estructuras cristalinas: ICDD PDF-2 (versión 2004), usando el programa X'pert HighScore PW3209 V2.2e.

5.3.3 Estudio de la reversibilidad: Reacción de hidratación

El estudio de la reversibilidad de la reacción de hidratación de los tres materiales, se llevó a cabo utilizando un STA (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter). Equipado con un soporte de DSC-TG. Se utilizó un porta muestras con un termopar tipo P y una precisión de ± 1 °C. La precisión de la balanza fue de ± 0.1 μg . El equipo se acopló a un generador de humedad modular (ProUmid MHG-32). El nitrógeno se usó como gas protector y purga en el equipo con un flujo volumétrico de 20 N-mL/min, y 100 N-mL/min en una atmósfera que rodea la muestra, manteniéndola inerte o usando un mix de nitrógeno y vapor de agua. Finalmente, se utilizó nitrógeno líquido para llevar a cabo el proceso de enfriamiento controlado. La cantidad de masa utilizada fue de ~10 mg, medida en un sistema abierto de crisol de platino.

El programa de temperatura y presión usado para bischofita y carnalita A se muestra en la figura 5.1 y se ordena en la tabla 5.2. Estas condiciones evaluadas, han sido reproducidas de trabajos experimentales anteriores, en las que se evaluó el cloruro de magnesio hexahidratado sintético puro bajo condiciones estacionales de invierno [28, 66]. En cambio para carnalita de potasio, las condiciones reproducidas fueron tomadas de estudios realizados con un material de carnalita de potasio sintética (76.53 %p/p de KCl·MgCl₂·6H₂O y 15.05% p/p de MgCl₂·6H₂O) evaluada bajo condiciones cercana al equilibrio termodinámico [32], con el objetivo de conocer los límites

MATERIALES Y MÉTODOS

operacionales en que se puede aplicar el material, importante cuando se trabaja con materiales higroscópicos o delicuescentes que presentan sobre hidratación o fusión, si son expuestos a humedades relativas (RH) superiores a la humedad relativa crítica (CRH) bajo ciertas temperaturas [78-80].

Tabla 5.2: Condiciones experimentales de la reacción usadas para carnalita y bischofita.

Etapas de reacción	[a]	[b]	[b]	[b]	[c]	[c]	[d]	[d]	[d]	[e]
Experimentos	T_{iso} (°C)	T_{De} (°C)	$P_{H_2O De}$ (kPa)	V_H (°C/min)	$t_{iso De}$ (min)	T_{Hy} (°C)	$P_{H_2O Hy}$ (kPa)	V_f (°C/min)	$T_{iso HY}$ (min)	N° Ciclos
Carnalita										
1	40	150	25	5	15	100	25	5	20	15
Bischofita										
2	40	90	1.3	1	180	40	1.3	5	180	1
3	40	85	0	5	120	40	2.0	1	120	1

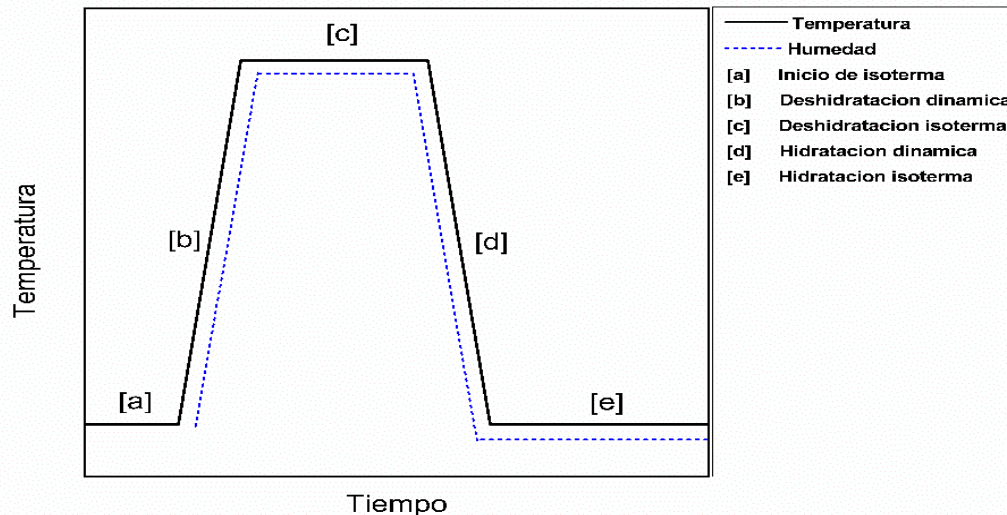


Figure 5.1: Protocolo experimental de reacción de deshidratación/ hidratación.

MATERIALES Y MÉTODOS

5.3.3.1 Optimización de las condiciones termoquímica

El estudio de carnalita A para aplicaciones de almacenamiento de calor termoquímico estacional se evaluó bajo condiciones de acuerdo con los rangos de P_{H_2O} y temperatura característicos en las estaciones de verano e invierno (tabla 5.3). Durante este estudio, estas mismas condiciones fueron optimizadas siguiendo el diagrama de van't Hoff para carnalita sintética [32] (figura 5.2) con el objetivo de eliminar el problema de descomposición por hidrólisis y obtener una estabilidad cíclica de la reacción reproducible para 10 y 20 ciclos.

Tabla 5.3: Condiciones experimentales usadas para la optimización de la reacción usando carnalita A.

Etapas de reacción	[a]	[b]	[b]	[b]	[c]	[c]	[d]	[d]	[d]	[e]
Experimentos	T_{iso} (°C)	T_{De} (°C)	$P_{H_2O De}$ (kPa)	V_H (°C/min)	$t_{iso De}$ (min)	T_{Hy} (°C)	$P_{H_2O Hy}$ (kPa)	V_f (°C/min)	$T_{iso HY}$ (min)	N° Ciclos
1	40	130	1.3	1	60	40	1.3	1	180	5
2	40	110	1.3	1	15	40	1.3	1	180	5
3	40	110	4.0	1	15	40	1.3	1	180	5
4	40	110	4.0	1	15	40	1.3	1	180	20
5	40	110	4.0	1	15	40	1.3	1	360	10

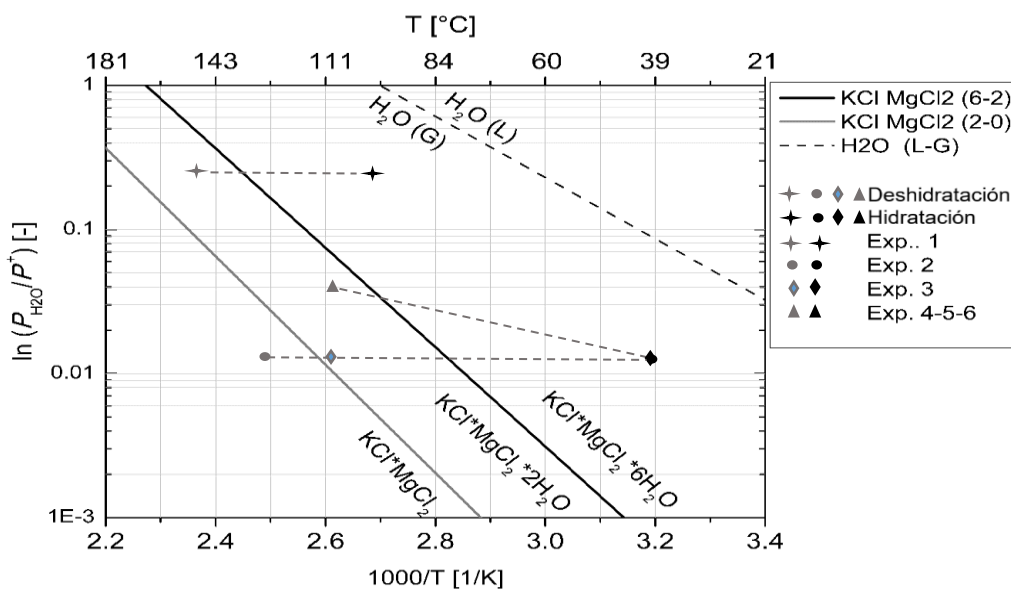


Figura 5.2: Diagrama de van't Hoff de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (carnalita). Condiciones experimentales de la hidratación y deshidratación.

MATERIALES Y MÉTODOS

5.3.3.2 DRX de productos de reacción a escala de laboratorio

La estabilidad cíclica se evaluó a 10, 15 y 20 ciclos y se monitoreó la formación de productos secundarios por descomposición del material a causa de reacción de hidrólisis. Los productos de la reacción de los experimentos 4 y 5 (tabla 5.3) fueron analizados a temperatura ambiente, por DRX usando el equipo PANalytical X'Pert Pro MPD, 45kVx40 mA; bajo las condiciones operacionales descritas en la sección 5.3.1.2.

5.3.4 Reacción de deshidratación e hidratación en reactor (escala media)

5.3.4.1 Almacenamiento de calor estacional

Los estudios de la reacción de hidratación y deshidratación de los materiales de bischofita y carnalita A y B a escala media se llevaron a cabo en los laboratorios de química de la universidad de Barcelona, mediante la construcción de un sistema integrado por un reactor de vidrio envuelta en fibra de vidrio y aluminio (4) para mantener el calor. Este reactor contenía en su interior un crisol de alúmina (5) de 2 gramos de capacidad de muestra y era calentado por una placa calefactora IKA werke- RCT basic (3) hasta las temperaturas de trabajo, controlada por un termorregulador digital VTF- VELP científica (9). La presión de vapor de agua dentro del reactor se monitoreaba utilizando un higrómetro ama-digit ad 910 h (6), el cual informaba de la temperatura y la humedad del ambiente. Esta humedad era controlada por medio del flujo de nitrógeno (8) que ingresaba al interior del reactor, fijada en 100 mL/min durante la deshidratación. Durante la hidratación, se burbujeaba agua destilada, contenida en una trampa de gases de vidrio de 250 mL (7), con 50 mL/min de flujo de nitrógeno. Los datos de temperatura y de masa eran registrados por un Data logger thermometer 309 CENTER (2) y una balanza analytical Sartorius Practum 224-15 (1), los cuales estaban conectados a un ordenador (10) (ver figura 5.3).

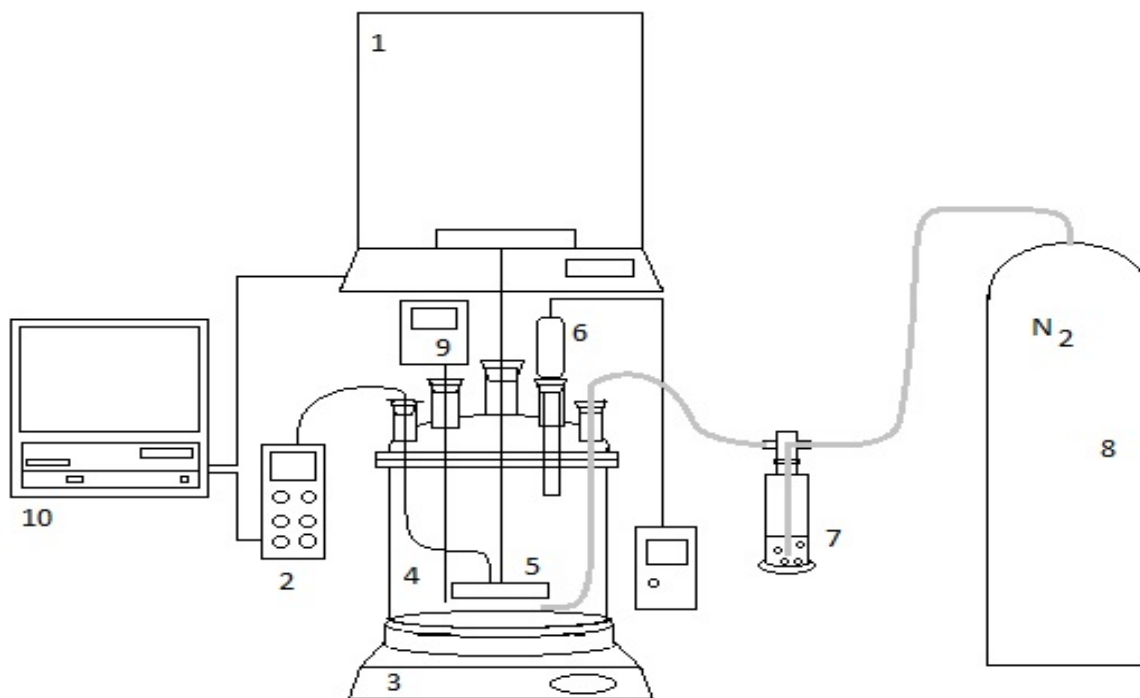


Figura 5.3: Sistema de reactor abierto

5.3.4.2 Estudio de la influencia de NaCl en la reversibilidad de la reacción

Con el objetivo de evaluar la influencia de la impureza de NaCl en la reversibilidad de la reacción de hidratación y deshidratación de carnalita B, se mezcló, este material con NaCl (99% de pureza de la marca Scharlau), ya que esta impureza se encuentra en mayor concentración en los salares y en los materiales de carnalita en estudio. La concentración utilizada se definió de acuerdo al máximo porcentaje de NaCl que es posible encontrar mezclado en carnalita (24%) (tabla 5.4). La mezcla se realizó manualmente en un frasco de vidrio y se pulverizó el NaCl en un mortero antes de mezclar. Posteriormente se secó a 40°C durante 12 horas y se guardó en una desecadora para su estudio en el reactor.

Tabla 5.4: Mezcla de carnalita B con NaCl 24 %p/p.

Materiales	Concentración de aditivos (%p/p)	Concentración de la mezcla (%p/p)	T _{De} (T°C)	P _{H₂O De} (kPa)	T _{Hi} (T°C)	P _{H₂O Hy} (kPa)	Hy
Carnalita B-NaCl	NaCl -24 %	Carnallite B- 74%	110	4.0	40	1.3	

MATERIALES Y MÉTODOS

5.3.4.3 Análisis de los productos de la reacción a escala media

Los cambios en las partículas de los materiales después de 10 ciclos de reacción (experimento 5, tabla 5.3), fue analizado por DRX PANalytical X'Pert Pro MPD y SEM Quanta 200 FEI, XTE 325/D8395, acoplado a DRX- EDS siguiendo las condiciones descritas en las secciones 5.3.1.2 y 5.3.1.3., respectivamente.

5.3.4.4 Análisis de superficie específica

La reactividad de los materiales de carnalita A y B se estudió mediante el análisis de superficie específica con la técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller) utilizando un analizador Micromeritics, modelo Tristar 3000. El análisis se realizó utilizando nitrógeno como gas adsorbente en baño de nitrógeno líquido y presiones relativas de 0.05, 0.75, 0.1, 0.125, 0.15, 0.2 y 0.25. Las muestras, fueron sometidas a un secado a temperatura de 40°C y analizadas antes y después de ser cicladas 4 y 10 veces.

5.3.5 Densidad de energía de almacenamiento

-Entalpía de la reacción

Las entalpías de la hidratación y deshidratación de carnalita A y B se obtuvieron a partir de DSC utilizando el Software NETZSCH-Proteus que integra la potencia específica (mW/mg) sobre el tiempo. Los comportamientos endotérmicos y exotérmicos se determinaron en función de las tendencias de los picos de la señal DSC (hacia arriba o hacia abajo, respectivamente) para el experimento 5 de la tabla 5.3.

-Densidad

Las densidades de las muestras sólidas se determinaron mediante picnometría. Para carnalita A y bischofita se utilizó n-dodecano como líquido de desplazamiento, siguiendo la metodología descrita en [35] y la temperatura fue controlada utilizando un horno Thermo Scientific, Thermolyne F48020-D8. Para el material de carnalita B la densidad se analizó en un equipo Accupyc 1330 V3. 03, mediante el desplazamiento de gas de helio.

MATERIALES Y MÉTODOS

-Densidad de energía de almacenamiento

La cantidad de energía (en GJ) que se puede almacenar en 1 m³ de material (*esd*) se calculó como el producto de la entalpía y la densidad de la reacción de deshidratación para el hidrato de sal estudiado.

- Costo y volumen de material para almacenamiento

Basados en los resultados de densidad de energía de almacenamiento de los materiales de carnalita A y B, se calculó el volumen (m³) de material necesario para almacenar 8 GJ de energía correspondiente a la cantidad necesaria para cubrir la demanda de calor de una casa de 110-120 m² [8, 26, 29], y el precio del material (€) por MJ de energía que libera cada material como calor. Finalmente, se comparó estos valores entre los materiales más prometedores para ser aplicados para almacenamiento de calor estacional.

MATERIALES Y MÉTODOS

6.RESULTADOS Y DISCUSIONES

RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Caracterización fisicoquímica

6.1.1 Análisis químico

El análisis químico de las muestras de bischofita, carnalita A y carnalita B se muestra en la tabla 6.1. En esta tabla se ordenan cuantitativamente los elementos químicos usados posteriormente para realizar la identificación de las principales fases presentes en la muestra por DRX.

Tabla 6.1: Elementos químicos de bischofita, carnalita A y carnalita B.

Elementos	Composición (%p/p)		
	Bischofita	Carnalita A	Carnalita B
Litio, Li	0.42	0.14	< 0.01
Sodio, Na	0.26	8.37	4.05
Potasio, K	0.20	10.41	14.23
Magnesio, Mg	10.81	5.94	8.48
Calcio, Ca	0.014	0.36	0.68
Cloruro, Cl	33.36	41.32	44.73
Sulfuro, S	---	---	0.20
Sulfatos, (SO ₄) ⁻²	0.23	1.26	---
Agua de cristalización	52.85	31.37	---
Humedad	1.85	0.83	---

6.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalina por DRX de los materiales en estudio se muestran en los difractogramas de las figuras 6.2, 6.3 y 6.4. La figura 6.2, representa la caracterización del material de bischofita mediante peaks de alta intensidad correspondiente a la fase de MgCl₂·6 H₂O. Además, se observaron peaks de menor intensidad, correspondiente a fases de impurezas de NaCl, KCl·MgCl₂·6 H₂O y KCl. Las figuras 6.2 y 6.3 corresponden a la caracterización de las fases de carnalita A y carnalita B con sus principales impurezas, las cuales coinciden entre ellas; NaCl, CaSO₄ y KCl y CaCl. Estas impurezas corresponden a las fases cristalinas comúnmente presentes en el salar de Atacama en Chile y la mina de Súría en España [50].

RESULTADOS Y DISCUSIONES

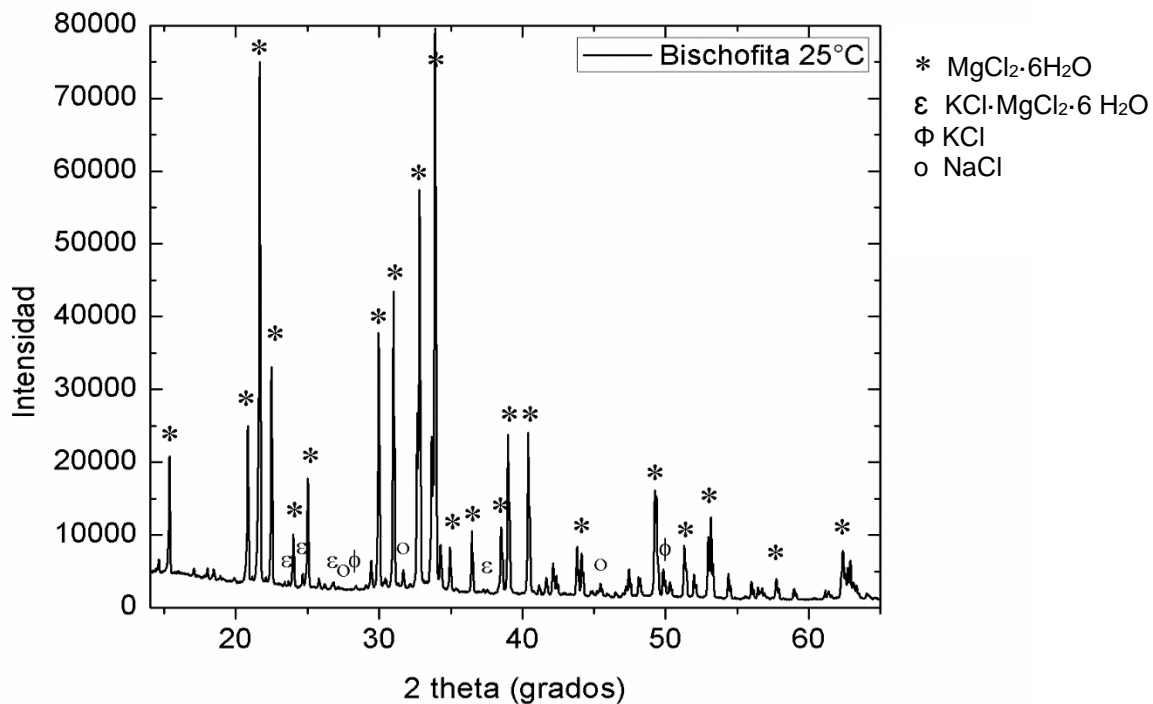


Figura 6.1: Difractograma de DRX de bischofita a 25°C.

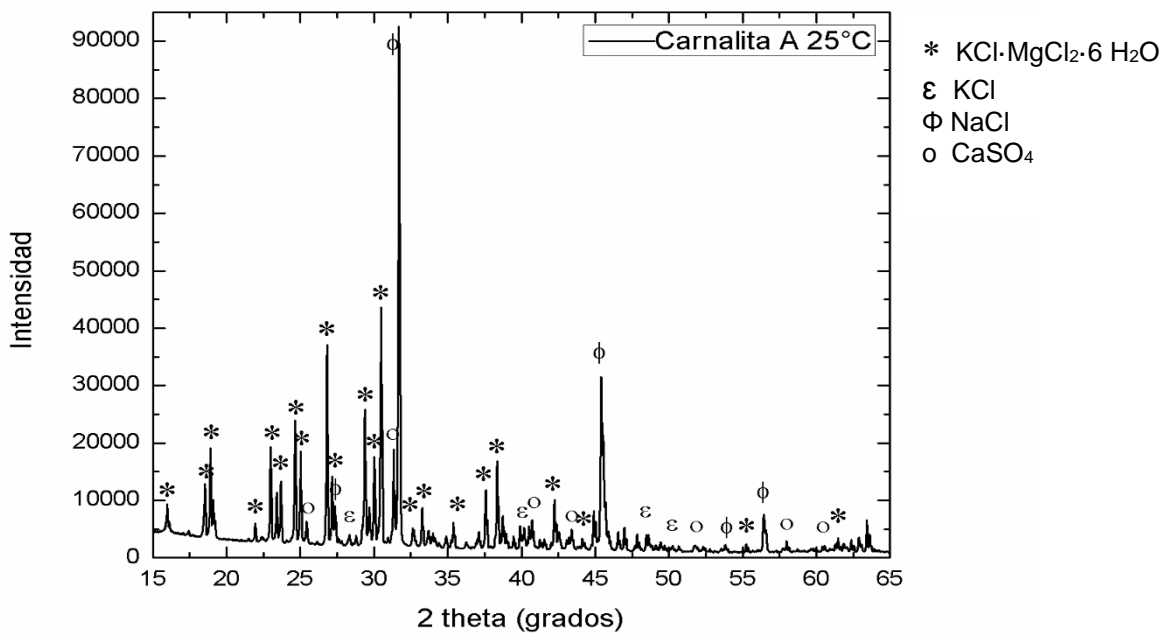


Figure 6.2: Difractograma de DRX de carnalita A a 25°C.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

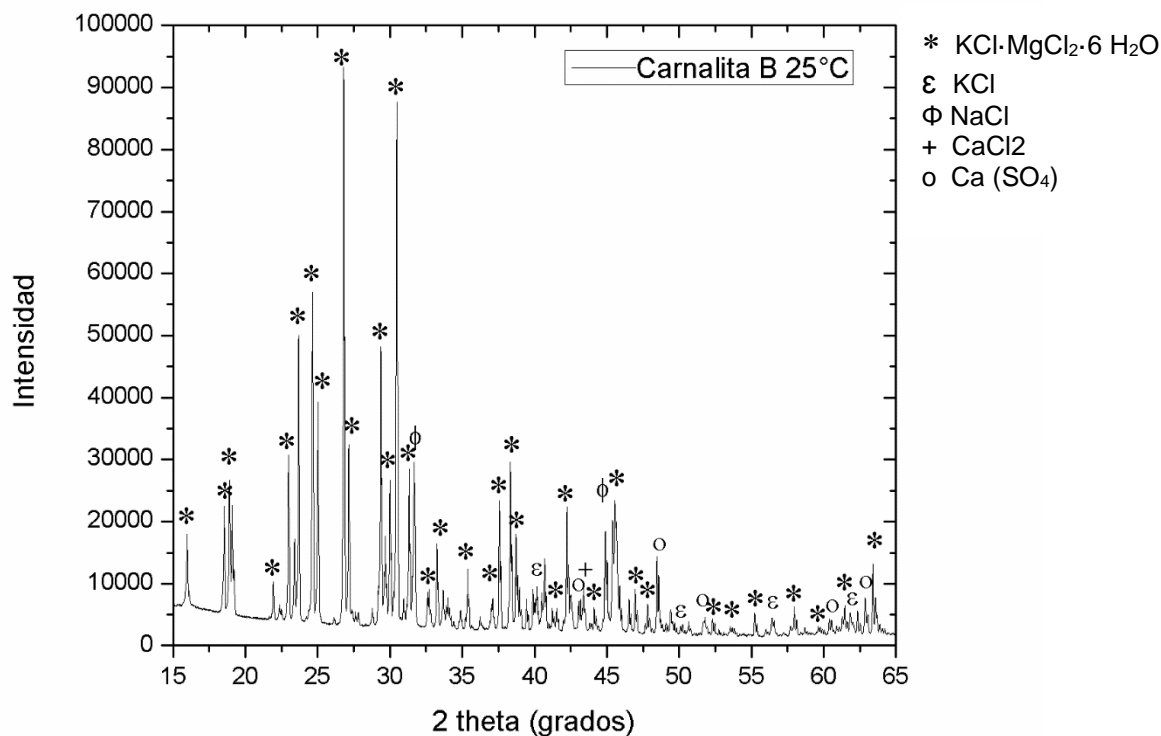


Figura 6.3: Difractograma de DRX de carnalita B a 25°C.

De acuerdo a la identificación de las fases por DRX y al análisis químico de los elementos se realizó la mineralización de las fases para cada material de estudio (tabla 6.2).

Tabla 6.2: Tabla de composición de bischofita, carnalita A y carnalita B

<i>Compuestos (%p/p)</i>	<i>Bischofita</i>	<i>Carnalita A</i>	<i>Carnalita B</i>
<i>MgCl₂·KCl·6 H₂O</i>	1.58	73.54	87.82
<i>MgCl₂·6 H₂O</i>	97.39	-----	-----
<i>NaCl</i>	0.72	23.05	9.32
<i>Ca (SO₄)</i>	-----	1.66	0.74
<i>KCl</i>	0.03	1.76	1.01
<i>CaCl₂</i>	-----	-----	1.11
<i>Li₂ (SO₄) · H₂O</i>	0.28	-----	-----

La mineralización de bischofita muestra que el porcentaje de material activo de MgCl₂·6 H₂O es un 97,4 %, mezclado con otras fases de impurezas de: KCl·MgCl₂·6 H₂O (1,6 %), NaCl (0,7%), Li₂ (SO₄) · H₂O (0,3%) y KCl (0,03%) (Figura 6.5).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para carnalita A, la mineralización resultó en una pureza de material activo de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ de 73.54% y fases de impurezas de NaCl (23.04 %), $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ (1.66 %) y KCl (1.76 %) (figura 6.6).

La mineralización de carnalita B caracterizó un material con un mayor porcentaje de material activo de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (87.82%), en comparación con carnalita A. Las impurezas caracterizadas fueron NaCl (9.32%), KCl (1.01%), CaCl_2 (1.11%) y $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ en un 0.74% (figura 6.7). De estas impurezas, los compuestos inorgánicos, tales como la halita (NaCl), silvita (KCl) y carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), extraídas de manera natural de las minas de potasa en Súrria, Cataluña – España, presentan un color rosa y anaranjado, debido a la presencia de impurezas trazas de óxidos de hierro (<1%) [78], inclusiones de hematíes y goetita [51].

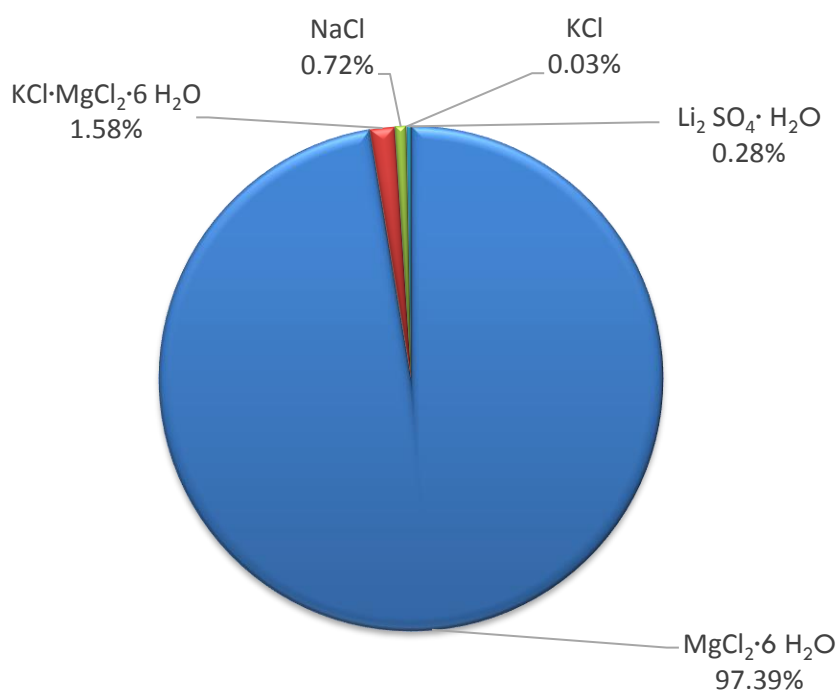


Figura 6.4: Mineralización de bischofita

RESULTADOS Y DISCUSIONES

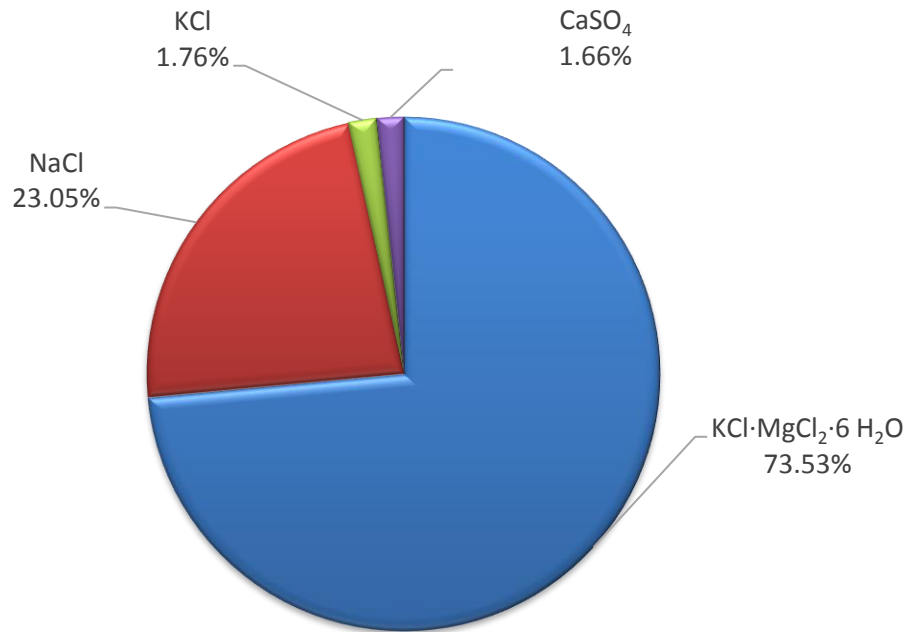


Figura 6.5: Mineralización de carnalita A

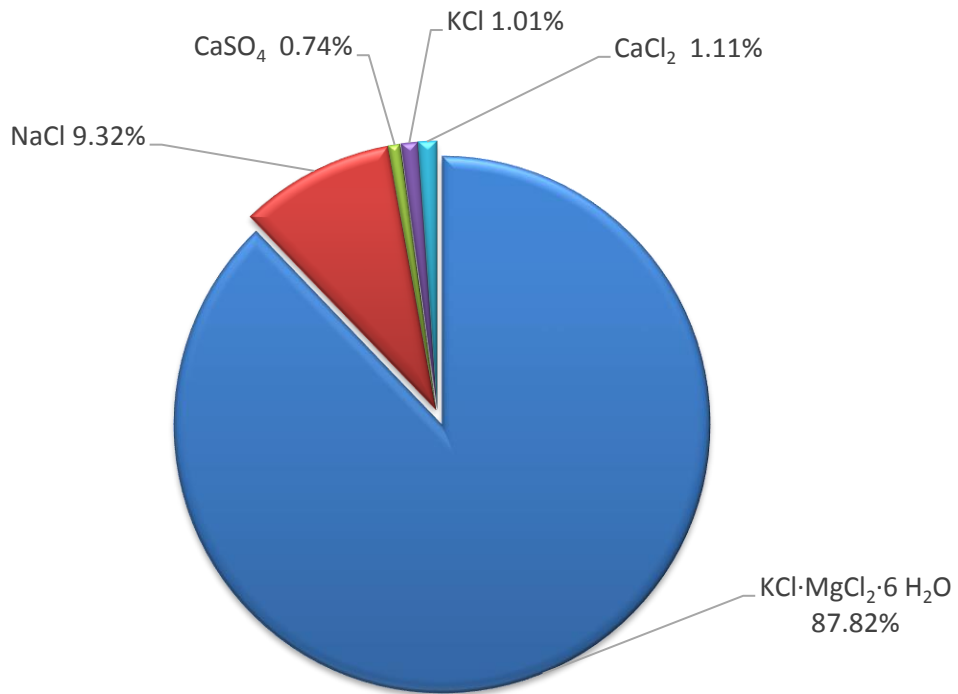
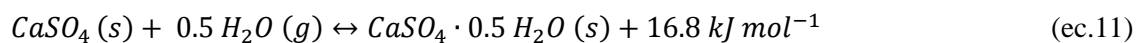


Figura 6.6: Mineralización de carnalita B.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Comparando la composición del material de carnalita (carnalita A y B), es posible observar que la diferencia más significativa entre las impurezas es el alto porcentaje de NaCl que presenta carnalita A en comparación con la muestra de carnalita B. Además, el material de carnalita B presenta una pequeña concentración de CaCl₂, un compuesto altamente higroscópico, que no posee carnalita A. Las impurezas presentes en los materiales pueden tener un efecto positivo o negativo en la capacidad de almacenamiento térmico. Estudios previos realizadas en otro grupo de sales, como son los hidróxidos metálicos (Ca(OH)₂ y Mg(OH)₂), mezcladas con KCl y NaCl a baja concentración (7% p/p), mostraron un mejoramiento en sus propiedades de descomposición térmica, disminuyendo sus temperaturas de deshidratación [79]. En otro estudio, la mezcla de CaCl₂ con KCl en una relación de 2:1, logró mejorar la estabilidad cíclica, aumentar la conductividad térmica y la liberación y captación de moléculas de agua en la deshidratación e hidratación de CaCl₂, debido a que el KCl disminuyó la coalescencia y por consiguiente la aglomeración de las partículas de CaCl₂. De este modo se facilitaron la captación y liberación de agua en cada reacción [80]. Sin embargo, en ambos estudios se observó una disminución de la entalpía de reacción. Adicionalmente, otra sal simple ampliamente estudiada como TCM es el CaSO₄. Este material, que normalmente se encuentra como $CaSO_4 \cdot 0.5 H_2O$, ha sido estudiado previamente a temperaturas medias de deshidratación de 150°C y de hidratación a 60 y 100°C, siguiendo la reacción que se muestra en la ec. 11. En estos estudios el material presentó problemas de aglomeración durante la hidratación [81].



