



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO KRAFT DE CELULOSA PARA MINIMIZAR LA
GENERACIÓN DE DREGS Y GRITS

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCION QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

FERNANDO ABEL ARENAS ARAYA

PROFESOR GUÍA:
FELIPE DÍAZ ALVARADO
PROFESOR CO-GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
PAULO ARAYA FIGUEROA
DANIEL NAVIA LÓPEZ

SANTIAGO DE CHILE

2019

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero Civil Químico y grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería, Mención Química

POR: Fernando Abel Arenas Araya

FECHA: 17/01/2019

PROFESOR GUÍA: Felipe Díaz Alvarado

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO KRAFT DE CELULOSA PARA MINIMIZAR LA GENERACIÓN DE DREGS Y GRITS

El presente trabajo tiene como propósito proponer medidas para minimizar la generación de residuos de una planta de producción de celulosa. Estas medidas están enfocadas en variaciones en flujos y concentraciones del ciclo de recuperación de licor, buscando disminuir los flujos de *dregs* y *grits*, que corresponden a residuos que actualmente se disponen en áreas controladas. Para lograrlo se opta por la medida con más alta jerarquía entre las disponibles para gestionar residuos: la prevención.

Se relacionan los flujos del proceso mediante distintas ecuaciones, principalmente a partir de los balances de masa por especie. La mayoría de los equipos del proceso no poseen reacciones químicas, excepto la caldera recuperadora, apagador de cal, caustificadores y horno de cal, que están relacionados directamente con la generación de *dregs* y *grits*. Ya que la aparición de estos residuos en el proceso depende de una reacción, se requieren expresiones cinéticas sensibles a los cambios en el proceso (concentraciones).

Se estableció que las reacciones en los equipos mencionados son de primer orden, determinándose los parámetros cinéticos que permitieran minimizar la diferencia entre los datos del año 2016 y el modelo planteado, mediante un ajuste de parámetros. Se validaron los ajustes con información del año 2016 y 2017, obteniéndose errores cuadráticos medios (R^2) entre los datos experimentales y del modelo en un rango de 0,52 y 0,95, que se aceptaron válidos en este trabajo, aunque presentan un margen de mejora.

Las medidas propuestas para mejorar los ajustes planteados están asociadas al uso de otro orden de reacción, utilización de un mayor espectro de datos para los ajustes y para bajos tiempos de residencia, entre otras. Sin embargo, se destaca que una mayor complejidad en las ecuaciones podría dificultar la obtención de la solución del problema de optimización, que resulta ser el resultado principal de este trabajo.

El problema de optimización para minimizar *dregs* y *grits* es no lineal (NLP) y se resolvió mediante el uso del solver global BARON, obteniéndose que en el escenario óptimo el flujo de *dregs* y *grits* disminuye en un 93%. Específicamente, en ese caso no se generan *grits*. Para lograrlo, la configuración óptima sugiere que la mayoría de las líneas del proceso que comunican operaciones unitarias disminuyan su caudal, mientras que los flujos de alimentación externa deben aumentar, supliendo los requerimientos del proceso.

Se destaca que con este trabajo se ha podido relacionar la optimización matemática al proceso productivo de la industria de celulosa, aportando una herramienta de toma de decisiones para la disminución de los residuos que se generan en el proceso.

Dedicatoria

Este trabajo va dedicado a mis padres, quienes permitieron que lograra cada uno de los pasos que he realizado en mi vida, incluyendo esta etapa que está finalizando. Ellos dieron la vida y más por apoyarme, facilitando cada momento adverso que iba ocurriendo desde pequeño hasta mi tiempo en la Universidad.

Este esfuerzo ha sido bastante largo, con momentos buenos y no tan buenos, el que no hubiera sido posible desarrollarlo sin el apoyo de ellos. Se merecen este logro y cualquier otro que alcance por estar siempre ahí acompañándome, sea físicamente o desde algún lugar del cielo. No hay forma de recompensar lo que han hecho por mí, pero espero que de alguna u otra forma se sientan orgullosos, ya que han sido parte muy importante en esto y en mi formación.

Este trabajo y la finalización de esta etapa en la Universidad son solamente un pequeño paso para todo lo que quiero realizar en el futuro y confío en que me estarán apoyando en todas mis decisiones, las que saben que me cuesta tomar, pero aún así daré lo mejor de mí en lo que haga, esperando que con ello se hubiesen sentido felices, tal como me lo solían manifestar siempre.

Los amo y gracias por todo.

Agradecimientos

Hay tantas personas a las que debería agradecerles en estos momentos, las que merecen que vaya directamente a darles un abrazo y reconocer todo lo que han hecho por mí.

En primer lugar está mi familia, tanto mis padres como mis hermanos. Sin todo su apoyo no estaría en estos momentos finalizando esta etapa de mi vida. Me han cuidado, a veces en exceso, y eso siempre se los agradeceré.

Durante el tiempo que llevo estudiando he hecho muchos amigos, algunos desde el colegio y otros en la Universidad, quienes se han vuelto muy importantes para mí. Quiero agradecer a mis compañeros del colegio, especialmente a aquellos que se han mantenido cerca pese a estar en carreras, facultades o universidades distintas.

Agradezco mucho también a mis amigos que conocí en la Universidad, especialmente a la Mari, Pato, Ceci, Nati, Mauri, Marcelo, Stefan, Caro, Cami y Galia, quienes han sido compañeros de cursos, viajes, etc. Y más que compañeros, han sido prácticamente mi familia durante muchos momentos. Amo todas las estupideces que hacemos y espero que siga así, porque son demasiado importantes para mí.

Existe una mención especial también para Felipe, mi amigo y prácticamente un hermano grande que he tenido en la Universidad. He aprendido muchísimo de él, quien siempre está dispuesto a ayudar a los demás y que me ha salvado en más de una ocasión. Terminar esta etapa ha sido en gran parte por el apoyo que me ha brindado.

Hay también personas que en poco tiempo se volvieron sumamente importantes para mí, estando en momentos muy difíciles y siempre escuchándome, por lo que no puedo dejar de nombrar a la Cata y la Andi, que lograron que en momentos en que todo se podría haber derrumbado, siguiera dándole a la vida y a la tesis. Aquí podría volver a mencionar a la pequeña Mari, quien en realidad debería estar en prácticamente todos mis agradecimientos.

Agradezco también la oportunidad de conocer tantas personas bonitas en mi paso por la Universidad, las que son de distintas generaciones en el DIQBM (o DIQBT para los old school) o en otras carreras y universidades. En particular, están mis amigos de la oficina ProSus que me han acompañado mucho, porque no salgo de ahí jaja; mis amigos de la Feria/Redes, con los que la he pasado muy bien y han hecho sumamente agradable y entretenida mi estadía en la U; mis amigos de la AChEIQ, que me hicieron sentir muy importante y agradezco tener a algunos cerca aún. Añado también a aquellos que componen el A2IC, que me han permitido aprender mucho en cuanto a docencia y formación de estudiantes, algo que considero muy relevante en mi vida.

Hay un montón de personas que me hubiese gustado nombrar y que no caben aquí, pero que en persona les iré agradeciendo (o seguiré, ya que con varios comencé hace años) y dándoles ese abrazo que se merecen por todo el apoyo que me han dado.

¡Gracias por tanto!...

Tabla de contenido

1	Introducción	1
1.1	Antecedentes generales.....	1
1.1.1	Proceso Kraft.....	1
1.1.2	Residuos de la producción de celulosa	6
1.1.3	Alternativas de gestión de residuos	7
1.1.4	Optimización	8
1.1.5	Caso de estudio.....	10
1.2	Objetivos	13
1.2.1	Objetivo general.....	13
1.2.2	Objetivos específicos.....	13
1.3	Metodología	13
2	Modelo de generación de dregs y grits.....	15
2.1	Introducción al modelo	15
2.2	Elaboración del modelo.....	27
2.2.1	Estimación de dregs y grits generados.....	27
2.2.2	Diagrama de flujos.....	31
2.2.3	Balances de masa	33
2.2.4	Ajuste de parámetros cinéticos.....	35
2.3	Reflexiones finales sobre la creación del modelo	62
2.4	Síntesis: Modelo de generación de dregs y grits.....	67
2.4.1	Modelo.....	67
2.4.2	Estimación de los flujos actuales utilizando el modelo	72
3	Problema de optimización para la minimización del flujo de residuos	74
3.1	Estructura del problema	74
3.1.1	Conjuntos	75
3.1.2	Parámetros	75
3.1.3	Variables.....	76
3.1.4	Restricciones	76
3.1.5	Función objetivo.....	80
3.2	Resultados del modelo.....	81
3.3	Comparación situación actual y optimizada	87
3.4	Reflexiones finales sobre el problema de optimización.....	90

4	Conclusión	91
	Glosario	93
	Bibliografía	94
	Anexos	98
	A. Estimación del caso base	98
	B. Composición de dregs y grits	103
	C. Balances de masa	105
	C.1 Tanque mezclador	105
	C.2 Caldera recuperadora	107
	C.3 Tanque disolvedor	110
	C.4 Clarificador	112
	C.5 Apagador de cal	114
	C.6 Caustificadores	116
	C.7 Filtros presurizados 1 y 2	118
	C.8 Tanque de lodos intermedios	120
	C.9 Filtro presurizado licor blanco débil	122
	C.10 Filtro de lodos	124
	C.11 Horno de cal	126
	C.12 Tanque licor blanco	129
	D. Cinética de reacción	131
	D.1 Ciclo sulfato - sulfuro	131
	D.2 Caustificación en el apagador de cal	135
	D.3 Caustificación en los caustificadores	140
	D.4 Calcinación	144
	E. Parámetros del problema de optimización	147

Índice de tablas

Tabla 1: Conceptos claves en la producción de celulosa.....	4
Tabla 2: Flujos promedio de licor negro y licor blanco durante el año 2016.....	11
Tabla 3: Composición del licor negro que ingresa al tanque mezclador.	11
Tabla 4: Variables asociadas a la calidad requerida en el licor blanco.	12
Tabla 5: Especies involucradas en la generación de dregs y grits, y su masa molar.....	17
Tabla 6: Duración de las mediciones de dregs, grits y lodos de cal.	27
Tabla 7: Generación mensual de D&G respecto a la producción de celulosa durante el 2016.	28
Tabla 8: Composición promedio de grits y dregs.	29
Tabla 9: Especies presentes en los flujos del proceso (F_1 a F_{14})	32
Tabla 10: Especies presentes en los flujos del proceso (F_{15} a F_{28}).....	32
Tabla 11: Presencia de reacciones químicas en los equipos del proceso	35
Tabla 12: Valores de las constantes de la reacción de la caldera recuperadora.	38
Tabla 13: Constantes de la velocidad de reacción de caustificación en el apagador de cal.	44
Tabla 14: Constantes de la velocidad de reacción de caustificación en los caustificadores.	51
Tabla 15: Composición promedio de grits y dregs.	62
Tabla 16: Error cuadrático medio de las reacciones en el apagador de cal y los caustificadores.	63
Tabla 17: Ecuaciones que definen el modelo de generación de dregs y grits.....	67
Tabla 18: Constantes presentes en las ecuaciones del modelo de generación de dregs y grits.	72
Tabla 19: Valores de los flujos involucrados en el ciclo de recuperación del licor el año 2016.	73
Tabla 20: Flujos y concentraciones en el escenario óptimo.	82
Tabla 21: Comparación entre los flujos promedio del año 2016 y el escenario óptimo.	87
Tabla 22: Fracción másica de las especies presentes en la fracción inorgánica del licor negro.....	98
Tabla 23: Fracción másica de las especies que conforman la parte sólida del LN de la caldera recuperadora.	100
Tabla 24: Fracción másica de las especies que conforman el licor negro que ingresa a la caldera recuperadora.	100
Tabla 25: Fracción másica de las especies que conforman la parte sólida del licor negro del tanque mezclador.	102
Tabla 26: Fracción másica de las especies que conforman el licor negro que ingresa a la caldera recuperadora.	102
Tabla 27: Fracción de Calcio en las moléculas que componen los dregs y grits.....	103
Tabla 28: Flujos y concentraciones de entrada y salida del tanque mezclador.....	105
Tabla 29: Flujos y concentraciones de entrada y salida de la caldera recuperadora. ...	108
Tabla 30: Flujos y concentraciones de entrada y salida del tanque disolvedor.	110
Tabla 31: Concentraciones de los principales compuestos presentes en el LBD.	111
Tabla 32: Flujos y concentraciones de entrada y salida del clarificador.....	112

Tabla 33: Flujos y concentraciones de entrada y salida del apagador de cal.	114
Tabla 34: Flujos y concentraciones de entrada y salida de los caustificadores.	116
Tabla 35: Flujos y concentraciones de entrada y salida de los filtros presurizados.	118
Tabla 36: Flujos y concentraciones de entrada y salida del tanque de lodos intermedios.	120
Tabla 37: Flujos y concentraciones de entrada y salida del filtro presurizado de LBD.	123
Tabla 38: Flujos y concentraciones de entrada y salida del filtro de lodos.....	125
Tabla 39: Flujos y concentraciones de entrada y salida del horno de cal.	126
Tabla 40: Flujos y concentraciones de entrada y salida del tanque de LB.....	129
Tabla 41: Valores de las constantes de la reacción de la caldera recuperadora.	133
Tabla 42: Constantes de la velocidad de reacción de caustificación en el apagador de cal.	138
Tabla 43: Constantes de la velocidad de reacción de caustificación en los caustificadores.	142
Tabla 44: Masa molar empleadas como parámetros del problema.....	147
Tabla 45: Fracciones y concentraciones empleadas como parámetros del problema.	148
Tabla 46: Flujos empleados como parámetros del problema.	149
Tabla 47: Relaciones de concentraciones empleadas como parámetros del problema.	150
Tabla 48: Parámetros asociados a las reacciones presentes en el problema.....	151

Índice de figuras

Figura 1: Etapas principales del proceso de producción Kraft de celulosa. Elaboración propia con información de [11].	2
Figura 2: Grits [21].	6
Figura 3: Dregs [21].	7
Figura 4: Estrategia jerarquizada para la gestión de residuos. Elaboración propia con información de [28].	8
Figura 5: Diagrama de flujos del proceso de recuperación de licor en la planta estudiada. Elaboración propia con información de [11].	18
Figura 6: Flujos de entrada y salida del tanque mezclador.	19
Figura 7: Flujos de entrada y salida de la caldera recuperadora.	19
Figura 8: Representación del hogar de la caldera de recuperación [57].	20
Figura 9: Flujos de entrada y salida del tanque disolvedor.	21
Figura 10: Flujos de entrada y salida del clarificador.	21
Figura 11: Flujos de entrada y salida del apagador de cal.	22
Figura 12: Flujos de entrada y salida de los caustificadores.	22
Figura 13: Flujos de entrada y salida de los filtros presurizados.	23
Figura 14: Flujos de entrada y salida del tanque de lodos intermedios.	23
Figura 15: Flujos de entrada y salida del filtro presurizado de LBD.	24
Figura 16: Flujos de entrada y salida del filtro de lodos.	24
Figura 17: Flujos de entrada y salida del horno de cal.	25
Figura 18: Flujos de entrada y salida del tanque de licor blanco.	25
Figura 19: Diagrama de flujos del proceso de recuperación de licor en la planta estudiada. Elaboración propia con información de [11].	31
Figura 20: Equipos del proceso en que se originan dregs (verde) y grits (naranja), destacando los flujos en que se encuentran. Elaboración propia con información de [11].	36
Figura 21: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para el carbono en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.	39
Figura 22: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de carbono de la caldera recuperadora, comparando con información del año 2016.	40
Figura 23: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de carbono de la caldera recuperadora, comparando con información del año 2017.	41
Figura 24: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie Na_2CO_3 en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.	44
Figura 25: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie NaOH en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con información del año 2016.	45
Figura 26: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de Na_2CO_3 a la salida del apagador de cal, comparando con información del año 2016.	46
Figura 27: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de Na_2CO_3 a la salida del apagador de cal, comparando con información del año 2017.	47

Figura 28: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de NaOH a la salida del apagador de cal, comparando con información de los años 2016.	48
Figura 29: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de NaOH a la salida del apagador de cal, comparando con información de los años 2016.	49
Figura 30: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie Na_2CO_3 en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.	52
Figura 31: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie NaOH en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.	52
Figura 32: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de Na_2CO_3 a la salida de los caustificadores, comparando con información del año 2016.	53
Figura 33: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de Na_2CO_3 a la salida de los caustificadores, comparando con información del año 2017.	54
Figura 34: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de NaOH a la salida de los caustificadores, comparando con información del año 2016.	55
Figura 35: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de NaOH a la salida de los caustificadores, comparando con información del año 2017.	55
Figura 36: Comparación entre datos experimentales y los obtenidos a través del modelo ajustado para la especie CaCO_3 en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.	58
Figura 37: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de CaCO_3 del horno de cal, comparando con información del año 2016.	59
Figura 38: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de CaCO_3 del horno de cal, comparando con información del año 2017.	60
Figura 39: Flujos de entrada y salida del tanque mezclador.	105
Figura 40: Flujos de entrada y salida de la caldera recuperadora.	107
Figura 41: Flujos de entrada y salida del tanque disolvedor.	110
Figura 42: Flujos de entrada y salida del clarificador.	112
Figura 43: Flujos de entrada y salida del apagador de cal.	114
Figura 44: Flujos de entrada y salida de los caustificadores.	116
Figura 45: Flujos de entrada y salida de los filtros presurizados.	118
Figura 46: Flujos de entrada y salida del tanque de lodos intermedios.	120
Figura 47: Flujos de entrada y salida del filtro presurizado de LBD.	122
Figura 48: Flujos de entrada y salida del filtro de lodos.	124
Figura 49: Flujos de entrada y salida del horno de cal.	126
Figura 50: Flujos de entrada y salida del tanque de licor blanco.	129
Figura 51: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para el carbono en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.	134
Figura 52: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie Na_2CO_3 en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.	138

Figura 53: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie NaOH en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con información del año 2016.	139
Figura 54: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie Na ₂ CO ₃ en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.	142
Figura 55: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie NaOH en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.	143
Figura 56: Concentración de CaCO ₃ en el horno de cal en el año 2016. El ajuste se realiza con información del año 2016.	146
Figura 57: Concentración de CaCO ₃ en el horno de cal en el año 2017. El ajuste se realiza con información del año 2016.	146

Capítulo 1

Introducción

El papel es un material que ha tenido una gran importancia a lo largo de la historia, dados sus múltiples usos. Su fabricación requiere como materia prima principal la pulpa de celulosa, que es un biopolímero que pertenece a la familia de los hidratos de carbono [1][2].