En base a esta información, se esperaría que los materiales que contienen mayor porcentaje de NaCl y KCl en su composición presenten un mejor comportamiento térmico de reversibilidad y de estabilidad cíclica, ya que, al ser estas impurezas menos higroscópicas, actuarían como una matriz que disminuya la aglomeración de las partículas durante la hidratación. Sin embargo, al estar presente el CaSO₄, la aglomeración de las partículas de carnalita-desecho aumentaría, pero en grado menor, ya que las concentraciones de CaSO₄ en los materiales son bajas.

6.1.3 Morfología y análisis de impurezas

El análisis morfológico de las partículas de los materiales se estudió mediante SEM. Para bischofita la figura 6.7 A a 70 X de aumento da cuenta de la morfología del material. En esta, se observa una fase de cloruro de magnesio no muy definida, debido a la alta higroscopicidad del material, pero más

RESULTADOS Y DISCUSIONES

parecido a una forma ovalada (circulo azul). En la imagen 6.7 B a 300 X de aumento, las morfologías de las impurezas de sulfato y cloruro de sodio se identificaron por las formas de cristales rectangular y cúbica, respectivamente. En la imagen (6.7 C), se observa el análisis de mapeo que identifica las principales impurezas presentes de KCl (morado), NaCl (azul) y un sulfato (verde); obtenido por la interacción entre los elementos potasio (K), cloro (Cl) y azufre (S).

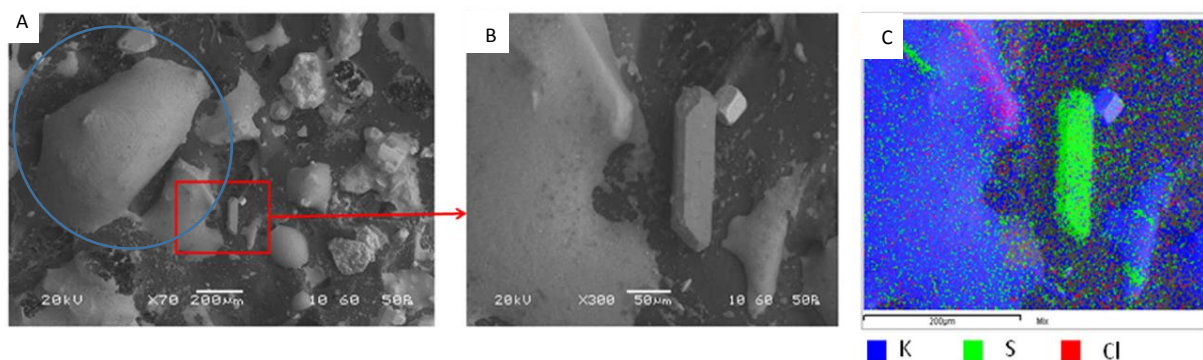


Figura 6.7: Imagen SEM de bischofita a X 70, X 300, y mapeo de elementos y su interacción: K (rojo), S (verde) y Cl (azul). El color morado corresponde al compuesto de KCl, circulo azul corresponde a un cristal de cloruro de magnesio de forma ovalada, cuadrado rojo indica impurezas de sulfato y cloruro de sodio, [24].

En la figura 6.8 A, correspondiente a la imagen de la bischofita obtenida por electrones retro dispersados, se identificó partículas de bordes redondeados, de textura porosa y agrietadas (6.8 C). Además, se identificó partículas de carnalita de potasio de color blanco brillante (6.8 B), fusionadas con partículas de bischofita, y que muestran fisuras en una misma dirección.

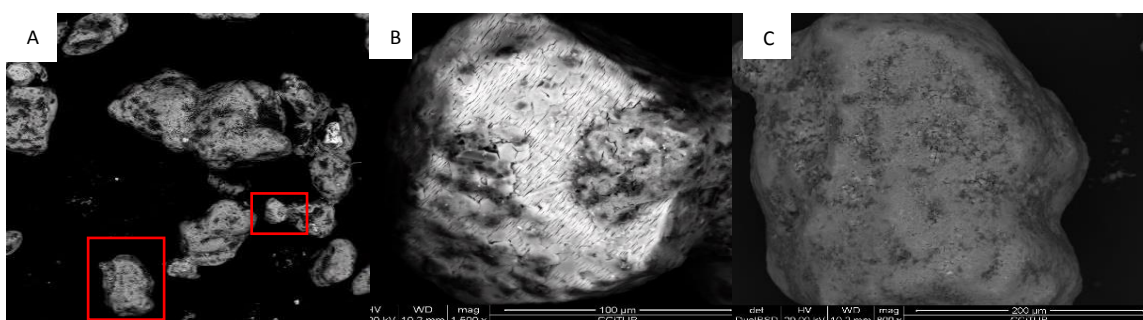


Figura 6.8: Imagen SEM de bischofita e impurezas de carnalita de potasio, obtenida por electrones retro dispersados.

El análisis morfológico de carnalita A se muestra en la figura 6.9. A 70X de aumento (figura 6.9 A) la morfología de las partículas se observa de una forma ortorrómbica no muy definida y unidas entre sí debido a la alta higroscopicidad de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En las figuras 6.9 b-c se observa los elementos de K (rojo), S (verde), magnesio (Mg) y Cl (Azul) presentes y la interacción de éstos formando el compuesto de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (morado). En las figuras 6.9 d-f (300 X de aumento), se identificó una partícula de carnalita con restos de una impureza que contiene calcio (Ca) y S, el cual correspondería a la fase de $CaSO_4$, identificado previamente con DRX (figura 6.2). El análisis de mapeo a 1500 X de aumento (figuras 6.10 a-f) muestra con más exactitud la interacción entre los elementos S, Ca y oxígeno (O) para la formación de la impureza de $CaSO_4$.

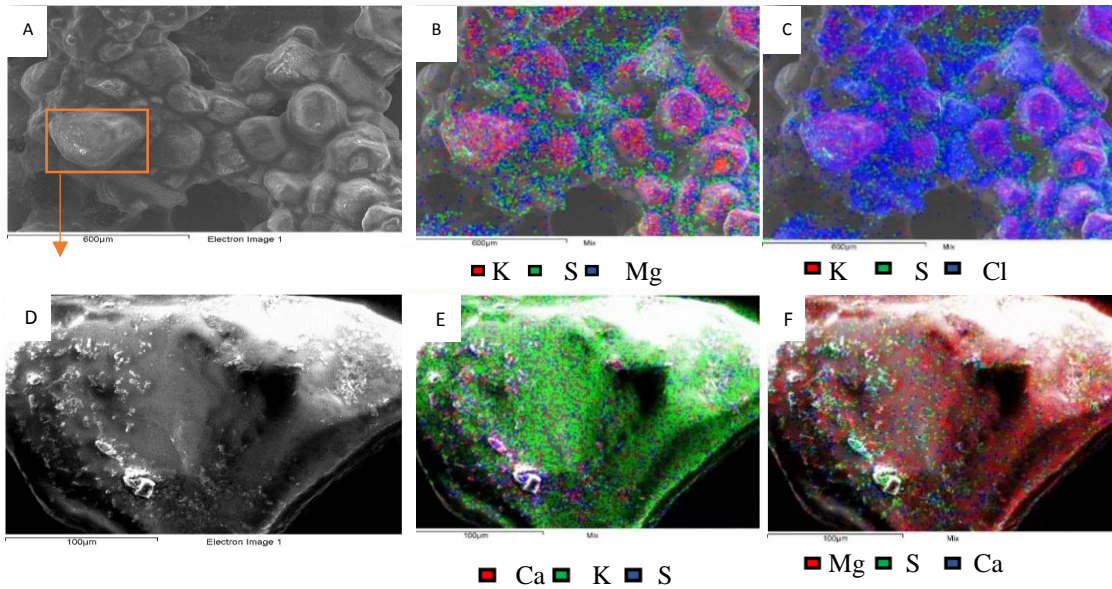


Figura 6.9: Morfología de las partículas de carnalita A mediante SEM-EDS.

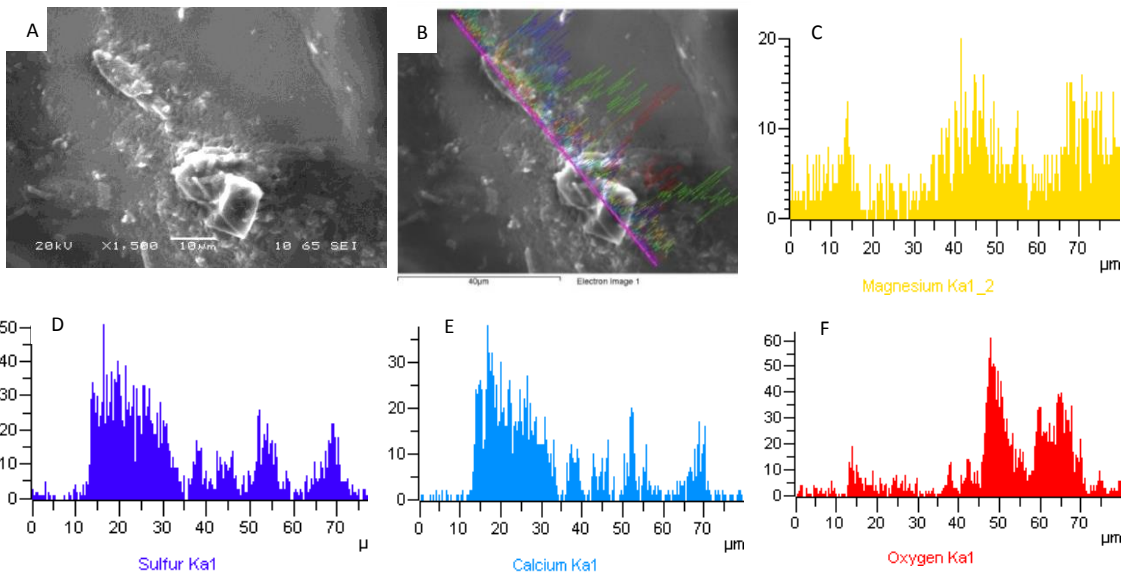


Figura 6.10: Análisis de mapeo de perfil de impurezas adheridas a la carnalita A

RESULTADOS Y DISCUSIONES

El análisis morfológico de carnalita B, se muestra en la figura 6.11. Las partículas a 50X presentan forma ortorrómbica no muy definida y con bordes lineales (figura 6.11 A). El tamaño medio es $\sim 200 \mu\text{m}$. Las partículas pequeñas se ven aglomeradas con las partículas de mayor tamaño y se identifican de manera individual según fisuras dirigidas en una misma dirección (figura 6.11 B). La impureza de NaCl se identifica pegada en la superficie de la partícula de carnalita B como pequeñas partículas cúbicas (figura 6.11 C-D).

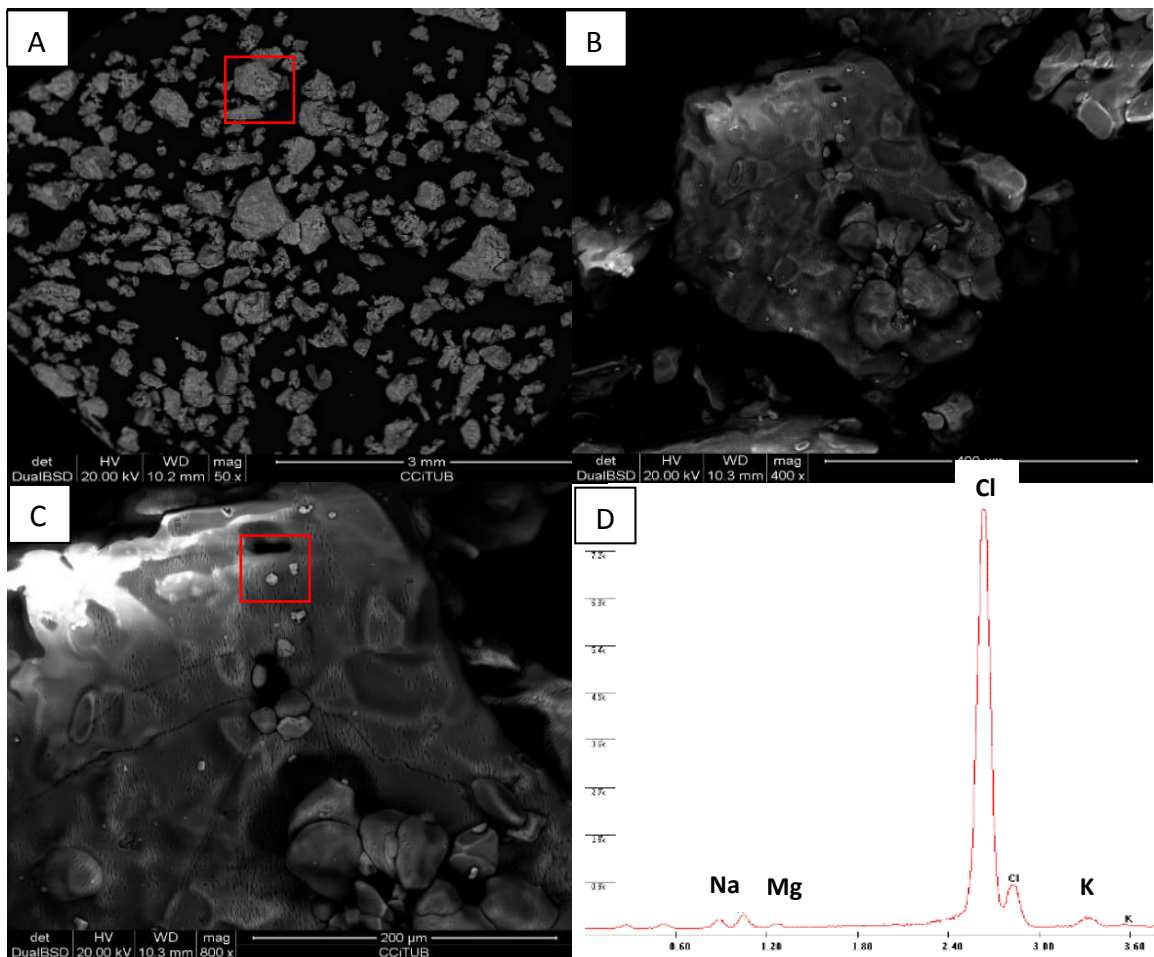


Figura 6.11: Morfología de las partículas de carnalita B mediante SEM-EDS.

De los resultados de la mineralización, las técnicas de caracterización química permitieron identificar y cuantificar fases presentes en la muestra de bischofita con una diferencia de la concentración de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ de aproximadamente de un 2% mayor que una caracterización realizada previamente por Ushak, et al, [24]. Al ser esta diferencia de concentración baja, se valida la técnica utilizada y con esto, los resultados obtenidos. Además, el lugar de muestreo del material se considera in factor que estaría influenciando en la pureza de bischofita.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Respecto a la mineralización de los materiales de carnalita A y B, permitió identificar concentraciones de impurezas diferentes entre los dos materiales, debido a que estos materiales provienen de medios naturales diferentes. Además, ausencia de sales de hierro y la mayor concentración de NaCl en las sales de carnalita A, comparado con carnalita B, se explicaría debido al proceso de evaporación que experimenta carnalita A, durante la concentración de sales de litio. Junto con esto, de acuerdo a lo reportado anteriormente [82], los cristales de carnalita de potasio del salar de Atacama en Chile, carecen de color.

Finalmente, la morfología de las partículas de carnalita A y B, muestran una forma similar lo que se reporta como estructura de la molécula de carnalita de potasio; ortorrómbico, validando la caracterización morfológica por la técnica SEM.

6.1.4 Análisis estructural

La disposición de los átomos en los sólidos evoluciona a diferentes temperaturas. Generalmente, durante el proceso de descarga de energía (hidratación) la estructura cristalina se vuelve más compleja y aumenta el volumen de la celda unidad. Este fenómeno conlleva a un gasto de energía, donde reiterados ciclos de la reacción conllevaría a convertir el sólido cristalino en un sólido semi cristalino o amorfo [83].

El análisis estructural de los compuestos activos de bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) y de carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) realizado con el programa Diamond se muestra en las figuras 6.12 y 6.13. En la figura 6.12 A se observa la estructura de la molécula de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ como un octaedro de Mg (H_2O)₆²⁺ con aniones Cl⁻ aislados. Las moléculas de agua parecen estar en las esquinas del octaedro regular y los dos átomos de cloro se colocan a lo largo de la dirección axial. Aunque los átomos de Cl no están unidos al átomo de Mg, son claramente estabilizados por los enlaces de hidrógeno formados con las moléculas coordinadas de agua [84]. La descomposición térmica de la molécula de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ provoca cambios en la estructura cristalina de la molécula inicial, donde se observa la coordinación de Mg con átomos O y Cl en un entorno octaédrico (figura 6.12 B). En esta figura, la estructura cristalina de $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ se presenta como octaedros discretos con los dos átomos de Cl ocupando las posiciones axiales y las cuatro moléculas de agua ocupando las posiciones ecuatoriales.

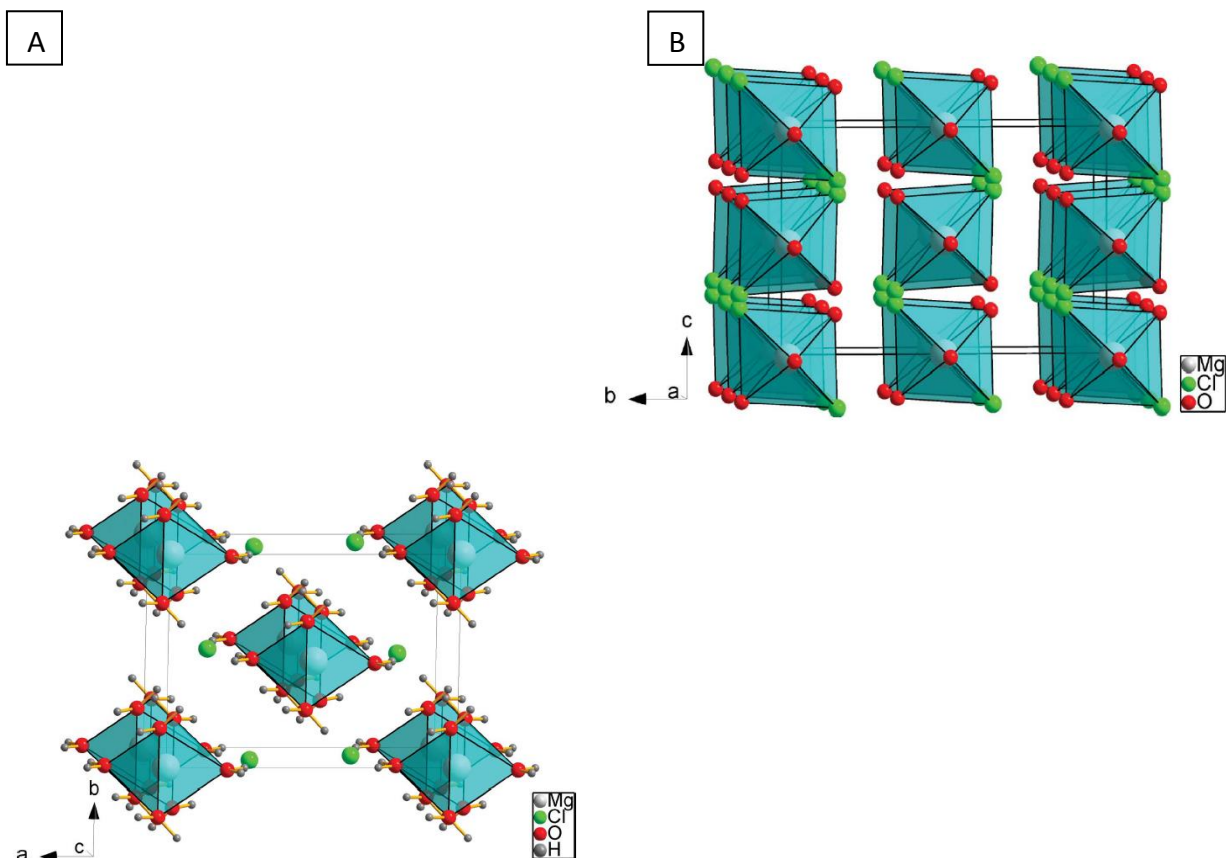


Figura 6.12: Estructura molecular de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y $MgCl_2 \cdot 4H_2O$.

La estructura no se muestra simétrica y el octaedro es distorsionado por la influencia de los enlaces de hidrógenos entre el átomo de Cl y la molécula de agua y debido al gran tamaño del átomo de Cl comparado al átomo de O del agua. Las longitudes de enlace Mg-Cl son de 2.311 Å y de enlace Mg-O son de 2.108 y 2.109 Å. Las desviaciones de los ángulos de enlace de la geometría octaédrica ideal son por debajo de 5°. Debido al desorden, solo cada segundo octaedro de $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ está ocupado, dando lugar a una distancia intermolecular más corta de 3,104 Å para Cl--O₂, lo que permite la formación de enlaces de hidrógeno entre octaedros vecinos [53].

Respecto a la estructura cristalina de la sal doble de carnalita de potasio, este consistió en una red compleja de octaedros de KCl_6 y de octaedros de $Mg \cdot (H_2O)_6$ aislados que ocupan las aberturas de la red KCl (figura 6.13). En la estructura, las moléculas de agua actúan como transmisores de carga entre los iones Mg^{2+} y Cl^- y las distancias medias promedio para $Mg \cdot (H_2O)_6$ y K-Cl son de 0.2045 y 0.3238 nm, respectivamente. Dentro de esta estructura, los octaedros se encuentran interactuando por fuerzas covalentes entre Cl y H, de fuerza menor, ya que la presencia de K permite que el Cl deje

RESULTADOS Y DISCUSIONES

espacio a las moléculas de H_2O . Así es que estas últimas logran ocupar las posiciones vacantes siguientes al átomo de Mg de la estructura completa con mayor facilidad [77], finalmente favoreciendo así a la reacción de hidratación y su estabilidad cíclica.

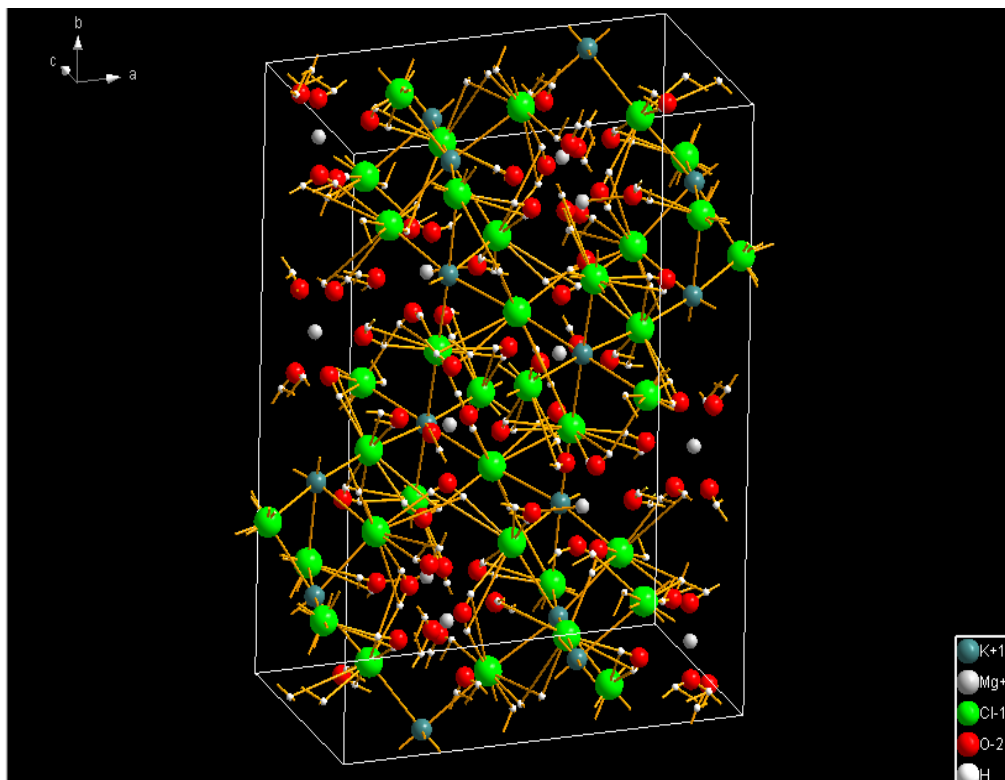


Figura 6.13: Estructura molecular de $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Los sólidos cristalinos se pueden clasificar de acuerdo con las fuerzas de unión dominantes entre los elementos en el cristal como covalentes, cristales moleculares, iónicos o metálicos. En dependencia del tipo de enlace, los sólidos pueden exhibir diferentes reactividades y transformaciones, que implican diferentes cambios de entalpía [85]. Debido a esto, la estabilidad de la molécula de agua, dentro de la estructura cristalina sólida, es un factor clave que puede influir en los valores energéticos de la reacción química.

Para sales hidratadas, la estabilidad y la energía almacenada por la sal depende en gran medida por la distancia del enlace catión-oxígeno (M-O) del agua de hidratación y en menor medida por la distancia anión-hidrógeno. De esto, las longitudes de enlace por fuerzas de Van der Waals entre M-O suelen mantenerse constantes, mientras que la longitud catión-anión va aumentando al aumentar el número de hidratación, es decir el volumen de la celda unidad aumenta. Este fenómeno se debe a que las aguas de hidratación quedan coordinadas, dentro de la red cristalina, entre el anión y el catión y no entre las celdas unitarias (en la periferia de la sal anhidra). El oxígeno del agua queda coordinado con

RESULTADOS Y DISCUSIONES

el catión (en el centro) mientras que los hidrógenos con el anión (en las partes más exteriores) de la forma más ordenada/estable posible. Si hay 4 aguas de hidratación la tendencia es que el ángulo $O \cdots M \cdots O$ sea de 90° , mientras que cuando está dihidratado el ángulo $O \cdots M \cdots O$ es de aproximadamente de 180° . Al aumentar el número de hidratación hasta seis las moléculas de agua tenderán a coordinarse formando un octaedro asegurando mantener la distancia de enlace M-O y un menor efecto de repulsión electrostática entre los oxígenos del agua. Esa prioridad aparente que tiene la sal en estabilizar las aguas de coordinación puede justificar el cambio de estructura hacia estructuras más complejas (de cúbico a ortorrómbico), ya que variando ligeramente los parámetros de celda se minimiza el aumento de espacios vacíos dentro de la celda unidad, favoreciendo una mayor estabilidad al obtener una estructura más compacta [84].

Respecto a la energía de enlace, se ha estudiado que para $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, la diferencia de energía promedio por molécula de agua es de 312 kJ/mol. Cuando se añade una molécula de agua a la fórmula, un enlace $Mg-Cl$ [327,6 kJ/mol] se rompe, y un enlace $Mg-O$ [363,2 kJ/mol] y dos enlaces de $O-H-Cl$ se forman [86]. La resistencia promedio del enlace de hidrógeno es de 134,9 kJ/mol y la resistencia promedio de enlaces covalentes de $O-H$ y $H-Cl$ son 427,6 y 431,6 kJ/mol, respectivamente [87]. Es así como los enlaces presentes en $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ guardan una energía significativa como para ser almacenada al ocurrir una reacción de deshidratación térmica en el paso de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ a $MgCl_2 \cdot 4 H_2O$, con una diferencia de energía de formación teórica asociado de 625 kJ/mol (3079 kJ/kg) aproximadamente. Esta energía de enlace sería muy similar y aproximada a la que se esperaría obtener para la molécula de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, debido a que presentan una estructura octaédrica, la cual es similar a la encontrada en la molécula de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$.

Debido a esto, este análisis estructural resultó de gran importancia para conocer compuestos de alta densidad energética y estudiar la interacción entre la molécula que se coordina y la sal, ya que la fuerza de enlace, como la energía almacenada, depende de ello. Buscar moléculas o sales iónicas que generen enlaces muy polarizados, puede ayudar a encontrar un material con alta densidad energética. Además, la estructura del cristal, defectos en su superficie y dislocaciones presente en estas formas hidratadas, influyen significativamente la cinética de reacción de deshidratación/ hidratación [88]. Según esto, la molécula de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ presentaría un gran potencial como material termoquímico, para llevar a cabo la reacción de hidratación y obtener una mejor estabilidad cíclica, debido a una alta entalpía de deshidratación y una estabilidad estructural, superior al que presenta la molécula de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1.5 Distribución de tamaño de partículas

Las distribuciones del tamaño de partículas de las muestras bischofita y carnalita A se presentan en las tablas 6.3 y 6.4, respectivamente. Estas fueron graficadas y cuantificadas según el tamaño medio (LM) y tamaño moda (LD), ver figuras 6.14 y 6.15.

Tabla 6.3: Distribución de tamaños de partículas de bischofita.

Tamaño promedio del tamiz (μm)	Masa retenida (g)	% masa retenida	% masa acumulada
1700	0	0	0
1550	20.68	53.82	53.82
1290	10.63	27.68	81.50
1090	5.59	14.55	96.04
925	1.35	3.52	99.57
725	0.17	0.43	100
512.5	0	0	100
362.5	0	0	100
150	0	0	100

Table 6.4: Distribución de tamaños de partículas de carnalita A.