A nivel mundial, la producción de pulpa de celulosa alcanzada el año 2015 fue de 168.027.000 toneladas, con un 3% de participación de la industria chilena, ubicándose en el décimo lugar a nivel mundial [3][4].

Existen distintos procesos para la producción de celulosa, siendo el tipo Kraft el dominante a nivel mundial, debido a sus ventajas en la resistencia de la pulpa y la recuperación de productos químicos [5].

La madera, materia prima principal del proceso, puede provenir de distintos tipos de árboles. En Chile, los dos tipos más empleados corresponden a eucalipto y pino radiata, que se diferencian en el largo de la fibra: el eucalipto presenta fibras cortas de celulosa; y el pino radiata, largas [6].

El proceso de elaboración de celulosa genera residuos, entre ellos los *dregs* y *grits* [7], cuya reducción motiva este trabajo.

A continuación, se encuentran algunos antecedentes para luego presentar el trabajo y sus objetivos. La información se resume en los siguientes tópicos: Proceso Kraft, residuos de la producción de celulosa, alternativas de gestión de residuos, optimización y el caso de estudio.

1.1 Antecedentes generales

1.1.1 Proceso Kraft

El propósito general del Proceso Kraft es transformar la madera a celulosa, mediante la separación de las fibras de la madera y la inclusión de licores de cocción. Tales licores corresponden a soluciones acuosas que permiten remover compuestos indeseados y transformar las fibras en pulpa de celulosa.

El proceso considera dos líneas principales: una relacionada con la madera, cuya fibra conforma la celulosa y otra que corresponde al ciclo de recuperación del licor.

Inicialmente, la madera es cortada y transformada a astillas para ingresar a una etapa de cocción donde se extrae la lignina presente en ella. En este proceso pierde consistencia y es transformada en pulpa de celulosa, que se limpia y seca para luego otorgarle la forma requerida para su comercialización [8].

El licor empleado para obtener la pulpa se denomina licor blanco (LB), compuesto principalmente por Na_2S y $NaOH$ disueltos en agua. Se utiliza para separar las fibras de celulosa, impregnándose de lignina y pasando a ser licor negro (LN), conformado por materia orgánica (C,H,O) e inorgánica (C,O,Na,S,K,Cl) [9]. Para ser empleado nuevamente en el proceso, se requiere transformar el licor negro en licor blanco, necesitando el uso de cal viva (CaO), que forma $CaCO_3$ en el denominado ciclo de la cal [10].

Las etapas fundamentales del proceso Kraft se observan en la Figura 1 y se describen a continuación [8].

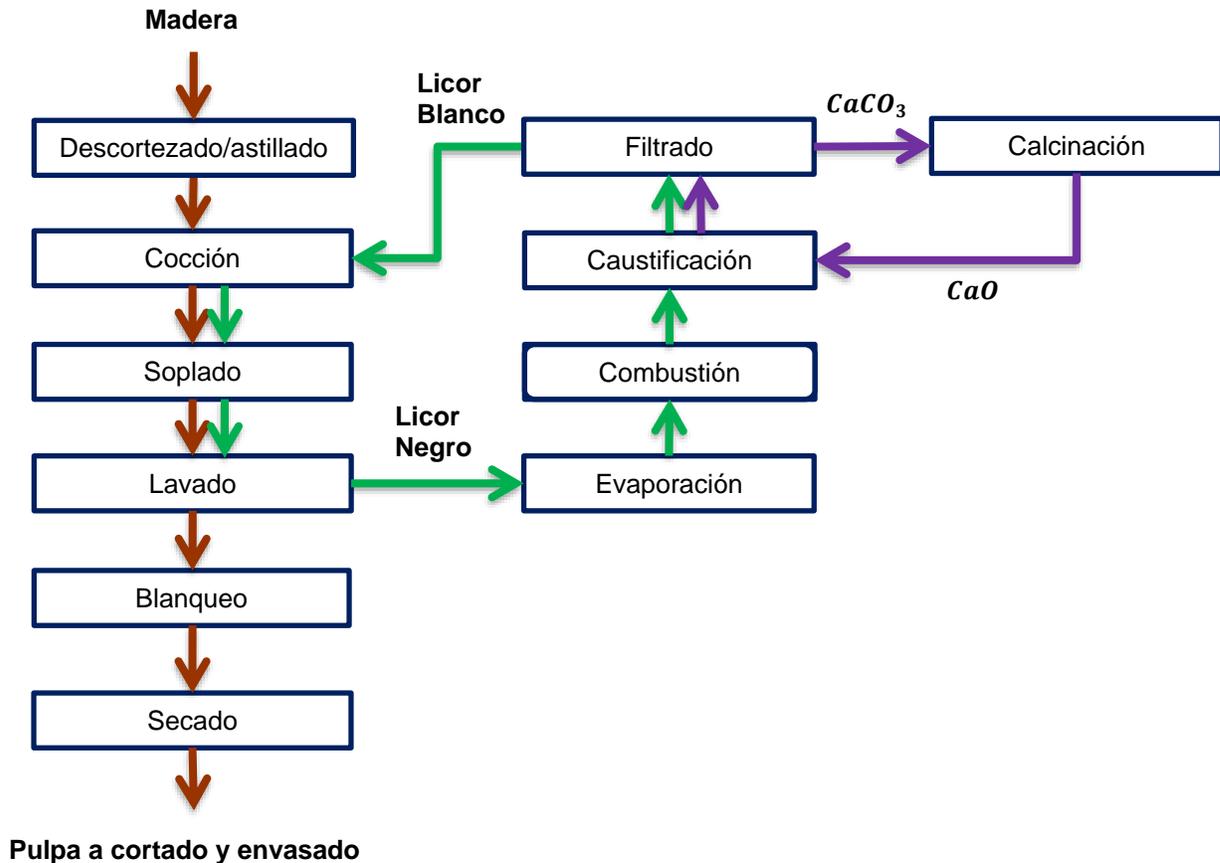


Figura 1: Etapas principales del proceso de producción Kraft de celulosa. Elaboración propia con información de [11].

1.1.1.1 Ciclo de la fibra

El propósito de este ciclo es transformar la madera en pulpa de celulosa, eliminando los compuestos indeseados del producto final.

Descortezado y astillado

El proceso productivo comienza con la recepción de la madera y la separación de la corteza. Posteriormente, la madera se limpia y se transforma a astillas, dándole un tamaño adecuado para el correcto desempeño de las siguientes etapas del proceso [11].

Cocción

Las astillas son precalentadas y luego ingresan al digestor, donde se mantienen junto al licor blanco durante un tiempo determinado a una temperatura de 115 a 120[°C], promoviendo una absorción uniforme del licor al interior de las astillas y que el licor permita la separación de la lignina presente en éstas [8].

Soplado

Luego de salir del digestor, las astillas se deshacen y forman una pulpa por efecto del aumento de presión en columnas de alta presión. El vapor que se genera en esta etapa es recuperado para prevaporizar las astillas que deben ingresar al digestor, reduciendo el uso de vapor vivo [12].

Lavado

Para que la pulpa cumpla con las características deseadas, es lavada con agua fría en circulación, eliminando todo el reactivo residual de la etapa de cocción, que es enviado al ciclo de recuperación del licor. Se busca preparar la pulpa para el blanqueo, separando los compuestos indeseados [13][14].

Blanqueo

En esta etapa se elimina la lignina remanente y se blanquea la pulpa, alcanzando los estándares de calidad requeridos en el mercado. La medida para cuantificar el nivel de lignina presente en la pulpa es mediante el *Índice Kappa* [11].

Secado

Luego de ser blanqueada, la pulpa es homogeneizada y se procede a generar hojas de celulosa. Para alcanzar los requerimientos del producto final, se seca hasta tener entre un 10 y 14% de humedad, cumpliéndose con el objetivo principal del proceso kraft. Posterior a ello, ingresa a una cortadora para dar la presentación final, alcanzando las condiciones requeridas para su comercialización [14].

1.1.1.2 Ciclo de recuperación

El propósito del ciclo de recuperación es transformar el licor negro en licor blanco, logrando la calidad necesaria para ser empleado nuevamente en la etapa de cocción. Los conceptos principales asociados a la calidad del licor se resumen en la Tabla 1 [8]:

Tabla 1: Conceptos claves en la producción de celulosa.

Término	Definición	Unidad
Álcali total	Suma de $NaOH + Na_2S + Na_2CO_3 + Na_2SO_4 + Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3$	$\frac{g}{l}$
Álcali total tratable (ATT)	Suma de $NaOH + Na_2S + Na_2CO_3$	$\frac{g}{l}$
Álcali activo (AA)	Suma de $NaOH + Na_2S$	$\frac{g}{l}$
Álcali efectivo (AE)	Suma de $NaOH + 0,5 \cdot Na_2S$	$\frac{g}{l}$
Actividad	Razón de AA a ATT	—
Causticidad	Razón de $NaOH$ a $NaOH + Na_2CO_3$	—
Sulfidez	Razón de Na_2S a AA o ATT, según corresponda	—
Ef. caustificación	Razón de $NaOH$ de caustificación a $NaOH + Na_2CO_3$	—
Álcali residual (LN)	Concentración de álcali	$\frac{g}{l}$
Ef. reducción (LV)	Razón de Na_2S a $Na_2S + Na_2SO_4$	—

Las etapas que conforman el ciclo de recuperación se describen a continuación:

Evaporación

El licor residual extraído en la etapa de lavado se conoce como licor negro débil (LND), el que está compuesto por materia orgánica e inorgánica, especificada anteriormente. Contiene entre un 12 y 18% de masa seca, valor que se busca aumentar a través de una serie de evaporadores, alcanzando sobre el 70% de masa seca, pasando a ser denominado licor negro grueso (LNG). En el caso de emplear posterior a ello un superconcentrador, se puede obtener hasta un 80% de masa seca. En esta etapa es posible agregar sulfato de sodio (Na_2SO_4) al licor negro en un tanque mezclador, que posteriormente reaccionará con el carbono remanente de la combustión del licor negro [10][11].

Combustión del licor negro

El licor negro grueso es combustionado en una caldera recuperadora, donde se obtiene energía a partir de la reacción de su materia orgánica, además de recuperar los químicos inorgánicos empleados en el digestor.

La combustión en la caldera transforma el material orgánico en productos gaseosos a través de procesos de secado, pirólisis, gasificación y combustión homogénea [15].

La fracción inorgánica del licor negro se transforma en un material fundido, compuesto principalmente por Na_2S y Na_2CO_3 [16]. Éste se mezcla con licor blanco débil (LBD) proveniente de la zona de caustificación, formando licor verde (LV) compuesto mayormente por Na_2S , Na_2CO_3 y H_2O [11].

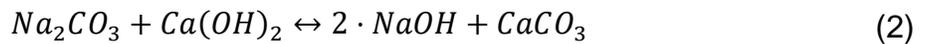
Caustificación

Esta etapa cumple un rol muy importante: el licor verde se transforma en licor blanco con una concentración adecuada para el proceso de cocción. Idealmente, con este proceso se debería suministrar al digestor un licor blanco uniforme y que presente una concentración mínima de productos inertes para la cocción, considerados como residuos para el proceso [16].

La transformación del licor se da en dos etapas: La primera corresponde al apagado de la cal, donde se adiciona cal viva (CaO) al licor verde, reaccionando con el agua presente en éste, formando así cal hidratada ($Ca(OH)_2$) a través de la reacción (1):



La segunda etapa involucra a la cal hidratada originada durante el apagado, la que reacciona con Na_2CO_3 presente en el licor verde según se observa en la reacción (2):



La segunda etapa, cuya reacción corresponde a la caustificación, es reversible y el sentido en que se desplaza está relacionado con la concentración relativa de los reactantes y productos. Bajas concentraciones de álcali en el licor verde permite alcanzar mayores conversiones, dado que en mayores concentraciones se desacelera la formación de $NaOH$. Se desea tener una alta conversión, dado que el Na_2CO_3 que no se transforma se mantiene como material inerte para la cocción, provocando la necesidad de una alimentación externa de $NaOH$ [17].

Pese a que sean dos reacciones distintas, éstas pueden ocurrir en simultáneo a medida que se forma la cal hidratada. Se estima que alrededor del 80% de la reacción de caustificación ocurre en el apagador [8].

Filtrado

El licor blanco generado en la caustificación posee compuestos no deseados para la etapa de cocción, que deben removerse y para ello se emplean filtros presurizados. Uno de los flujos de salida corresponde al licor blanco, mientras que la otra salida corresponde a lodos de cal, que se envían al horno para obtener cal viva. Sin embargo, antes de llegar al horno ingresan a un último filtro para obtener la mayor parte del licor blanco residual presente en los lodos. Éste es el denominado licor blanco débil [11].

Calcinación

Los lodos de cal que provienen de los filtros están compuestos principalmente por $CaCO_3$. Éstos son secados y calcinados dentro del horno a altas temperaturas (850-900 [°C]), produciendo la reacción (3):



El CaO formado se envía al apagador de cal para que reaccione con el licor verde, completando el ciclo de la cal. El material que no reacciona correctamente se transforma en impurezas que son eliminadas a través del apagador de cal [10].

1.1.2 Residuos de la producción de celulosa

Entre los residuos que se generan en la producción de celulosa se encuentran los *dregs* y *grits* (D&G), que representan la fracción más importante de los residuos dispuestos por la planta de caustificación en una fábrica de pulpa que emplee el método Kraft [7].

1.1.2.1 Grits

Los *grits* son subproductos no deseados (residuos) sólidos compuestos principalmente por calcio, carbonato de calcio e impurezas de la cal, como sodio, azufre, entre otras. Se originan principalmente a partir de la reacción incompleta del carbonato de calcio ($CaCO_3$) en el horno y de la cal viva (CaO) que no se convierte a $Ca(OH)_2$ en el apagador, según las reacciones (1) y (3) [7][18][19][20]. La apariencia de los *grits* es la observada en la Figura 2.

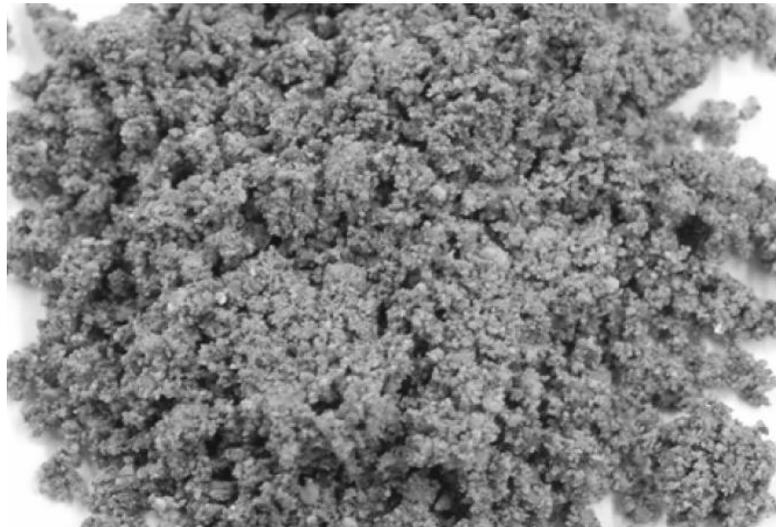


Figura 2: Grits [21].

1.1.2.2 Dregs

Los *dregs* consisten en carbón no convertido en la combustión e impurezas inorgánicas (principalmente compuestos de calcio y hierro) [10]. Este subproducto es la fuente no reciclable más grande de residuos sólidos en las fábricas de pulpa [22]. Los *dregs* se obtienen a partir del licor verde antes de su ingreso al apagador. Sin embargo, la formación del carbón no combustionado (char) que lo constituye está relacionada con la combustión incompleta de la materia orgánica del licor negro, cuyas reacciones ocurren en la caldera recuperadora [23].

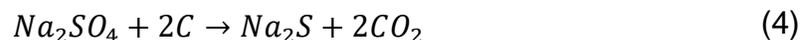
Por otro lado, el carbonato de calcio que los constituye puede presentarse en forma de material suspendido arrastrado en el licor blanco débil o conformando el fundido proveniente de la caldera recuperadora [7][24]. Sin embargo, es posible desestimar el

aporte en el fundido debido a que el calcio es uno de los elementos que se presentan en menor proporción en el licor negro, alcanzando una concentración de 600 [ppm] [25]. En la Figura 3 se observa la apariencia de los *dregs*.



Figura 3: *Dregs* [21].

Las reacciones principales que ocurren en la caldera y que están relacionadas con la formación de *dregs* componen un ciclo de sulfato y sulfuro de sodio, observándose a continuación [26]:



Así, la causa más probable de la generación de *dregs* está relacionada con la combustión incompleta del material orgánico del licor negro que ingresa a la caldera, y con la presencia de carbonato de calcio en el flujo de licor blanco débil.

1.1.3 Alternativas de gestión de residuos

En Chile, desde el año 2016 se encuentra vigente la Ley 20.920 que “*tiene por objeto disminuir la generación de residuos y fomentar la reutilización, reciclaje y otro tipo de valorización, a través de la instauración de la responsabilidad extendida del productor y otros instrumentos de gestión de residuos, con el fin de proteger la salud de las personas y el medio ambiente*” [27].

Entre las opciones mencionadas se prefiere la prevención o disminución en la generación. Si no son posibles, se opta por reutilizar, posteriormente reciclar o, en menor medida, valorizar. Si no existe otra alternativa, se disponen los residuos. Esta priorización queda representada en la Figura 4 [28].

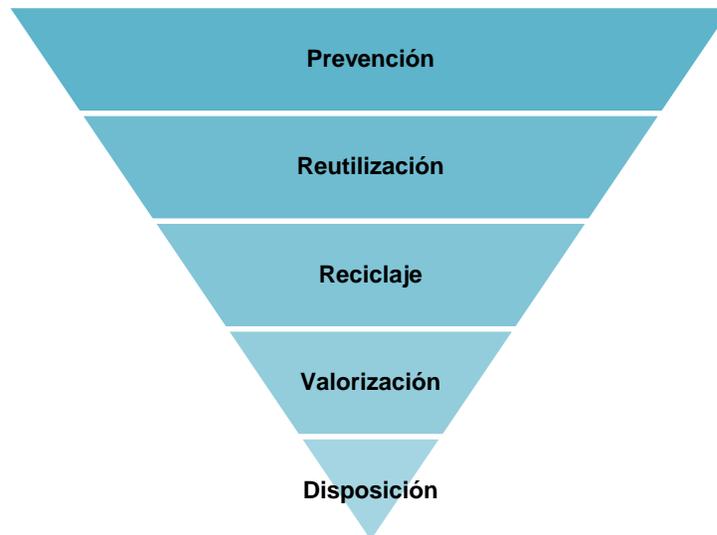


Figura 4: Estrategia jerarquizada para la gestión de residuos. Elaboración propia con información de [28].

1.1.4 Optimización

Una de las alternativas para reducir la generación de residuos es modificar variables de proceso con un enfoque sistémico, utilizando herramientas de optimización. En distintos contextos se ha buscado optimizar procesos con diferentes fines, configurando diseños que permitan disminuir el consumo energético, según la distribución de los equipos de la línea productiva o creando modelos matemáticos que representen el proceso para determinar condiciones de operación óptimas, abarcando sectores específicos o el proceso completo [29][30].

1.1.4.1 Optimización matemática

La optimización matemática busca obtener la mejor solución posible de un problema estudiado, es decir, el mejor valor posible de las variables cuando existe flexibilidad en su asignación, es decir, posee grados de libertad positivos, apoyando la toma de decisiones. Para esto se plantean modelos que corresponden a una herramienta para representar la realidad, aplicando la optimización matemática tanto a escala molecular como industrial [31][32].

La aplicación de la optimización en los procesos se efectúa a través de tres etapas principales:

Representación de alternativas

Se plantea una superestructura, que corresponde a un diagrama de flujo que incluye todas las alternativas a evaluar, considerando flujos que podrían ser factibles u óptimos. La superestructura planteada dependerá de cada proceso, según el número de diferentes equipos y los flujos que los conectan [33][34].

Modelo matemático

El modelo de optimización es representado matemáticamente de la siguiente forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \min \quad f(x, y) \\ x, y \\ \text{s. a} \quad h(x, y) = 0 \\ \quad \quad g(x, y) \leq 0 \\ \quad \quad x \in X \subseteq R^n \\ \quad \quad y \in Y = \{0,1\}^l \end{array} \right. \quad (7)$$

Donde:

- x es un vector con n variables continuas que pueden representar flujos, concentraciones, temperaturas, presiones, entre otras variables del proceso.
- y es un vector de l variables binarias que, por ejemplo, denota la existencia ($y = 1$) o ausencia ($y = 0$) de una unidad del proceso en el diagrama de flujos óptimo. Por ejemplo, puede representar la inclusión o eliminación de un equipo, materia prima o producto del proceso.
- $f(x, y)$ es la función objetivo, que corresponde a una relación entre variables de decisión, cuyo mejor valor (mayor o menor) corresponde a la solución óptima del problema.
- $h(x, y)$ son las restricciones de igualdad, que pueden representar los balances de masa, energía relaciones de equilibrio u otras expresiones similares que constituyen las restricciones del proceso.
- $g(x, y)$ corresponde a inecuaciones que denotan especificaciones de diseño, restricciones de factibilidad o lógicas, entre otras [33][35].

En el caso en que no existan variables y binarias y que las funciones $f(x)$, $g(x)$ y $h(x)$ sean funciones lineales, se considera que (7) es un problema de programación lineal (LP). Si algunas de las funciones anteriores son no lineales, transforman el problema en uno de programación no lineal (NLP). Tanto para LP como para NLP existen versiones generalizadas en que se incorporan variables y binarias, denominándose problemas de programación lineal mixta (MILP) o problemas de programación no lineal mixta (MINLP), respectivamente [36].

Uno de los modelos más comunes y característicos de la Ingeniería Química corresponden a los balances de masa de los equipos y sus especies, cuya naturaleza genera problemas no lineales, debido a los términos bilineales que los conforman: multiplicación entre flujos y concentraciones [37].

Algoritmo de resolución

Aquellos problemas de naturaleza no lineal, como la mayoría de las formulaciones de optimización para la Ingeniería de Procesos, pueden presentar distintos óptimos locales [38]. Debido a ello es recomendable utilizar algoritmos de optimización global, previniendo la convergencia a óptimos locales.

La mayoría de los algoritmos de optimización pueden ser clasificados como determinísticos o estocásticos. Ejemplos de algoritmos con enfoque determinísticos son: *cutting planes* [39], *branch and bound* [40] y *análisis de intervalos* [41]. Por otro lado, algoritmos de enfoque estocástico pueden ser *algoritmos de simulación* [42] y *algoritmos genéticos* [43], que poseen una alta probabilidad de encontrar el óptimo global, pero no lo garantizan.

Una de las principales herramientas para resolver problemas de optimización no lineal corresponde al solver BARON (Branch-And-Reduce Optimization Navigator), que es un sistema computacional que implementa algoritmos con enfoque determinístico para la solución global de problemas NLP y MINLP [44][45].

1.1.4.2 Optimización en Ingeniería de Procesos

El modelo de optimización se resuelve empleando la estrategia que mejor se adapte a las características de la función objetivo, restricciones y variables [33]. En particular, la naturaleza de los balances de masa presentes en la Ingeniería de Procesos genera que se empleen, principalmente, estrategias que resuelven problemas no lineales.

Actualmente, debido a las necesidades y competencia en la industria de procesos a nivel mundial, ha surgido un área que relaciona la ingeniería química y la investigación de operaciones: *Enterprise-wide optimization* (EWO). Su foco principal es la optimización de las plantas manufactureras, con modelos lineales o no lineales, y estrategias estocásticas o determinísticas [46].

El objetivo de esta optimización es obtener la configuración óptima entre todas las posibilidades existentes en la superestructura planteada. Por ejemplo, la producción en una planta manufacturera se puede representar a partir de nodos y arcos, para luego plantear matemáticamente la búsqueda del óptimo, es decir, aquel punto más cercano al ideal del proceso: alta productividad, baja emisión de residuos, entre otros [47].

Implementar una producción óptima puede reducir costos operacionales, aumentar los márgenes de mejora y mantenerse dentro de los estándares ambientales requeridos [48]. Las variables más comunes en este tipo de problemas corresponden a flujos y concentraciones [49].

1.1.5 Caso de estudio

Usualmente los *dregs* y *grits* generados en la planta son enviados al área de disposición controlada (ADC) [11][50]. Para evitar su disposición se han evaluado otras alternativas, como su transformación en soportes para productos agrícolas, recubrimiento de escombros, fabricación de cementos, entre otros [51]. Sin embargo, la empresa dueña de la planta desea evitar su generación en lugar de su reutilización o disposición, subiendo en la jerarquía de tratamiento de residuos que propone la ley [27][52].

Es importante destacar que la empresa desconoce cómo son generados los *dregs* y los *grits*. En consecuencia, el presente trabajo debe comenzar con la propuesta de un

mecanismo de generación de *dregs* y *grits*, para hacer posible la posterior evaluación de modificaciones que permitan minimizar la generación de los mismos.

Caso base

Como caso base se asume una producción de licor blanco mayor o igual al flujo promedio generado en el año 2016 en la planta de producción de celulosa a partir de pino radiata, cumpliendo con las concentraciones mínimas requeridas por el proceso. Para lograr esta producción, se asume un ingreso de licor negro al tanque mezclador de la etapa de evaporación igual al promedio del año 2016 con concentraciones referenciales. Los flujos se encuentran en la Tabla 2, mientras que la composición del licor negro se estimó en el Anexo A y sus valores se resumen en la Tabla 3.

Tabla 2: Flujos promedio de licor negro y licor blanco durante el año 2016.¹

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$
<i>LN</i>	#
<i>LB</i>	#

Tabla 3: Composición del licor negro que ingresa al tanque mezclador.

Especie	Fracción másica x_i [%]
<i>Na₂S</i>	#
<i>Na₂CO₃</i>	#
<i>Na₂SO₄</i>	#
<i>C</i>	#
<i>Otros</i>	#
<i>H₂O</i>	#
Total	100

Las especies denominadas como *otros* corresponden a la materia orgánica del licor negro sin considerar el carbono, teniendo como elementos principales *H* y *O*. [9]

Para asegurar la calidad del licor blanco, se deben cumplir los valores especificados para los parámetros de la Tabla 4:

¹ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

Tabla 4: Variables asociadas a la calidad requerida en el licor blanco. ²

Variable	Valor mínimo	Valor máximo	Unidad
Concentración de $NaOH$	#	#	$\frac{g}{l}$
Concentración de Na_2CO_3	#	#	$\frac{g}{l}$
$ATT_{Licor\ blanco}$	#	#	$\frac{g}{l}$
$AE_{Licor\ blanco}$	#	#	$\frac{g}{l}$
$Causticidad_{Licor\ blanco}$	#	#	$\frac{g}{l}$
$Sulfidez_{Licor\ blanco}$	#	#	$\frac{g}{l}$

Límite de batería

El límite de batería comprende desde el ingreso del licor negro al tanque mezclador hasta la obtención de licor blanco a partir del proceso de caustificación, donde se incorpora el ciclo de la cal. En este proceso se consideran alimentaciones de insumos como Na_2SO_4 , CaO , $CaCO_3$ y $NaOH$, además de agua y licor negro. Se establecen flujos de salida de gases de combustión, lodos de cal, *dregs* y *grits*, junto con el flujo de licor blanco requerido.

Consideraciones

El presente estudio propone la determinación de la producción actual de *dregs* y *grits* de la planta estudiada, además de la creación de un modelo predictivo para la producción de *dregs* y *grits*. Se busca analizar la factibilidad de minimizar la generación de estos componentes manteniendo la actual producción, con el propósito de evaluar las modificaciones necesarias en los flujos ya existentes para lograr ese objetivo.

Específicamente, se analizará y propondrá una combinación óptima de valores para flujos y concentraciones, sin incluir variaciones de temperatura debido a los rangos acotados en que fluctúa esta variable durante la operación, según información entregada por operadores de la planta.

Se estudia, principalmente, la formación de residuos a partir de las reacciones mencionadas en la sección 1.1.2. Por esta razón se analiza la formación de CaO y $CaCO_3$, representantes de la generación de *grits*; y C para representar la formación de *dregs*, debido a que se propone que el $CaCO_3$ presente en este subproducto proviene de separaciones del licor con lodos de cal.

² Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

Los balances de masa que describen la generación de *dregs* y *grits* requieren la multiplicación de flujos y concentraciones, que son variables en el problema, justificando el planteamiento de un modelo de optimización no lineal (NLP).

Entonces, la novedad de este trabajo corresponde a la implementación de herramientas de optimización matemática en el proceso productivo de la industria de celulosa, con el propósito de reducir los residuos que se generan.

Hipótesis

Dado el contexto de la planta estudiada, se plantea que el proceso actual de producción de celulosa no se encuentra optimizado respecto a la generación de *dregs* y *grits*, estableciéndose que sería posible disminuir la producción de estos residuos mediante herramientas de optimización matemática.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Proponer medidas para minimizar la generación *dregs* y *grits* mediante modelos del proceso de recuperación de licor, decidiendo flujos y concentraciones a través de un problema de optimización no lineal.

1.2.2 Objetivos específicos

- Diagnosticar la situación actual del proceso kraft de una planta productora de celulosa respecto a la generación de *dregs* y *grits*.
- Plantear y validar un modelo de generación de *dregs* y *grits* a partir de la información de la planta.
- Plantear un modelo de optimización determinístico para minimizar la generación de los subproductos mencionados.
- Implementar y resolver el modelo de optimización desarrollado con la información de la planta estudiada.
- Proponer modificaciones para el proceso actual, respecto a flujos y concentraciones.

1.3 Metodología

Lograr el objetivo de este trabajo requiere inicialmente conocer cómo se originan los *dregs* y *grits*. Por esta razón, se plantea un modelo de generación, que posteriormente será optimizado, tal como se detalla a continuación.

La creación del modelo de generación de *dregs* y *grits* comienza con la identificación de las variables más representativas para la formación de estos subproductos, a partir de referencias bibliográficas y experiencia de los operadores de la planta estudiada. El trabajo con ellos y los ingenieros de procesos es fundamental para adquirir los datos que

permitan diagnosticar la situación actual del proceso respecto a los subproductos generados.

Se profundizará el estudio en los equipos de la línea de recuperación que tengan una relación más cercana a la generación de *dregs* y *grits*, planteando los balances de masa existentes en ellos. A partir de estos balances y de la información de la planta, se determinan las leyes cinéticas de las reacciones involucradas en la generación de los residuos de interés, empleando constantes cinéticas ajustadas al comportamiento de datos obtenidos del proceso en estudio, utilizando en algunos casos información bibliográfica como iterador inicial en los ajustes.

La optimización de la línea de recuperación del licor requiere plantear restricciones del problema, considerando capacidad de equipos, flujos y concentraciones requeridas, entre otras. Por otro lado, se necesita establecer la función objetivo del problema de optimización, asociada a la minimización de *dregs* y *grits*.

La resolución del problema de optimización se efectuará mediante el software GAMS³, para obtener una combinación óptima de flujos y concentraciones. Los resultados obtenidos se compararán con los valores actuales de la planta estudiada, para así proponer modificaciones del proceso actual y factores a considerar en una eventual implementación.

³ Disponible en: www.gams.com/download/

Capítulo 2

Modelo de generación de dregs y grits

El principal objetivo de este trabajo está relacionado con la minimización de la generación de *dregs* y *grits*. Se requiere, entonces, conocer el nivel actual de formación de estos residuos para, posteriormente, disminuir ese valor. Es por ello que en este capítulo se estimará el valor actual de los flujos de *dregs* y *grits* en la planta estudiada.

Adicionalmente, se plantea que el valor de los flujos de residuos generados son una consecuencia de otros flujos del ciclo de recuperación del licor. Entonces, se propondrá un modelo que los relacionará, permitiendo que al finalizar el capítulo se conozcan los valores actuales de los flujos involucrados en este ciclo.

El modelo desarrollado en el presente capítulo será utilizado en el Capítulo 3 para obtener los flujos óptimos del proceso, que minimicen la generación de *dregs* y *grits*.

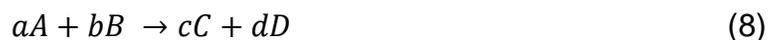
2.1 Introducción al modelo

Como se mencionó anteriormente, se desea determinar los valores de los flujos del ciclo de recuperación del licor, incluyendo los residuos generados. Los valores se obtendrán mediante relaciones de los flujos, que serán principalmente balances de masa, componiendo así un modelo de generación de *dregs* y *grits*. Además, se planteará un diagrama de flujos con las principales especies y equipos presentes dentro del límite de batería establecido previamente.

Algunos flujos son conocidos y otros se determinarán a partir de los balances de masa, tanto globales como por especies, considerando aquellos que tienen relación con la formación de *dregs* y *grits* en el ciclo de recuperación del licor. Una de las mayores dificultades en este planteamiento es la determinación de expresiones cinéticas en los reactores del proceso, donde se emplea información medida directamente en la planta estudiada y registros históricos de los residuos generados.

Las variables involucradas en la determinación de la velocidad de una reacción química son generalmente la temperatura, la presión y la composición, expresada como concentraciones. Esta velocidad puede ser entendida como *la velocidad de descomposición de uno de los reactantes o la velocidad de formación de uno de los productos* [53].

La velocidad de reacción de las especies se puede relacionar a través de los coeficientes estequiométricos. Considerando como ejemplo la reacción (8) :

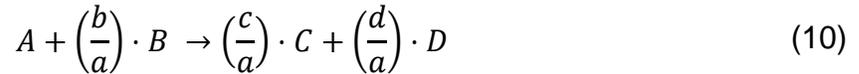


En esta reacción, la velocidad de reacción está dada por:

$$r = -\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad (9)$$

Los signos negativos representan la desaparición de reactivos, mientras que los términos positivos señalan la formación de productos [54].