Tamaño promedio de tamiz (μm)	Masa retenida (g)	% Masa retenida	% Masa acumulada
1700	12.21	24.65	24.65
1550	3.05	6.15	30.80
1290	2.76	5.57	36.37
1090	3.58	7.22	43.59
925	3.59	7.25	50.85
725	18.85	38.03	88.88
512.5	5.23	10.55	99.43
362.5	0.28	0.57	99.99
150	0	0	100

RESULTADOS Y DISCUSIONES

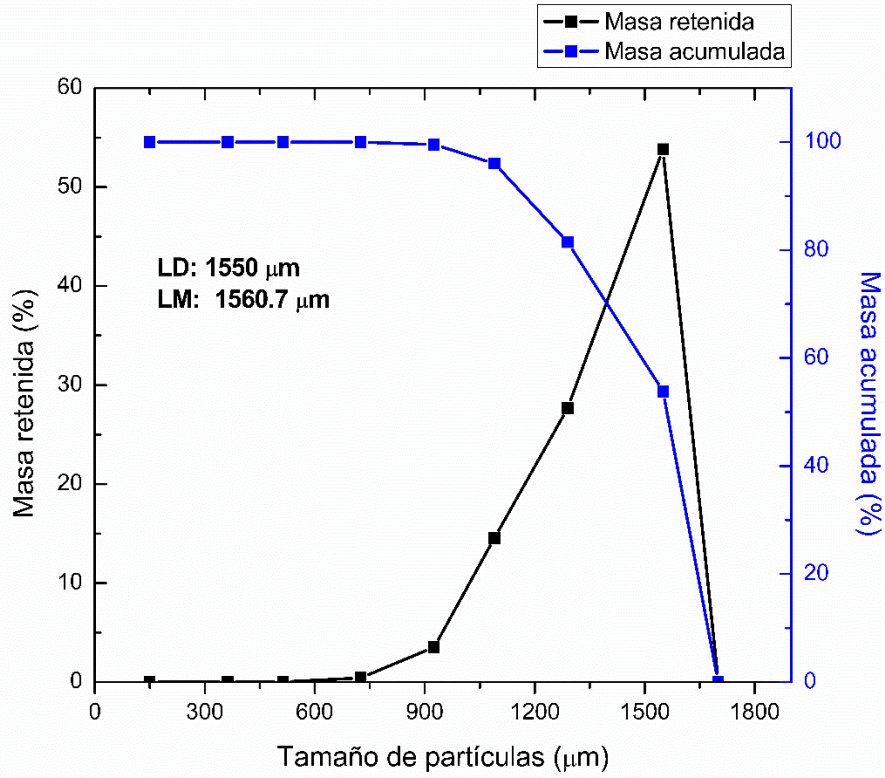


Figura 6.14: Distribución de tamaño de partículas de bischofita. LD (tamaño moda), LM (tamaño medio).

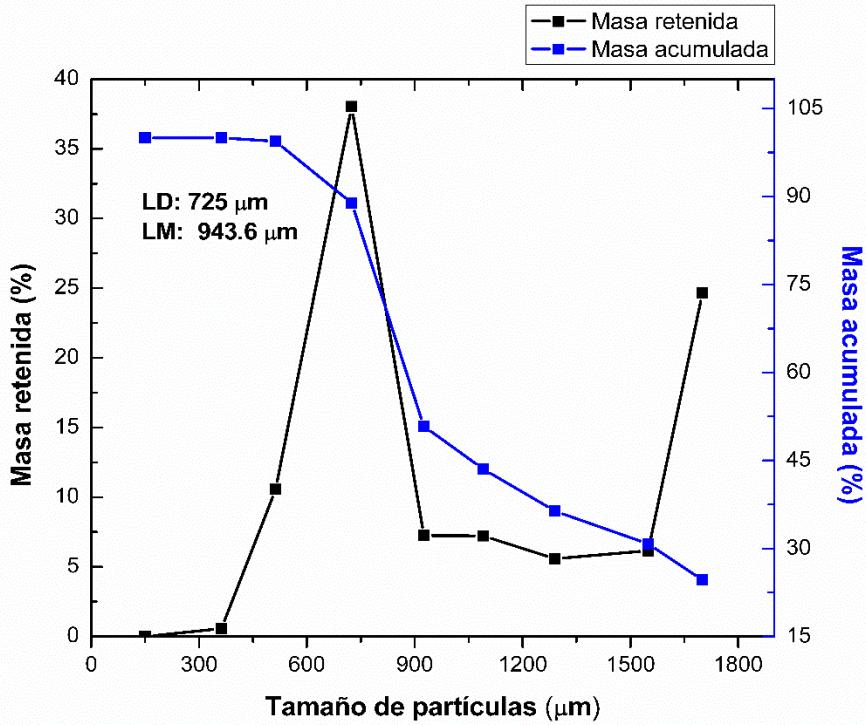


Figura 6.15: Distribución de tamaño de partículas de carnalita A. LD (tamaño moda), LM (tamaño medio).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la figura 6.14 se puede observar que para bischofita el LM de las partículas fue de 1560.7 μm , indicando que el 50% de las partículas tienen tamaños mayores a este valor, mientras que el tamaño de las partículas que más se repite (LD) fue de 1550 μm . En la figura 6.15 se muestra la distribución de tamaños de carnalita A, donde el tamaño LD fue de 725 μm y de LM de 943.6 μm . Comparando los estos resultados de la distribución de tamaños entre bischofita y carnalita A, se obtiene una diferencia de LM de 617.1 μm y de LD de 825 μm , mayor para las partículas de bischofita.

Respecto al tamaño de las partículas del material de carnalita B, este presentaba una distribución LM de 200 a 400 μm , información facilitada por la empresa minera extractora ICL Iberia Súría y Sallent. El tamaño de partícula es una propiedad importante a tener en cuenta al realizar análisis cinéticos, ya que, se ha observado que tamaños de partículas grandes generan una cinética más lenta. En el trabajo publicado por Lin et al, 2006 [89], CaO con tamaños de partículas de 190 μm , mostró una cinética de reacción de hidratación más rápida en comparación con partículas de tamaño de 900 μm . Sin embargo, esta diferencia resultó ser ligera y no tuvo un efecto significativo en comparación con el efecto que causó la temperatura y presión. Por lo que diferencias de tamaños entre bischofita y carnalita A y B, mostrarían un cambio ligero en la cinética de la reacción de deshidratación estudiada, siendo más favorable para el material de carnalita B.

6.2 Estudio de la reacción de deshidratación

El estudio de la reacción de deshidratación de bischofita, carnalita A y carnalita B, se realizó mediante la pérdida de masa (a crisol abierto) y el cambio de energía (a crisol cerrado) en función del aumento de la temperatura.

6.2.2 Deshidratación a crisol abierto

Durante la deshidratación de bischofita a crisol abierto, se determinaron cuatro etapas (figura 6.16). La primera etapa muestra la pérdida de la primera molécula de agua, que se inició a la temperatura de 70°C hasta completarse a los 95°C. En la segunda etapa de deshidratación se observó la pérdida de las siguientes tres moléculas de agua, que se inició a la temperatura de 95°C, y finalizó a los 142°C. La tercera etapa de deshidratación se inició a los 142°C hasta los 175°C con la pérdida de la quinta molécula de agua. Finalmente, la última molécula se perdió en la cuarta etapa desde los 175°C a los 240 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

El cambio de energía se midió como flujo de calor endotérmico de 767.38 kJ/kg para la primera y segunda etapa, 268.41 kJ/kg para la tercera etapa y 149.53 kJ/kg para la cuarta etapa.

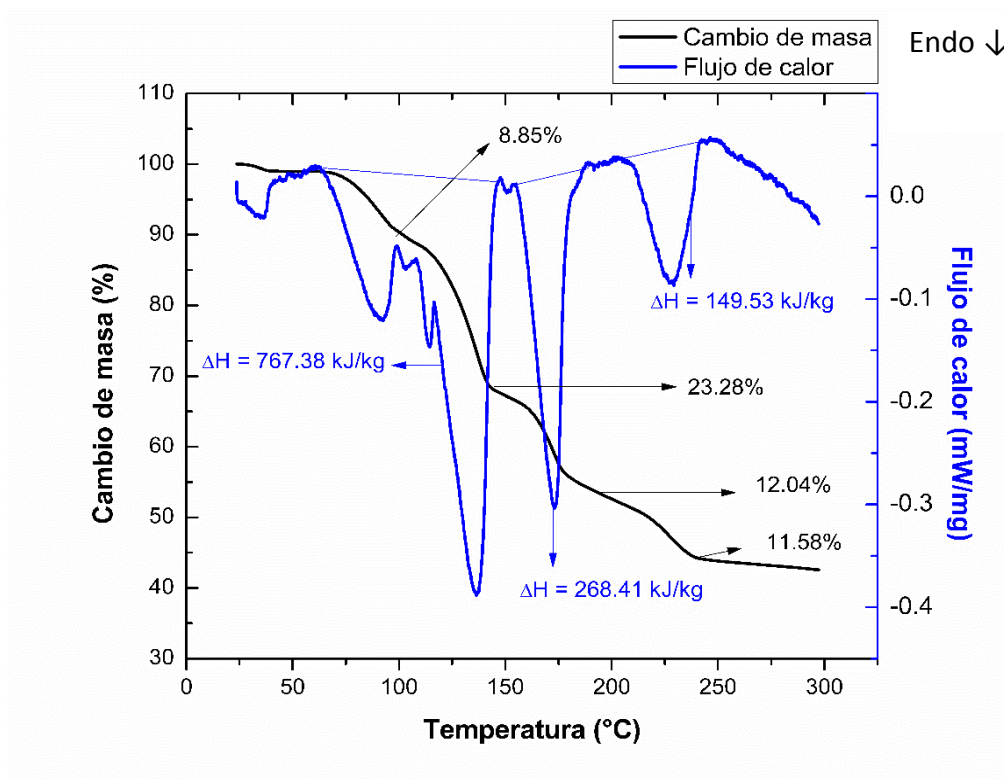


Figura 6.16: Medición TGA-DSC de bischofita a velocidad de calentamiento de 1° C / min.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La reacción deshidratación carnalita A y B se llevó a cabo en dos etapas, pero a diferentes rangos de temperaturas (figura 6.17). Para carnalita A (figura 6.17 a), la primera etapa de deshidratación se inició a los 102.43°C (T onset) hasta los 136°C, perdiendo una masa correspondiente a un 20.75% (4.35 mol H₂O). Posteriormente, la segunda etapa se inicia a los 165°C hasta 173°C, perdiendo 9.88% (2.1 mol H₂O). Para carnalita B (figura 6.17 b), las dos etapas de deshidratación resultaron ser a menor temperatura que para carnalita A. La primera etapa ocurrió a las temperaturas de 57-118°C con la liberación de 4.35 mol H₂O (24.80% de pérdida de masa) y la segunda etapa se observó en el rango de temperatura de 118-150°C, liberando 2.23 mol H₂O (12.64% de pérdida de masa). La pérdida de masa total de la deshidratación de todos los materiales, resultó ser mayor que la calculada teóricamente (estequiométricamente). Para bischofita resultó ser de 55,73%, mayor a los 53,1% (valor teórico) que se esperaba en la deshidratación completa. Para carnalita A el total de pérdida de masa fue de 30.76%, mayor que 28.73% (valor teórico), y para carnalita B, la pérdida de masa total fue de 34.68%, mayor que 34.12%. Esto es debido a que, durante la última etapa de deshidratación una reacción se podría estar llevando a cabo una reacción de hidrólisis, liberándose HCl gaseoso y formando un producto sólido de hidroxiclورو (MgOHCl o KMgOHCl) y magnesia (MgO) [66, 75].

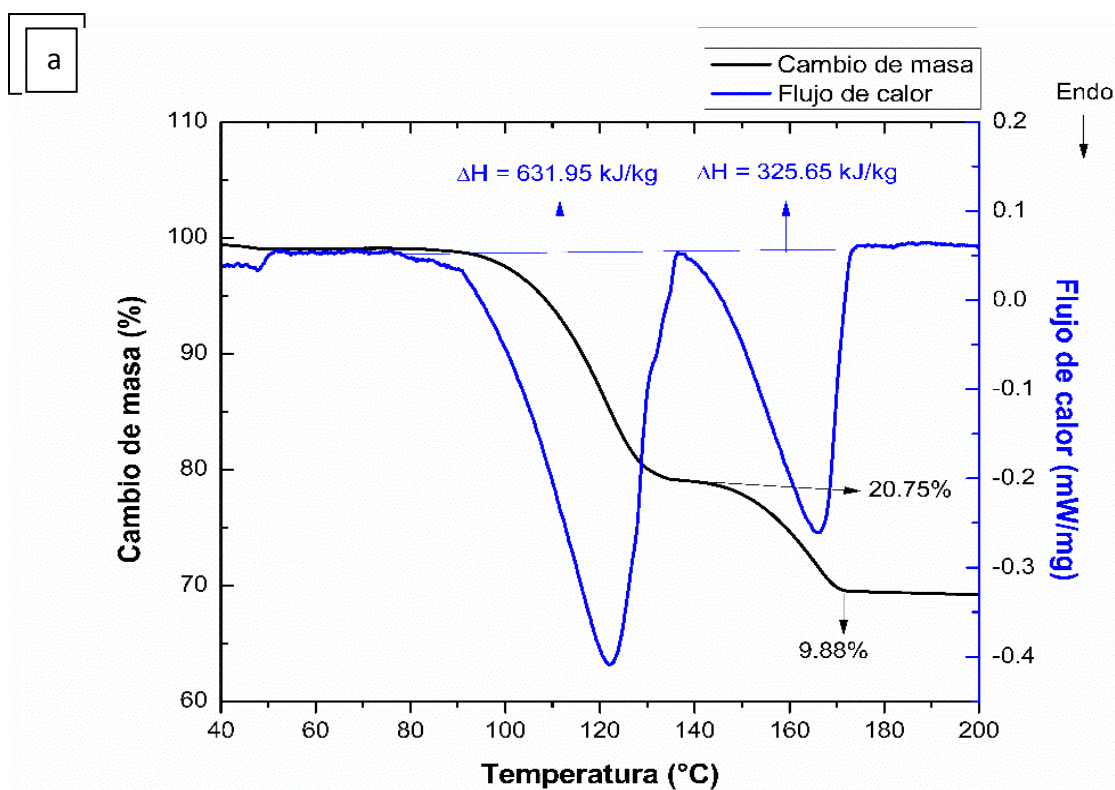


Figura 6.17: Medición TGA-DSC de carnalita A (a) y B (b) a velocidad de calentamiento de 1° C / min.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La diferencia de energía involucrada en cada etapa de deshidratación se encuentra directamente relacionada con el porcentaje de pérdida de masa. Debido a esto, a mayor pérdida de masa, mayor es la energía involucrada. En la tabla 6.5, es posible comparar la diferencia de energía en cada etapa de deshidratación de los materiales en estudio, siendo durante la segunda etapa para bischofita, y durante la primera etapa para carnalita A y B, las etapas de deshidratación en que se almacena una cantidad de energía significativa para utilizar los materiales en almacenamiento de calor termoquímico.

Tabla 6.5: Etapas de la deshidratación de bischofita, carnalita A y B a velocidad de calentamiento de 1°C/min.

Materiales	Etapas	Temperaturas (°C)	% de pérdida de masa	Moles de H ₂ O	ΔH _D (kJ/kg)
Bischofita	1°	70-95	8.85	1	767.38
	2°	95-142	23.28	3.63	
	3°	142-175	12.04	5	268.41
	4°	175-240	11.58	6,3	149.53
Carnalita A	1°	102-136	20.75	4.35	631.95
	2°	165-173	9.88	6.45	325.65
Carnalita B	1°	57-118	24.80	4.35	778.0
	2°	118-150	12.64	6.58	327.5

De acuerdo a los resultados de deshidratación de bischofita, las pérdidas de las moléculas de agua fueron a temperaturas y tiempos mayores comparados con la deshidratación del material sintético de MgCl₂·6 H₂O, con una diferencia de hasta 25°C y 25 minutos, aproximadamente [42]. Así mismo, las etapas de deshidratación de carnalita A y carnalita B, resultaron ocurrir a menor temperatura que un material de carnalita sintético, estudiado previamente [32]. Estas diferencias entre los materiales sintéticos y los desechos estarían directamente asociadas a las impurezas que están presentes en cada material, las cuales disminuyen la pureza y aumentan la temperatura de deshidratación de los materiales activos. En el caso de carnalita-sintética [32], esta presenta en su composición 15.05% de cloruro de magnesio hexahidratado, el cual se deshidrata junto con carnalita-sintética. En cambio, las carnalitas A y B presentan impurezas que no se deshidratan en la descomposición térmica, por lo que la pérdida de masa correspondería solamente a la deshidratación de la carnalita.

6.2.2.1 Estabilidad Térmica: Determinación de productos gaseosos por TG-MS

La formación de gas de HCl durante la deshidratación de sales hidratadas de bischofita y carnalita de potasio es perjudicial para aplicaciones de almacenamiento termoquímico. Por tal motivo, se realizó la detección de los productos gaseosos de HCl por TG-MS para determinar las condiciones límites de temperatura de los materiales. De estos análisis, los resultados para bischofita se muestran en la figura 6.18. Se pudo observar que los gases de HCl se liberaron cuando la pérdida de masa fue mayor a un

RESULTADOS Y DISCUSIONES

36%, correspondiente a la pérdida de 4 moles de agua a una temperatura cercana a los 100°C, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Esto corrobora la reacción de hidrólisis durante la deshidratación de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y la formación de MgOHCl y HCl gaseoso (ec. 7) [52]. Luego, cuando la pérdida de masa es menor al 36%, el gas que se liberó fue solo vapor de agua.

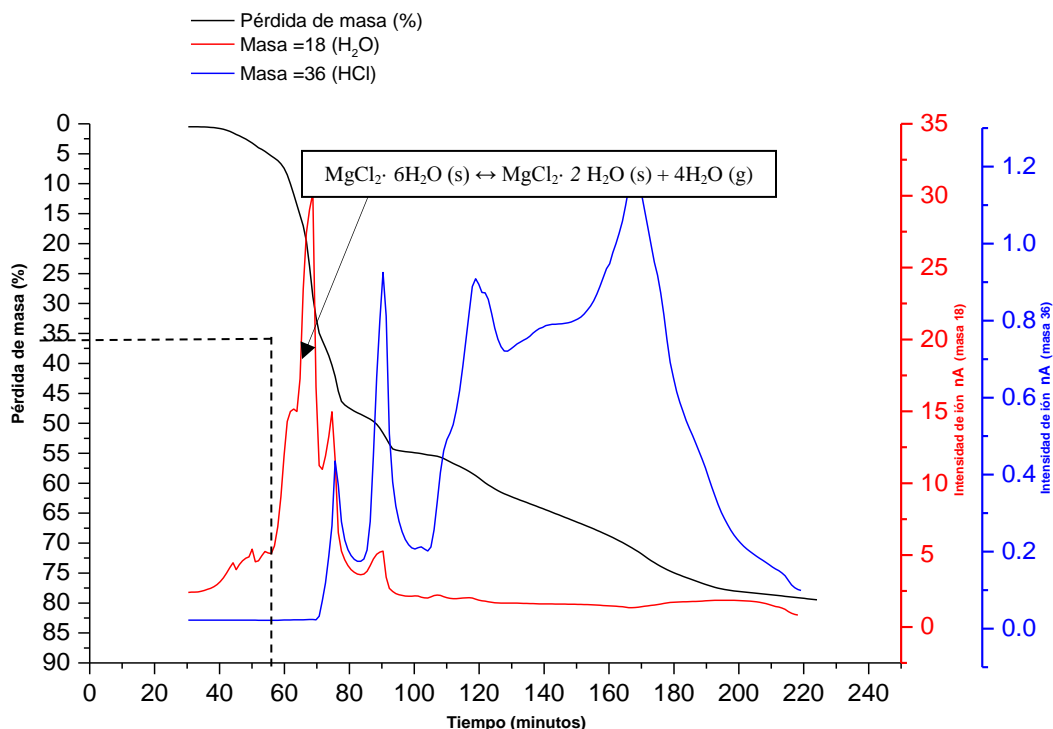


Figura 6.18: Productos gaseosos de H_2O y HCl de bischofita. Velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

La figura 6.19 muestra los productos gaseosos de HCl y de H_2O de la reacción de deshidratación de carnalita A. La señal de masa de 18 g/mol (línea azul), confirma la liberación de agua en las dos etapas de deshidratación y a un rango de temperatura entre 130°C hasta 280°C. Además, se observa una señal débil de masa 36 g/mol (línea gris) que indica la liberación de HCl , el cual comienza a los 200°C. La liberación del HCl coincide con el final de la segunda etapa de deshidratación, demostrando que la reacción de hidrólisis, en carnalita A, ocurre junto con la reacción de deshidratación del producto $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, liberando como producto HCl gaseoso (ec. 10), similar a los trabajos reportados previamente por otros autores [46, 74, 75, 90]. Se determinó además que la reacción de hidrólisis comienza cuando la pérdida de masa de la carnalita-desecho es de 22.5%, la cual corresponde a la pérdida del quinto mol de agua.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

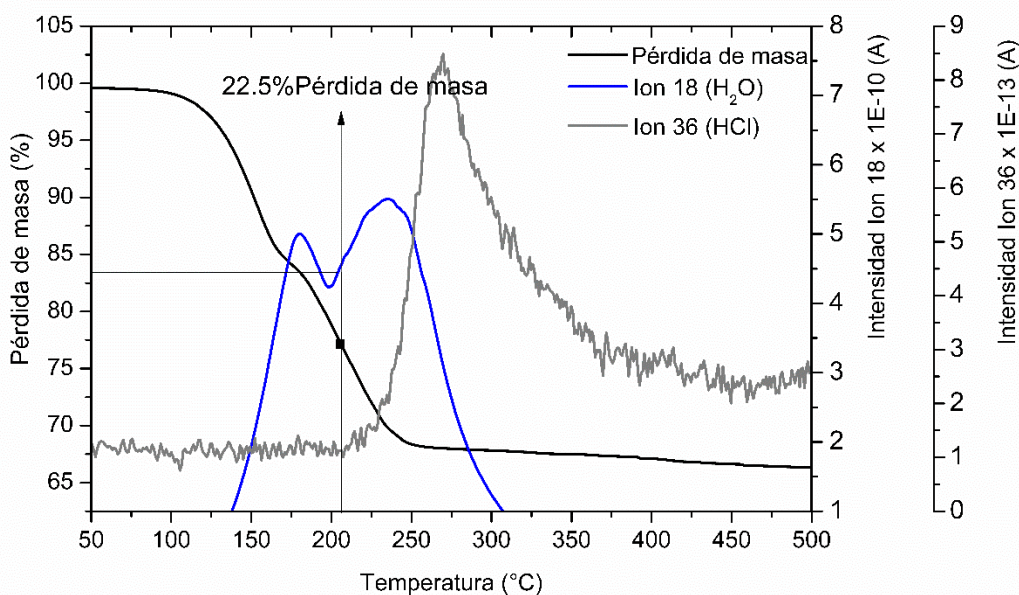


Figura 6.19: Productos gaseosos de H_2O y HCl de carnalita A a velocidad de calentamiento de $10^{\circ}C/min$.

La descomposición de Carnalita B, se muestra en la figura 6.20. De acuerdo a este análisis, no se presentaría descomposición del material por reacción de hidrólisis durante la reacción de deshidratación del material a temperatura menor a los $200^{\circ}C$. Sin embargo, este resultado no es concluyente para carnalita B, debido a que los límites de detección del equipo de espectrometría de masa utilizado para analizar la muestra de carnalita B resultó ser menor que los límites de detección del equipo utilizado para analizar carnalita A.

La reacción de hidrólisis resulta perjudicial para las aplicaciones de almacenamiento termoquímico por diversas razones. Primero, reduce la reversibilidad de la reacción al descomponer el material gradualmente a través de los ciclos. Segundo, es un gas altamente corrosivo para metales y tercero es un gas tóxico para la salud que no podría ser liberado en sistemas de reactores abiertos. Debido a esto, para que la aplicación de carnalita de potasio y bischofita sea viable como materiales de almacenamiento termoquímico, es preciso limitar la deshidratación del material sólo hasta la pérdida del cuarto mol de agua.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

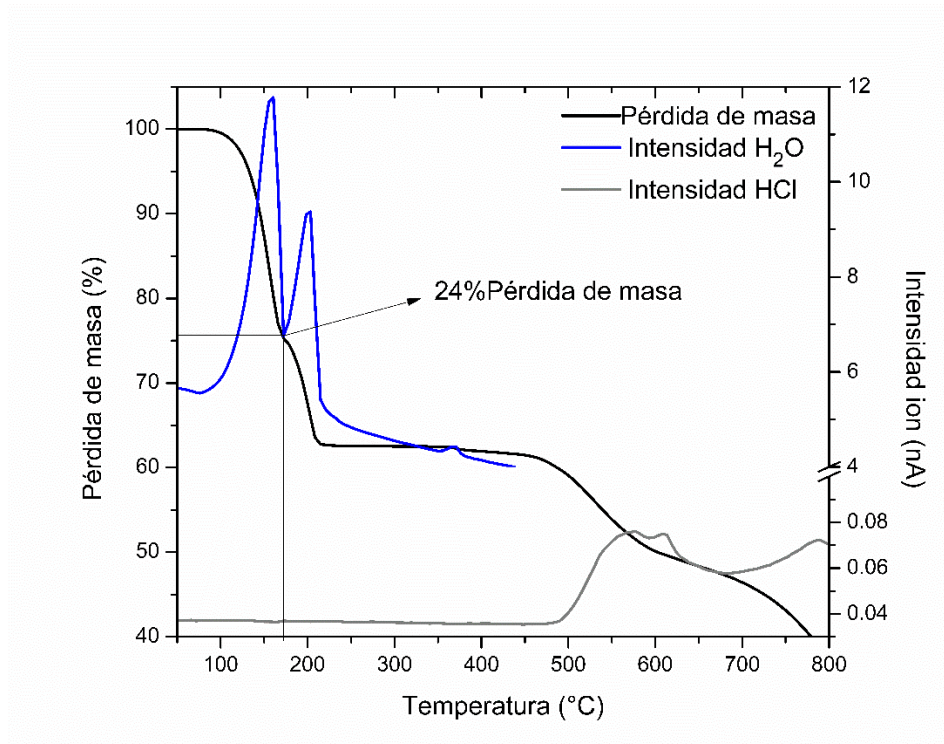


Figura 6.20: Productos gaseosos de H₂O y HCl de carnalita B a velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

6.2.2.2 Estabilidad térmica: determinación de productos sólidos por DRX -HT

Para entender con mayor precisión las reacciones que suceden durante el proceso de deshidratación de los materiales estudiados, se llevó a cabo el estudio de difracción de rayos X a diferentes temperaturas. Para bischofita, las temperaturas estudiadas fueron 80°C, 130°C y 170°C (figura 6.21), temperaturas a las cuales se llevan a cabo las primeras tres etapas de deshidratación (tabla 6.6).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

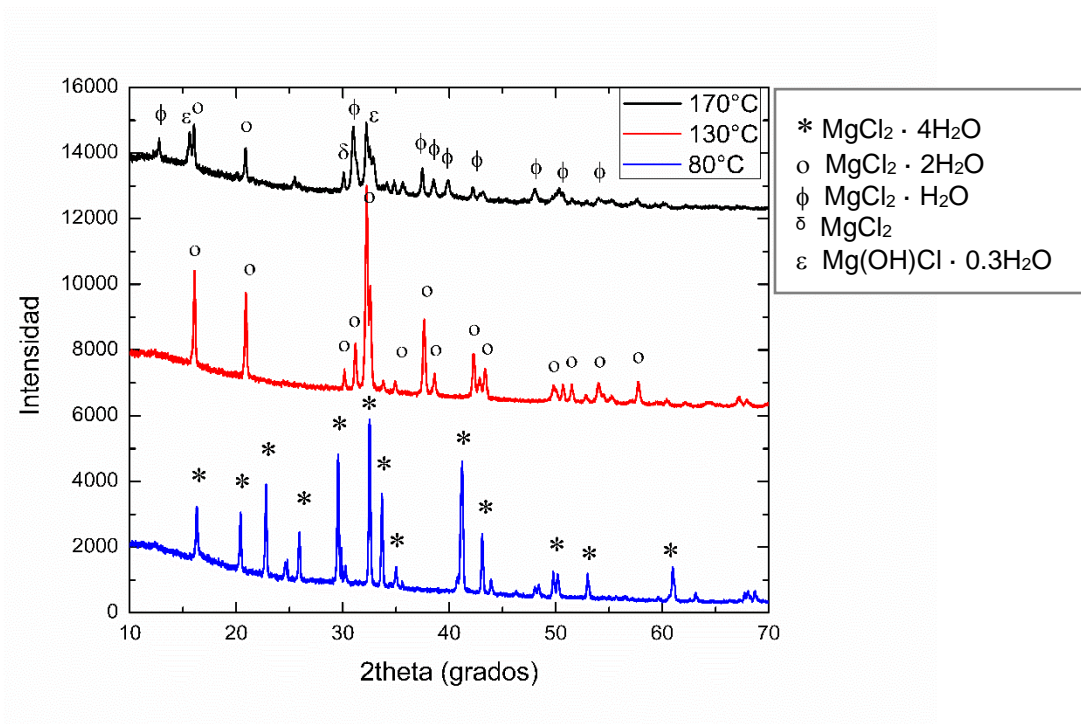


Figura 6.21: Patrón de difracción de bischofita a 80°C, 130°C y 170°C.

Tabla 6.6: Fases cristalinas de la deshidratación de bischofita por DRX-HT.

Productos sólidos de deshidratación de bischofita			
25°C	80°C	130°C	170°C
MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgCl ₂ ·4H ₂ O	MgCl ₂ ·2H ₂ O	MgCl ₂ ·2H ₂ O
KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O			MgCl ₂ ·H ₂ O
KCl			MgCl ₂
NaCl			Mg(OH)Cl·0.3H ₂ O

De acuerdo a los resultados de DRX, se corroboró la deshidratación de la bischofita a 80°C y a 130°C, con la formación de MgCl₂·4 H₂O y MgCl₂·2 H₂O, respectivamente. A la temperatura de 170°C, el producto activo de MgCl₂·6 H₂O se deshidrató hasta MgCl₂ y se determinó un producto de hidroxiclورو Mg(OH)Cl·0.3H₂O. Estos resultados señalan que a esta temperatura se lleva a cabo la deshidratación completa de la bischofita y la descomposición por reacción de hidrólisis.

El material de carnalita A, se estudió a las temperaturas de 130°C y 170°C, temperaturas a las cuales se han completado el primer y segundo paso de deshidratación. Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 6.22 y las fases cristalinas identificadas en la tabla 6.7.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

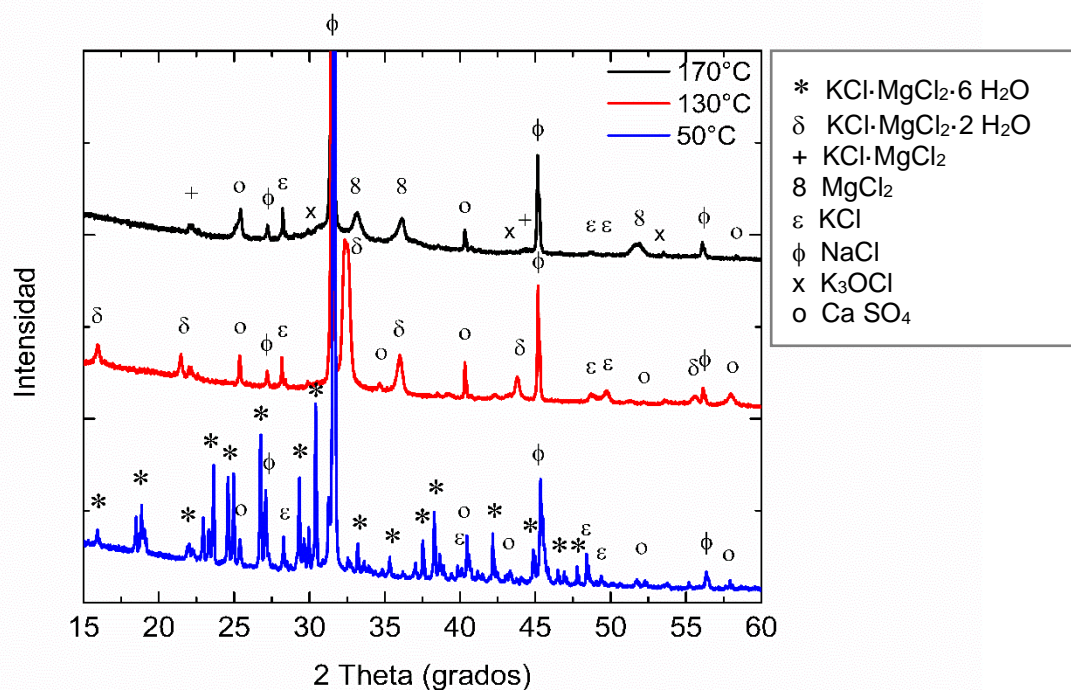


Figura 6.22: Patrón de difracción de carnalita A a 50°C, 130°C y 170°C.