Si se considera como base de cálculo la especie A (es decir, es el reactivo limitante), se puede definir γ_j como los moles de la especie j que se requieren o forman estequiométricamente por cada mol de A para la reacción (8). Reformulando la reacción, se obtiene la observada en (10):



Empleando la definición de γ_j , quedaría de la siguiente manera:



Los ajustes de esta sección se efectúan buscando el valor de las constantes cinéticas que minimicen la diferencia entre los datos experimentales y el modelo planteado, según el error cuadrático medio normalizado (NMSE), representado de la siguiente manera [55]:

$$NMSE = \frac{\overline{(C_o - C_p)^2}}{\overline{C_o} \cdot \overline{C_p}}$$

Donde:

- C_o : Concentración observada $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- C_p : Concentración predicha $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- \bar{x} : Representa el promedio de la expresión x . En este caso $x = C_o, C_p$ y $(C_o - C_p)^2$.

Los datos experimentales que se emplean para los ajustes corresponden a mediciones y estimaciones de datos del año 2016. Los modelos generados se evalúan comparando con datos del 2016 y 2017.

Las expresiones cinéticas que se obtendrán formarán parte de los balances de masa por especies que se plantearán en los distintos equipos, los que corresponden a las principales ecuaciones con las que se representará la generación de *dregs* y *grits*. La estructura general de los balances de este capítulo se observa en las ecuaciones (12) y (13), asumiendo que no existe acumulación en los períodos de tiempo considerados, dado que se analizará la formación de *dregs* y *grits* en estado estacionario.

Balance de masa

En cada equipo se debe cumplir la siguiente ecuación:

$$\text{Flujos máxicos de entrada} = \text{Flujos máxicos de salida} \quad (12)$$

Balance de masa por especies

Para cada especie en cada uno de los equipos se tendrá lo siguiente:

$$\text{Flujo molar de entrada} + \text{Generación} = \text{Flujo molar de salida} \quad (13)$$

En caso de que una especie se esté consumiendo y no generando, se considerará como una generación negativa (con signo opuesto).

Las especies involucradas y su masa molar se observan a continuación, seguidas de los equipos en que se encuentran y las reacciones en que participan.

Especies

Las especies involucradas y su masa molar se encuentran en la Tabla 5 [56]:

Tabla 5: Especies involucradas en la generación de dregs y grits, y su masa molar.

N°	Especie	Masa molar $\left[\frac{g}{mol}\right]$
1	Na_2S	78
2	Na_2CO_3	106
3	Na_2SO_4	142
4	C	12
5	CO	28
6	CO_2	44
7	N_2	28
8	O_2	32
9	H_2O	18
10	$CaCO_3$	100
11	CaO	56
12	$Ca(OH)_2$	74
13	$NaOH$	40

Equipos

La sección del proceso a estudiar considera desde la mezcla del licor negro y el sulfato de sodio hasta la obtención de licor blanco. Los equipos principales involucrados en esta sección del ciclo de recuperación del licor se disponen en el proceso según se muestra en la Figura 5, donde las especies presentes en cada una de las líneas se determinarán más adelante, considerando que la composición específica es desconocida para la empresa.

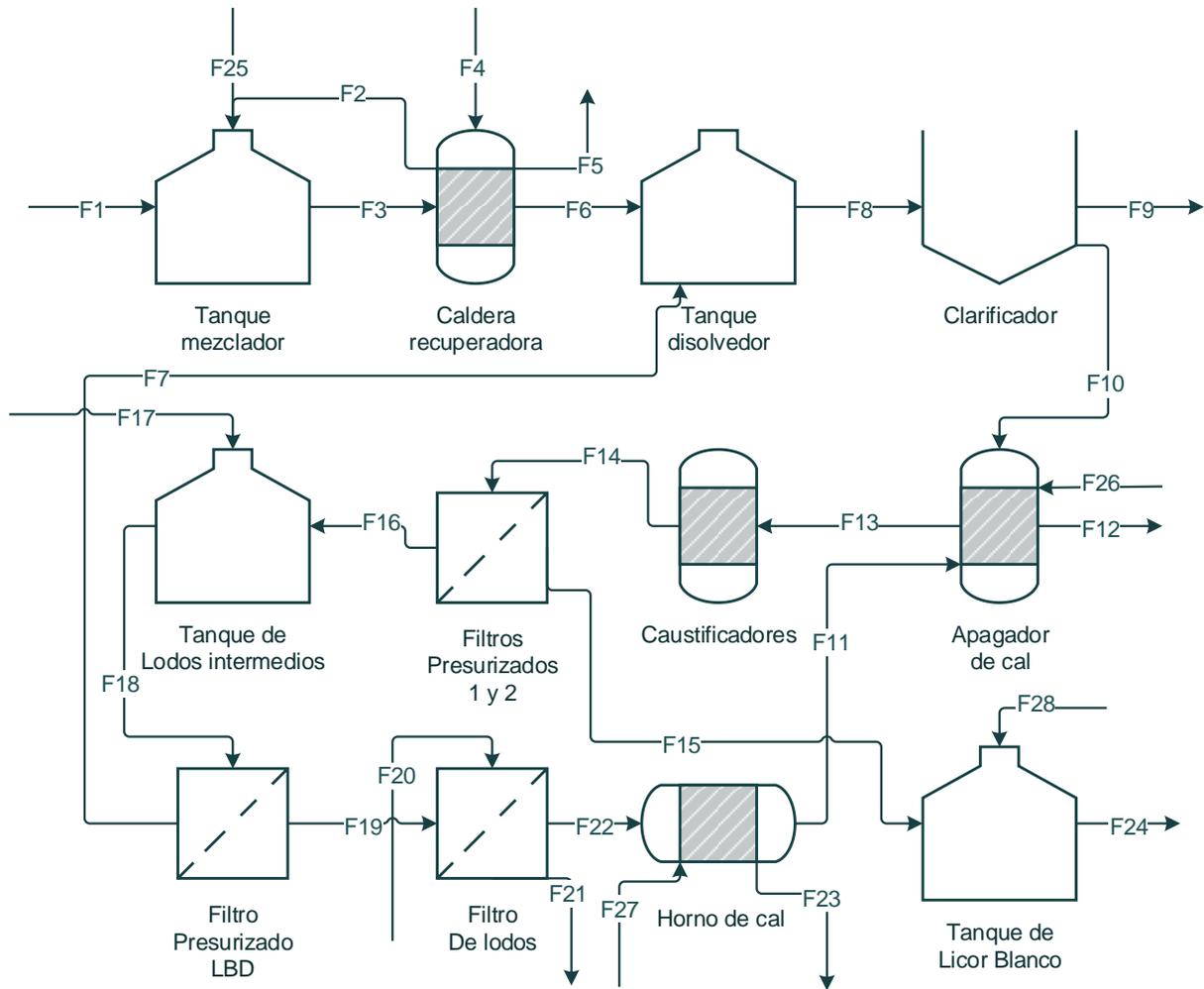


Figura 5: Diagrama de flujos del proceso de recuperación de licor en la planta estudiada. Elaboración propia con información de [11].

En el diagrama de la Figura 5 y en adelante, F_i corresponde al flujo de la línea i .

El diagrama presentado se generó a partir del proceso de una planta de celulosa, considerando algunas simplificaciones. En particular, el clarificador, caustificadores y filtros presurizados (1 y 2) representan a más de un equipo a la vez.

Las simplificaciones se efectúan principalmente para que la representación del problema en un modelo matemático involucre el menor número posible de ecuaciones, considerando que se construirá un problema de optimización sobre esta estructura del proceso. No resulta necesario representar las diferentes unidades que han sido agregadas, pues los flujos a decidir no se encuentran entre ellas.

A continuación, se describe cada uno de los equipos incluidos en el diagrama de flujos:

1. Tanque mezclador

El tanque mezclador se encuentra al finalizar la etapa de evaporación, recibiendo el licor negro que se concentra hasta el 78% de masa seca (F_1). El propósito de este equipo es mezclar el licor negro con Na_2SO_4 proveniente de la caldera recuperadora (F_2) y de una alimentación externa (F_{25}), según se observa en la Figura 6. Como resultado, se obtiene un flujo de licor negro (F_3) con mayor porcentaje de Na_2SO_4 , que favorece el avance del flujo por las tuberías en que se desplaza al reducir su viscosidad [11].

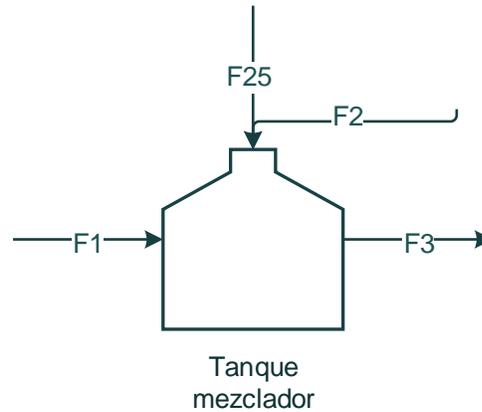


Figura 6: Flujos de entrada y salida del tanque mezclador.

2. Caldera recuperadora

La caldera recuperadora es empleada para combustionar el licor negro proveniente de la planta de evaporadores (F_3). Para que ocurra la combustión en este equipo, se requiere el ingreso de un flujo de aire (F_4), cuyo exceso se retira del equipo junto a los gases de combustión (F_5), tal como se presenta en la Figura 7.

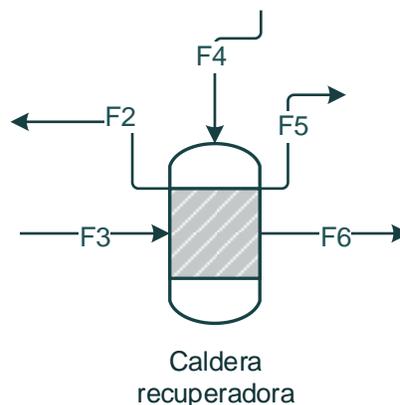


Figura 7: Flujos de entrada y salida de la caldera recuperadora.

El Na_2SO_4 del flujo F_3 , proveniente del tanque mezclador, participa en las reacciones que ocurren en la caldera recuperadora. Del Na_2SO_4 remanente, una fracción es recirculada al tanque mezclador (F_2).

El flujo de interés en este equipo corresponde al fundido resultante de la combustión del licor negro (F_6), que contiene los compuestos que se desean recuperar en el ciclo del licor y el carbono que forma los *dregs* [10][11].

En la Figura 8 se observa una representación del lugar en que se desarrollan estas reacciones. En ella se encuentran distintos compuestos, pero se ha señalado anteriormente que los principales corresponden a aquellos relacionados con el ciclo sulfato-sulfuro, encontrándose en mayor proporción y originando el carbono no transformado en el equipo, que es el compuesto de interés en este caso. De esta forma, la zona de interés para la formación de *dregs* corresponde al fundido, ubicado en la zona inferior del equipo (zona de reducción), debido a que en ese lugar se encuentra el carbono que ha de reaccionar.

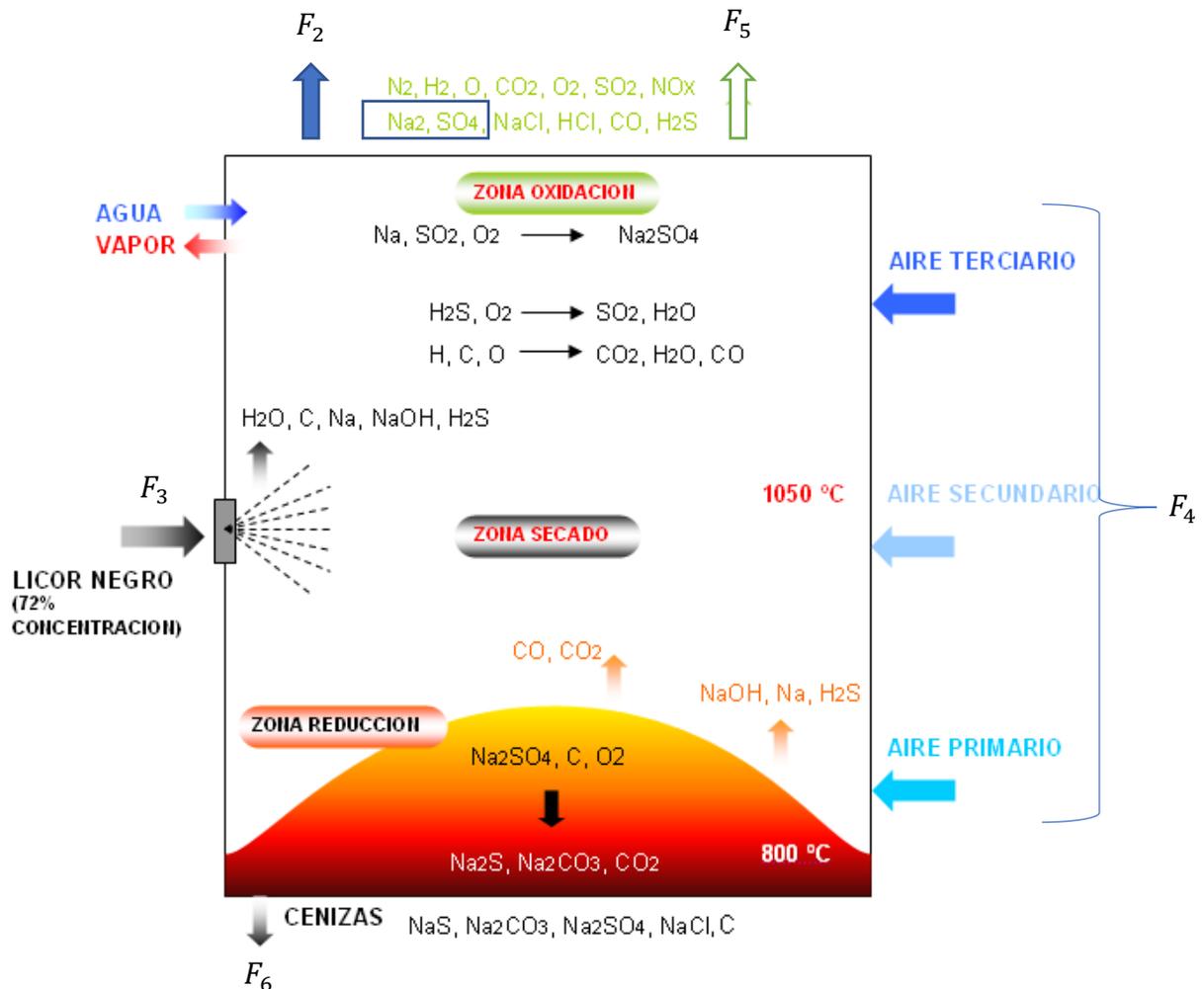


Figura 8: Representación del hogar de la caldera de recuperación [57].

3. Tanque disolvedor

Este tanque está representado en la Figura 9 y en él se busca disolver el fundido de la caldera recuperadora (F_6) en el licor blanco débil proveniente del filtro presurizado de licor blanco débil (F_7), formando así el licor verde (F_8) que se dirigirá hacia el clarificador de licor verde [11].

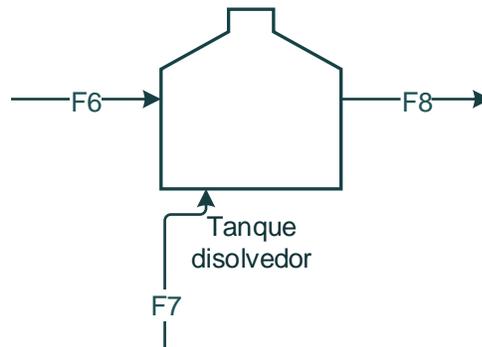


Figura 9: Flujos de entrada y salida del tanque disolvedor.

4. Clarificador

Luego de que el licor verde (F_8) es formado y homogeneizado, ingresa al clarificador⁴ para separar el licor verde clarificado (F_{10}) por la parte superior del equipo, de los *dregs* que son retirados por la parte inferior (F_9) tras su sedimentación, tal como se aprecia en la Figura 10. El licor verde clarificado continuará el proceso hacia el apagador de cal, mientras los *dregs* salen del proceso como residuos [11].

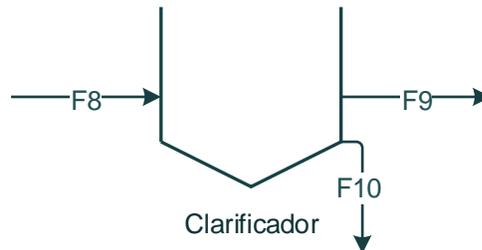


Figura 10: Flujos de entrada y salida del clarificador.

⁴ La planta cuenta con dos clarificadores. Para simplificar el problema, se ha asumido que se trata de un solo clarificador con una capacidad igual a la suma de los dos clarificadores individuales.

5. Apagador de cal

El flujo de licor verde clarificado (F_{10}) ingresa al apagador de cal, donde se mezcla con la cal proveniente del horno (F_{11}) y con el flujo de cal viva alimentada del exterior (F_{26}), ocasionando que componentes presentes en estos flujos generen reacciones que se describirán más adelante.

La cal viva que no reacciona en este equipo y el carbonato de calcio proveniente del horno de cal es eliminada por gravedad del apagador de cal, conformando el flujo de *grits* (F_{12}), mientras que el resto de los compuestos continúan en el proceso hacia los caustificadores (F_{13}), tal como se observa en la Figura 11 [11].

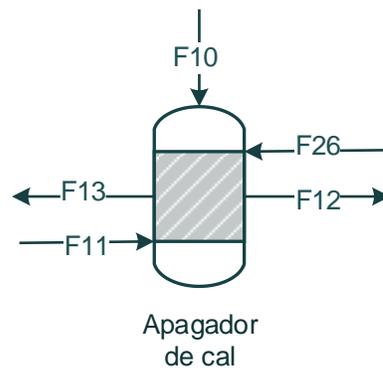


Figura 11: Flujos de entrada y salida del apagador de cal.