Tabla 6.7: Fases cristalinas de la deshidratación de carnalita A por DRX-HT.

Productos sólidos de deshidratación de carnalita A		
50°C	130°C	170°C
KCl·MgCl₂·6 H₂O	KCl·MgCl₂·2 H₂O	KCl·MgCl₂
NaCl	NaCl	NaCl
KCl	KCl	KCl
CaSO₄	CaSO₄	CaSO₄
		MgCl₂
		K₃OCl

Según estos resultados, el primer paso de deshidratación se lleva a cabo a 130°C y el producto sólido principal formado correspondió a $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, con la pérdida de aproximadamente 4 moles de agua. La ausencia de hidroxocloruros indica que hasta los 130°C no se ha llevado a cabo la reacción de hidrólisis. Al completar el segundo paso de deshidratación a 170°C, la deshidratación completa de la sal es identificada por la fase de carnalita de potasio anhidra $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$. Esta deshidratación junto con la descomposición de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, en el segundo paso, más la identificación de un oxocloruro de potasio K_3OCl , podrían indicar que se ha producido la reacción por hidrólisis a 170°C.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Por otra parte, la fase de MgCl_2 también se identifica, lo que indicaría que una parte de carnalita de potasio se disocia posiblemente por un cambio de fase debido a la proximidad con la temperatura de fusión (167°C [75]). Este cambio de fase se evidencia mediante la línea base del difractograma y la pérdida de peaks que apoya la aparición de una fase amorfa en el material, el cual no sería completo, ya que la condición de presión del análisis no es suficiente para alcanzar 100 kPa de un sistema cerrado, según lo estudiado en los trabajos de Emmons [74]. Las impurezas de NaCl , KCl y CaSO_4 , fueron identificadas para todas las temperaturas estudiadas.

Los productos sólidos del material de carnalita B, se identificaron a las temperaturas de 70°C , 130°C y 160°C (figura 6.23). Obteniendo como resultado que, a 70°C el material no ha sufrido deshidratación, mientras que, a 130°C el material se deshidrata hasta la formación del producto de $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, liberándose 4 moles de agua. A 160°C , se determinaron la fase de carnalita anhidrida $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$, indicando que a esta temperatura se lleva a cabo la deshidratación completa del material. Además, se identificó $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, el cual demuestra la descomposición del material por hidrólisis (tabla 6.8) y que no había sido determinado por el análisis de TG-MS en la sección anterior.

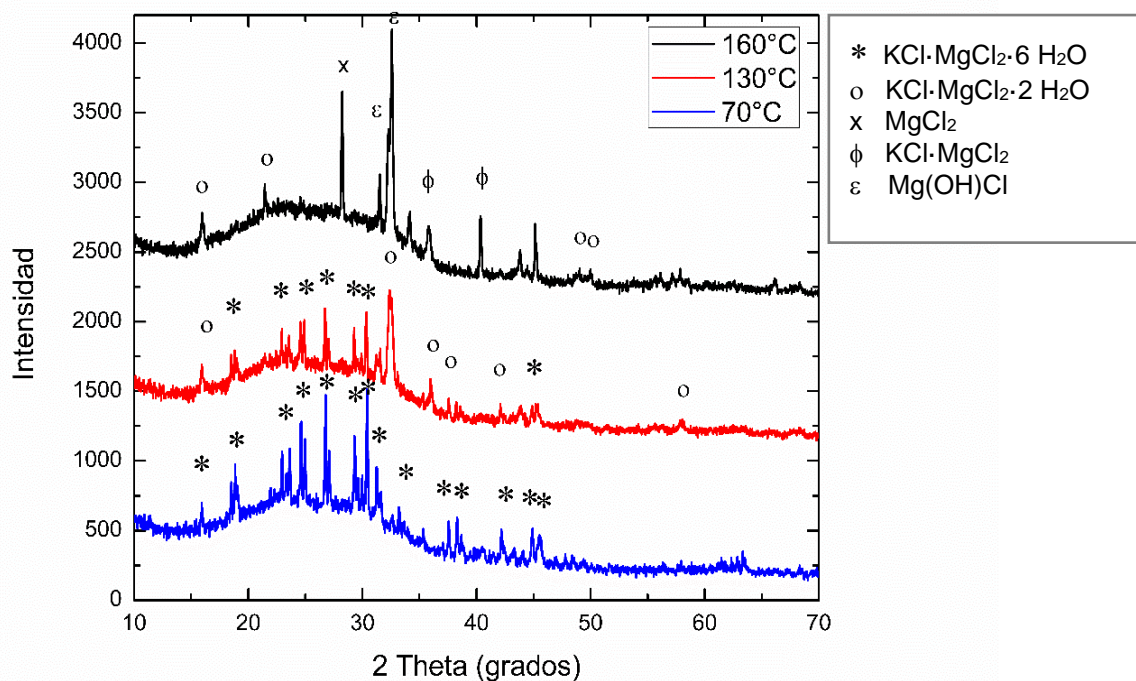


Figura 6.23: Patrón de difracción de carnalita B a 70°C , 130°C y 160°C .

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Finalmente, al igual que con carnalita A, se identificó el $MgCl_2$ como producto de cambio de fase de carnalita. Sin embargo, es necesario determinar la temperatura de cambio de fase de estos materiales en sistemas cerrados.

Tabla 6.8: Fases cristalinas de la deshidratación de carnalita B por DRX-HT.

Productos sólidos de deshidratación de carnalita B			
25°C	70°C	130°C	160°C
$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2H_2O$
NaCl	NaCl	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2H_2O$	$KCl \cdot MgCl_2$
$CaSO_4$	$CaSO_4$	KCl	$MgCl_2$
$CaCl_2$	$CaCl_2$	$CaSO_4$	$Mg(OH)Cl$
			$CaSO_4$
			$CaCl_2$
			KCl

6.2.3 Deshidratación a crisol cerrado

Para corroborar la temperatura de cambio de fase de los materiales, se realizaron pruebas de termogravimetría en crisol cerrado (sistema cerrado). Este estudio resulta importante, ya que el punto de fusión es un factor a tomar en cuenta al estudiar la deshidratación de sales hidratadas, ya que influye negativamente en la aplicación de materiales para almacenamiento de calor termoquímico.

En la figura 6.24, se muestra el resultado para carnalita A, donde el punto de fusión se identificó durante el ciclo de calentamiento a la temperatura de 160.3°C mediante un peak endotérmico. Este cambio de fase fue posible por las condiciones de presión parcial de vapor de agua que se ha formado dentro de un sistema cerrado igual a 100 kPa, ya que, bajo otras condiciones de menor presión, como en un sistema abierto, el cambio de fase no se hace posible [74]. Durante al ciclo de enfriamiento, se observan cuatro puntos de cristalización a menores temperaturas que la temperatura de fusión de 42°C, 57.4°C, 137.2°C y 147.8 °C, posiblemente debido a la separación de la sal doble de carnalita de potasio en KCl y $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ como lo informado anteriormente en un estudio de sales dobles [75].

RESULTADOS Y DISCUSIONES

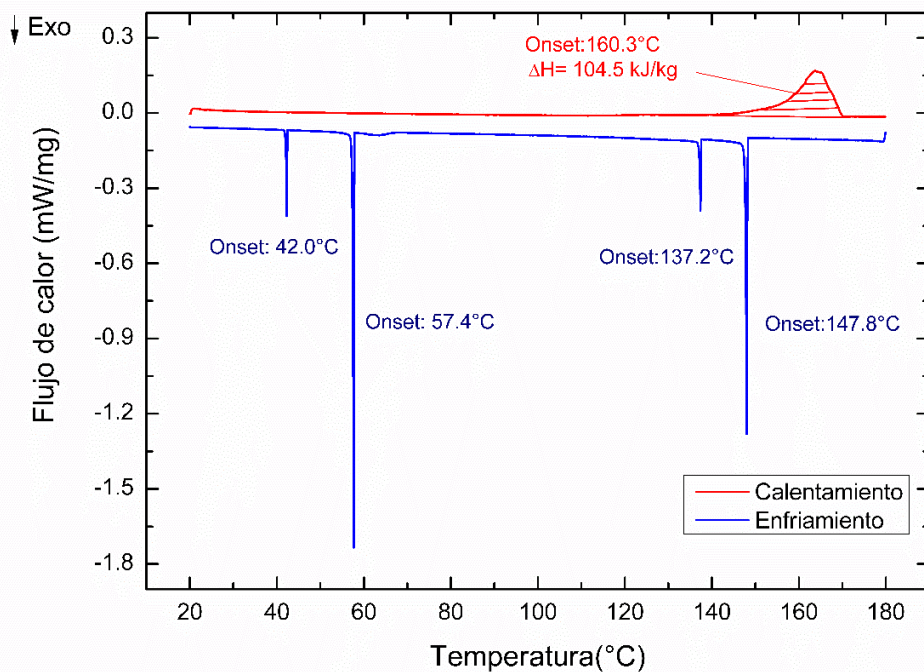


Figura 6.24: Ciclo de calentamiento (línea roja) y enfriamiento (línea azul) de carnalita A en un sistema cerrado.

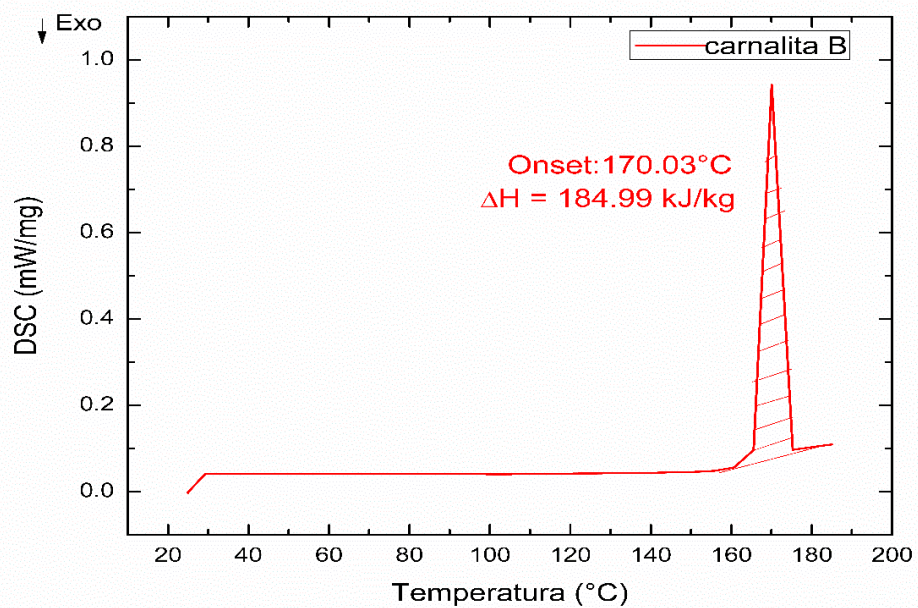


Figura 6.25: Ciclo de calentamiento (línea roja) de carnalita B en un sistema cerrado.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Respecto al punto de fusión de carnalita B, este se determinó a la temperatura de 170.07°C con una entalpía endotérmica de 184.99 J/g (figura 6.25). Estos valores de temperatura y entalpía resultaron ser mayores que los encontrados para carnalita A. Haciendo suponer que el aumento de las impurezas disminuye la temperatura de fusión y debido a esto, también disminuye la energía que es posible almacenar en el material, resultado que obedece a lo encontrado para bischofita en un trabajo anterior [39].

La existencia de cambios de fase en reacciones termoquímicas no es deseable para la reversibilidad del proceso, ya que la fusión puede conducir a la destrucción de la estructura de las sales hidratadas y la formación de un aglomerado que impida la captación de agua adicional durante la reacción de hidratación [36]. Además, el cambio de fase dificulta el estudio cinético de los estados sólido- gas, entregando datos no confiables [91]. Sin embargo, el punto de fusión para carnalita A y B, no resulta ser una limitante, ya que este valor es mayor a 120°C, que es la temperatura de trabajo adecuada para llevar a cabo la primera etapa de deshidratación de estos materiales. En cambio, el cambio de fase de bischofita, determinado anteriormente en el trabajo de Ushak, 2015 [39], ocurre a la temperatura de 100°C. Esta temperatura limita la reacción de deshidratación a la reacción de deshidratación de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hasta la formación de $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y liberación de 2 moles de agua (ec. 4), disminuyendo también la cantidad de energía que puede ser almacenado en el material de bischofita.

6.3 Estudio de la reversibilidad: Reacción de hidratación

Conociendo las condiciones ideales para realizar la reacción de deshidratación, se continuó con el estudio de la reacción de hidratación (reversibilidad) de los materiales, mediante la absorción de vapor de agua y aumento de la masa de los materiales de bischofita, carnalita A y carnalita B a diferentes condiciones de presión y temperatura, medido a escala baja.

La reversibilidad de bischofita, fue estudiada bajo condiciones estacionales de hidratación a presión de 1.3 kPa y temperatura de 40°C (experimento 2, tabla 5.2). Los resultados se muestran en la figura 6.26 para cinco ciclos de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

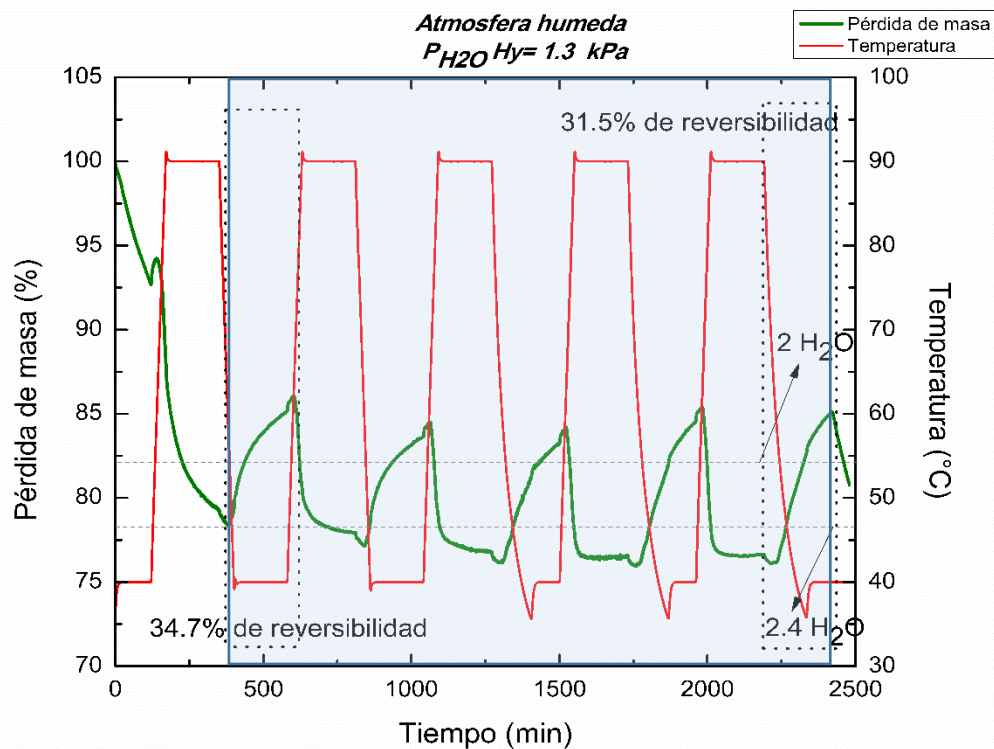


Figura 6.26: Deshidratación e hidratación de bischofita según experimento 2, tabla 5.2.

En el primer ciclo se observa la pérdida de 21.6% de masa, equivalente a 2.4 mol de H_2O , los cuales corresponden a moles de H_2O liberados por deshidratación y a humedad de la sal. De estos moles de H_2O , 1 mol se recupera cuando se lleva a cabo la hidratación con una ganancia de un 7.5% de masa. Este porcentaje es correspondiente a una reversibilidad baja de la reacción de hidratación, de un 34.7%, pero que se mantiene estable durante los cinco ciclos de reacción, con una disminución total de solo un 3.2% en el quinto ciclo.

El bajo porcentaje de reversibilidad del material de bischofita es debido a las condiciones estacionales, que no favorecen la hidratación completa del material. De acuerdo al diagrama de van't Hoff (figura 6.27), se observa la proximidad de las condiciones con la línea de equilibrio del cambio de fase (línea punteada) de $MgCl_2 \cdot 4 H_2O$ a $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$. Debido a esto, el cambio de fase no es completo y la cinética es muy lenta.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

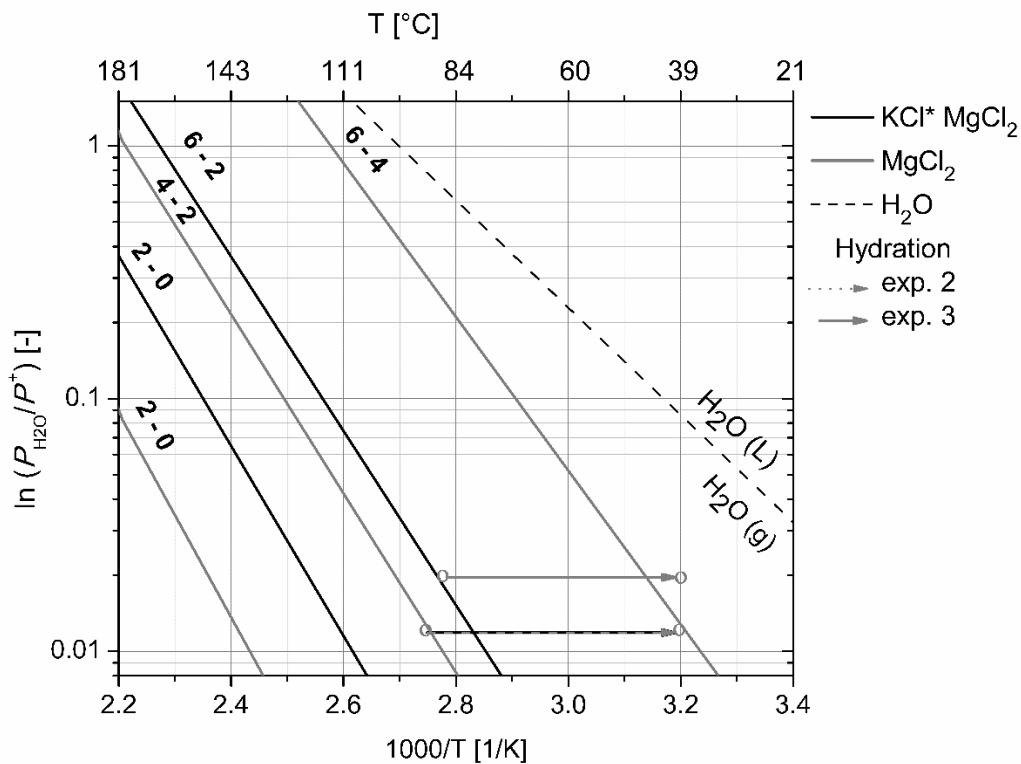


Figura 6.27: Diagrama de van't Hoff de MgCl₂·6H₂O muestra experimento 2 y 3, tabla 5.2.

Otros estudios de la reacción de hidratación del material sintético de MgCl₂·6 H₂O se han realizado a una presión de vapor mayor [36, 64-66]. En el estudio de Rammelberg et al, 2012 [66] se estudió la cinética y la entalpia de deshidratación e hidratación bajo diferentes condiciones. Determinando como presiones óptimas de vapor de agua de la hidratación a 1.9 kPa y 2.0 kPa. Debido a esto, se realizó el experimento 3, en la que se aumentó la presión de hidratación a 2.0 kPa (tabla 5.2). El resultado de este análisis se muestra en la figura 6.28, donde se puede observar una reversibilidad de 70.6 % durante el primer ciclo, resultando el doble que la obtenida en el experimento 2. Durante la deshidratación se liberan 3 moles de H₂O y durante la hidratación se absorben 2 moles de H₂O.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

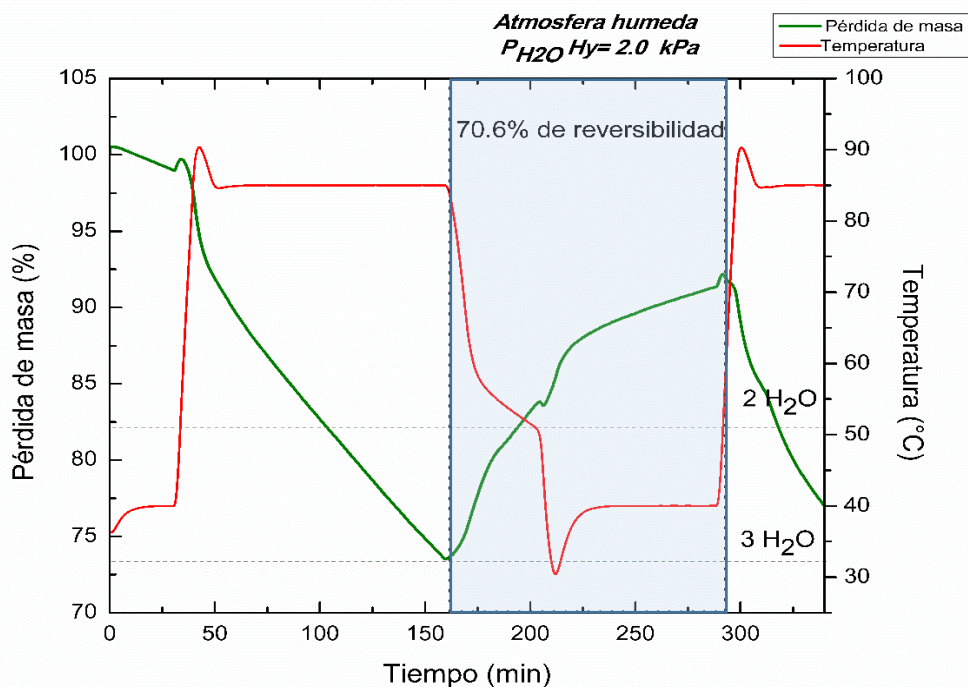


Figura 6.28: Deshidratación e hidratación de bischofita a condiciones del experimento 3, tabla 5.2.

Este resultado permite concluir que el material de bischofita no es apto para ser aplicado bajo condiciones de estacionales, donde la presión de vapor observado en época de invierno es de 1.3 kPa. Sin embargo, se han obtenido resultados prometedores para aplicaciones de almacenamiento en condiciones estacionales, utilizando el material sintético y optimizando las condiciones estacionales en un sistema de reactor a mayor escala [28, 44]. Debido a esto, se hace importante el estudio de este material en un sistema a mayor escala.

Para carnalita A, la reversibilidad de la reacción de deshidratación/hidratación, estudiada bajo condiciones de presión y temperatura cercanas al equilibrio (25 kPa y 150°C-100°C), durante 15 ciclos, se muestra en la figura 6.29. Durante el primer ciclo se observa la pérdida de masa de un 22% (4.62 moles de H₂O) y la ganancia de masa de un 14% (3.03 moles de H₂O), correspondiente a un porcentaje de hidratación de la muestra de un 65.5%. Sin embargo, la reversibilidad se reduce progresivamente a través de los ciclos, hasta un 2.8% en el ciclo 15.

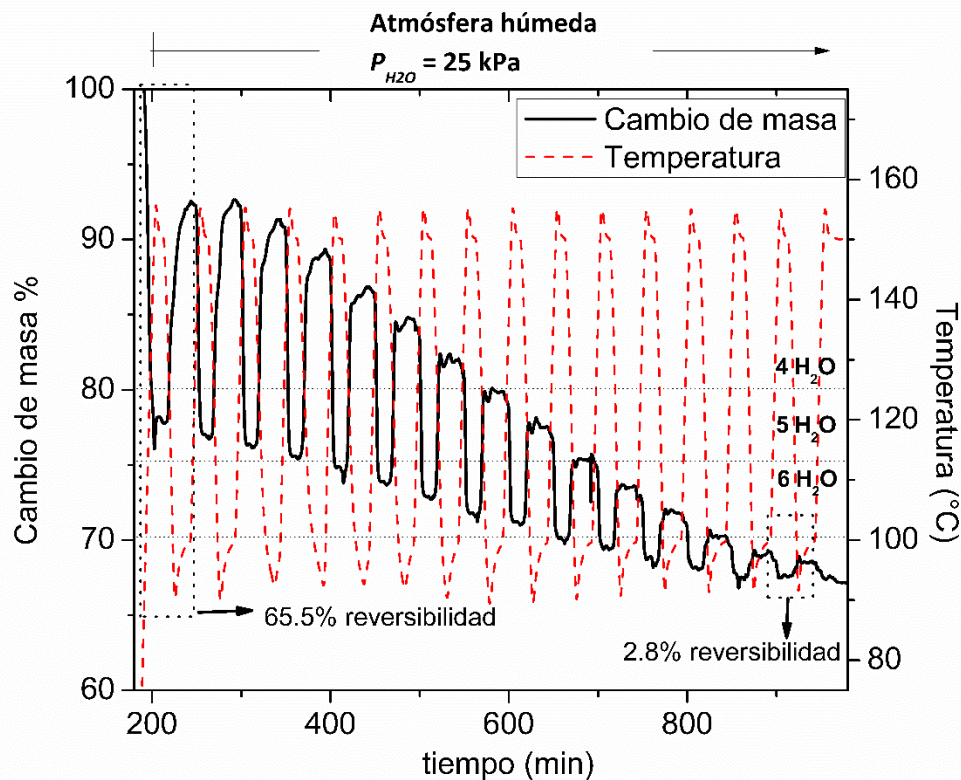


Figura 6.29: Deshidratación e hidratación de carnalita A según experimento 1 (tabla 5.2).

En este experimento, la reducción del grado de reversibilidad, debida a la descomposición del $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, define una baja estabilidad cíclica de la reacción bajo estas condiciones. La descomposición se observa mediante una pendiente negativa que aparece en la línea base de la deshidratación (figura 6.29), en la cual $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pierde mayor porcentaje de masa que la que recupera en cada rehidratación. La pérdida de masa durante el primer ciclo corresponde a 4.62 moles de H_2O (ec.8). Esta pérdida de masa va aumentando en los siguientes ciclos hasta un 31.4% correspondiente a todos los moles de agua que es posible perder por deshidratación y un extra de 2.8% de pérdida de masa que correspondería a HCl gaseoso, producto de la reacción de hidrólisis. La descomposición de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aumentaría con cada ciclo y la concentración de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (material “activo”) disminuiría (ver figura 6.30). Con esto, la concentración de material inactivo aumenta en la misma proporción que la descomposición.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

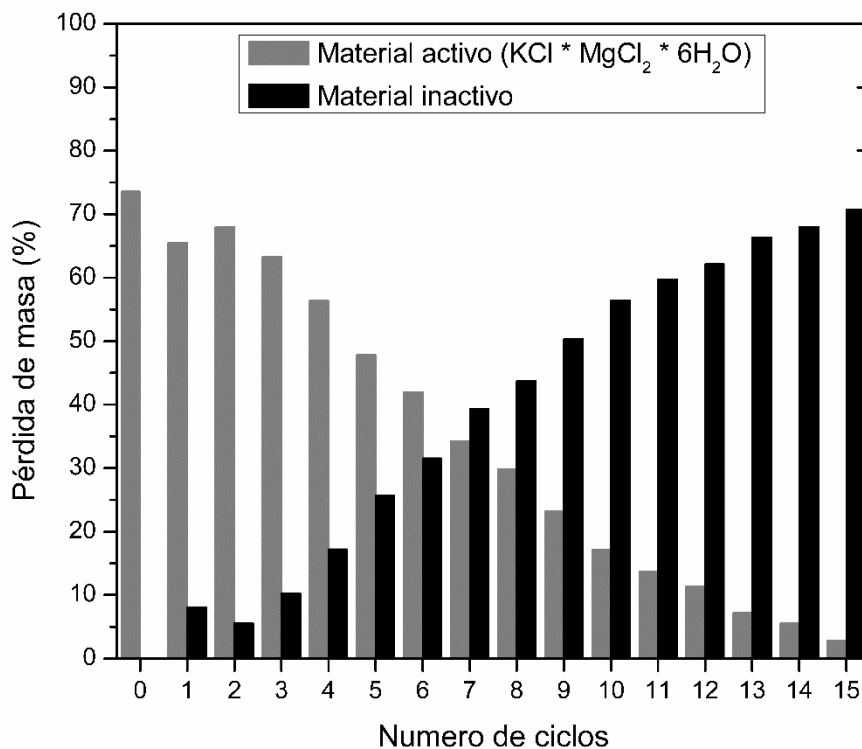


Figura 6.30: Productos de la reacción de deshidratación e hidratación según experimento 1 (tabla 5.2).

Si se comparan la pérdida de reversibilidad y la descomposición de la carnalita A con las obtenidas para la carnalita-sintética previamente publicada, vemos que estos comportamientos suceden en mayor proporción en carnalita A (Figura 6.31). Esta diferencia entre ambos materiales se explicaría por la presencia de distintas impurezas presentes en su composición. Las impurezas de carnalita desecho provocarían que el material se descomponga a mayor velocidad a la temperatura de 150°C, que la carnalita-sintética, disminuyendo la reversibilidad de la reacción en cada ciclo. Mientras que según lo reportado en el trabajo de A. Gutiérrez et al, 2018 [32], la presencia de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ en carnalita-sintético, permitiría una mayor estabilidad cíclica de la reacción.

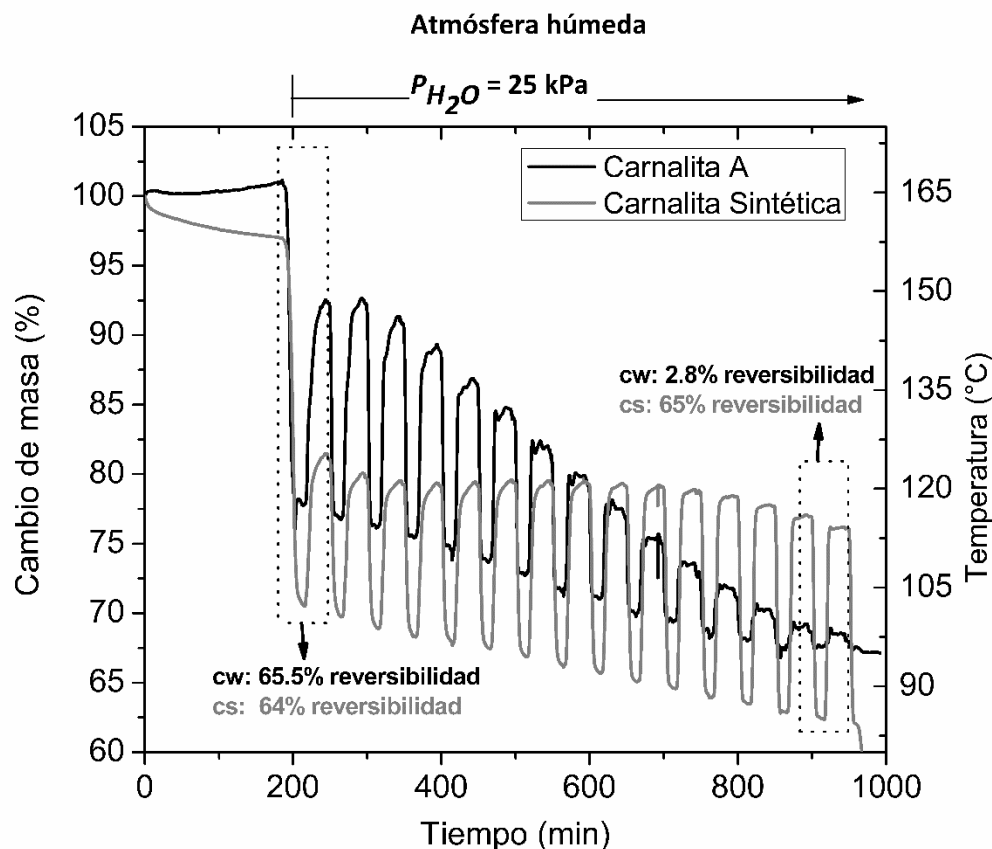


Figura 6.31: Comparación de reacción entre carnalita A y carnalita sintética [32].

6.3.1 Optimización de las condiciones termoquímicas de carnalita A

Debido a la descomposición que sufre la carnalita A con altas temperaturas y presiones parciales de vapor de agua de 25 kPa, se llevaron a cabo reacciones bajo condiciones experimentales de almacenamiento estacional y en condiciones de temperatura menor de la deshidratación (130°C). Mientras que la hidratación se realizó a 40°C y $P_{H_2O} = 1.3 \text{ kPa}$ (experimento 1, tabla 5.3). El experimento consistió en disminuir la temperatura de deshidratación de 150°C a 130°C. Los resultados se muestran para 5 ciclos de reacción en la figura 6.32. En esta figura se observa una reversibilidad de 95% en el primer ciclo, el cual va disminuyendo paulatinamente en los ciclos siguientes hasta un 79.4% en el quinto ciclo. Además, se observa la aparición de la segunda etapa de deshidratación durante la etapa de isoterma a 130°C y con mayor intensidad desde el segundo ciclo de reacción, según lo esperado y de acuerdo al diagrama de van't Hoff (figura 5.2). Esto es indicativo de que se está llevando a cabo la reacción de deshidratación e hidrólisis de $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2H_2O$ (Ec.9 y 10). Conjuntamente ocurre una progresiva descomposición e inactivación de material activo para

RESULTADOS Y DISCUSIONES

rehidratarse en el siguiente ciclo. Esto se observa mediante la tendencia de disminución de la línea base y una pendiente negativa. Como consecuencia, la reversibilidad se ve disminuida, afectando así la conversión máxima de la rehidratación.

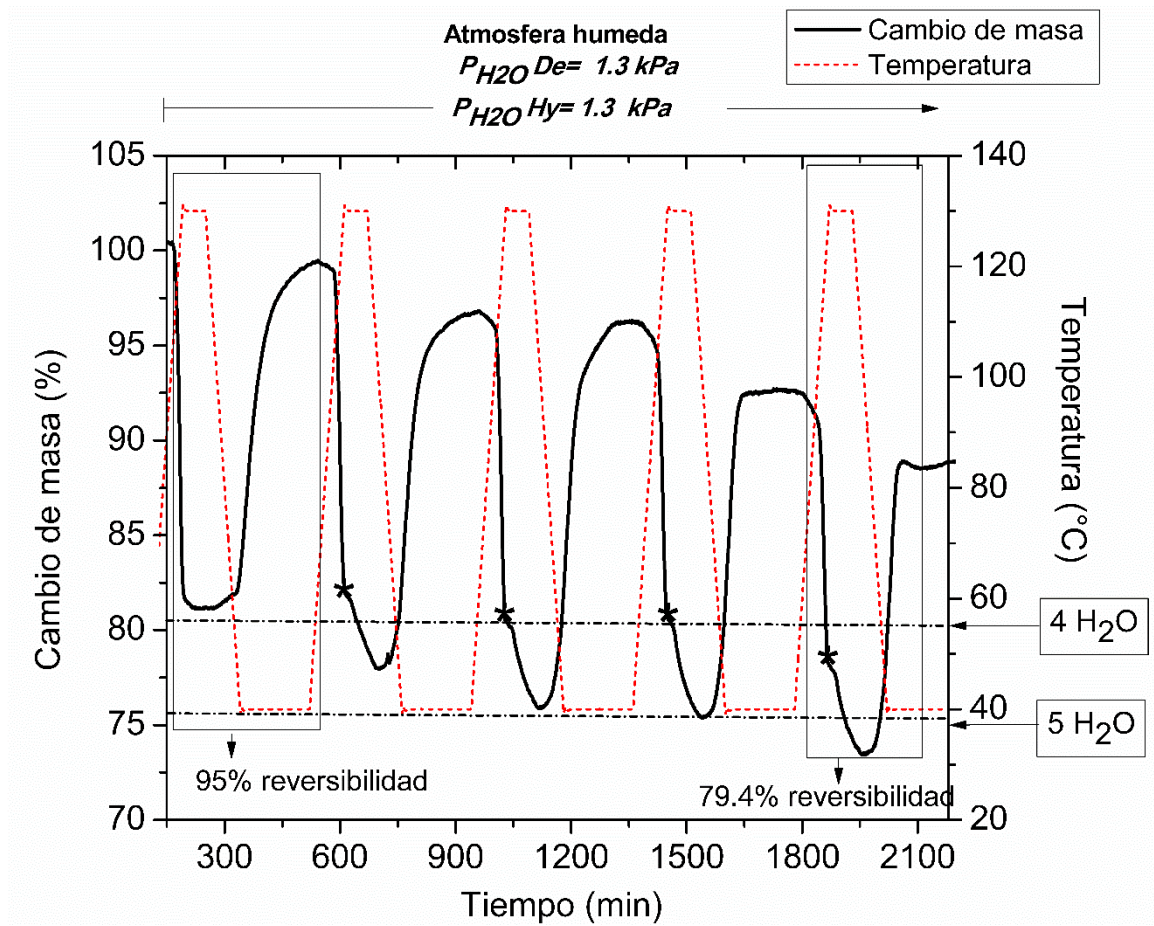


Figura 6.32: Resultados de reversibilidad de carnalita A bajo condiciones estacionales (experimento 1, tabla 5.3).

Debido a que la carnalita A presentó una reversibilidad mucho mayor comparado con la bischofita, se continuó con la optimización de la estabilidad cíclica de la carnalita A, bajo condiciones estacionales. Por consiguiente, el siguiente experimento 2 de la tabla 5.3 se centró en evitar que el segundo paso de deshidratación se lleve a cabo, mediante la disminución de la temperatura de deshidratación hasta 110°C. Además, se disminuyó el tiempo de isoterma a 15 min. Los resultados se muestran en la figura 6.33, en la cual se observa que la segunda fase de deshidratación no ocurre. La conversión del primer ciclo es de un 93.9%. Sin embargo, en el quinto ciclo, se observa una disminución de la reversibilidad de un 75%, sin cambios significativos en la línea base, es decir,

RESULTADOS Y DISCUSIONES

existe otro factor además de la temperatura que influye en la reversibilidad de la reacción. Debido a esto, se optó por reproducir con mayor fidelidad las condiciones de presión estacionales entre verano (4.0 kPa) y en invierno (1.3 kPa) (exp.3, tabla 5.3). Los resultados se muestran en la figura 6.34. En estos resultados, la reversibilidad de la reacción en cada ciclo mejora, la conversión en el primer ciclo es de 89% y en el quinto ciclo es de 92.5%, sin cambios significativos en la línea base que indiquen descomposición del material.

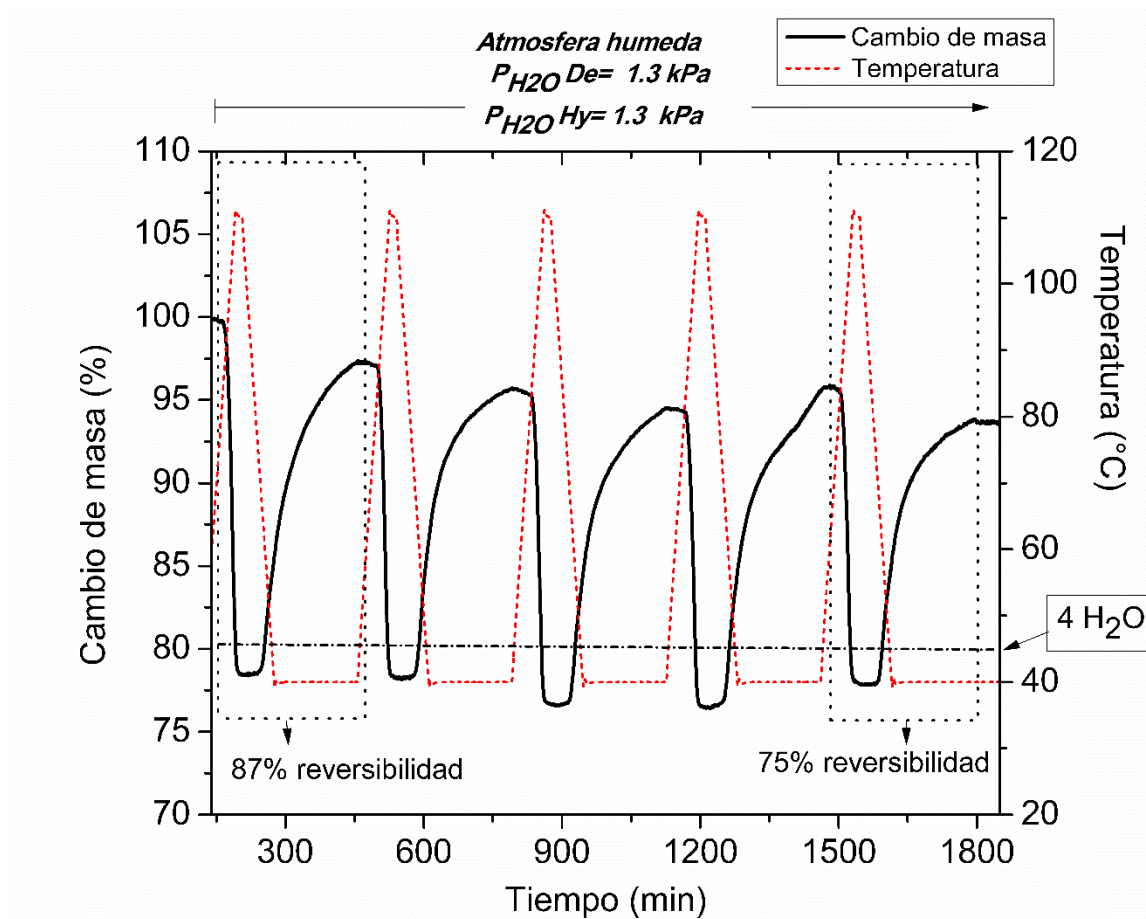


Figura 6.33: Optimización de la temperatura de deshidratación de carnalita A. Experimento 2, tabla 5.3.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

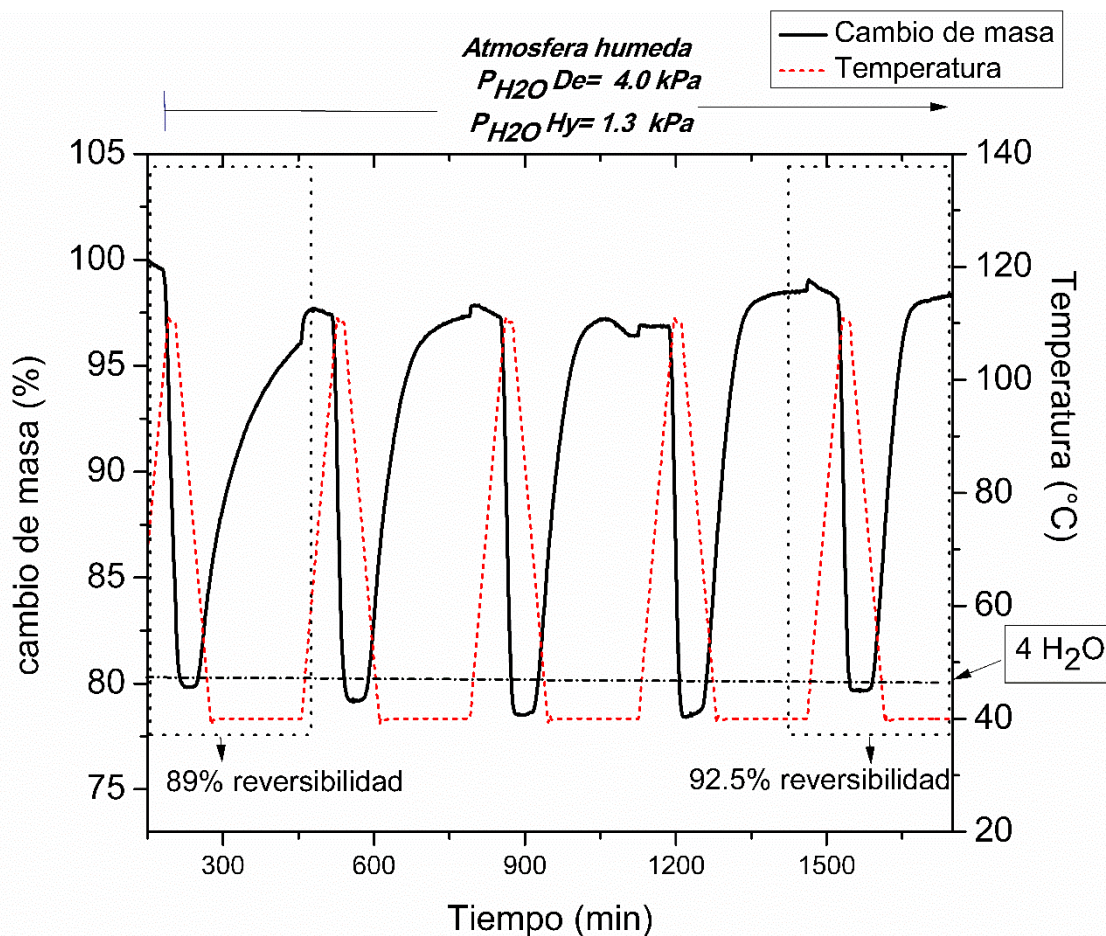


Figura 6.34: Optimización de la temperatura de deshidratación de carnalita A. Experimento 3, tabla 5.3.

Para evaluar la estabilidad cíclica para 20 ciclos (20 años de aplicación estacional), se llevó a cabo el experimento 4 (tabla 5.3). Los resultados se muestran en la figura 6.35, donde en los primeros cinco ciclos la reversibilidad se mantiene, pero durante los ciclos posteriores la reversibilidad disminuye a un 87% después de 10 ciclos y hasta un 67.1% después de 20 ciclos de reacción. Además, se observa una tendencia de pendiente negativa en la línea base, el cual indicarían que el material podría estar descomponiéndose en cada ciclo. Sin embargo, las condiciones de temperatura y presión genera una pérdida de masa final en el último ciclo de 20.9%, que esta dentro de la primera etapa de deshidratación. Por lo tanto la pérdida de reversibilidad no podría estar asociado a la descomposición por hidrólisis.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

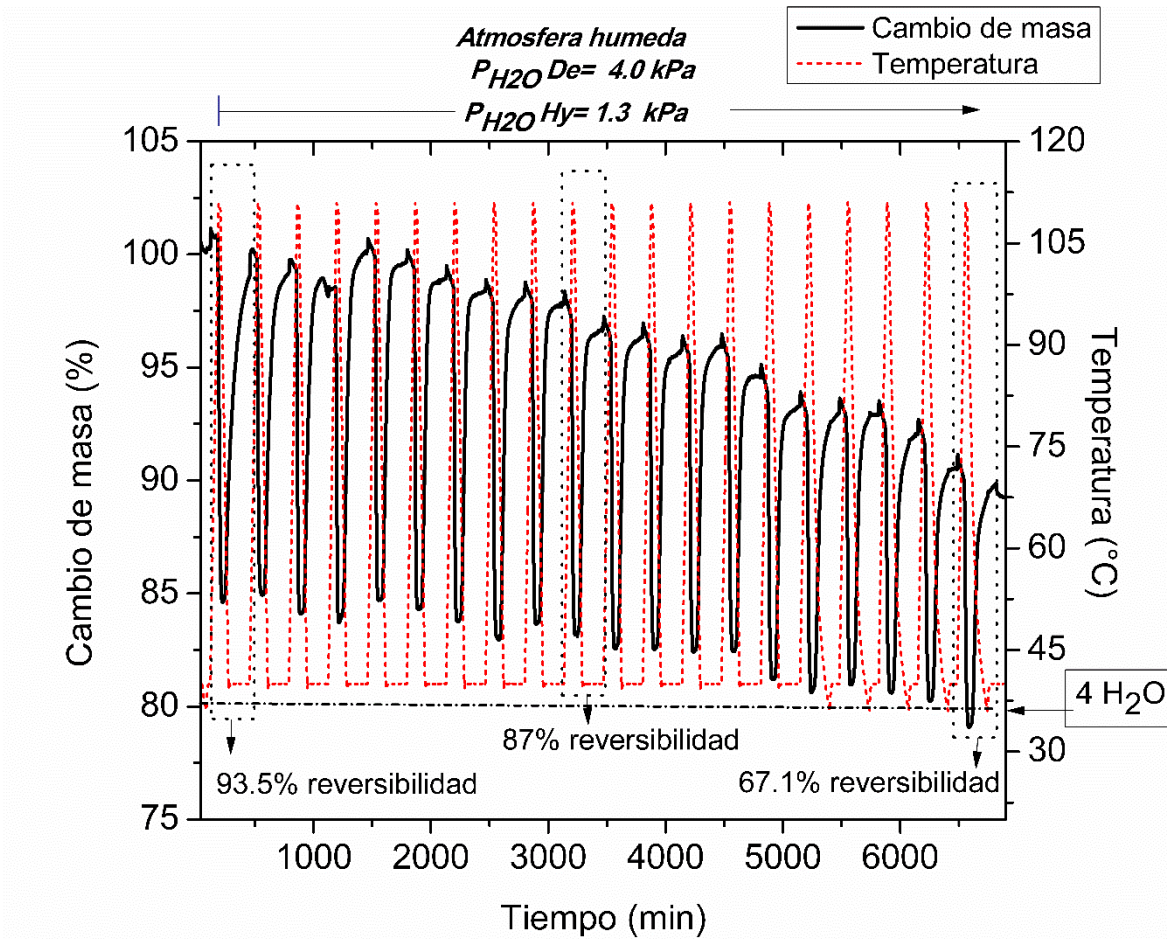


Figura 6.35: Estabilidad cíclica de carnalita A bajo condiciones estacionales. Experimento 4, tabla 5.3.

Con el fin de mejorar la estabilidad cíclica de la carnalita A se llevó a cabo reacciones de hidratación a largo plazo (experimento 5) descrito en la tabla 5.3. En este caso se mantuvieron las condiciones de presión y temperatura del experimento 4, pero el cambio de presión parcial de vapor de agua durante la deshidratación se llevó a cabo de manera dinámica. Para ello se empleó una velocidad de incremento de la presión parcial de vapor de 57 Pa/min para el primer ciclo y 39 Pa/min a partir del segundo ciclo. Además, se duplicó el tiempo de isoterma de hidratación, desde 180 a 360 minutos con el objetivo de alcanzar el equilibrio durante el paso de hidratación en todos los ciclos. Bajo estas condiciones, los resultados muestran un comportamiento más estable a través de los ciclos. Se observó una mayor pérdida de masa durante la deshidratación y mayor ganancia de masa durante la hidratación en cada ciclo, alcanzando una conversión de 87.2% en el décimo ciclo (ver figura 6.36). Sin embargo, este porcentaje de conversión no difiere con el resultado obtenido en el décimo ciclo por el material bajo las condiciones del experimento 4. Debido a esto, la disminución de la reversibilidad bajo las condiciones estacionales de deshidratación (T_{De} de 110°C y P_{De} de 4.0 kPa) e

RESULTADOS Y DISCUSIONES

hidratación ($T_{Hy} = 40^{\circ}\text{C}$ y P_{Hy} de 1.3 kPa) del experimento 4 no son atribuibles a cambios operacionales de aumento de tiempo de hidratación ni a la velocidad de cambio de la presión.

Finalmente, es posible destacar una temperatura de hidratación (T_{Hy}) cercana a los 80°C . Este valor es importante para aplicaciones de calor estacional, en las que se requieren calefaccionar espacios y calentar agua de uso doméstico [26].

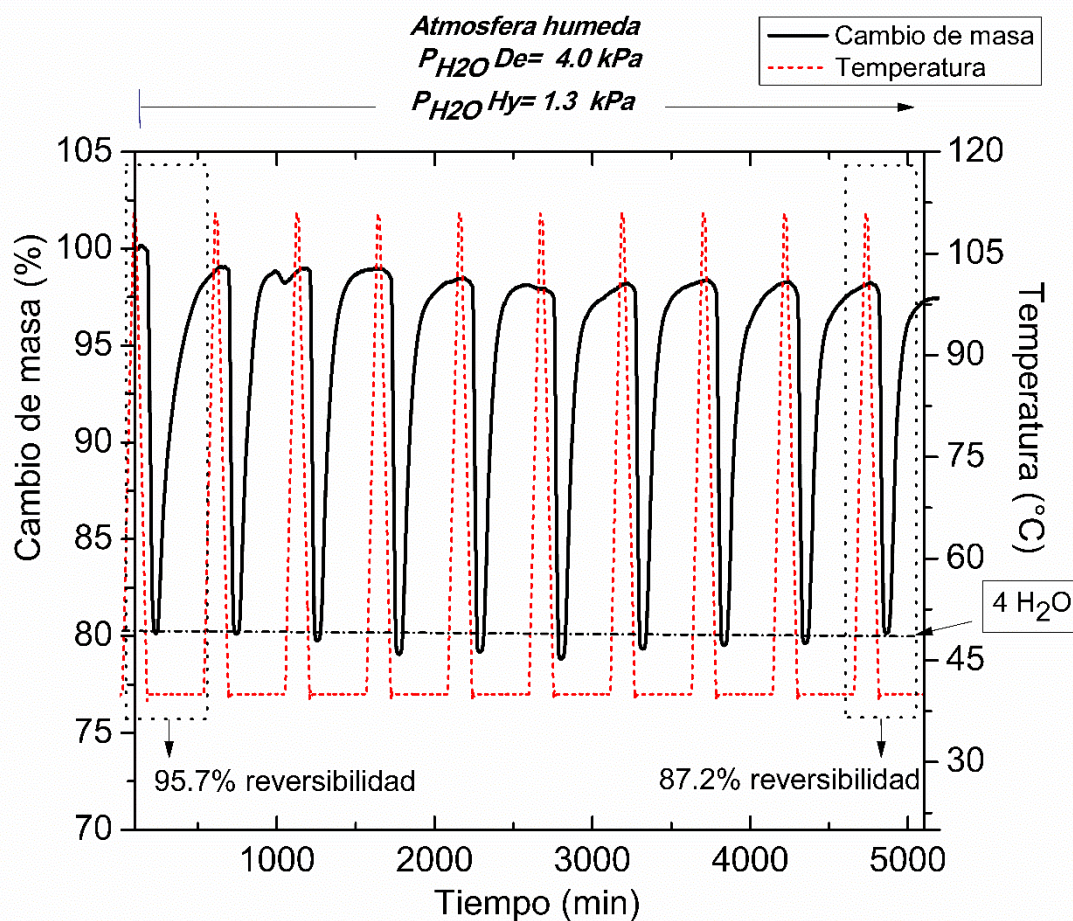


Figura 6.36: Deshidratación/hidratación de carnalita A según experimento 5, tabla 5.3.

Encontradas las condiciones de almacenamiento estacionales óptimas para estudiar carnalita A, se reprodujo estas mismas condiciones (experimento 5, tabla 5.3) en la reacción de deshidratación/hidratación de carnalita B. Los resultados se muestran en la figura 6.37, donde se observa que, durante el primer ciclo, carnalita B presenta una reversibilidad de 81.73%, el cual disminuye hasta 78.83% en el décimo ciclo. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para carnalita A, se observa que la reversibilidad de carnalita B es menor en un 14% durante el primer ciclo y un 8.4% durante el décimo ciclo que la reversibilidad de carnalita A durante el primer y décimo ciclo. Sin embargo,

RESULTADOS Y DISCUSIONES

carnalita B presenta una mayor estabilidad cíclica que carnalita A, con una pérdida de reversibilidad de 2.9% versus un 8.5% de carnalita A durante el décimo ciclo.

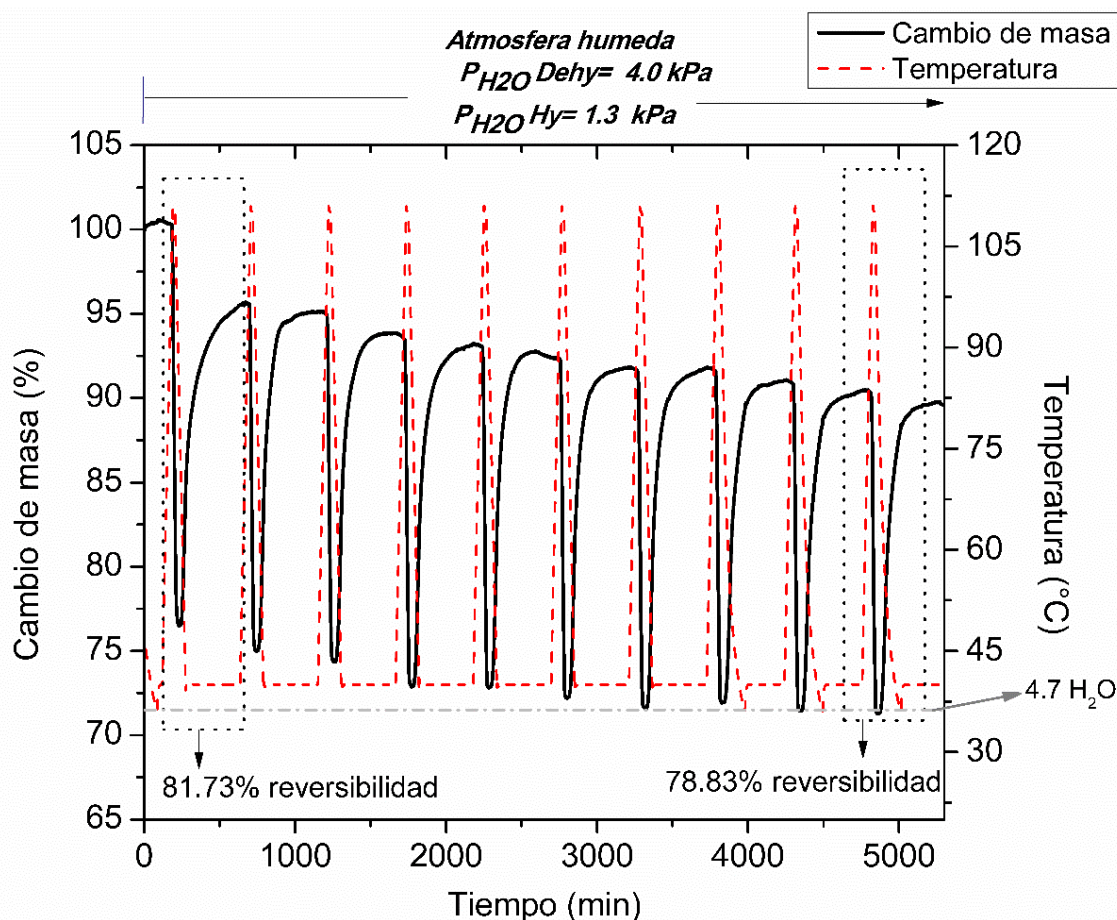


Figura 6.37: Deshidratación/hidratación de carnalita B según experimento 5, tabla 5.3.

Las diferencias encontradas en el comportamiento térmico entre carnalita A y B, pueden ser explicadas debido a la diferencia de impurezas y su concentración (tabla 6.2). En esta, se destaca a NaCl como impureza que se encuentra en mayor concentración en ambos materiales.

Para entender con mayor fundamento la causa del comportamiento térmico del material de carnalita B, se compararon estos resultados con el comportamiento del material sintético sometido al mismo experimento 5 (figura 6.38). En este análisis, la carnalita sintética muestra una reversibilidad de 45.65% durante el primer ciclo, el cual es muy baja comparada con carnalita A y B. Sin embargo, es posible observar que, en el segundo ciclo, la reversibilidad aumenta a un 61.47% y se mantiene estable, debido a que durante el décimo ciclo esta reversibilidad disminuye solo en un 1.37%. Siendo

RESULTADOS Y DISCUSIONES

este el material que presenta una mejor estabilidad cíclica durante los 10 ciclos de reacción, comparado con carnalita A y B.

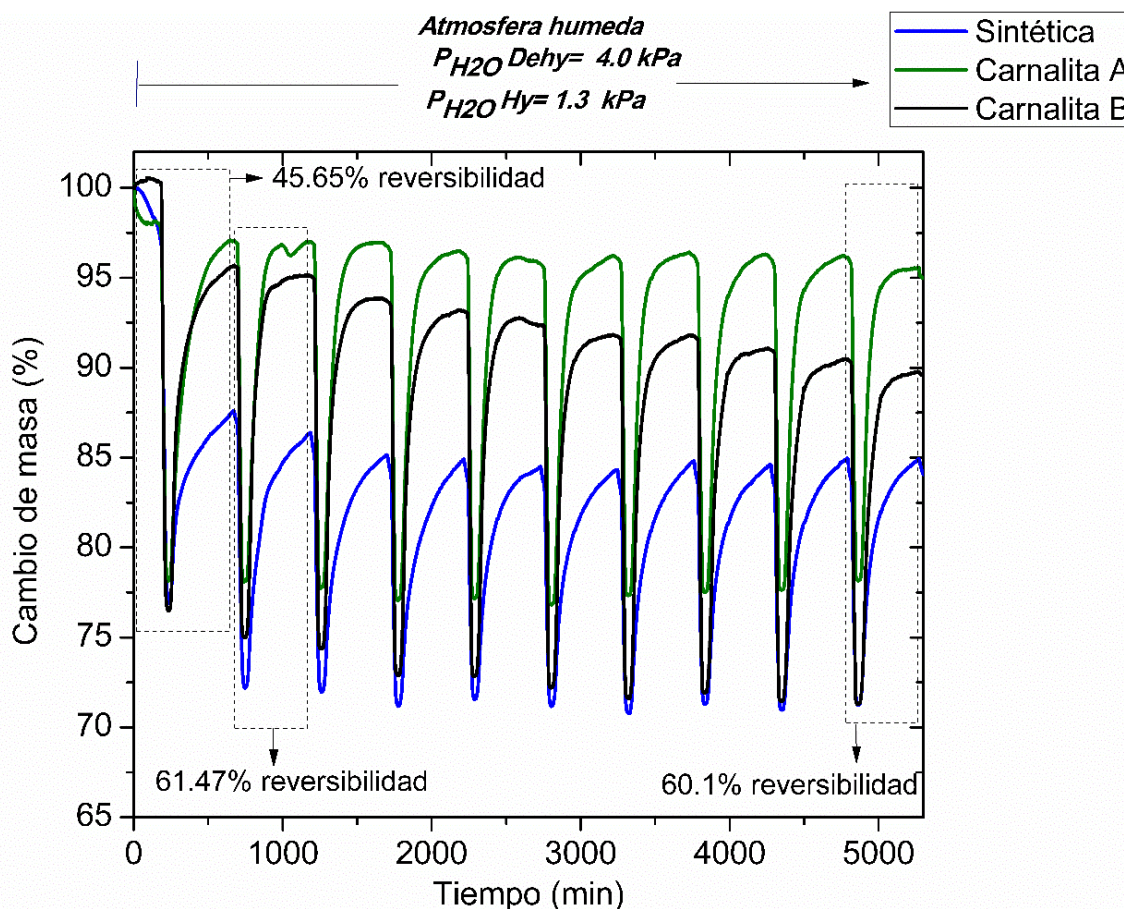


Figura 6.38: Comparación de deshidratación/hidratación de carnalitas según experimento 5, tabla 5.3.

De acuerdo a estos resultados, es posible observar que carnalita A, es el material que presenta mejor reversibilidad que carnalita B y el material sintético. Sin embargo, es el material que durante los 10 ciclos presenta una menor estabilidad cíclica. Debido a esto, se deduce que las impurezas (NaCl y KCl), que se encuentran en mayor porcentaje en carnalita A, ayudan a que las partículas de carnalitas absorban una mayor cantidad de vapor de agua, aumentando el porcentaje de reversibilidad. Estas impurezas participarían como matriz de soporte para disminuir el efecto delicuescente y de aglomeración de las partículas de las sales hidratadas, durante la hidratación. Estudios anteriores han demostrado un efecto positivo de KCl en la optimización de materiales termoquímicos, por su alto punto de fusión [80]. Este mismo efecto positivo, produciría NaCl sobre las sales hidratadas, debido a que presenta un punto de fusión de 801°C, el cual mejoraría las cualidades termoquímicas de

RESULTADOS Y DISCUSIONES

carnalita A y B [79]. Sin embargo, actualmente no existen trabajos que indiquen mejoramiento de materiales termoquímicos realizados con mezclas de NaCl.

6.3.2 Análisis de los productos de reacción de deshidratación/hidratación por DRX

Para caracterizar la descomposición de carnalita A después de 15 ciclos (exp.1, tabla 5.2) y después de 20 y 10 ciclos de reacciones a condiciones estacionales (experimentos 4 y 5, tabla 5.3), se analizaron los productos sólidos mediante DRX. De acuerdo a esto, las fases sólidas obtenidas después de 15 ciclos se muestran en la figura 6.39. En este difractograma es posible determinar la presencia de $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, que corresponde a un producto de descomposición por hidrólisis, siendo el factor que disminuye la reversibilidad de la reacción en cada ciclo bajo las condiciones del experimento 1. De esta misma figura, es también posible observar una línea base de características amorfas después de 15 ciclos, el cual indicaría que el material podría estar perdiendo propiedades cristalinas posiblemente por aglomeración de las partículas, afectando así a la estabilidad cíclica de la reacción.