6. Caustificadores

El flujo de licor del apagador (F_{13}) ingresa a los caustificadores⁵, que tienen como objetivo permitir un mayor tiempo de residencia para las reacciones que se iniciaron en el apagador. Como resultado se obtiene un flujo de licor blanco que contiene los compuestos de interés del ciclo de recuperación del licor, aunque debe ser enviado a los filtros presurizados para eliminar los lodos de cal presentes en el licor blanco (F_{14}), tal como se representa en la Figura 12 [11][17].



Figura 12: Flujos de entrada y salida de los caustificadores.

⁵ El proceso consta de 5 caustificadores conectados en serie, los que se asumirán como uno solo con un volumen equivalente a la suma de los 5 caustificadores, con el fin de simplificar el problema.

7. Filtros presurizados 1 y 2

Los filtros presurizados⁶ se representan mediante la Figura 13, observándose en ella el flujo de licor blanco proveniente de los caustificadores, al que se le remueven los lodos de cal (compuestos principalmente por $CaCO_3$) y se dirige hacia el tanque de licor blanco (F_{15}). El flujo de lodos de cal (F_{16}) continúa en el ciclo de recuperación del licor debido a que presenta un remanente de licor blanco no extraído en los filtros presurizados 1 y 2 [11].

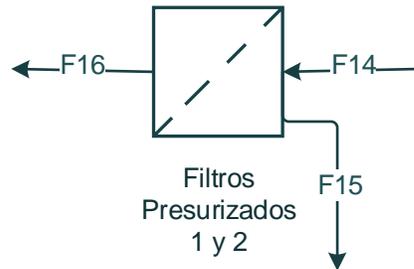


Figura 13: Flujos de entrada y salida de los filtros presurizados.

8. Tanque de lodos intermedios

En este tanque los lodos de cal provenientes de los filtros presurizados (F_{16}) son mezclados con un flujo de agua (F_{17}) para ser enviados posteriormente hacia el filtro presurizado de licor blanco débil (F_{18}), según se aprecia en la Figura 14 [11].

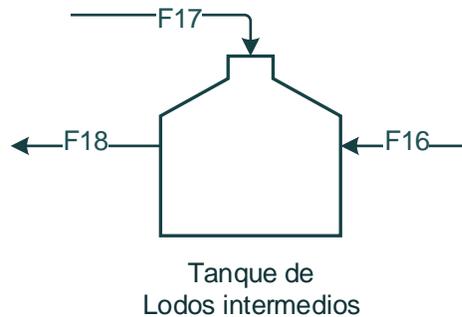


Figura 14: Flujos de entrada y salida del tanque de lodos intermedios.

9. Filtro presurizado licor blanco débil

El filtro presurizado de licor blanco débil o filtro presurizado 3 se encuentra representado en la Figura 15, donde el flujo proveniente del tanque de lodos intermedios (F_{18}) ingresa al equipo para separar el licor blanco remanente o licor blanco débil (F_7) de los lodos de carbonato de calcio (F_{19}). El flujo F_7 se dirige al tanque disolvedor, mientras que el flujo F_{19} continúa hacia el filtro de lodos.

⁶ El proceso productivo de la planta estudiada posee dos filtros presurizados, los que se representarán mediante uno solo, el que tendrá una capacidad igual a la suma de las capacidades de cada filtro original.

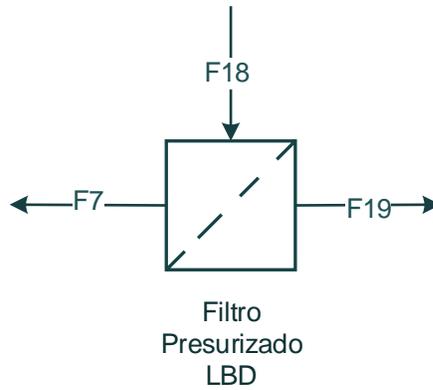


Figura 15: Flujos de entrada y salida del filtro presurizado de LBD.

10. Filtro de lodos

Al filtro de lodos, representado en la Figura 16, ingresa el flujo de lodos de cal provenientes del filtro presurizado de LBD (F_{19}) y un flujo de agua externa (F_{20}), buscando eliminar restos de licor blanco que hayan permanecido en los lodos y también desechar el exceso de lodos existentes (F_{21}), considerando la capacidad máxima del horno de cal. Los lodos que permanecen en el proceso se dirigen hacia el horno de cal (F_{22}), buscando completar el ciclo de la cal [11].

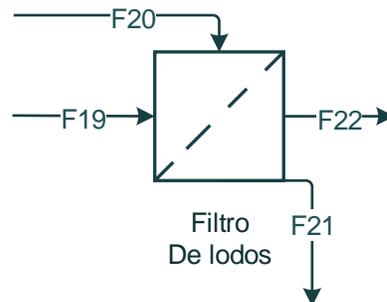


Figura 16: Flujos de entrada y salida del filtro de lodos.

11. Horno de cal

En la Figura 17 se representa al horno de cal, equipo que cumple la función de convertir los lodos de cal provenientes del filtro de lodos (F_{22}) y la piedra caliza o $CaCO_3$ externo (F_{27}) en cal viva para ser alimentada en el apagador de cal (F_{11}). Los compuestos que no se envían al apagador son eliminados en estado gaseoso (F_{23}) [10][11].

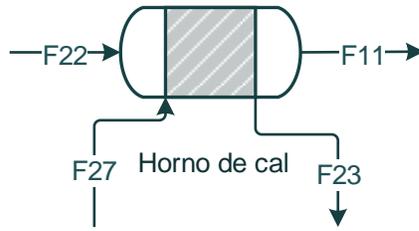


Figura 17: Flujos de entrada y salida del horno de cal.

12. Tanque licor blanco

El licor blanco generado en la caustificación y, posteriormente, filtrado ingresa al tanque de licor blanco (F_{15}), donde se distribuye hacia el digestor (F_{24}) para ser utilizado en el ciclo de la fibra de celulosa. Si la producción de licor blanco es inferior a la requerida, es posible incluir un flujo externo de hidróxido de sodio (F_{28}), tal como se observa en la Figura 18 [11].

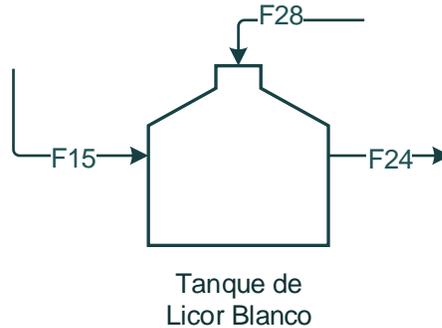


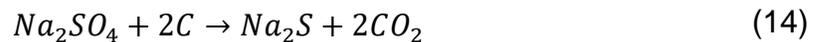
Figura 18: Flujos de entrada y salida del tanque de licor blanco.

Reacciones

Las principales reacciones que originan *dregs* y *grits*, junto con los equipos en que éstas ocurren, se mencionaron en la sección 1.1, resumiéndose a continuación:

1. Ciclo sulfato-sulfuro en la caldera recuperadora:

Involucra tres reacciones mencionadas anteriormente como parte de la formación de los *dregs*:



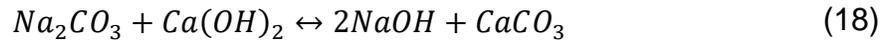
2. Apagado de la cal en el apagador de cal:

Esta reacción está relacionada con la formación de *grits*.



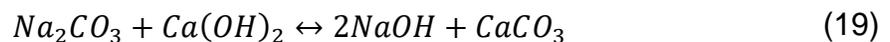
3. Caustificación en el apagador de cal:

Permite generar el *NaOH*, compuesto principal del licor blanco.



4. Caustificación en los caustificadores:

Continúa la reacción iniciada en el apagador de cal.



5. Calcinación en el horno de cal:

Esta reacción tiene relación con la generación de *grits*:



Es importante notar que la reacción de caustificación ocurre en el apagador de cal y en los caustificadores. Con el fin de simplificar la generalización matemática del modelo que se planteará a continuación, y su posterior optimización, se asumirá que corresponde a dos reacciones diferentes al ocurrir en distintos equipos.

2.2 Elaboración del modelo

A continuación, se encuentra la estimación de la generación de los residuos de interés durante el año 2016. Luego de presentar tales estimaciones, el lector encontrará el diagrama de flujos planteado para el ciclo de recuperación del licor en la planta estudiada y los balances de masa de cada equipo presentado en el diagrama mencionado. Finalmente, algunos balances de masa incluyen términos asociados a la velocidad de reacción, que serán determinados al finalizar esta sección.

2.2.1 Estimación de dregs y grits generados

Actualmente se registra la masa de borras de caustificación enviada al área de disposición controlada, la que está compuesta por *dregs*, *grits* y lodos de cal. No existe una separación de estos residuos, por lo que se registra la masa total generada. Debido a que las mediciones no se realizan en un horario fijo cada día y que pueden contener remanente de días anteriores, se recomienda no considerar la generación diaria y utilizar el flujo mensual, reduciendo el error asociado a las mediciones de los flujos diarios.

En la planta estudiada se realizaron pruebas de cuantificación de lodos de cal, *dregs* y *grits* en tres días distintos, buscando proyectar la generación de estos residuos. El día y el tiempo que duró cada prueba son presentados en la Tabla 6:

Tabla 6: Duración de las mediciones de dregs, grits y lodos de cal.

Fecha de muestreo	Duración [min]	Tipo de muestra
06/07/2016	140	Dregs
	55	Dregs y lodos
	184	Grits
12/07/2016	120	Dregs
	60	Dregs y lodos
13/07/2016	165	Dregs
	65	Dregs y lodos

A partir de estos muestreos, en la empresa se estimó que las borras de caustificación están compuestas de la siguiente manera: 6% *grits*, 78% *dregs* y 16% lodos de cal [58].

Considerando los porcentajes anteriores, la generación de *grits* y *dregs* durante el año 2016 se presenta en la Tabla 7:

Tabla 7: Generación mensual de D&G respecto a la producción de celulosa durante el 2016.⁷

Mes	Producción celulosa [ADt ⁸]	Borras (BS ⁹) [ton]	Grits [ton]	Grits $\left[\frac{kg}{ADt}\right]$	Dregs [ton]	Dregs $\left[\frac{kg}{ADt}\right]$
Enero	#	#	#	#	#	#
Febrero	#	#	#	#	#	#
Marzo	#	#	#	#	#	#
Abril	#	#	#	#	#	#
Mayo	#	#	#	#	#	#
Junio	#	#	#	#	#	#
Julio	#	#	#	#	#	#
Agosto	#	#	#	#	#	#
Septiembre	#	#	#	#	#	#
Octubre	#	#	#	#	#	#
Noviembre	#	#	#	#	#	#
Diciembre	#	#	#	#	#	#
PROMEDIO	#	#	#	#	#	#
Promedio sin Abril	#	#	#	#	#	#

De los datos anteriores se descartan los asociados al mes de abril, debido a que ocurrió una parada de planta, provocando que la producción no sea estable. Entonces, el promedio de *grits* y *dregs* generados corresponde a # $\left[\frac{kg}{ADt}\right]$ y # $\left[\frac{kg}{ADt}\right]$, respectivamente. Sin embargo, el flujo esperado de estos subproductos para una planta de celulosa varía entre 2 y 5 $\left[\frac{kg}{ADt}\right]$, para *grits*; 7 y 15 $\left[\frac{kg}{ADt}\right]$, para *dregs*, en base seca [59].

Se observa que la generación de *grits* está dentro de los rangos usuales para una planta de celulosa, mientras que el flujo de *dregs* es # veces el máximo esperado [59].

La concentración de los residuos se estimó considerando la fracción de *dregs* y *grits* en las borras de caustificación y la composición medida para ambos residuos en conjunto, según se detalla en el Anexo B. Los resultados de esta estimación se resumen en la Tabla 8:

⁷ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

⁸ ADt: Tonelada de celulosa con un máximo de 10% de agua.

⁹ Base seca (BS): Sin presencia de agua.

Tabla 8: Composición promedio de grits y dregs.¹⁰

Residuo	Compuesto	Fracción másica [%]	Flujo mensual $\left[\frac{\text{ton}}{\text{mes}}\right]$
Grits	CaCO_3	#	#
	CaO	#	#
Dregs	CaCO_3	#	#
	C	#	#

Se ha supuesto que los *grits* están compuestos solamente por CaCO_3 y CaO , mientras que los *dregs* incluyen CaCO_3 y C , desestimando la presencia de otros compuestos para el planteamiento del problema.

En particular, los *dregs* se encuentran fuera del rango esperado y el alto valor que presentan podría deberse a distintas razones. Como el C proviene de la reacción incompleta en la caldera recuperadora, se buscará optimizar los flujos para maximizar la conversión en el equipo. De todas formas, gran parte de los *dregs* de la planta estudiada se deben a la presencia de CaCO_3 , compuesto que puede provenir del flujo de licor blanco débil que ingresa al tanque disolvedor o ser parte de los lodos de cal.

La razón por la que se considera como opción que los lodos de cal estén aportando al flujo de dregs calculado, se debe a la mezcla que ocurre para formar las borras de caustificación, que son los residuos que finalmente se masan.

A continuación se evalúan los dos posibles orígenes del CaCO_3 de los *dregs*:

Si el carbonato de calcio se transportara en el proceso a través del flujo de licor blanco débil, se requeriría que en este flujo se presentaran # $\left[\frac{\text{ton}}{\text{mes}}\right]$ de CaCO_3 . Adicionalmente, estudios realizados en la planta estudiada señalan que la concentración de CaCO_3 en el licor blanco débil es de # $\left[\frac{\text{g}}{\text{l}}\right]$ [60]. Dada la concentración anterior, se calcula el flujo de licor requerido para transportar # $\left[\frac{\text{ton}}{\text{mes}}\right]$ de CaCO_3 presentes en los *dregs*:

- Flujo de residuos:

$$\text{Flujo}_{\text{CaCO}_3} = \# \left[\frac{\text{g}}{\text{min}}\right]$$

- Flujo de LBD requerido:

$$\text{Flujo}_{\text{LBDreq}} = \frac{\text{Flujo}_{\text{CaCO}_3}}{C_{\text{CaCO}_3 \text{ en LBD}}} = \# \left[\frac{\text{l}}{\text{min}}\right]$$

Considerando el alto flujo requerido para ocasionar que el CaCO_3 provenga del flujo de licor blanco débil, se descarta esta opción.

¹⁰ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad

La otra alternativa está relacionada al aporte de los lodos de cal. Si el total de $CaCO_3$ se originara a partir de estos residuos, en el proceso se generaría el #% de los *dregs* reportados originalmente, disminuyendo el flujo de *dregs* por ADt a # $\left[\frac{kg}{ADt}\right]$, valor que se encuentra dentro del rango esperado para una planta de producción de celulosa.

Considerando las consecuencias de las dos opciones analizadas, para el resto de este trabajo se asumirá que el $CaCO_3$ proviene de los lodos de cal. De esta forma, se desea minimizar el flujo total de *grits* y el flujo de carbono presente en los *dregs*. Dada la información de la Tabla 8, el valor que se desea disminuir corresponde a un flujo de # $\left[\frac{ton}{mes}\right]$.

Es necesario destacar que este análisis no provoca una disminución directa de los *dregs*, si no que permite discutir respecto a la medición que se realiza actualmente de estos residuos, siendo generados en un menor nivel que el considerado inicialmente. En tal caso, se estaría ante un error de muestreo o cuantificación de residuos en la Planta. En este trabajo se darán tales datos por válidos y, como se mencionaba anteriormente, se buscará disminuir el carbono presente en los *dregs*, suponiendo que el $CaCO_3$ proviene de los lodos de cal del proceso.

2.2.2 Diagrama de flujos

Considerando la información relacionada a la generación de *dregs* y *grits*, además de los antecedentes presentados anteriormente, se asume que las especies presentes en cada flujo del diagrama de flujos de la Figura 19 son las que se encuentran en la Tabla 9 y Tabla 10.