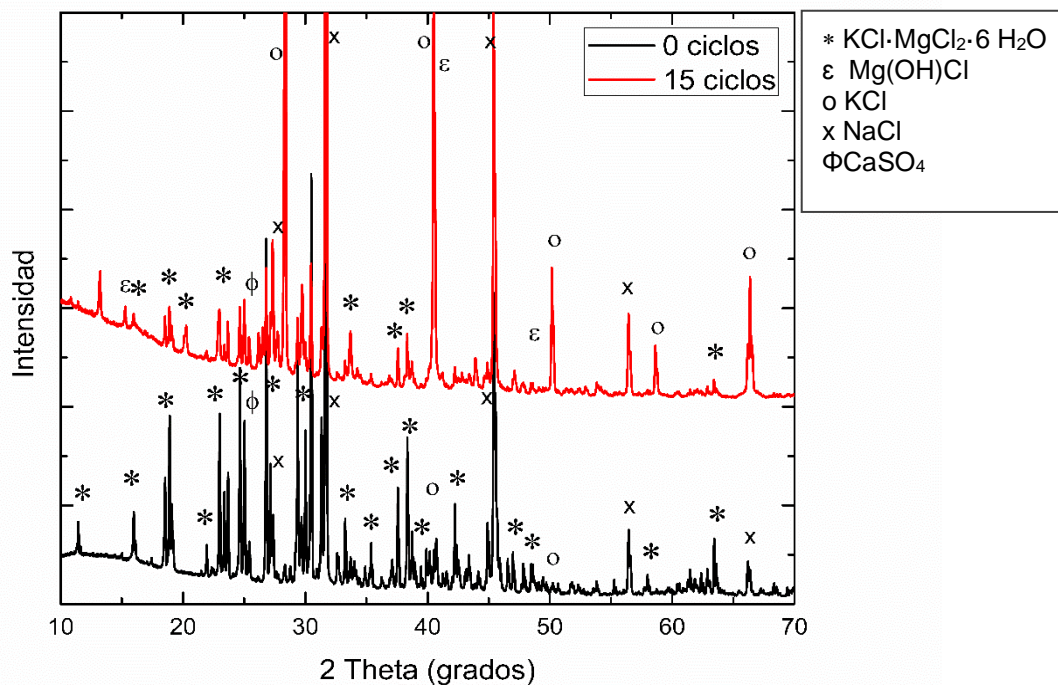


Figure 6.39: Análisis de DRX de carnalita A sin ciclar y después de 15 ciclos.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los productos sólidos obtenidos después de 20 y 10 ciclos de reacción se muestran en la figura 6.40. Este resultado presenta fases cristalinas iguales antes y después de ser sometidos a ciclos de reacción. Junto con esto, no fue posible identificar fases cristalinas correspondientes a productos de hidrólisis que indiquen descomposición del material bajo las condiciones estacionales optimizadas previamente en la sección 6.3.1. Sin embargo, si es posible observar, en las curvas del material cicladas 10 y 20 veces, características amorfas, donde se muestran peaks menos intensos y una línea base que se va deformando en mayor grado según va aumentando el número de ciclados de 10 a 20. Estos cambios en la línea base indicarían un aumento de la pérdida de estructura cristalina de los materiales a medida que aumenta el ciclado de la reacción de deshidratación/ hidratación, siendo esta razón estructural la que provocaría la disminución de la reversibilidad de la reacción a través de los ciclos.

Los estudios anteriores han demostrado que la estructura cristalina de las sales hidratadas se vuelve más compleja a medida que la sal se hidrata reiteradas veces, produciendo cambios en el volumen de la muestra [92], un mayor gasto de energía, y la posibilidad de convertir un sólido cristalino en un sólido semi-cristalino o amorfo [84]. De acuerdo a esto, la coordinación de la molécula de H₂O en la estructura de las sales disminuiría debido a un fenómeno de expansión que sufren las estructuras cristalinas cada vez que se coordina con moléculas de H₂O [26, 93]. Por consiguiente, los ciclos de deshidratación e hidratación someterían a las estructuras de KCl·MgCl₂·6 H₂O y MgCl₂·6H₂O a grandes ciclos de contracción/expansión que llevarían a desordenar la red cristalina hasta el punto de provocar que pierdan coordinación con moléculas de H₂O y con esto la capacidad de rehidratarse.

Otro factor que influye en la estabilidad cíclica de los materiales y la reversibilidad de la reacción de deshidratación/ hidratación es la aglomeración de las partículas, el cual se observa de manera común en materiales higroscópicos como bischofita y carnalita de potasio, pudiendo presentar deliquesencia a condiciones estacionales [80]. Debido a esto, la aglomeración de las partículas es un problema que debe analizarse durante la reacción a escala media.

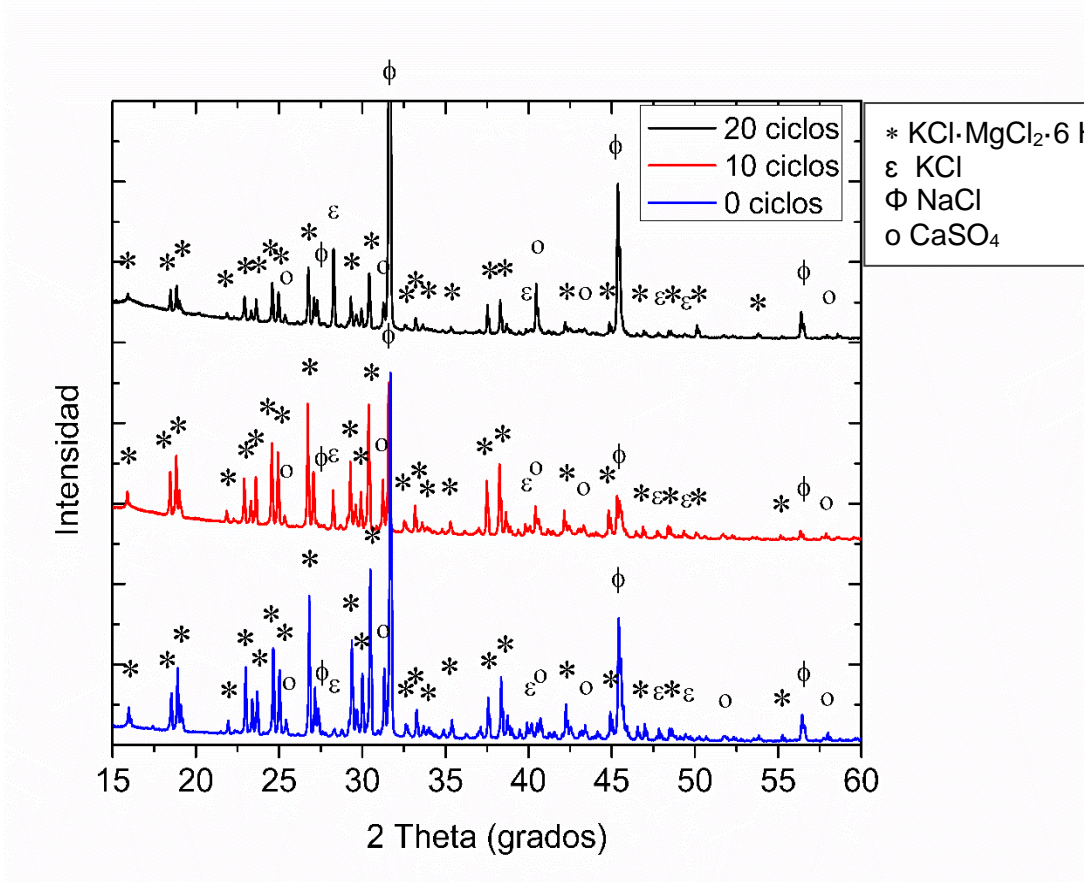


Figure 6.40: Análisis de DRX de carnalita A sin ciclar y después de 10, 20 ciclos.

6.4 Estudio de reacción de deshidratación e hidratación en reactor (escala media)

Con el objetivo de estudiar el comportamiento térmico de los materiales a escala media, se reprodujo las condiciones de almacenamiento de calor estacional, optimizadas en el equipo de STA (experimento 5, tabla 5.3), en un sistema de reactor abierto (2 g. de muestra). El estudio a escala media se realizó también para analizar problemas de aglomeración y resolver el efecto que tiene la impureza de NaCl, presente en carnalita, sobre la reversibilidad y la estabilidad cíclica de la reacción de deshidratación/hidratación.

De acuerdo a los resultados, la reacción de bischofita, estudiada para 3 ciclos, se muestra en la figura 6.41. En este se observa una reversibilidad baja de 33.2% en el primer ciclo, el cual disminuye en un 23.1% durante el tercer ciclo. El estudio se realizó para 1 ciclo corto de 3 horas y 30 minutos y dos ciclos largos de 15 horas, ya que, durante el segundo y tercer ciclo, la cinética y reversibilidad de hidratación disminuyó en un 19% y 13% respectivamente, comparado al primer ciclo. La baja reversibilidad obtenida para este material concuerda con lo obtenido en los ensayos en STA (figura

RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.26), corroborando que bischofita no presenta un comportamiento térmico aceptable para utilizar este material en aplicaciones de almacenamiento de calor estacional.

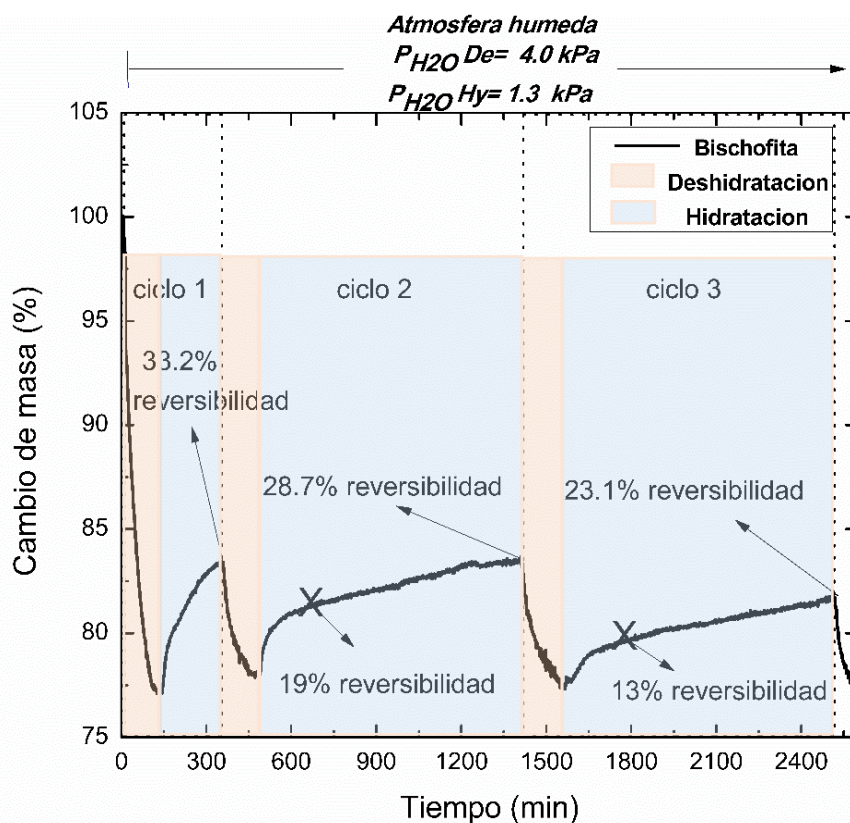


Figura 6.41: Deshidratación/hidratación de bischofita para 3 ciclos de reacción en reactor abierto.

Dos muestras de bischofita, una antes y otra después de ser ciclada, se muestra en la figura 6.42. En la imagen se puede observar un material de partículas cristalinas incoloras (figura 6.42 A), que después de ser ciclado presenta un aspecto general visiblemente aglomerado con un aumento de volumen y color blanco. Junto con esto, las partículas fueron difíciles de remover del crisol por su gran dureza.

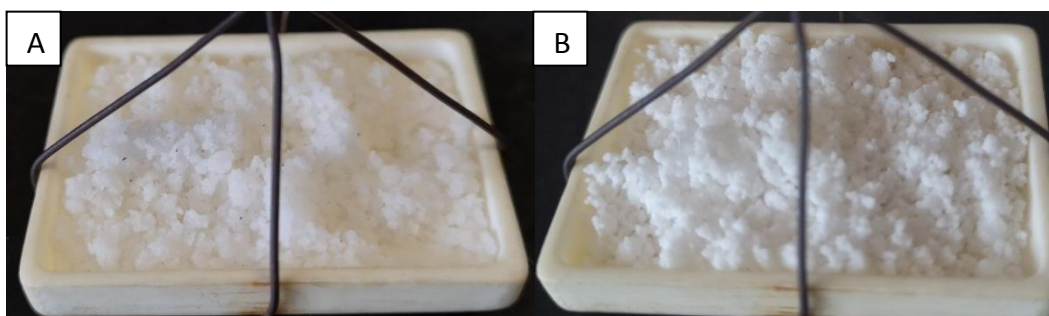


Figura 6.42: Material de bischofita antes (A) y después de 3 ciclos de reacción (B).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Estudios anteriores, describen a la bischofita como un material con una baja estabilidad a la presión de vapor de agua, ya que es un material de elevada higroscopicidad, que genera problemas de aglomeración entre las partículas. Además, el aumento de humedad es capaz de solubilizar las partículas y cambiar la estructura, perdiendo la propiedad de rehidratación [65] (este efecto se muestra en el anexo 8.2).

El estudio de la reversibilidad de carnalita A se realizó para 10 ciclos (figura 6.43). Durante el primer ciclo se observa una reversibilidad de 90.5%, el cual aumenta en el tercer ciclo a una reversibilidad máxima de 93.3%, y se mantiene estable hasta el décimo ciclo.

Comparando, este resultado con el obtenido en los ensayos a escala menor de STA es posible determinar una reversibilidad menor entre un 5 al 3 % a mayor escala (figura 6.36), en los primeros tres ciclos. La reversibilidad se va estabilizando e igualando sucesivamente bajo estas condiciones, por un aumento de la cinética de hidratación en el cuarto ciclo. Este comportamiento supone una primera etapa de activación de las partículas del material por calor, el cual se evidencia en mayor grado en los materiales con una menor conductividad térmica y se detecta al trabajar con mayor cantidad de muestra.

Los problemas de transferencia de masa también se evidencian debido al aumento en 100 veces de la masa utilizada para el análisis en el reactor. A mayor cantidad de masa, la etapa del sistema que predomina es la difusión del vapor de agua entre las partículas sólidas de carnalita, disminuyendo la cinética de la reacción de deshidratación/hidratación.

Las partículas de carnalita A después de ser sometidos a 10 ciclos de reacción en el reactor, se muestra en la figura 6.44. En esta imagen, se observa un material de aspecto quebradizo, que ha tomado un color blanco y ha aumentado su volumen. Sin embargo, a diferencia del material de bischofita, este material no presentó aglomeración, siendo fácilmente removido del crisol.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

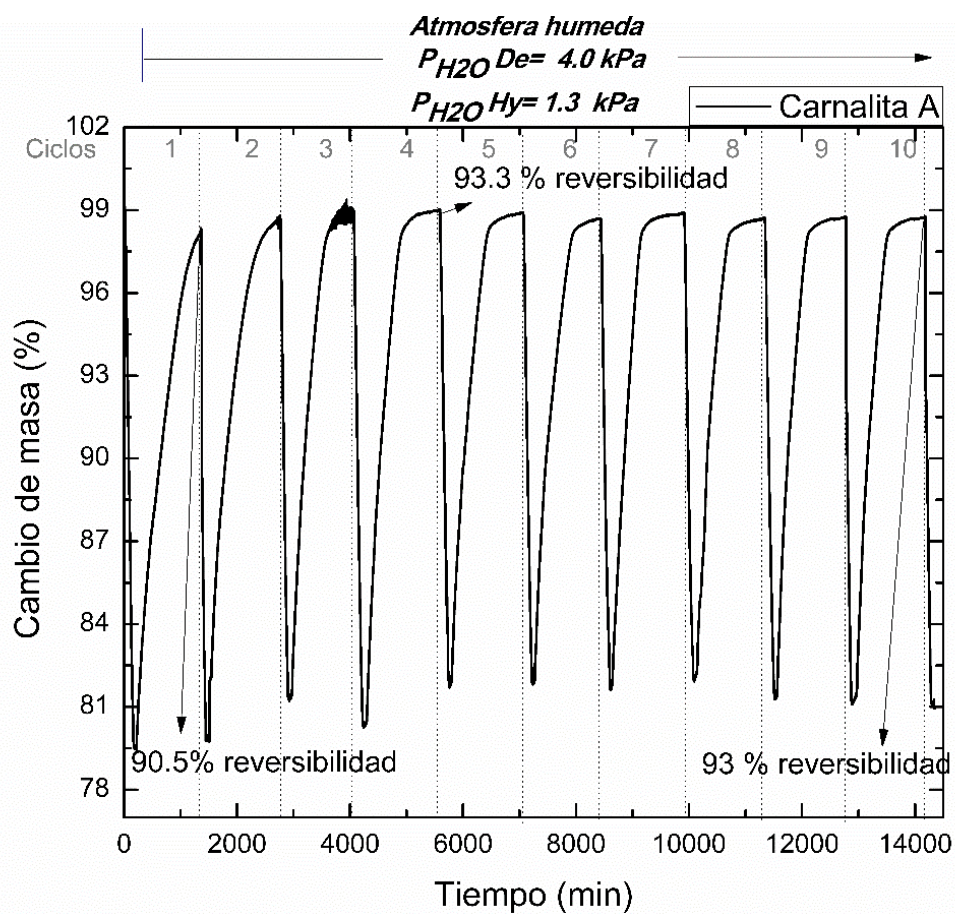


Figura 6.43: Estudio de reversibilidad de carnalita A en 10 ciclos de reacción.

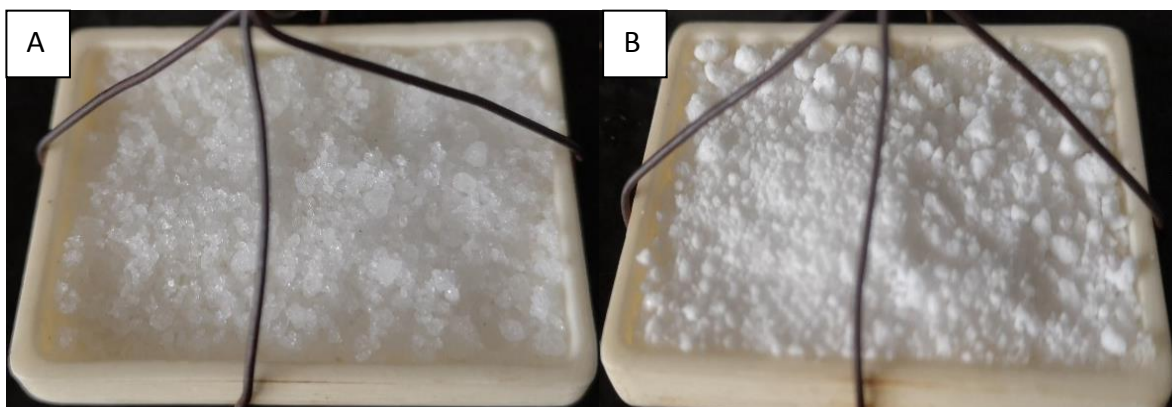


Figura 6.44: Material de carnalita A antes (A) y después de 10 ciclos de reacción (B).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

El estudio del material de carnalita B para 10 ciclos, se graficó en la figura 6.45. Es posible observar una reversibilidad más baja que para la carnalita A. Durante el primer ciclo la reversibilidad es de 76.84%, el cual va aumentando debido al aumento de la cinética de hidratación, logrando alcanzar la estabilidad de hidratación al quinto ciclo (84.51%). Sin embargo, esta reversibilidad va disminuyendo hasta un 2.7% en el décimo ciclo. Este resultado de reversibilidad, llevado a cabo en el sistema de reactor abierto, concuerda con lo obtenido a escala menor de STA, validando la técnica experimental a escala mayor.

Además, al igual que lo observado en carnalita A, las diferencias cinéticas de la reacción, se observan en los primeros ciclos, con un aumento de la cinética, debido a una activación del material por calor.

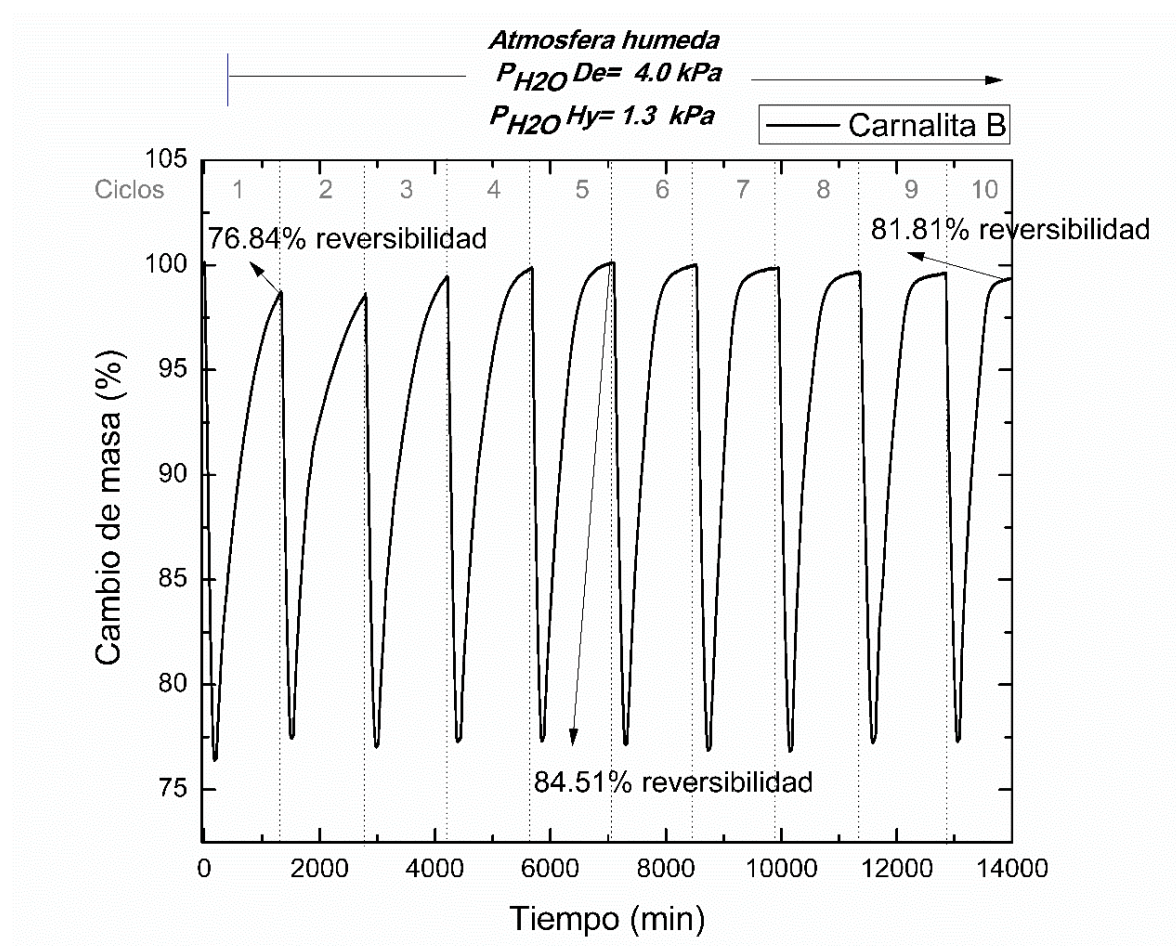


Figura 6.45: Estudio de reversibilidad de carnalita B para 10 ciclos de reacción.

El estudio físico de las partículas de carnalita B (figura 6.46), ha mostrado, al igual que en los demás materiales, un cambio de color y volumen. Este cambio se evidencia de partículas de color rosa cristalina a partículas de color rosa pálido, un visible aumento de volumen y una leve aglomeración,

RESULTADOS Y DISCUSIONES

el cual se observó como un material compacto en el interior del crisol. La textura del material fue quebradizo y arenoso con facilidad de romperse con mínima fuerza.

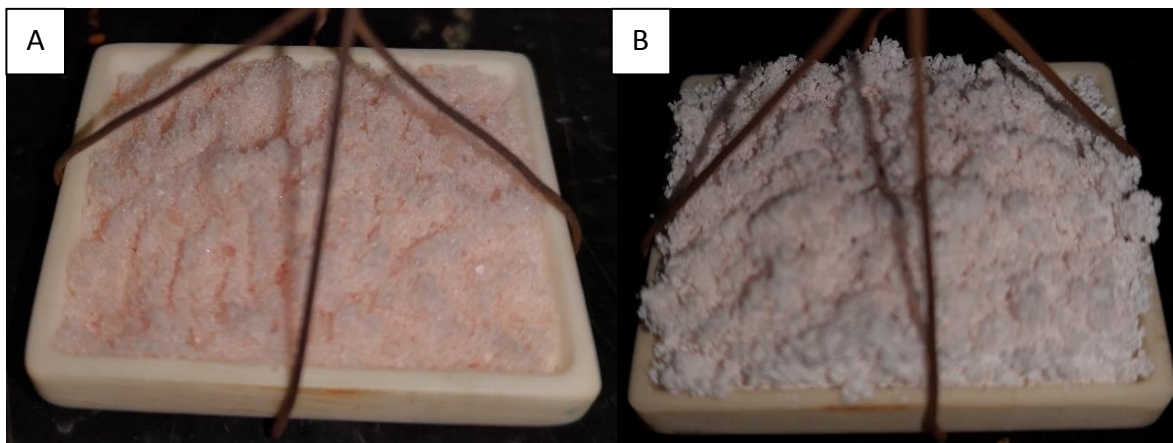


Figura 6.46: Carnalita B antes (A) y después (B) de 10 ciclos de reacción.

El ensayo a escala media, en condiciones de almacenamiento de calor estacional, pudo validar el comportamiento térmico de los materiales a escala menor. Además, este ensayo permitió descartar a la bischofita como material potencial para aplicaciones de climatización de espacios y agua, bajo condiciones estacionales. Conjuntamente, fue posible corroborar que carnalita A presenta un mejor porcentaje de reversibilidad en cada ciclo y una mejor conductividad térmica que el material de carnalita B. Las diferencias entre los materiales de carnalita A y carnalita B se relacionan directamente con las impurezas presentes y la diferencia de sus concentraciones. De acuerdo a esto, NaCl jugaría un importante rol en la reacción de hidratación, ya que es la impureza que se encuentra en mayor porcentaje en carnalita A, actuando como un compuesto natural que mejoraría sus propiedades térmicas. Esta hipótesis se apoya con estudios realizados anteriormente [80, 81], donde la mezcla con materiales porosos permite el aumento del área superficial entre las partículas, mejorando la sorción de moléculas de agua y por consiguiente la reversibilidad y estabilidad cíclica de los materiales. Debido a esto se hace necesario el estudio del efecto que NaCl causaría en el material de carnalita de potasio.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.4.1 Estudio de la influencia de NaCl en la reversibilidad de la reacción

Para estudiar el efecto de NaCl, se mezcló carnalita B con 24% de NaCl. El resultado se muestra en la figura 6.47. En esta imagen se observa un efecto positivo del NaCl sobre carnalita B, mediante el aumento del porcentaje de reversibilidad en un 8% en cada ciclo. Además, la cinética de la hidratación también se vio favorecida, ya que el material de carnalita B mezclado con un 24% NaCl, alcanzó el equilibrio en el segundo ciclo en vez del cuarto o quinto ciclo, como se observó en el material de carnalita B, el cual contiene naturalmente 9% de NaCl (figura 6.45).

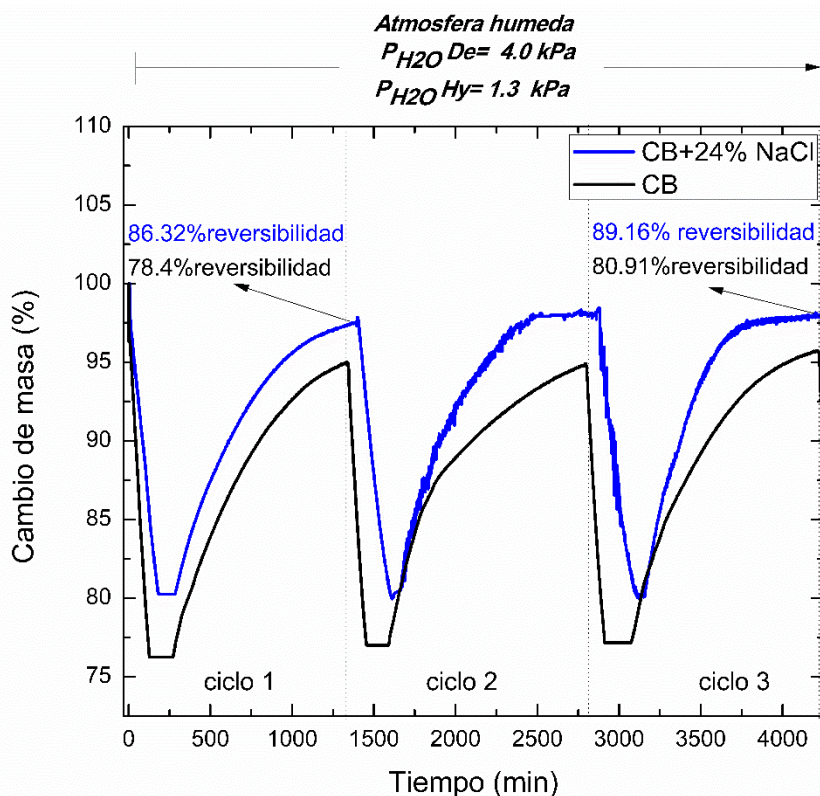


Figura 6.47: Comparación de reversibilidad de carnalita B y la carnalita B+24%NaCl.

Estos resultados permiten determinar el efecto real que NaCl tiene sobre la reversibilidad de la reacción de sales hidratadas, donde la presencia de NaCl aumenta la capacidad de las sales higroscópicas de rehidratarse en cada ciclo. De acuerdo con esto, NaCl funcionaría como un “composito”, un material poroso con alta superficie específica, capaz de disminuir la posibilidad de aglomeración de las partículas cuando se cicla reiteradas veces y prevenir la deliquesencia. La deliquesencia de las sales hidratadas es una propiedad importante, cuando se trabaja a condiciones atmosféricas, debido a que las partículas pueden obstruirse entre sí cambiando la porosidad local de

RESULTADOS Y DISCUSIONES

los TCM. Esto afecta la energía que puede ser liberada /absorbida por el reactor, así mismo el transporte de vapor de agua será también obstaculizado [26].

6.4.2 Estudio morfológico de los productos de la reacción por SEM-EDS

Debido a la clara influencia que ejerce el NaCl sobre la reacción de deshidratación/hidratación de carnalita B, el efecto de las impurezas sobre la morfología y tamaño de las partículas de carnalita A y B, se evaluó mediante SEM-EDS, después de ser sometidas a 10 ciclos de reacción.

El análisis para carnalita A se muestra en la figura 6.48. En la imagen a 50X (6.47 a) se observan partículas porosas de tamaño promedio de 1mm, de diferentes formas, las que se encuentran unidas entre sí con partículas más pequeñas de carnalita y partículas de forma cúbicas y alargadas, identificadas como NaCl y CaSO₄, respectivamente (6.48 b, e y f 200X). Las partículas de carnalita, aparecen compuestas a su vez por pequeñas partículas en forma de aguja de 30 y 5 μm, en conjunto con otras pocas de forma ortorrómbica de 20-30 μm de tamaño (figura 6.48, 1600X c 3000X d). Las partículas de carnalita de potasio son caracterizadas por EDS e identificables visualmente mediante fisuras alargadas que se dirigen en una misma dirección.