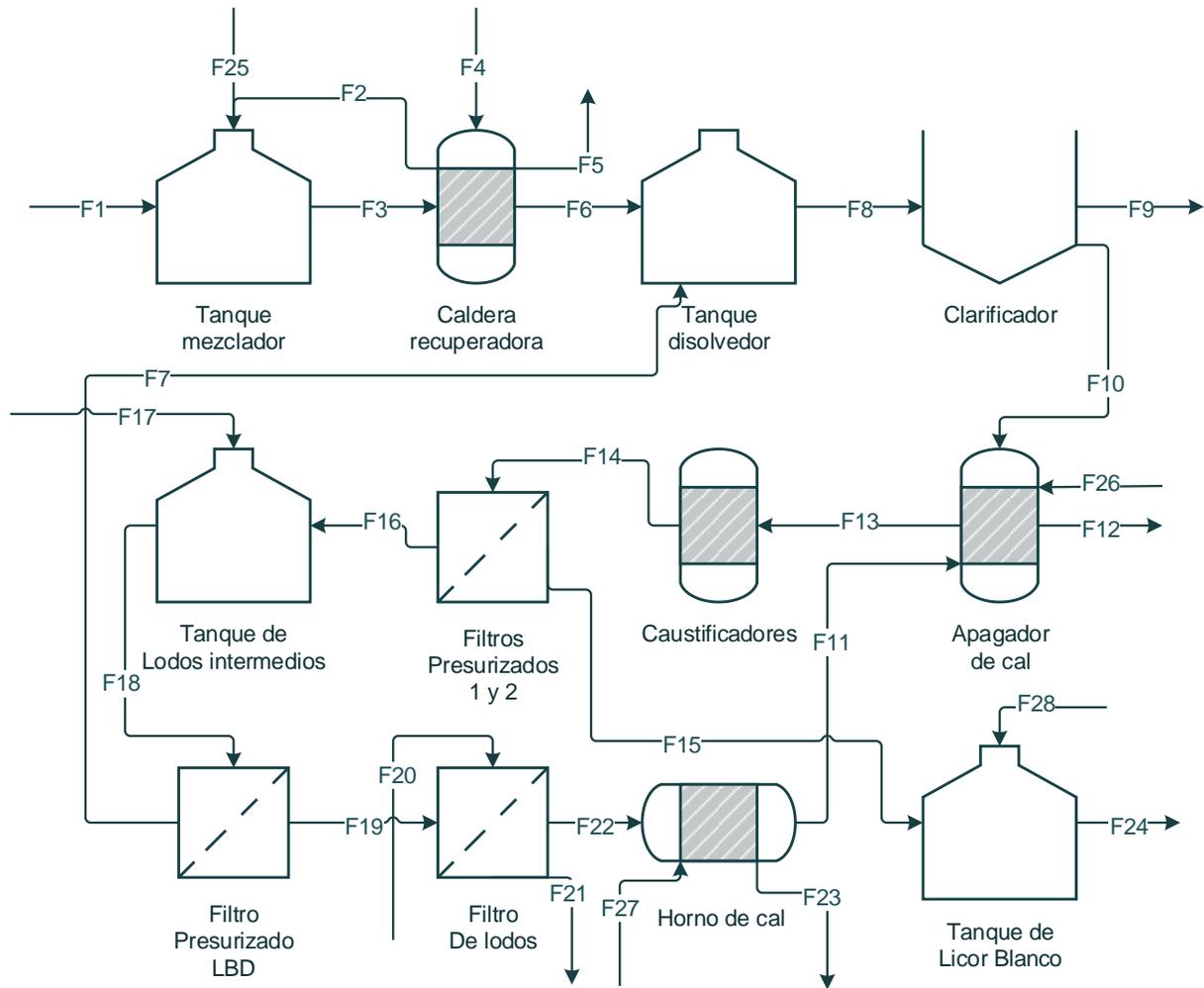


Figura 19: Diagrama de flujos del proceso de recuperación de licor en la planta estudiada. Elaboración propia con información de [11].

Tabla 9: Especies presentes en los flujos del proceso (F_1 a F_{14})

	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6	F_7	F_8	F_9	F_{10}	F_{11}	F_{12}	F_{13}	F_{14}
Na_2S	X		X			X	X	X		X			X	X
Na_2CO_3	X		X			X	X	X		X			X	X
Na_2SO_4	X	X	X			X	X	X		X			X	X
C	X		X			X		X	X					
CO					X									
CO_2					X									
N_2				X	X									
O_2				X	X									
H_2O	X		X		X		X	X		X			X	X
$CaCO_3$							X	X	X		X	X	X	X
CaO											X	X		
$Ca(OH)_2$													X	X
$NaOH$							X	X		X			X	X

Tabla 10: Especies presentes en los flujos del proceso (F_{15} a F_{28})

	F_{15}	F_{16}	F_{17}	F_{18}	F_{19}	F_{20}	F_{21}	F_{22}	F_{23}	F_{24}	F_{25}	F_{26}	F_{27}	F_{28}
Na_2S	X	X		X	X		X	X	X	X				
Na_2CO_3	X	X		X	X		X	X	X	X				
Na_2SO_4	X	X		X	X		X	X	X	X	X			
C														
CO														
CO_2									X					
N_2														
O_2														
H_2O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X				
$CaCO_3$		X		X	X		X	X					X	
CaO												X		
$Ca(OH)_2$		X		X	X		X							
$NaOH$	X	X		X	X		X	X	X	X				X

2.2.3 Balances de masa

Las ecuaciones principales del modelo de generación de *dregs* y *grits* corresponden a los balances de masa en cada equipo, que serán divididos en dos: con y sin reacciones químicas. A continuación, se presenta la notación empleada y la estructura de los balances de masa:

Notación

La notación empleada en los balances es la siguiente:

- $I = (1, \dots, i, \dots, 28)$: Conjunto de líneas del proceso.
- $J = (1, \dots, j, \dots, 13)$: Conjunto de especies.
- $L = (1, \dots, l, \dots, 6)$: Conjunto de reacciones.
- F_i : Flujo volumétrico de la línea $i \in I$ $\left[\frac{1}{\text{min}}\right]$.
- $c_{i,j}$: Concentración molar de la especie $j \in J$ en la línea $i \in I$ $\left[\frac{\text{mol}}{1}\right]$.
- PM_j : Masa molar de la especie $j \in J$ $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$.
- r_l : Velocidad de la reacción $l \in L$ $\left[\frac{\text{mol}}{1 \cdot \text{min}}\right]$
- $\gamma_{j,l}$: Moles de la especie j que se requieren o forman estequiométricamente por cada mol de la especie limitante de la reacción l .
- V_l : Volumen en que ocurre la reacción $l \in L$ [1].

Estructura general de los balances de masa

Los equipos se encuentran divididos según la presencia de reacciones químicas en ellos. Las ecuaciones para cada caso son presentadas a continuación, seguidas de la Tabla que resume la categoría a la que pertenecen, según la división propuesta.

2.2.3.1 Equipos sin reacción

Un balance de masa sobre cada equipo que no posee reacción química se estructura de la siguiente manera:

$$\text{Flujos de entrada} = \text{Flujos de salida} \quad (21)$$

Cuya expresión algebraica sería representada por la siguiente ecuación:

$$\sum_{\substack{i \in I \\ i: \text{ línea que} \\ \text{ingresa} \\ \text{al equipo}}} \sum_{j \in J} F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_{\substack{m \in I \\ m: \text{ línea que} \\ \text{sale del} \\ \text{equipo}}} \sum_{n \in J} F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (22)$$

$$\forall i, m \in I \wedge j, n \in J$$

En el caso de los balances de masa por especie, la expresión algebraica es la observada en la ecuación (23):

$$\sum_{i \in I} F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_{m \in I} F_m \cdot c_{m,j} \cdot PM_j \quad \forall j \in J \quad (23)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

2.2.3.2 Equipos con reacción

A diferencia del caso anterior, los balances de los equipos con reacción consideran un término asociado a la generación o consumo de las especies presentes en esos equipos. Entonces, la estructura de los balances de masa es igual a la ecuación (22), pero los balances por especie poseen la expresión general observada en la ecuación (24):

$$\text{Flujos de entrada} + \text{Generación} = \text{Flujos de salida} \quad (24)$$

Si se trata de un equipo que opera como un reactor CSTR, la expresión algebraica del balance de masa por especie es la observada en la ecuación (25):

$$\left(\sum_{i \in I} F_i \cdot c_{i,j} + \sum_{l \in L} r_l \cdot \gamma_{j,l} \cdot V_l \right) \cdot PM_j = \sum_{m \in I} F_m \cdot c_{m,j} \cdot PM_j \quad \forall j \in J \quad (25)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

El término de generación es $(r_l \cdot \gamma_{j,l} \cdot V_l)$, considerando la reacción l y el volumen en que ocurre, además de relacionarse con los coeficientes estequiométricos, tal como se explicó en la introducción de este capítulo.

Por otro lado, si el equipo se considera como un reactor de flujo pistón (PFR), se empleará la ecuación (26), destacando nuevamente que el término de generación varía según cada especie:

$$\left(\sum_{i \in I} F_i \cdot c_{i,j} + \sum_{l \in L} \int_{V_{l, \text{inicial}}}^{V_{l, \text{final}}} r_l \cdot \gamma_{j,l} dV_l \right) \cdot PM_j = \sum_{m \in I} F_m \cdot c_{m,j} \cdot PM_j \quad \forall j \in J \quad (26)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

Se supondrá que el volumen de reacción corresponde a un 80% del volumen máximo del equipo, asignando un margen de seguridad, ya que no necesariamente se encuentra operando completamente lleno.

Equipos

Complementando la información anterior, la Tabla 11 resume la lista de equipos señalados en el diagrama de la sección 2.2.2, especificando si ocurre o no una reacción química en ellos. Se informa, además, la sección del Anexo C en que está disponible el

detalle de los balances de masa. El Anexo C también incluye las restricciones especiales de cada equipo, sean de diseño o composición.

Tabla 11: Presencia de reacciones químicas en los equipos del proceso

Equipo	Reacción química	Anexo
Tanque mezclador	–	C.1
Caldera recuperadora	Ciclo sulfato-sulfuro	C.2
Tanque disolvedor	–	C.3
Clarificador	–	C.4
Apagador de cal	Apagado de cal Caustificación	C.5
Caustificadores	Caustificación	C.6
Filtros presurizados 1 y 2	–	C.7
Tanque de lodos intermedios	–	C.8
Filtro presurizado de licor blanco débil	–	C.9
Filtro de lodos	–	C.10
Horno de cal	Calcinación	C.11
Tanque de licor blanco	–	C.12

2.2.4 Ajuste de parámetros cinéticos

Los balances de masa incluyen términos asociados a las velocidades de reacción, que en algunos casos son desconocidos. Para determinarlos se realiza un ajuste de parámetros.

La primera reacción por trabajar corresponde a la generación de *grits*. Los *grits* se originan a partir de las reacciones en el horno de cal y en el apagador de cal, saliendo del proceso por este último equipo, tal como se observa en la Figura 20. Para ajustar parámetros se compararán las salidas del equipo predichas por el modelo y las salidas reales medidas en la planta estudiada.

Por otro lado, el carbono presente en los *dregs* es producido por la combustión incompleta del licor negro en la caldera recuperadora, mientras que el carbonato que forma parte de los *dregs* proviene principalmente de los lodos de cal, tal como se asumió anteriormente. La separación de estos residuos del proceso se realiza en el clarificador de licor verde. En la Figura 20 se muestra el equipo donde se originan los *dregs* y dónde son extraídos.

De forma análoga a los *grits*, el flujo de *dregs* y los flujos presentes en la caldera recuperadora se emplean para ajustar la cinética de la reacción que ocurre en este equipo.

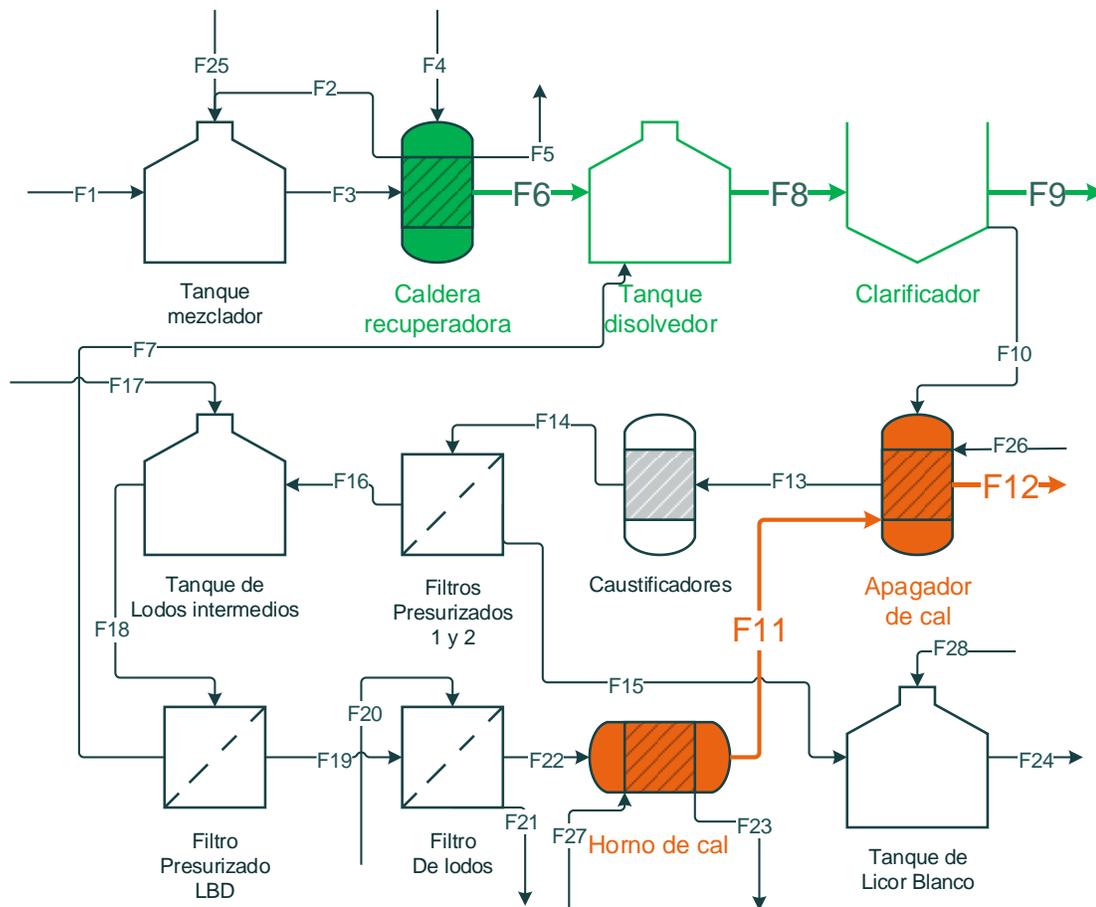
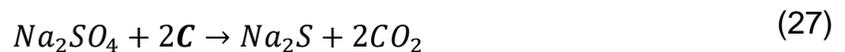


Figura 20: Equipos del proceso en que se originan dregs (verde) y grits (naranja), destacando los flujos en que se encuentran. Elaboración propia con información de [11]

A continuación, se detallan los resultados de los ajustes de parámetros para las distintas reacciones del proceso, según el equipo en que ocurren:

2.2.4.1 Ciclo sulfato-sulfuro en la caldera recuperadora

Como se mencionó anteriormente, en la caldera recuperadora ocurren reacciones asociadas a la formación de *dregs*, listadas a continuación:



En las reacciones (27) y (28) se destaca el carbono, especie precursora de los *dregs*. La reacción (29) es necesaria para la formación de Na_2SO_4 , compuesto que reacciona con el carbono, favoreciendo que disminuyan los *dregs*.

Sumando las reacciones anteriores, se obtiene la siguiente expresión:



Considerando que la reacción ocurre en el fundido de la caldera, destacado anteriormente en la Figura 8, el volumen corresponde a #¹¹ [1]. Asumiendo que el volumen efectivo es del 80% del valor anterior, el volumen a emplear será de # [1] [61]. Este volumen es necesario en el balance de masa de Na_2SO_4 , a saber:

$$F_3 \cdot c_{3,3} \cdot PM_3 = (F_2 \cdot c_{2,3} + F_6 \cdot c_{6,3} + r_1 \cdot V_1) \cdot PM_3 \quad (31)$$

La ecuación (31) y los otros balances en la caldera recuperadora se encuentran disponibles en el Anexo C.2.

La expresión (30) resume las reacciones del ciclo del sulfato-sulfuro. Se plantea inicialmente que la velocidad de reacción asociada a este ciclo es la siguiente [26]:

$$r_1 = -r_{SO_4} = k_{1,1} \cdot \frac{[SO_4]}{B + [SO_4]} \cdot [C] \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (32)$$

Donde:

- $[SO_4]$: Concentración de Na_2SO_4 $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $[C]$: Concentración de C $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $k_{1,1}$: Constante cinética de la reacción del ciclo sulfato-sulfuro $\left[\frac{1}{min}\right]$
- B : Constante del ajuste $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- Ea : Energía de activación $\left[\frac{J}{mol}\right]$
- R : Constante universal de los gases $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$
- T : Temperatura $[K]$

Empleando la notación de flujos y concentraciones mencionada anteriormente, la velocidad de las reacciones involucradas en la caldera recuperadora sería:

$$r_1 = k_{1,1} \cdot \frac{c_{6,3}}{B + c_{6,3}} \cdot c_{6,4} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (33)$$

A partir del ajuste realizado en el Anexo D.1 se obtienen los resultados de la Tabla 12:

¹¹ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad

Tabla 12: Valores de las constantes de la reacción de la caldera recuperadora.

Constante	Valor ajustado	Valor referencial [26]	Unidad
$k_{1,1}$	$100 \pm \text{Inf}$	$21,83 \pm 6,83$	$\frac{1}{\text{min}}$
B	$2,2 \cdot 10^{-13} \pm \text{Inf}$	$0,022 \pm 0,008$	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
Ea	$122,2 (*)$	$122,2 \pm 4,2$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

(*) En el caso de la energía de activación, se emplea el promedio sugerido por bibliografía para simplificar los ajustes.

Debido a los intervalos de confianza obtenidos, se considera la opción de modificar la expresión cinética involucrada. En particular, por el resultado obtenido se sugiere que el valor de B sea igual a 0 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$, ocasionando que se evalúe la velocidad de reacción del ciclo sulfato-sulfuro como una reacción de primer orden, según la siguiente expresión:

$$r_1 = k'_{1,1} \cdot c_{6,4} \quad (34)$$

En el mismo Anexo D.1 se presenta el ajuste realizado empleando la ecuación anterior y se obtiene que el valor de $k'_{1,1}$ es de $4,18 \pm 3,92 \left[\frac{1}{\text{min}}\right]$, mientras que el gráfico del ajuste se observa en la Figura 21.

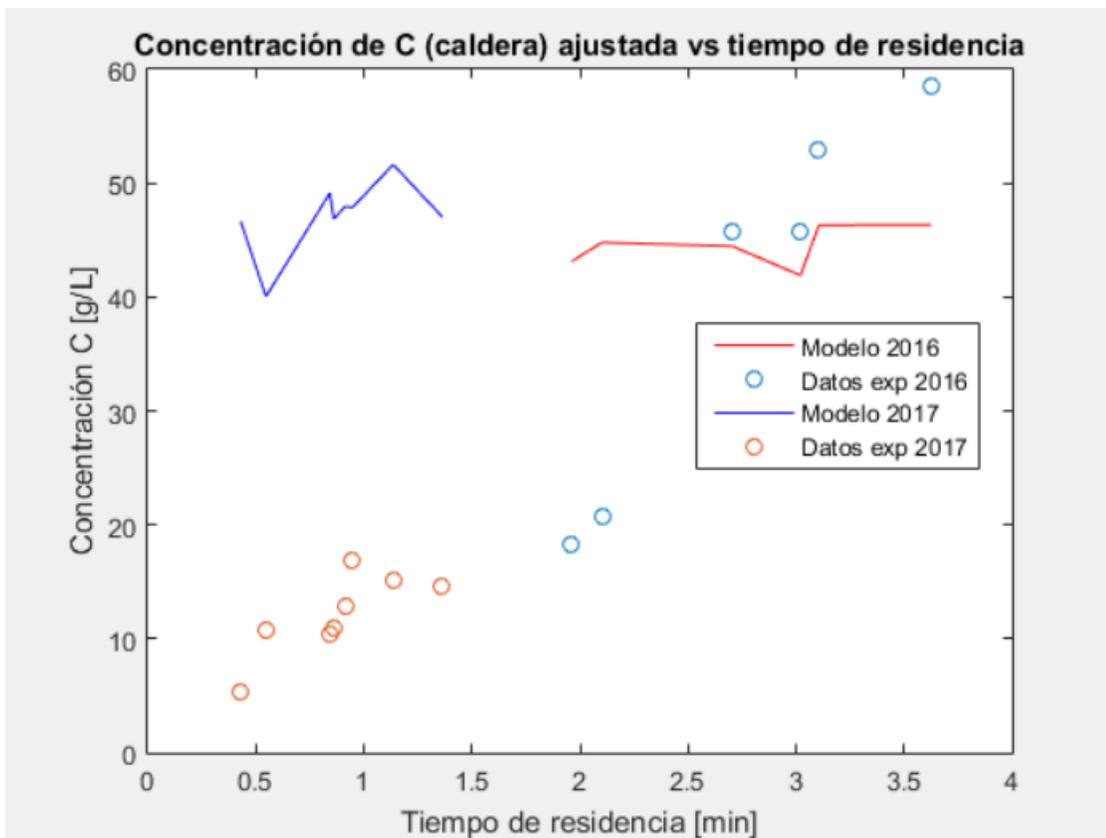


Figura 21: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para el carbono en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.

En la Figura 21 se observa que los valores obtenidos del modelo se encuentran entre los 40 y 52 $\left[\frac{g}{l}\right]$, mientras que los datos experimentales difieren entre los años 2016 y 2017. En particular, los datos del 2016 son mayores a los del 2017, incluso triplicando el valor máximo.

El ajuste se realizó con datos del año 2016, donde se observa que la curva obtenida no representa el comportamiento de los datos experimentales, mostrando valores prácticamente constantes, mientras que los datos experimentales aumentan a mayor tiempo de residencia.

Al utilizar distintos valores iniciales para encontrar el valor de $k'_{1,1}$ que mejor se ajustara a los datos experimentales, se presentaron casos aún más lejanos a los datos experimentales: la curva obtenida presentaba un comportamiento decreciente.

Analizando específicamente los datos experimentales, se considera que podría haber errores en sus mediciones y estimaciones, dado que, a un mayor tiempo de residencia, debería consumirse más carbono, ocasionando que la concentración de salida fuese menor, contrario a lo observado en el gráfico. El error en los datos experimentales puede estar relacionado con que se consideró un porcentaje fijo de carbono en la entrada del proceso, lo que no es necesariamente cierto, dado que el licor negro podría ingresar con

distintas concentraciones al ciclo de recuperación de licor. Se optó por ese supuesto al no tener registro de la concentración mensual de carbono del licor negro.

La razón por la que se obtenían curvas de concentración decreciente o constante es debido a que el modelo se creó a partir de los balances de masa de las distintas especies, en particular del carbono. En ese sentido, es infactible que la curva sea creciente si en el balance de masa la salida debiese ser menor que la entrada, ya que el carbono se va consumiendo con la reacción. Si la expresión cinética expresara aparición de carbono, se podría obtener un comportamiento creciente en la concentración de salida con el tiempo de residencia.

Debido a que una curva de concentración de salida con valores prácticamente constantes es la más cercana a los datos experimentales, se opta por considerar el valor de $k'_{1,1}$ para el modelo de generación y posterior modelo de optimización.

Para validar el ajuste realizado, se efectúa una comparación entre los datos experimentales y los valores obtenidos a través del ajuste, resumiéndose en la Figura 22 y Figura 23, donde cada punto corresponde a un valor obtenido con el modelo y obtenido de los datos experimentales, para un mismo tiempo de residencia. En ella, se esperaría que los puntos graficados presentaran un comportamiento lineal con pendiente igual a 1 y origen en el punto (0,0), lo que significaría que los valores del modelo se comportan como ocurre en la realidad.

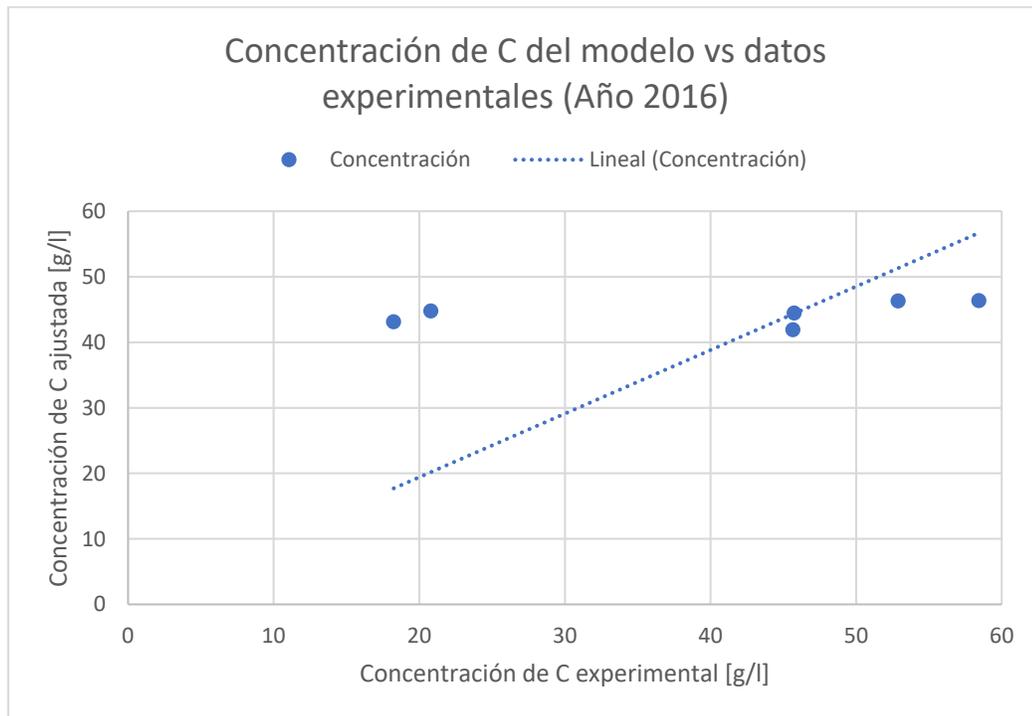


Figura 22: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de carbono de la caldera recuperadora, comparando con información del año 2016.

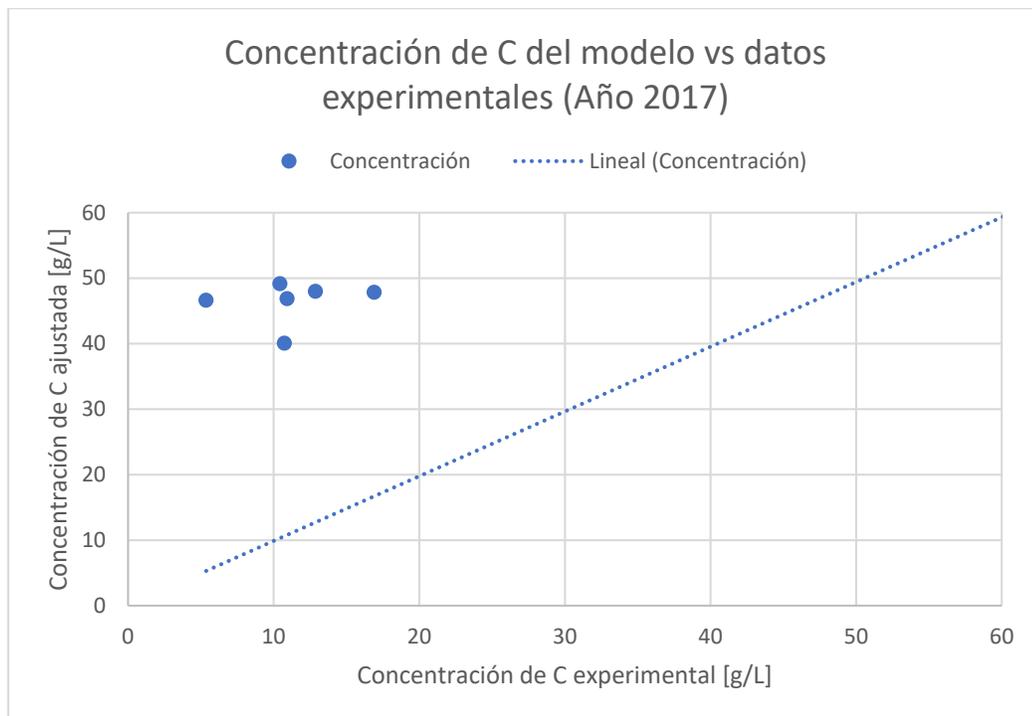


Figura 23: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de carbono de la caldera recuperadora, comparando con información del año 2017.

En los gráficos anteriores se observa que el comportamiento de los valores obtenidos en comparación con los datos experimentales no es el esperado si se desea que el modelo represente lo que ocurre realmente, pero sí era de esperar que el error asociado a los datos experimentales que se mencionó anteriormente afectara en la comparación. En particular, se observa que el error cuadrático medio (R^2) es de 0,89 para el año 2016, mientras que para el año 2017 es de 0,52 al compararse con una recta con origen en el punto (0,0), por lo que el ajuste se considera como una aproximación al comportamiento de los datos experimentales en el 2016, aunque no representa estrechamente lo que ocurre con aquellos datos. En el caso del año 2017, el ajuste se encuentra aún más lejano a los datos experimentales, por lo que presenta un mayor margen de mejora, ya que estaría representando solamente el comportamiento de alrededor del 50% de los valores experimentales.

La razón por la que el error calculado difiera entre ambos años radica en la diferencia de los valores de concentración experimental y ajustada, donde el año 2016 presenta valores más cercanos entre ambas concentraciones, en comparación con el año 2017. Adicionalmente, en ambos casos se podría observar una correlación entre el error de los valores que predice el modelo y los observados, lo que sugiere que el modelo no representa lo que ocurre realmente con los datos observados.

Se debe tener presente que la validación señala que con el modelo no se logra representar de forma fehaciente el comportamiento de los datos experimentales, lo que sugiere que existen aspectos no considerados y que permitirían mejorar el modelo obtenido. De todas formas, se privilegió respetar la estructura de los balances de masa y que así el modelo tuviese una estructura general y no que se ajustara solamente a los

datos utilizados, que podrían estar errados y generar que el modelo no se pueda aplicar en otras condiciones o con distintos datos. Es por esta razón que se empleará en el Capítulo 3 el valor obtenido de la constante cinética $k'_{1,1}$, teniendo presente que este valor no sería necesariamente el correcto, dados los resultados de los ajustes.

Finalmente, teniendo como objetivo crear un modelo que aplique a un caso general, se mencionarán a continuación algunas consideraciones que se deberían tener en caso de que los errores en los ajustes no fueran consecuencia de errores de medición o estimación de los datos experimentales:

1. Es posible que la velocidad de reacción tuviera una expresión diferente a una de primer orden, por lo que sería conveniente probar otras alternativas, proponiendo distintos mecanismos de reacción. En particular, se podría reevaluar la ecuación (32), agregando un nuevo parámetro como exponente a la concentración de SO_4 que así la reacción no dependa solamente de la concentración de carbono.
2. Como se trata de un sólido, el modelo se podría complejizar empleando expresiones que relacionen la concentración de carbono disponible para reaccionar con la superficie del sólido, planteando un modelo heterogéneo. El modelo creado en este capítulo, a partir de los balances de masa y de información referencial, considera un seguimiento de la concentración en función del volumen y no de una superficie de reacción.
3. Se ha supuesto que la etapa limitante en este equipo corresponde a la reacción del carbono. Sin embargo, podría ser posible que limitara la transferencia de Na_2SO_4 , compuesto necesario para que se consuma el carbono presente en el fundido, permitiendo que disminuyan los *dregs*.
Se ha asumido que limita la reacción, dado que, si limitara la transferencia, sería posible modificar las condiciones de operación del equipo para que no limite esa etapa, ya que sería ineficiente para el proceso. Esto podría ser logrado mediante agitación, por ejemplo. Sin embargo, en la realidad, la transferencia puede ser limitante.
4. Teniendo presente los puntos 2 y 3 mencionados anteriormente, es posible que se esté sobreestimando la concentración de carbono presente para reaccionar, por lo que la variación porcentual de la concentración de carbono en la realidad podría ser menor a la obtenida a través del modelo.

2.2.4.2 Apagado de cal en el apagador de cal

En este equipo ocurren dos reacciones, la primera corresponde a:



El apagado de la cal ocurre con agua en exceso, formando la cal hidratada ($Ca(OH)_2$) necesaria para la reacción de caustificación [20].

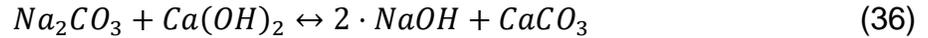
Debido a que la reacción de apagado de cal y caustificación ocurren en simultáneo, y que se puede asumir que el apagado de cal ocurre más rápidamente que la caustificación,

ésta última limita el proceso en el apagador de cal. La formación de $Ca(OH)_2$ ocurre de forma instantánea para ser consumida en la segunda reacción [17].

Así, se plantea que la velocidad de reacción del apagado de cal (r_2) será igual a la de caustificación en el apagador (r_3), detallada en la siguiente sección.

2.2.4.3 Caustificación en el apagador de cal

La segunda reacción presente en el apagador de cal es la de caustificación:



La expresión cinética para esta reacción es la siguiente [17]:

$$r_3 = -r_{Na_2CO_3 \text{ apagador}} = k_{3,1} \cdot [Na_2CO_3]_{ap} - k_{3,2} \cdot [NaOH]_{ap} \quad (37)$$

Donde:

- $[Na_2CO_3]_{ap}$: Concentración de Na_2CO_3 en el apagador de cal $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $[NaOH]_{ap}$: Concentración de $NaOH$ en el apagador de cal $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $k_{3,1}$: Constante cinética de la reacción directa de caustificación en el apagador $\left[\frac{1}{min}\right]$
- $k_{3,2}$: Constante cinética de la reacción reversa de caustificación en el apagador $\left[\frac{1}{min}\right]$

La ecuación (37) se ha planteado suponiendo que el $Ca(OH)_2$ se forma instantáneamente para ser empleado en la reacción (36), que el apagador opera como un reactor CSTR y que la velocidad de reacción depende solamente de la concentración de Na_2CO_3 y $NaOH$ [17]. Suponer que el reactor funciona como un CSTR genera que se considere la concentración de salida igual a la del interior del reactor, ignorando posibles irregularidades que afecten la agitación perfecta.

Se asumirá que el volumen en que ocurre la reacción corresponde a #¹² $[m^3]$ dado que es el 80% del volumen del apagador de cal.

La estructura de la expresión cinética r_3 , según la notación de flujos y concentraciones de esta sección, ha sido determinada en el Anexo D.2, concluyendo la siguiente expresión:

$$r_3 = k_{3,1} \cdot c_{13,2} - k_{3,2} \cdot c_{13,13} \quad (38)$$

Considerando la estructura de la expresión para r_3 , se observa que podrían existir múltiples combinaciones de $k_{3,1}$ y $k_{3,2}$ que minimizan la diferencia entre los datos experimentales y del modelo, sujetas a los valores iniciales empleados. Es por ello que se decidió emplear como valores iniciales los referenciales de la Tabla 13, actualizando los valores iniciales de las distintas iteraciones con los resultados de la anterior,

¹² Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

concluyendo en el mismo Anexo los valores esperados del modelo y su intervalo de confianza:

Tabla 13: Constantes de la velocidad de reacción de caustificación en el apagador de cal.

Constante	Valor ajustado	Valor referencial [17]	Unidad
$k_{3,1}$	$0,623 \pm 4,90 \cdot 10^7$	1280	$\frac{1}{\text{min}}$
$k_{3,2}$	$0,023 \pm 1,35 \cdot 10$	120,0	$\frac{1}{\text{min}}$

Al igual que en la caldera recuperadora, las constantes cinéticas de las reacciones presentes en el apagador de cal se ajustaron empleando información del año 2016, cuyos valores provienen de las ecuaciones planteadas para el apagador de cal y el uso de información de entrada al equipo.