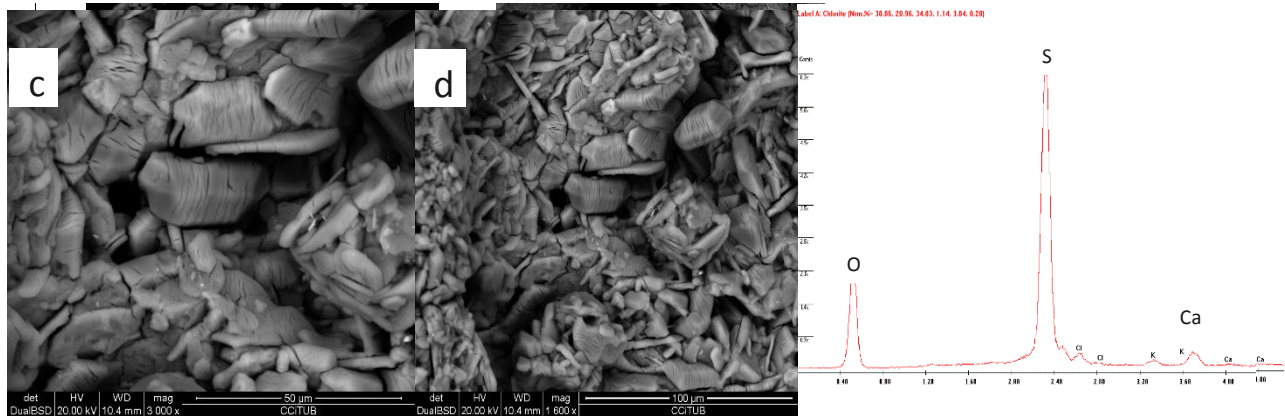


Figura 6.48: Imagen de carnalita A después de 10 ciclos de reacción, obtenida por SEM-EDS.

El análisis de carnalita B se presenta en la figura 6.49. En la primera imagen a 50 X (6.49 a), se puede observar partículas de textura porosa. Las formas son variables entre ellas y de paredes planas. Al igual que la muestra de carnalita A, estas partículas se encuentran agregadas con partículas de menor tamaño (6.49 b), el núcleo de las partículas es hueco y con múltiples fisuras que se observan también

RESULTADOS Y DISCUSIONES

de gran porosidad (6.49 c). Un acercamiento a 800X (6.49 d) permitió identificar partículas que envolvían a impurezas de NaCl y de CaSO₄ (6.49 f). Estas impurezas se encontraron mezcladas en menor cantidad y de un tamaño menor (30 y 40 μm respectivamente), que los encontrados en carnalita A. A 3000X (6.49 e) se observaron micropartículas que conforman las partículas de carnalita B. La forma en éstas son alargadas y rectangulares, con un tamaño de ~10 μm y unidas entre si formando redes.

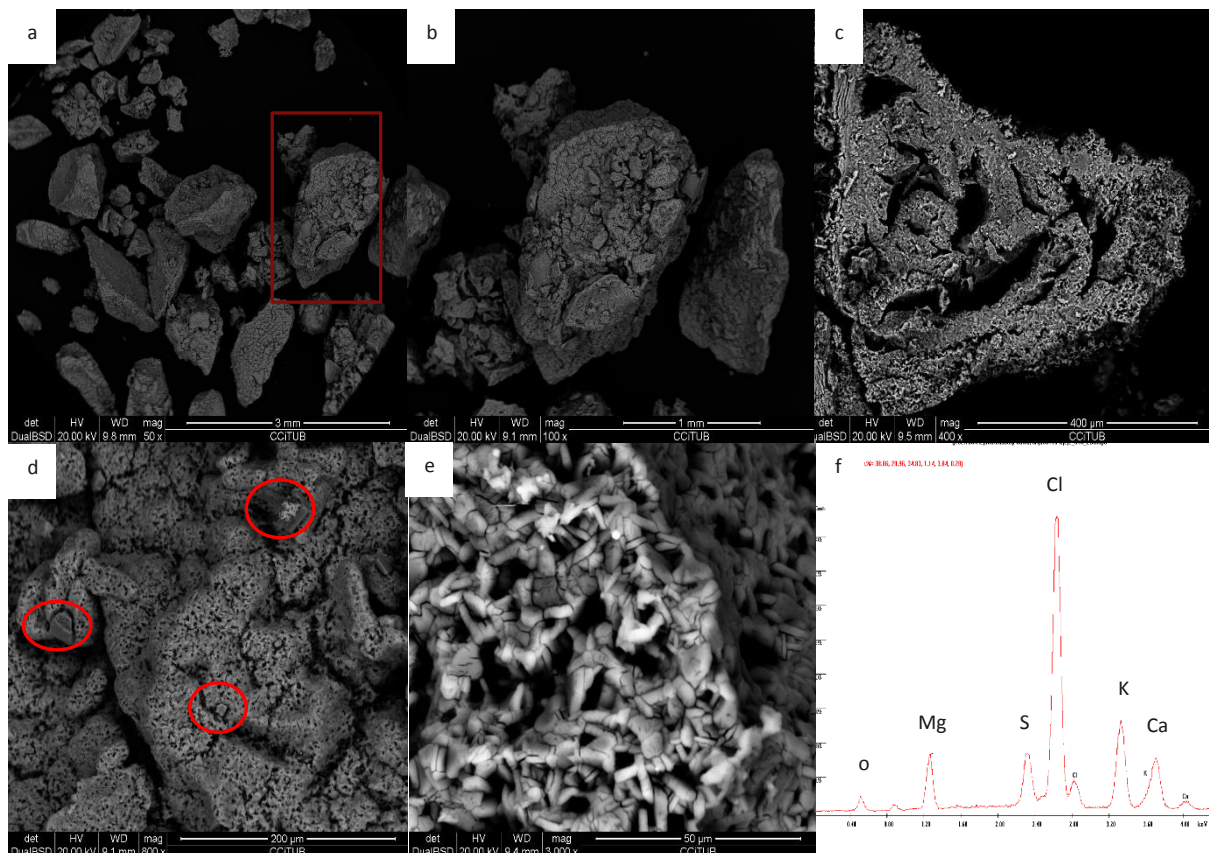


Figura 6.49: Imagen de carnalita B después de 10 ciclos de reacción, obtenida por SEM-EDS.

Respecto al material de bischofita, el análisis SEM se muestra en la figura 6.50, donde se observa a 50X (6.50 a) partículas porosas de gran tamaño (~2 mm), aglomeradas entre partículas chicas y circulares (6.50 b y c). A mayor aumento de la imagen 1600X (6.50 d y e), se identificaron micropartículas de forma circulares de ~5 μm de tamaño, las que se encontraban estrechamente unidas entre sí. En esta misma imagen, las partículas de impurezas correspondientes a carnalita de potasio y CaSO₄ se identificaron mezcladas entre el aglomerado de bischofita, los cuales se encontraban estrechamente unidos.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Respecto a estos resultados morfológicos, se puede deducir que la aglomeración de las partículas tendría relación con la cristalización de las partículas y el tamaño que se obtiene de esta. Para bischofita, el bajo tamaño de las partículas, junto con la alta coalescencia que presenta bischofita, dio lugar a la aglomeración entre las partículas durante la hidratación. Esta aglomeración entre las partículas serían la principal causa de la disminución en la reversibilidad y de la cinética de la reacción de hidratación. Consecuentemente se reitera que este material no es apto para ser utilizado para aplicaciones de almacenamiento de calor estacional, a condiciones de presión de 1.3 kPa de hidratación.

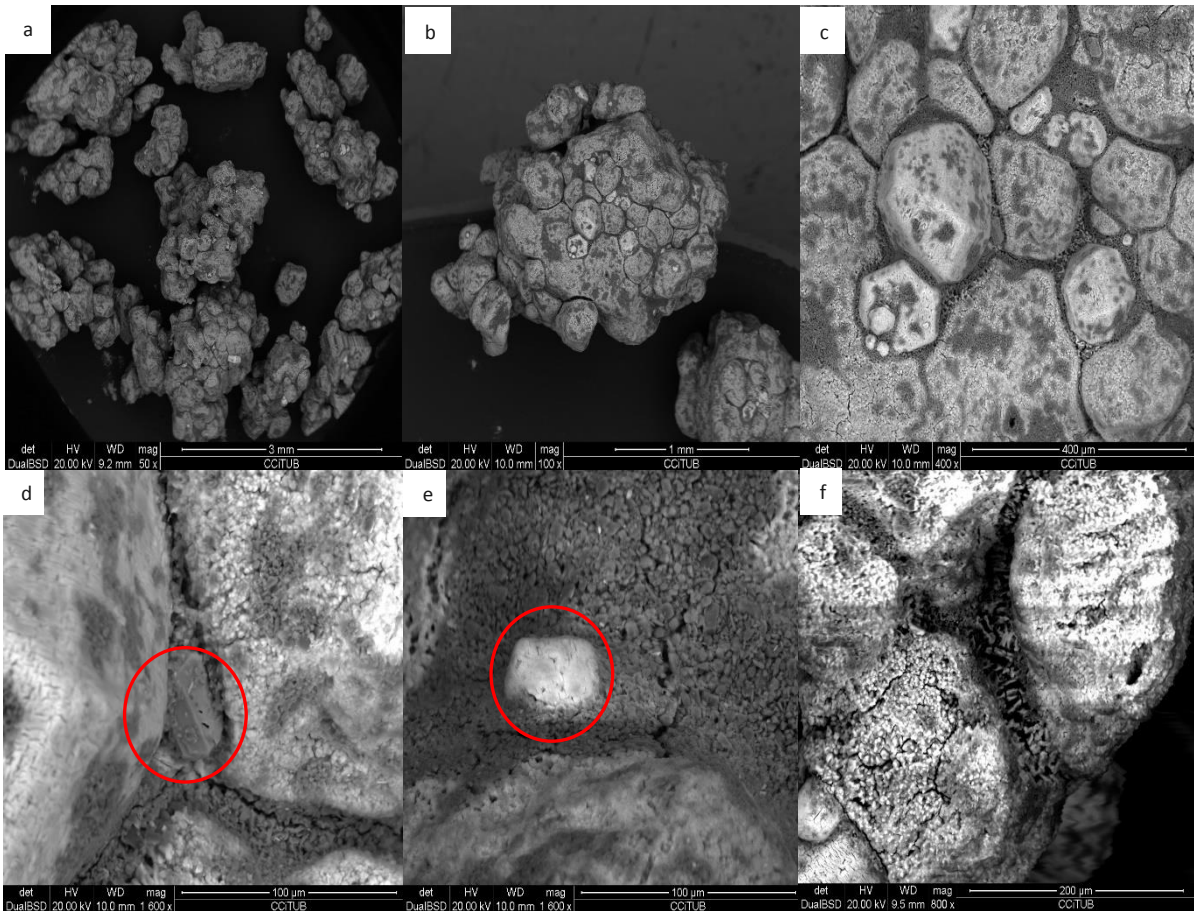


Figura 6.50: Imagen de bischofita e impurezas, después de 3 ciclos de reacción, obtenida por SEM-EDS.

Comparando los resultados obtenidos entre las partículas de carnalita A y B, se puede determinar que la cristalización de carnalita A generan partículas de mayor tamaño (el doble) que la carnalita B, las que se encuentran mayormente mezcladas y separadas por las impurezas de NaCl. De acuerdo a esto, es posible sustentar la influencia positiva que ejerce las partículas de NaCl. La presencia de dicha

RESULTADOS Y DISCUSIONES

impureza en la composición de carnalita A, evitaría la aglomeración de las micropartículas, cristalizadas durante cada reacción de hidratación, debido a que favorece el crecimiento de estos y disminuye la unión física entre cada partícula de carnalita.

Es así como la influencia de NaCl en la cristalización de las partículas de carnalita A y B, va a generar diferencias en el comportamiento térmico de los materiales. Se observa así un mejor porcentaje de reversibilidad de reacción para carnalita A que para carnalita B durante cada ciclo.

Esta explicación se sustenta con estudios realizados anteriormente con mezclas de $MgCl_2$ y NaCl [94]. En esta investigación se destacó a NaCl como un aditivo que actuó como semilla de nucleación heterogénea, que favoreció la cinética de hidratación de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ desde $MgCl_2 \cdot 4 H_2O$. Adicionalmente, favoreció el crecimiento estructural y la cristalización de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ desde una solución saturada.

6.4.3 Análisis de superficie específica

El estudio de la superficie específica, se llevó a cabo mediante la técnica BET, para determinar la reactividad de los materiales de carnalita A y B después de 4 y 10 ciclos de reacción. Los resultados obtenidos se ordenan en la tabla 6.9. Los datos indican que la superficie específica de carnalita A y B va aumentando levemente a medida que aumenta el número de ciclos. Se acuerdo a esto, entre el ciclo 0 al 4, el aumento de la superficie específica se relacionaría con la activación del material en los primeros ciclos, hasta llegar a un equilibrio. Entre los ciclos 4 al 10, la superficie específica continúa aumentando en ambos materiales. Sin embargo, este aumento, estaría relacionado con la disminución del tamaño de las partículas durante la cristalización, y no con el aumento de la reactividad de la partícula, debido a que en el estudio de estabilidad cíclica de carnalita B (sección 6.3.1), se determinó una disminución de la reversibilidad de la reacción de carnalita B después del ciclo 10. Por consiguiente, este análisis de superficie específica, no logró determinar cambios en la reactividad de carnalita, principalmente porque existen otros factores como es la pérdida de las propiedades cristalinas de la estructura de los materiales, que influyen también en la reactividad.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tabla 6.9: Superficie específica (m²/g) de los materiales después de 4 y 10 ciclos de reacción

Material	Ciclo 0 (40°C)	Ciclos 4 (40°C)	Ciclos 10 (40°C)
Carnalita A	0.1929 ± 0.0013	0.2243 ± 0.0021	0.2321 ± 0.0014
Carnalita B	0.0922 ± 0.0007	0.1807 ± 0.0030	0.4835 ± 0.0015

6.4.4 Determinación de los productos sólidos de la reacción por DRX-HT

Para determinar la descomposición de los materiales de carnalita A y B estudiados a 10 ciclos de reacción, se realizó análisis de DRX a los productos de reacción a escala media. El resultado para carnalita A y B se muestran en las figuras 6.51 y 6.52, respectivamente. En estos resultados no fue posible identificar productos de descomposición de hidroxiclورو. Debido a esto, se puede afirmar que no hubo hidrólisis durante la reacción a condiciones estacionales optimizadas a escala media. Sin embargo, al igual que en los ensayos realizados a escala menor de STA, los difractogramas de los productos de reacción muestran una línea base con una forma amorfa, que indicaría que el material está perdiendo cristalinidad.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

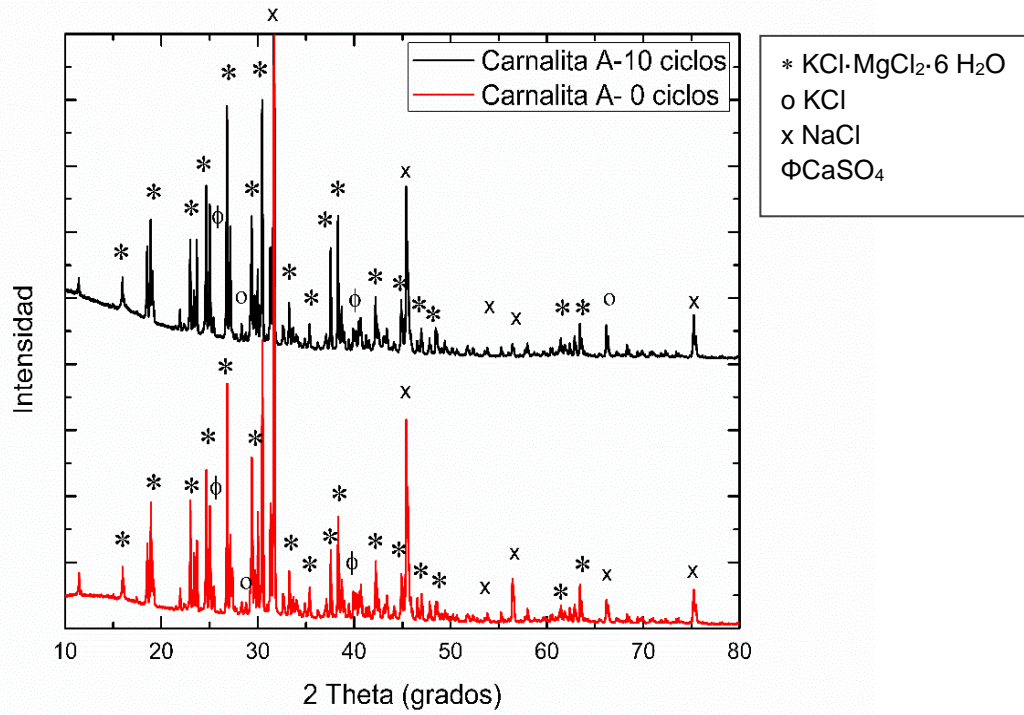


Figura 6.51: Análisis de DRX de carnalita A ciclado 10 veces en un sistema de reactor abierto.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

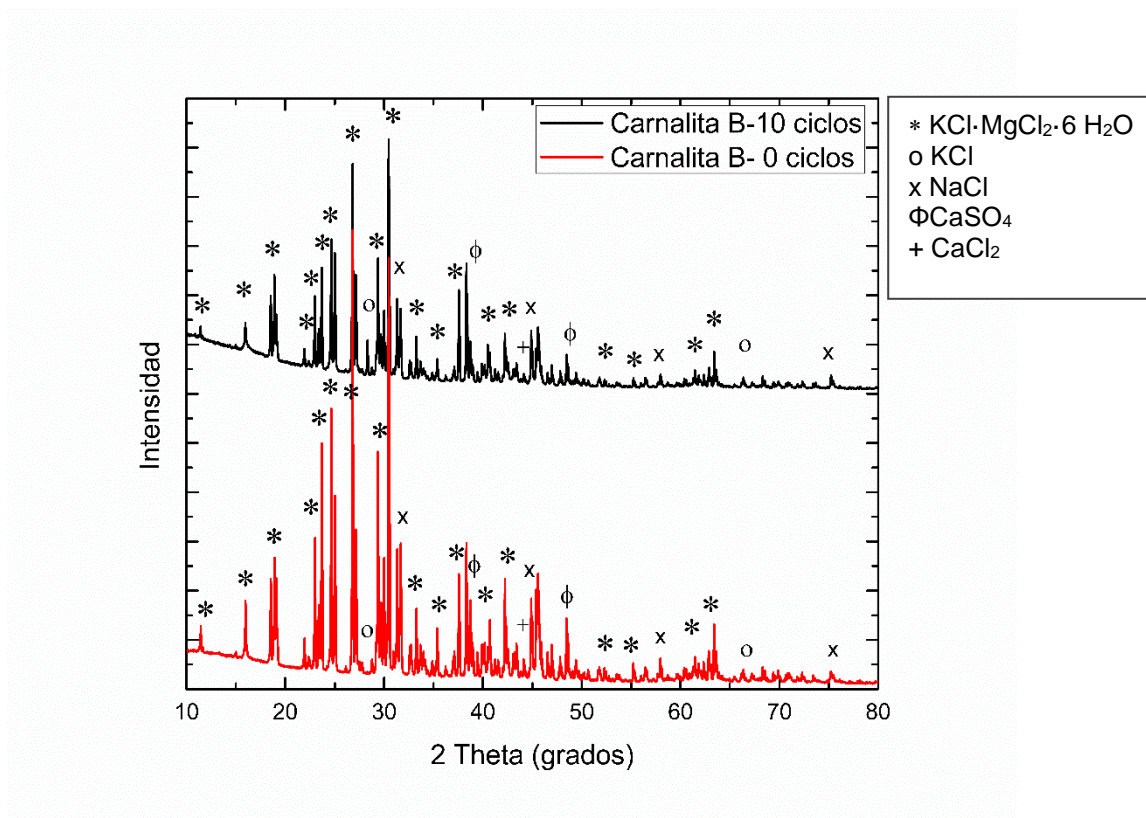


Figura 6.52: Análisis de DRX de carnalita B ciclado 10 veces en un sistema de reactor abierto.

El análisis de DRX de la bischofita, se muestra en la figura 6.53. En este difractograma, no se identificó productos de descomposición del material por hidrólisis. Sin embargo, se observó pérdida de cristalinidad del material, mediante la disminución de tamaño y pérdida de los peaks de bischofita. Señalando como principal factor de pérdida de reversibilidad del material de bischofita a la aglomeración de las partículas, debido a su alta delicuescencia.

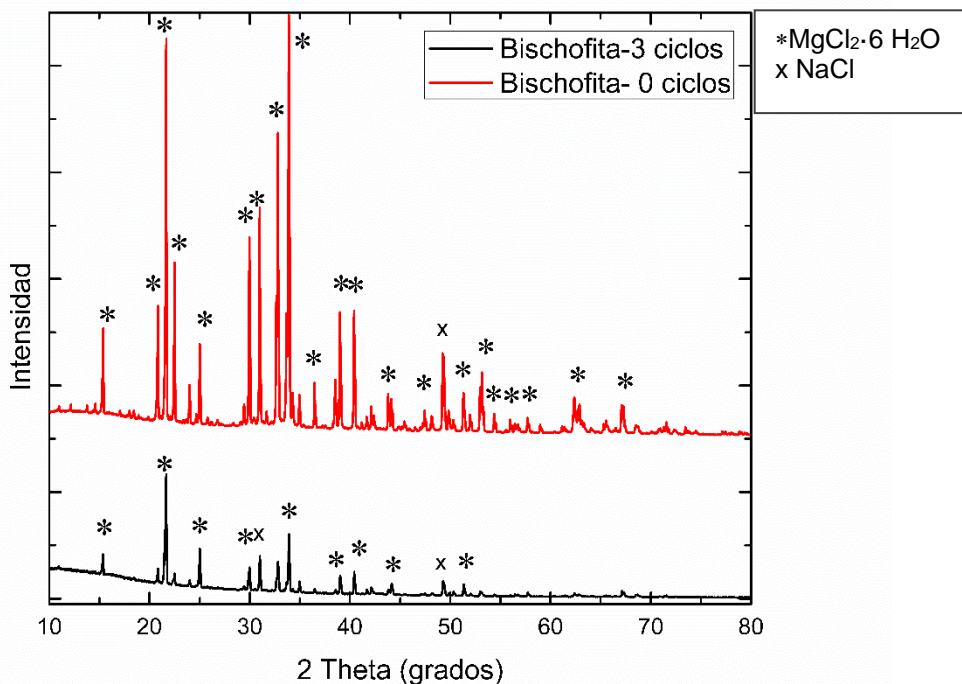


Figura 6.53: Análisis de DRX de bischofita ciclado 3 veces en un sistema de reactor abierto.

6.5 Densidad de energía de almacenamiento

La mezcla de materiales termoquímicos con materiales inactivos, que no participan en la reacción, disminuye la densidad energética [65]. Debido a esto, se evaluó la densidad energética de la reacción de deshidratación/hidratación de carnalita A y B mediante el cambio de entalpia (ΔH), durante cada ciclo del experimento 5, tabla 5.3 (ver figura 6.54 y 6.55). En base a estos valores y a las densidades de carnalita A (1.7103 kg/m^3) y carnalita B (1.6422 kg/m^3), obtenidas a 28.8°C , se calculó las densidades de almacenamiento energético (*esd*) (GJ/m^3) que es la cantidad de energía en giga joules (GJ) que se puede almacenar en un volumen de material hidratado de 1 m^3 para cada etapa de deshidratación (tablas 6.10 y 6.11).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

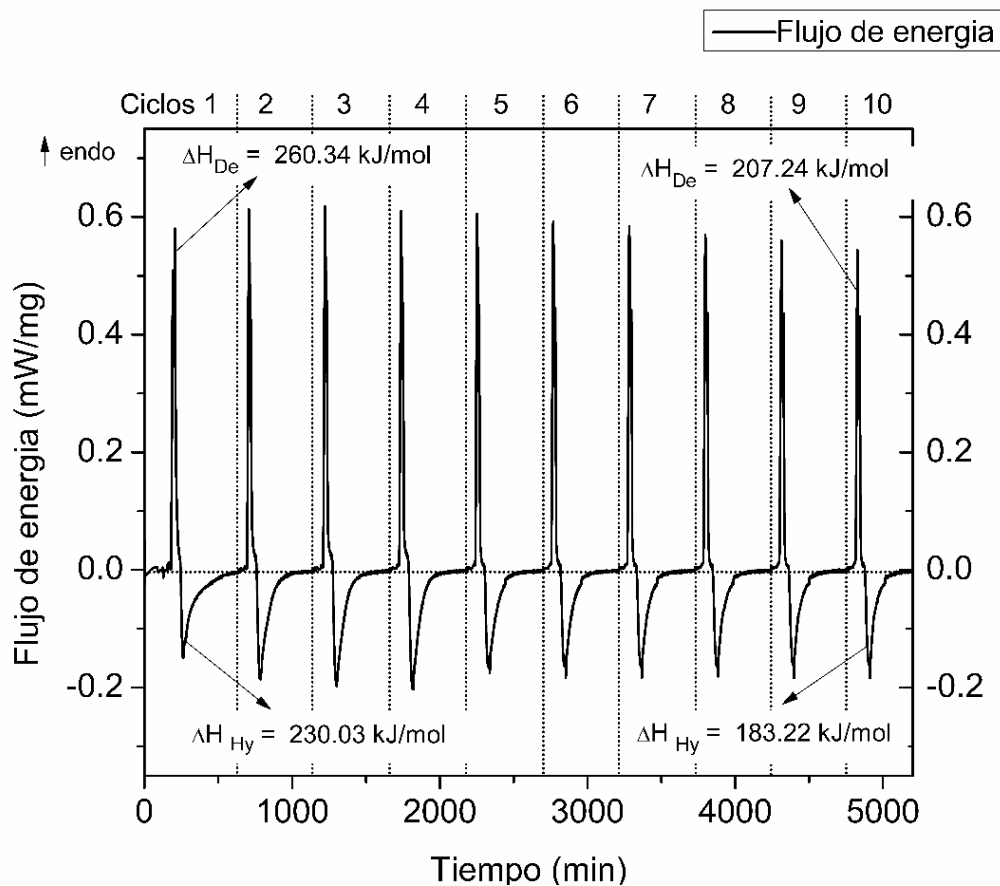


Figura 6.54: Entalpía de energía de carnalita A según experimento 5, tabla 5.3.

Tabla 6.10: Densidad de almacenamiento de energía termoquímica de carnalita A.

	PM:277.6 g/mol	$\rho[28.8^{\circ}\text{C}]=1.7103 [\text{g}/\text{cm}^3]$		
Ciclos	$\Delta H_{\text{De}} [\text{kJ}/\text{mol}]$	$esd_{\text{De}} [\text{GJ}/\text{m}^3]$	$\Delta H_{\text{Hy}} [\text{kJ}/\text{mol}]$	$esd_{\text{Hy}} [\text{GJ}/\text{m}^3]$
1	260.34	1.604	230.03	1.417
2	248.07	1.528	229.39	1.413
3	253.83	1.564	235.77	1.453
4	244.04	1.504	229.50	1.414
5	217.01	1.337	201.82	1.243
6	212.47	1.309	195.08	1.202
7	210.91	1.299	196.46	1.210
8	209.87	1.293	180.83	1.114
9	207.81	1.280	182.88	1.127
10	207.24	1.277	183.22	1.129

RESULTADOS Y DISCUSIONES

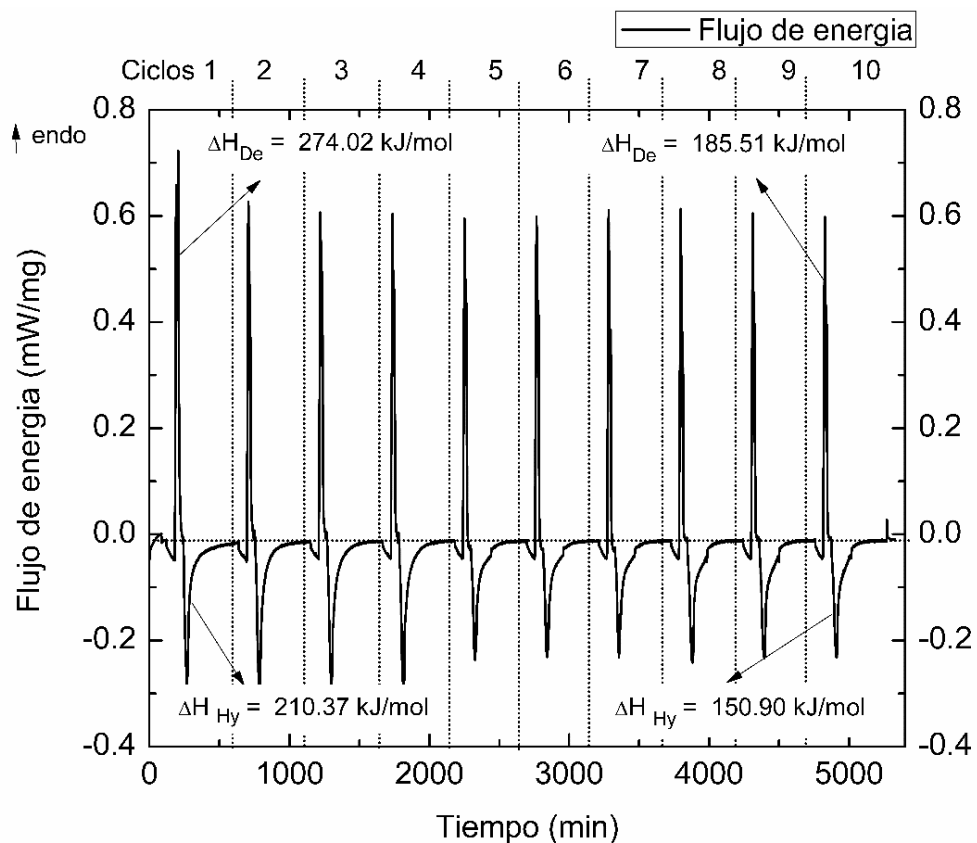


Figura 6.55: Entalpía de energía de carnalita B según experimento 5, tabla 5.3.

Tabla 6.11: Densidad de almacenamiento de energía termoquímica de carnalita B.

PM:277.6 g/mol		$\rho[28.8^\circ\text{C}]=1.6422 \text{ [g/cm}^3\text{]}$		
Ciclos	$\Delta H_{De} \text{ [KJ/mol]}$	$esd_{De} \text{ [GJ/m}^3\text{]}$	$\Delta H_{Hy} \text{ [KJ/mol]}$	$esd_{Hy} \text{ [GJ/m}^3\text{]}$
1	274.02	1.621	210.37	1.244
2	237.27	1.403	207.33	1.226
3	234.23	1.385	203.54	1.204
4	214.98	1.271	202.16	1.195
5	206.75	1.223	178.69	1.057
6	201.58	1.192	188.88	1.117
7	198.09	1.171	154.37	0.913
8	193.58	1.145	153.94	0.910
9	189.81	1.122	156.83	0.927
10	185.51	1.097	150.90	0.892

De acuerdo a estos resultados, es posible destacar valores significativos de *eds*, obtenidos durante los primeros cuatro ciclos de la reacción de hidratación de los materiales de carnalita A y B. Estos valores, responden a las condiciones descritas anteriormente para materiales de almacenamiento de calor

RESULTADOS Y DISCUSIONES

estacional [26]. Estas condiciones consisten principalmente en una densidad de energía de hidratación igual o mayor a 1.3 GJ/m^3 , temperatura de hidratación de 50°C y temperatura de deshidratación menor a 120°C . Sin embargo, después del cuarto ciclo, estos valores de densidad de energía van disminuyendo hasta un 24% en el décimo ciclo de reacción usando carnalita B. Este hecho se puede explicar por la disminución de la ganancia de masa durante la reacción de hidratación, debido a la disminución de la reversibilidad. Una posible solución a este problema de aplicación de estos materiales sería el reemplazo cada 10 años, el cual no significaría un alto gasto económico, ya que los materiales son desechos naturales sin costo comercial y no significan un gran impacto ambiental. Comparando ambos materiales es posible calcular que las densidades de energía de hidratación de carnalita A, son mayores en aproximadamente un 10% que carnalita B durante cada ciclo. Destacando a carnalita A, sobre carnalita B como un material de desecho importante para reutilizarlo en aplicaciones de calefacción de viviendas, ya que además de ser de bajo costo se encuentra disponible en la región de Antofagasta.

6.5.1 Capacidad de almacenamiento de energía

Debido a la alta densidad de energía de almacenamiento del material de carnalita A, se comparó, la capacidad de almacenamiento de energía en base a la densidad energética y al precio del material, entre materiales hidratados reportados como prometedores para aplicaciones de almacenamiento de calor estacional (tabla 6.11). De acuerdo a esta tabla, es posible ver que carnalita A presenta la densidad de energía más baja (1.129 GJ/m^3), luego de estar sometido a diez ciclos de reacción, el cual comparado con los valores de densidades energéticas más altas correspondientes a LiCl y MgCl_2 es menor en un 46% y 42%, respectivamente. Estos valores de densidad de energía de almacenamiento se correlacionan con el volumen del material termoquímico necesario para almacenar una cantidad de energía de 8 GJ, considerada como un rango de valor requerido para abastecer los requerimientos de calor de una vivienda común en la época de invierno [8, 26, 44]. Por lo tanto, se necesitaría un mayor volumen de material para un sistema que use como material a la carnalita A. Sin embargo, carnalita A, presenta grandes ventajas, sobre los otros materiales, como es el precio de almacenamiento comparado con LiCl , (35.53 €/MJ) y CuCl_2 (4.33€/MJ), las cuales presentan un alto valor de *eds*.

Segundo, carnalita A posee una higroscopicidad baja a condiciones ambientales. Este material si bien es higroscópico, al poseer KCl en su composición es menos deliquescente que MgCl_2 y K_2CO_3 haciendo más estable la reacción de hidratación [51, 45, 46].

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Finalmente es importante tomar en cuenta que este material es un desecho, por lo que presenta un valor comercial muy bajo, es más, su uso contribuye a la reutilización de desechos industriales para aplicaciones de energía sustentables.

Tabla 6.12: Comparación de *esd*, volumen y el costo de la energía almacenada según el material de carnalita A y TCMs más promisorios para almacenamiento de calor estacional [26].

Materiales	Mayor y menor hidrato	Nº de moles H₂O en la reacción	<i>esd</i>_{H_y} (GJ/m³) Sistema abierto	Volumen del material (m³) for 8 GJ	Costo (£/MJ)
Carnalita A	6 – 2	4.36	1.129	7.1	0
MgCl₂	6 – 2	3	1.93	4.1	0.14
LiCl	1 – 0	1	2.08	3.8	35.53
K₂CO₃	1.5 – 0	1.5	1.30	6.2	1.67
CuCl₂	2 – 0	2	1.74	4.6	4.33

7. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

7.1 Conclusiones generales

- La caracterización química permitió identificar la pureza y las impurezas de los materiales de bischofita, carnalita A y carnalita B. La pureza de la bischofita resultó en 97.4% de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (como material activo), mezclado con otras fases (impurezas) en baja concentración: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1.6 %), NaCl (0.7%), $\text{Li}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.3%) y KCl (0.03%). Para carnalitas A y B, la pureza de material activo de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ fue de 73.54% y 87.82%, respectivamente. Mientras que las impurezas presentes fueron NaCl , CaSO_4 , CaCl_2 y KCl . De estas impurezas, el NaCl fue el compuesto que se encontró en mayor concentración en el material de carnalita A (23.04%). Además, el CaCl_2 solo se identificó mezclada con el material de carnalita B.
- El análisis estructural de carnalita de potasio y bischofita, permitió predecir un alto potencial energético que estos materiales guardan para almacenar calor termoquímico. Esto, debido a la presencia de enlaces covalentes H-Cl e iónicos Mg-O. Además, se determinó una estructura de $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ estable y con una mejor coordinación con moléculas de H_2O comparado con $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- Respecto al estudio de la distribución del tamaño, estas resultaron ser mayores para bischofita en dos veces en comparación con las de carnalita A y tres veces de carnalita B; siendo un factor que favorecería la cinética de reacción para carnalita B.
- El estudio de la estabilidad térmica de los materiales determinó condiciones límites de deshidratación. Estos son: la temperatura de 100°C para bischofita, correspondiente a la pérdida de 2 moles de agua, debido a su bajo punto de fusión.; la temperatura de deshidratación de 130°C para carnalitas A y B correspondiente a la pérdida de 4 moles de agua, importante para evitar la descomposición del material por hidrólisis.
- El estudio de la reversibilidad de la reacción de deshidratación e hidratación de bischofita, a escala de laboratorio y escala media, permitió determinar una baja reversibilidad de 34.7%, debido a que las condiciones utilizadas resultaron ser límites para llevar a cabo la reacción. Este resultado, junto con problemas de aglomeración que presentaron las partículas, producto de la coalescencia del material a condiciones estacionales, impidió la correcta absorción de vapor de agua durante la rehidratación. Por consiguiente, se dificulta el uso de bischofita para aplicaciones de almacenamiento de calor estacional.
- Respecto a la reversibilidad de la reacción usando carnalita A, estudiada a condiciones cercana al equilibrio, se determinó una baja estabilidad cíclica del material. Dicha baja estabilidad disminuyó la reversibilidad de la reacción bruscamente durante cada ciclo,

CONCLUSIONES

producto de la descomposición del material activo por reacción de hidrólisis. Debido a esto, se optimizaron las condiciones de presión y temperatura a condiciones estacionales de $P_{Hy}=1.3$ kPa y $T_{Hy}=40^{\circ}\text{C}$, y $P_{De}=4.0$ kPa y $T_{De}=110^{\circ}\text{C}$, logrando mejorar la reversibilidad de la reacción para 10 ciclos (10 años de aplicación) con sólo un 8.5% de pérdida de reversibilidad. Mientras que, estas mismas condiciones estacionales optimizadas, utilizando carnalita B, mostró una reversibilidad menor en un 14% que la obtenida para carnalita A. Destacando a carnalita A, sobre carnalita B como potencial material para almacenar calor estacional. Respecto a la pérdida de reversibilidad, esta se relacionó con la pérdida de propiedades cristalinas de las partículas y no con la descomposición del material por hidrólisis.

- El efecto de la impureza de 24% de NaCl sobre el comportamiento térmico de carnalita B, resultó favorecer la reversibilidad de la reacción y aumentar la cinética de hidratación durante los primeros ciclos de reacción. Esto, le confiere a la impureza de NaCl la función de “composito”, el cual es capaz de disminuir la probabilidad de aglomeración de las partículas cuando se cicla reiteradas veces y prevenir la deliquesencia.
- La caracterización microscópica de los productos de la reacción permitió determinar el efecto de NaCl sobre la cristalización de carnalita A, el cual generó micropartículas el doble de tamaño que el obtenido para carnalita B. Debido a esto, la impureza de NaCl actúa favoreciendo el crecimiento de las partículas durante la cristalización (reacción de hidratación), disminuyendo la aglomeración entre estas.
- Se destaca así a carnalita A, como aquel material que presenta mejores propiedades termoquímicos para ser reutilizado para aplicaciones de almacenamiento de calor estacional. Este resultado fue apoyado con el análisis de la densidad de energía de almacenamiento de 1.129 GJ/m³, obtenido durante el décimo ciclo de hidratación. Este valor fue comparable y competitivo con los materiales reportados como promisorios para aplicaciones de almacenamiento estacional termoquímico. Además, se determinó un volumen de material termoquímico de 7.1 m³, necesario para abastecer de 8 GJ de energía a un hogar de características promedio durante época de invierno.
- Finalmente es importante tomar en cuenta que este material es un desecho, por lo que no presenta valor comercial y su uso contribuye a la reutilización de desechos industriales y optimización del uso de energías sustentables.

8. ANEXOS

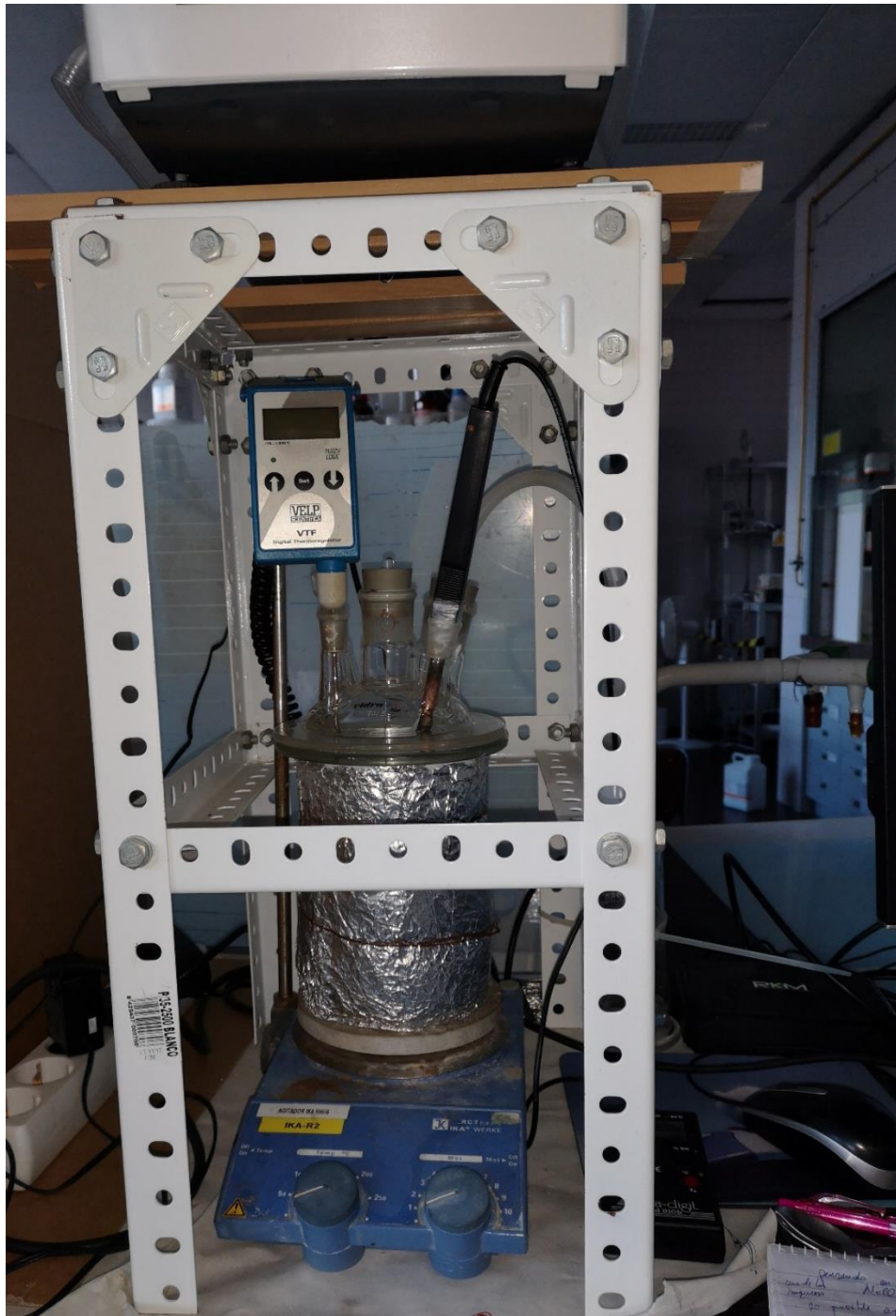


Figura 8.1 Sistema de reactor abierto para trabajos a escala media.

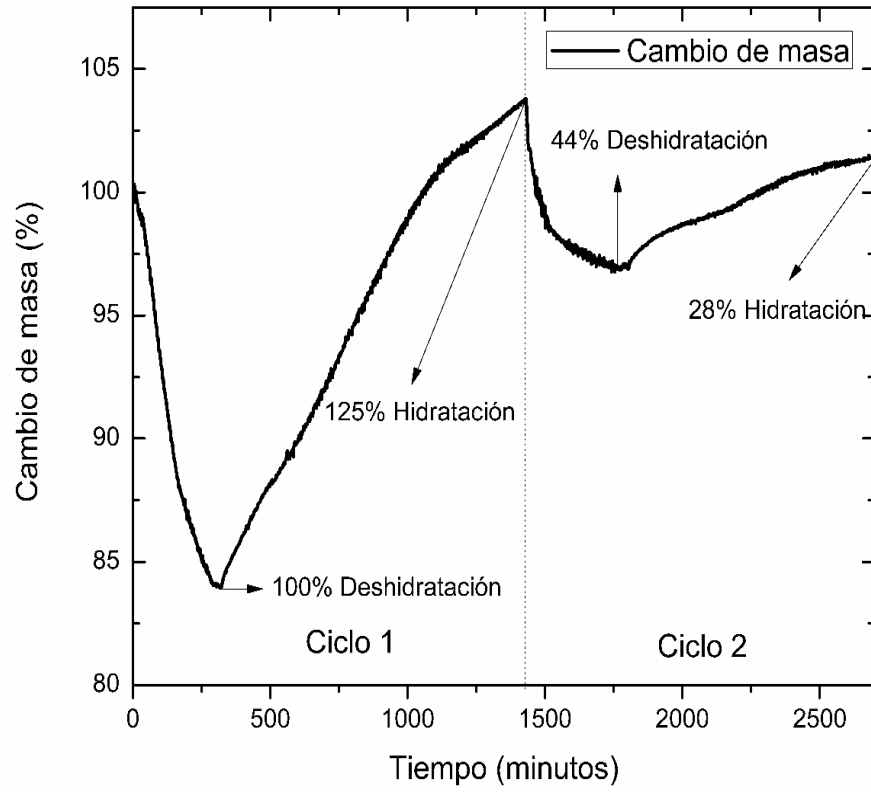


Figura 8.2: Descomposición de material de bischofita por sobrehidratación de las partículas.

9. PUBLICACIONES Y
PRESENTACIONES A
CONGRESOS

9.1 Publicaciones

- V. Mamani, A. Gutiérrez, A. I. Fernández, S. Ushak. Carnallite-waste: an industrial double salt hydrate to be used as seasonal heat storage material. Artículo enviado a *Applied Energy* (2019).
- Andrea Gutiérrez, Svetlana Ushak, Verónica Mamani, Pedro Vargas, Camila Barreneche, Luisa F. Cabeza, Mario Grágeda. Characterization of wastes based on inorganic double salt hydrates as potential thermal energy storage materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 170 (2017) 149–159.
- V. Mamani, A. Gutiérrez, S. Ushak. Development of low-cost inorganic salt hydrate as a thermochemical energy storage material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 176 (2018) 346-356.

9.2 Presentación a congresos

- V. Mamani, S. Ushak. “Estudio cinético de la deshidratación de sal de magnesio, usada como material de almacenamiento de energía termoquímica”. XXVIII Congreso iberoamericano de ingeniería química, 10- 12/10/ 2016 Cusco, Perú.
- V. Mamani, S. Ushak. “Mechanism and Kinetic studies of dehydration of magnesium salt, used as thermochemical storage material”. 3rd International workshop in lithium, industrial minerals and energy. 1-4/11/ 2016. Jujuy- Argentina.
- V. Mamani, A. Gutiérrez, S. Ushak. “By-products from the non-metallic industry, used as a thermochemical energy storage material”. 2º International Conference on Advanced Energy Materials. 11-13/09 /2017 Guildford, UK.
- V. Mamani, A. Gutiérrez, S. Ushak. “Inorganic Industrial Wastes Used as Thermochemical Energy Storage Materials”. Solar World Congress and SHC conference 2017. 29/10/2017 - 02/11/2017. Abu Dhabi, UAE.
- V. Mamani, A. Gutiérrez, S. Ushak. “Characterization of an industrial waste based on double salt hydrate with potential use as thermochemical material”. “1st Latin American SDEWES Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems”. 28-31/01/2018 Rio de Janeiro, Brasil.

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES A CONGRESOS

- V. Mamani, A. Gutiérrez, S. Ushak. “Application of Potassium carnallite waste for thermochemical seasonal solar heat storage”. “5th International Workshop on Lithium, Industrial Minerals and Energy”, 1-3/10/2018. Santiago, Chile.

REFERENCIAS

10. REFERENCIAS

- [1] Kalaiselvan and Parameshwaran, Energy and energy management, Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability, Chapter 1, 1-19, (2014).
- [2] United Nations. Paris Agreement, 2015. URL http://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/english_paris_agreement.pdf. Accessed November 5, 2017.
- [3] BP Statistical Review of World Energy; 2015. bp.com/statistical review (accessed on May 2016).
- [4] IEA. World energy outlook. International Energy Agency; (2015).
- [5] EIA. International energy outlook. Energy Information Administration; (2015).
- [6] D. Elzigna. Technology Roadmap, smart grids. Technical report, International Energy Agency, Paris Cedex, France, 2011.
- [7] M.C. Lott and S.-I. Kim. Technology Roadmap, Energy storage. Technical report, International Energy Agency, 2014.
- [8] Nathaly Romero. Consumo de energía a nivel residencial en Chile y análisis de eficiencia energética en calefacción. Memoria de ingeniero civil. Universidad de Chile, 2011
- [9] Perez R, Zweibel K, Hoff TE. Solar power generation in the US: too expensive, or a bargain? Energ Policy 2011; 39:7290–7.
- [10] BP Statistical Review of World Energy, June (2015).
- [11] Informe Solar Termoeléctrica, perspectiva Mundial 2016 elaborado por Greenpeace Internacional Solar Paces y Estela (Asociación Europea de la industria Solar Termoeléctrica (2016).
- [12] US Department of Energy's Global Energy Storage Database (2016).
- [13] Consuelo Pillar Reyes. Chile, el paraíso de la energía solar. PV magazine latino América, agosto 2018.
- [14] Boletín informativo del ministerio de energía. Gobierno de Chile. Febrero (2019).
- [15] Los hitos del 2014, ELECTRICIDAD, La revista energética de Chile, (2015).

REFERENCIAS

- [16] L. F. Cabeza, *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, cap 1; 1-28, (2015).
- [17] Bales, C, Final report of subtask B – chemical and sorption storage. IEA Solar Heating and Cooling, Task 32; (2008).
- [18] Atul Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13: 318–345 (2009).
- [19] Pielichowska K., Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in materials science*, 65, 67-123 (2014).
- [20] Ali Haji Abedin, Marc A. Rosen. Closed and open thermochemical energy storage: Energy- and exergy-based comparisons. *Energy*, Volume 41, Issue 1, Pages 83-92. May (2012).
- [21] Juan Wu and Xin feng Long. Research progress of solar thermochemical energy storage. *Int. J. Energy Res.*; 39:869–888 (2015).
- [22] P. Pardo, A. Deydiera, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M.Cabassud, P.Cognet. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32;591–610 (2014).
- [23] T. Yan, R. Z. Wang, T. X. Li, L.W. Wang, Ishugah T. Fred, A review of promising candidate reactions for chemical heat storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43:13–31, (2015).
- [24] Aran Solé, Ingrid Martorell, Luisa F. Cabeza, State of the art on gas–solid thermochemical energy storage systems and reactors for building applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47:386–398, (2015).
- [25] Devrim Aydin, Sean P. Casey, Saffa Riffat. The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41: 356–367, (2015).
- [26] P.A.J. Donkers, L.C. Sögütöglu, H.P. Huinink, H.R. Fischer, O.C.G. Adan. A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications. *Applied Energy* 2017; 199: 45–68.

REFERENCIAS

- [27] Claire J. Ferchaud, Robbert A.A. Scherpenborg, Herbert A. Zondag and Robert de Boer. Thermochemical seasonal solar heat storage in salt hydrates for residential applications - Influence of the water vapor pressure on the desorption kinetics of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *Energy Procedia* 2014; 57: 2436 – 2440.
- [28] Zondag H, Kikkert B, Smeding S, Rd Boer, Bakker M. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. *Appl Energy*; 109:360–5 (2013)
- [29] C.J. Ferchaud, H.A. Zondag, A. Rubino, R. de Boer. Seasonal Sorption Heat Storage – Research on Thermochemical Materials and Storage Performance. ECN-M--12-070 Conference 2012.
- [30] De Jong AJ, Trausel F, Finck C, Van Vliet L, Cuypers R. Thermochemical heat storage system design issues. *Energy Procedia* 2014;48:309–19.
- [31] Michel B, Neveu P, Mazet N. Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications. *Energy* 2014;72:702–16.
- [32] Andrea Gutierrez, Svetlana Ushak, and Marc Linder. High Carnallite-Bearing Material for Thermochemical Energy Storage: Thermophysical Characterization. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018; 6 (5): 6135–6145.
- [33] N'T soukpoe KE, Liu H, Le Pierrès N, Luo L. A review on long-term sorption solar energy storage. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2009; 13:2385–96.
- [34] Gutierrez Andrea, Miró Laia, Gil Antoni, Rodríguez-Aseguinolaza Javier, Barreneche Camila. Advances in the valorization of waste and by-product materials as thermal energy storage (TES) materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 59: 763–783.
- [35] Tatsidjodoung, P., Le Pierre's, N., Luo, L. A review of potential materials for thermal energy storage in building plications. *Renew. Sust. Energ. Rev* 2013; 18: 327–349.
- [36] Kokouvi Edem N'Tsoukpoe, Thomas Schmidt, Holger Urs Rammelberg, Beatriz Amanda Watts, Wolfgang K.L. Ruck. A systematic multi-step creening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage. *Applied Energy* 2014; 124: 1–16.
- [37] Andrea Gutierrez, Svetlana Ushak, Veronica Mamani, Pedro Vargas, Camila Barreneche, Luisa F. Cabeza, Mario Grágeda, Characterization of wastes based on inorganic double salt hydrates as potential thermal energy storage materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017;170:149-159.

REFERENCIAS

- [38] Miró L, Navarro ME, Suresh P, Gil A, Fernández AI, Cabeza LF. Experimental characterization of a solid industrial by-product as material for high temperature sensible thermal energy storage (TES). *Appl Energy* 2014; 113:1261–8.
- [39] Svetlana Ushak, Andrea Gutierrez, Hector Galleguillos, Angel G. Fernandez, Luisa F. Cabeza, Mario Grágeda. Thermophysical characterization of a by-product from the non-metallic industry as inorganic PCM *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2015; 132: 385 –391.
- [40] Mamani, V., Gutierrez, A., Ushak. S. Inorganic Industrial Wastes used as 564 Thermochemical Energy Storage Materials. In: *Proceedings of SWC 2017 / SHC 2017 565 2017 October 29- November 02, Abu Dhabi, United Arab Emirates; 2017.*
- [41] S. Ushak, A. Gutierrez, E. Flores, H. Galleguillos, M. Grageda., Development of Thermal Energy Storage Materials from Waste-Process Salts. *Energy Procedia* 2014; 57: 627-632.
- [42] V. Mamani, A. Gutiérrez, S. Ushak. Development of low-cost inorganic salt hydrate as a thermochemical energy storage material. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2018; 176: 346–356.
- [43] Andrea Gutierrez, Svetlana Ushak, Hector Galleguillos, Angel Fernandez, Luisa F. Cabeza, Mario Grágeda. Use of polyethylene glycol for the improvement of the cycling stability of bischofite as thermal energy storage material. *Applied Energy* 2015; 154: 616–621.
- [44] H.A. Zondag, B.W.J. Kikkert, S. Smeding, M Bakker, Thermochemical seasonal solar heat storage with $MgCl_2 \cdot 6H_2O$: first up scaling of the reactor, in: *Proceedings of the International Conference for Sustainable Energy Storage, 2011.*
- [45] G.J. Kipouros, D.R. Sadoway, "The Chemistry and Electrochemistry of Magnesium Production", *Adv. Molten Salt Chem* 1987; 6: 127-209.
- [46] Kh.L Strelets, "Electrolytic Production of Magnesium", *Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1977.*
- [47] Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta* 520, 1–19 (2011).

REFERENCIAS

- [48] ILIANA HALIKIA and ANTONIA ECONOMACOU. Application of Various Methods of Nonisothermal Kinetic Analysis to Magnesium Hydroxide Decomposition. *International Journal of Chemid Kinetics*, Vol. 25,609-631 (1993).
- [49] José María Fernández Salgado. *Guía completa de la energía solar fotovoltaica y termoeléctrica*. A. Madrid Vicente, ediciones 2008.
- [50] Dionisio Ignacio Cendón Sevilla. *Evolución geoquímica de cuencas evaporíticas terciarias: implicaciones en la composición isotópica disuelto en el océano durante el terciario*. Tesis faculta de geología. Universidad de Barcelona, 1999.
- [51] Laura Rosell Ortiz y Juan José Pueyo Mur. Características geoquímicas de la formación de sales potásicas de Navarra (Eoceno superior). Comparación con la cuenca potásica catalana. *Acta geológica hispánica*. Vol 19-2; 81-95 (1984).
- [52] Georges J., Kipouros, Donald R. Sadoway, A thermochemical analysis of the production of anhydrous MgCl₂. *Journal of Light Metals*.PA. pp. 111-117. (2001).
- [53] Kuniyisa Sugimoto, a Robert E. Dinnebiera and Jonathan C. Hanson. Structures of three dehydration products of bischofite from in situ synchrotron powder diffraction data (MgCl₂·nH₂O; n = 1, 2, 4). *Acta Crystallographica Section B* 63; 235–242. (2007).
- [54] Van Essen M, Bleijendaal LPJ, Kikkert BWJ, Zondag AH, Bakker M, Bach PW. Development of a compact heat storage system based on salt hydrates. In: *Proceedings of the EUROSUN 2010, 2nd international conference on solar heating, cooling and buildings*; (2010).
- [55] K.K. Kelly, "Energy Requirements and Equilibria in the Dehydration, Hydrolysis and Decomposition of Magnesium Chloride", United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Technical Paper 676, (1945).
- [56] S. Cantor, DSC study of melting and solidification of salt hydrates, *Thermochim. Acta* 33, 69–82 (1979).
- [57] H.O. Paksoy, *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies and Design*, Springer, pp. 257–263 (2007).
- [58] M.F. Demirbas, Thermal energy storage and phase change materials: an overview, *Energy Sources* 1, 85–95 (2006).

REFERENCIAS

- [59] K. Nagano, K. Ogawa, T. Mochida, K. Hayashi, H. Ogoshi, Thermal characteristics of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture as a phase change material for effective utilization of urban waste heat, *Appl. Therm. Eng.* 24 221–232 (2004).
- [60] M.M. Farid, A.M. Khudhair, S.A.K. Razack, S. Al-Hallaj, A review on phase change energy storage: materials and applications, *Energy Convers. Manage.* 45, 1597–1615 (2004).
- [61] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill Professional, New York, p. 521. (2002).
- [62] A. Abhat, Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials, *Sol. Energy* 30, 313–332 (1983).
- [63] C.L. Yaws, *Handbook of Thermodynamic Properties for Hydrocarbons and Chemicals*, Knovel, New York, (2009).
- [64] Opel O, Rammelberg HU, Gérard M, Ruck W. Thermochemical storage materials research —TGA/DSC-hydration studies. In: *Proceedings of the international conference for sustainable energy storage*; (2011).
- [65] Holger U. Rammelberg, Thomas Osterland, Boris Priehs, Oliver Opel, Wolfgang K.L. Ruck. Thermochemical heat storage materials – Performance of mixed salt hydrates. *Solar Energy* 136 (2016) 571–589.
- [66] Holger Urs Rammelberga, Thomas Schmidta, Wolfgang Ruck, Hydration and dehydration of salt hydrates and hydroxides for thermal energy storage - kinetics and energy release, *Energy Procedia*, 30: 362 – 369 (2012).
- [67] Y. Kirsh, S. Yariv, S. Shoval. KINETIC ANALYSIS OF THERMAL DEHYDRATION AND HYDROLYSIS OF $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ BY DTA AND TG. *Journal of Thermal Analysis*, Vol 32, 1, 393-408 (1987).
- [68] S. Kashani-Nejad, R. Harris, Oxides formed during the dehydration of magnesium chloride hexahydrate, in: *Magnesium Technology in the Global Age*, 2006, pp. 81–92 (Canada) (2006).
- [69] S. Kashani-Nejad, K.W. Ng, R. Harris, Preparation of $MgOHCl$ by controlled dehydration of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, *Metall. Mater. Trans. B* 35, (2004).
- [70] S. Kashani-Nejad, K.W. Ng, R. Harris, $MgOHCl$ thermal decomposition kinetics, *Metall. Mater. Trans. B* 36 (2005) 153–157.

REFERENCIAS

- [71] QIONG-ZHU HUANG, GUI-MIN LU, JIN WANG, and JIAN-GUO YU. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2010.
- [72] I. Halikia, P. Neou- Syngouna, D. Kolitsa. Isothermal Kinetic analysis of the thermal decomposition of magnesium hydroxide using thermogravimetric data. *Thermochemical. Acta* 320; 75-88 (1998).
- [73] Qiongzhu Huang, Guimin Lu, Jin Wang, Jianguo Yu. Thermal decomposition mechanisms of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91, 159–164 (2011).
- [74] Emons, H.-H.; Naumann, R.; Pohl, T.; Voigt, H. Thermoanalytical investigations on the decomposition of double salts: I. the decomposition of carnallite. *J. Therm. Anal.* 574 *Calorim.* 1984; 29: 571-579.
- [75] H.-H. Emons and Th. Fanghiinel. Thermal decomposition of carnallite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)-comparison of experimental results and phase equilibria. *Journal of Thermal Analysis.* 1989; 35: 2161-2167.
- [76] Andrea Gutierrez, Yana Galazutdinova, Pedro Vargas, Mario Grágeda, Svetlana Ushak. Heat- Treated material for sensible heat storage from waste of non- metallic industry. *Materials Science and technology.* Copyright c 2014 MS&T14R (2014).
- [77] E. O. SCHLEMPER, P. K. SEN GUPTA, AND TIBOR ZOLTAI. Refinement of the structure of carnallite, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{KCl}_3$. *American Mineralogist*, Volume 70, pages 1309-1313, 1985.
- [78] La mineria de potassa al Bages: informe de l'Estudi Ramon Folch i s'Altesa Reial el Príncep d'Astúries cancel·la la visita anunciada a Iberpotash-Súria. *Notícies de la ICHN* n.105, 01.2013.
- [79] Shkatulov, Alexandr Aristov, Yuri. Modification of magnesium and calcium hydroxides with salts: An efficient way to advanced materials for storage of middle temperature heat. *Energy* 2015; 85: 667-676.
- [80] Korhammer Kathrin, Druske Mona Maria, Fopah-Lele Armand, Rammelberg Holger Urs, Wegscheider Nina, Opel Oliver Thomas Osterland, Wolfgang Ruck. Sorption and thermal characterization of composite materials based on chlorides for thermal energy storage. *Applied Energy* 2016; 162: 1462–1472.
- [81] Hongyu Huang, Jun Li, Huhetaoli, Yugo Osaka, Chenguang Wang, Noriyuki Kobayashi, Zhaohong He, and Lisheng Deng. Porous-Resin-Supported Calcium Sulfate Materials for Thermal Energy Storage. *Energy Technol.* 2016; 4: 1401 – 1408.

REFERENCIAS

- [82] Jiban Podder, Shaoyu Gao, Richard W. Evitts, Robert W. Besant, and D. Matthews. Crystallization of carnallite from KCl-MgCl₂ brine solutions by solvent evaporation process and its structural and mechanical characterization. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol. 23 No. 2 pp. 37-41, 2013.
- [83] Xavier Fontanet. Estudio de Na₂S como material de almacenamiento termoquímico. Memoria ingeniería de materiales. Escuela técnica superior de ingeniería industrial de Barcelona, 2013.
- [84] Andress, K. R. & Gundermann, J. Z. *Kristallogr.* 87, 345–369 (1934).
- [85] Galwey, A.K. Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal. *hermochim. Acta* 413, 139– 183 (2004).
- [86] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed., pp. 9-51/56 (1999).
- [87] Kaduk, J. A. *Acta Cryst.* B58, 370–379 (2002).
- [88] B. Smeets, E. Iype, S. V. Nedea, H. A. Zondag, and C. C. M. Rindt. A DFT based equilibrium study on the hydrolysis and the dehydration reactions of MgCl₂ hydrates. *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 139, 124312 (2013).
- [89] Lin, S., Harada, M., Suzuki, Y., Hatano, H. CaO hydration rate at high temperature (1023 K). *Energ. Fuel* 20, 903–908 (2006).
- [90] Araten, David Ashboren. Carnallite Decomposition into Magnesia, Hydrochloric Acid and Potassium Chloride: A ‘Thermal Analysis Study; Formation of Pure Periclase. *J. appl. Chem. Biotechnol* 1973; 23: 77-86.
- [91] Ammar Khawam, and Douglas R. Flanagan. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *J. Phys. Chem. B*, 110 (35), 17315-17328 (2006).
- [92] Aran Solé, Xavier Fontanet, Camila Barreneche, Ingrid Martorell, A. Inés Fernández, Luisa F. Cabeza. Parameters to take into account when developing a new thermochemical energy storage system. *Energy Procedia* 2012;30: 380 – 387.
- [93] Aran Sole, Xavier Fontanet, Camila Barreneche, Ana I. Fernández, Ingrid Martorell, Luisa F. Cabeza, Requirements to consider when choosing a thermochemical material for solar energy storage, *Sol. Energy* 2013; 97: 398–404.
- [94] Gupta, D., Eom, H.-J., Cho, H.-R. & Ro, C.-U. Hygroscopic behavior of NaCl-MgCl₂ mixture particles as nascent sea-spray aerosol surrogates and observation of efflorescence during humidification. *Atmos. Chem. Phys.* 2015; 15:11273–11290.

REFERENCIAS