En este caso, se observa que el valor esperado para $k_{3,1}$ y $k_{3,2}$ difiere en órdenes de magnitud respecto al intervalo de confianza, por lo que el valor ajustado podría no ser considerado válido. En particular, se habría esperado un intervalo del mismo orden o inferior respecto al valor esperado. Para poder comprobar que el ajuste tiene validez, se considera necesario realizar comparaciones adicionales entre los valores experimentales y los del modelo, como se detalla a continuación:

Empleando los valores medios obtenidos del ajuste, se obtiene un modelo que adopta valores intermedios a los experimentales para los años 2016 y 2017, tal como se observa en la Figura 24 y Figura 25.

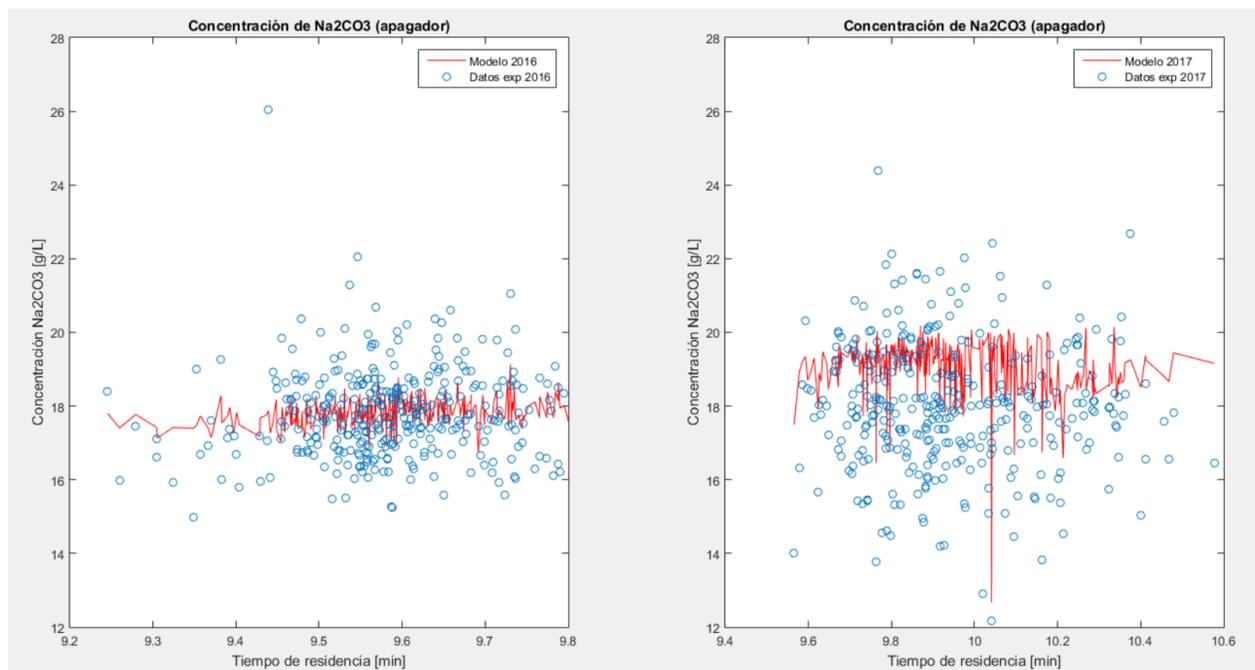


Figura 24: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie Na_2CO_3 en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.

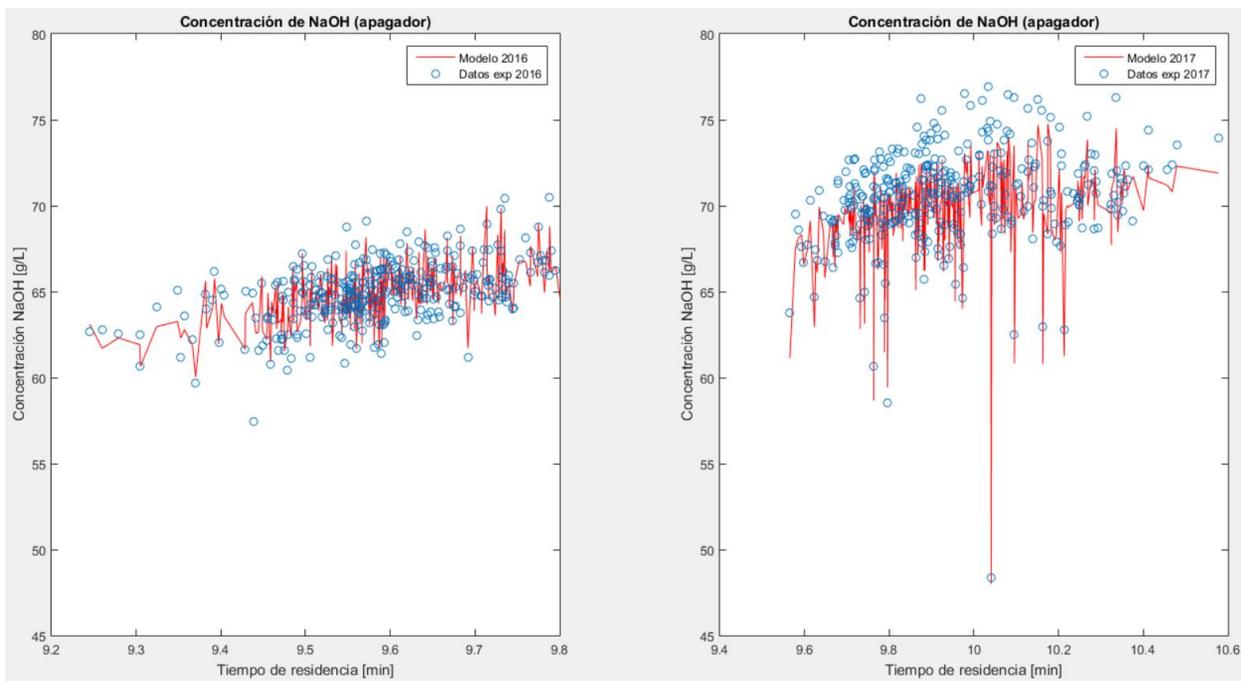


Figura 25: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie NaOH en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con información del año 2016.

Analizando los gráficos anteriores, los valores del modelo parecieran representar el comportamiento de los datos experimentales en un determinado rango. En particular, el comportamiento obtenido para el Na_2CO_3 señala que el modelo no es capaz de predecir concentraciones más altas o bajas que las que se encuentran entre 18 y 20 $\left[\frac{g}{l}\right]$. Si se consideran los datos que están dentro del rango anterior y el comportamiento obtenido para la especie $NaOH$, se podría sugerir que el ajuste sea válido, a diferencia de lo que se podría concluir de los intervalos de confianza obtenidos.

Debido a lo anterior, es necesario recordar que podrían existir múltiples combinaciones de $k_{3,1}$ y $k_{3,2}$ que minimicen la diferencia entre los valores experimentales y los del modelo, lo que originaría que el valor esperado pudiera encontrarse en un intervalo de confianza que fuese órdenes de magnitud más grandes.

Como no existe certeza respecto a la validez del ajuste, se propone una comparación y validación a partir del error cuadrático medio (R^2) entre los valores del modelo y los experimentales. Esto se debe a que los valores graficados para el modelo parecieran aproximarse al comportamiento de los experimentales, siendo necesario emplear un parámetro estadístico que corrobore esta información.

En particular, se generan los gráficos de la Figura 26, Figura 27, Figura 28 y Figura 29, con los que se comparan los datos experimentales y del modelo para el Na_2CO_3 y $NaOH$, considerando los dos años estudiados. En estas imágenes se espera que, al graficar los valores del modelo versus los experimentales, se comporten como una recta de pendiente igual a 1 con origen en el punto (0,0), lo que permitiría concluir que el modelo representa lo que ocurre en la realidad.

En la Figura 26 se observa la concentración de Na_2CO_3 a la salida del apagador de cal, según la información del año 2016, mientras que en la Figura 27 se encuentra la concentración de la misma especie para el año 2017. El error cuadrático medio es de 0,60 y 0,70 para el 2016 y 2017, respectivamente.

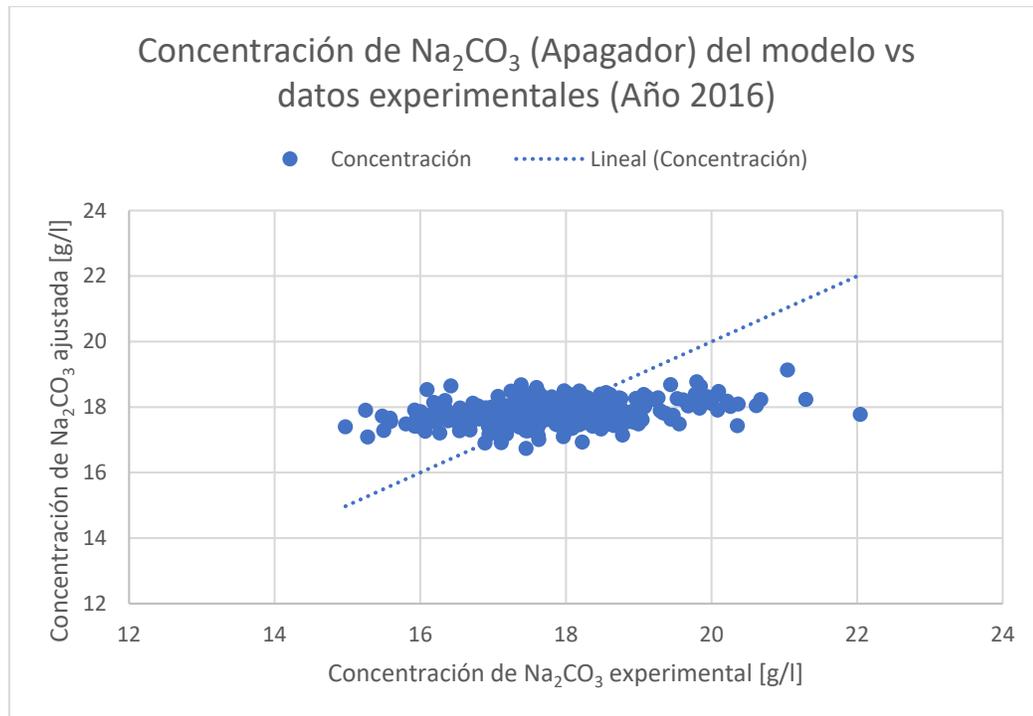


Figura 26: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de Na_2CO_3 a la salida del apagador de cal, comparando con información del año 2016.

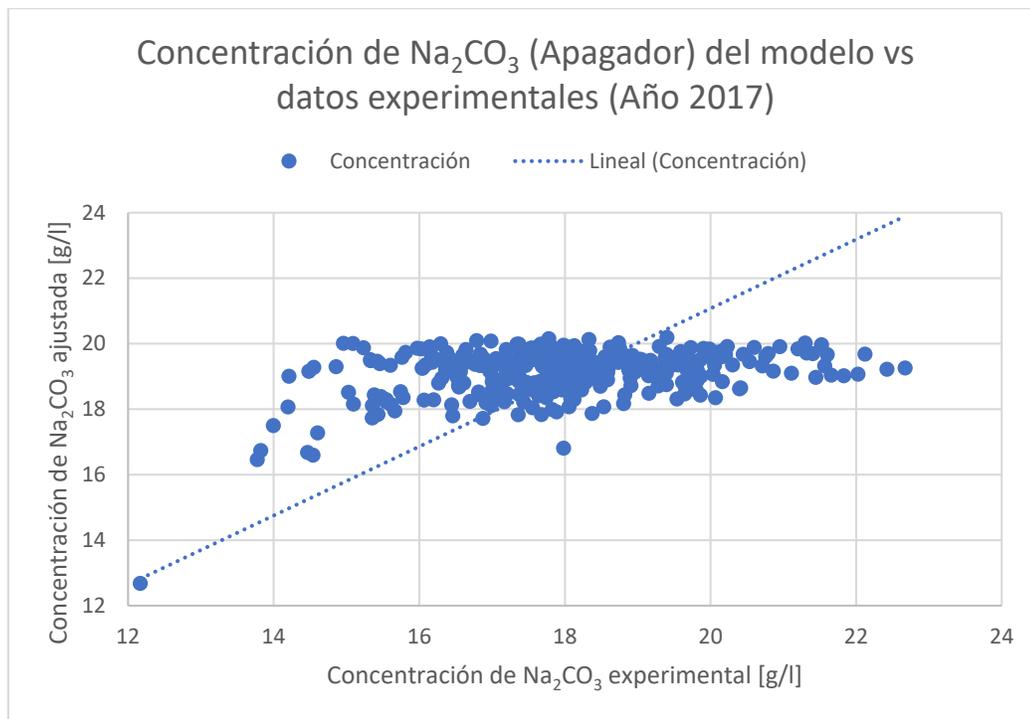


Figura 27: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de Na_2CO_3 a la salida del apagador de cal, comparando con información del año 2017.

En los gráficos anteriores se observa que el modelo entrega valores que en su mayoría se encuentran entre los 17 y 19 $\left[\frac{g}{l}\right]$ para el año 2016, pese a que los datos experimentales de ese año fluctúan entre los 15 y 22 $\left[\frac{g}{l}\right]$. Del gráfico del año 2017 se tiene un caso similar, donde los valores del modelo varían mayormente entre los 18 y 20 $\left[\frac{g}{l}\right]$, mientras que los experimentales en su mayoría se encuentran entre los 14 y 22 $\left[\frac{g}{l}\right]$. Con ello, se tendría que la concentración de salida proyectada por el modelo es prácticamente invariante respecto a la información experimental, ocasionado que los valores de los errores cuadrático medio de 0,60 y 0,70, alejando al modelo de la realidad. Además, en ambos casos se podría observar una correlación entre el error de los valores que predice el modelo y los observados, lo que sugiere que el modelo no representa lo que ocurre realmente con los datos observados.

Debido a los resultados anteriores, la estructura de r_3 propuesta podría no ser la que represente de mejor forma lo que ocurre con el Na_2CO_3 en el equipo, siendo recomendable analizar otra expresión para r_3 que no dé como resultado concentraciones constantes (o con baja fluctuación) de Na_2CO_3 , adaptándose a las variaciones en los datos experimentales.

Es posible que la elección de los valores empleados como datos experimentales sea otro factor que influya en la diferencia entre los resultados del modelo y los esperados, ya que los datos experimentales podrían haber sido obtenidos luego de alcanzar una conversión estable, por lo que no permitirían representar lo que ocurre en el reactor a distintos tiempos de residencia, lo que resulta en que la concentración de salida de Na_2CO_3 sea

prácticamente constante a distintos tiempos de residencia. Además, la concentración de salida de Na_2CO_3 se estima a partir de la del $NaOH$, tal como se señala en el Anexo D.2, pudiendo no tener el mismo valor que la concentración real de Na_2CO_3 .

Además de los resultados para Na_2CO_3 , es necesario analizar la expresión propuesta para r_3 a partir de la comparación entre la concentración experimental de $NaOH$ y la obtenida a partir del modelo, tal como se realiza a continuación:

La concentración de $NaOH$ a la salida del apagador para el año 2016 y 2017 se observa en la Figura 28 y Figura 29, respectivamente. Para el año 2016, el error cuadrático medio es de 0,87, mientras que para el 2017 es de 0,95.

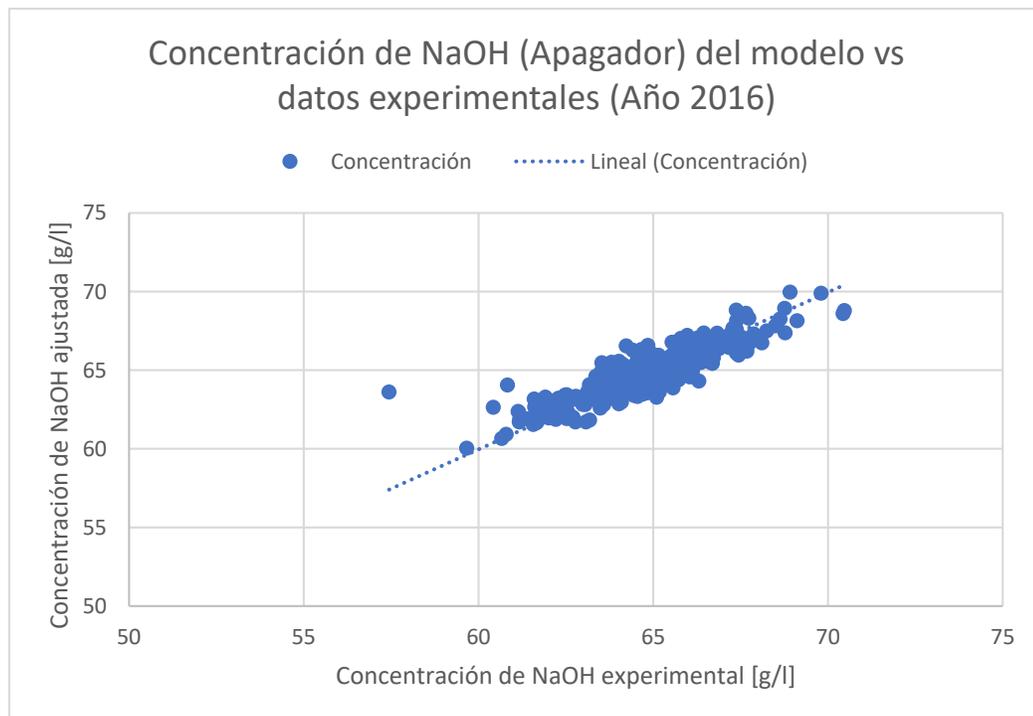


Figura 28: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de $NaOH$ a la salida del apagador de cal, comparando con información de los años 2016.

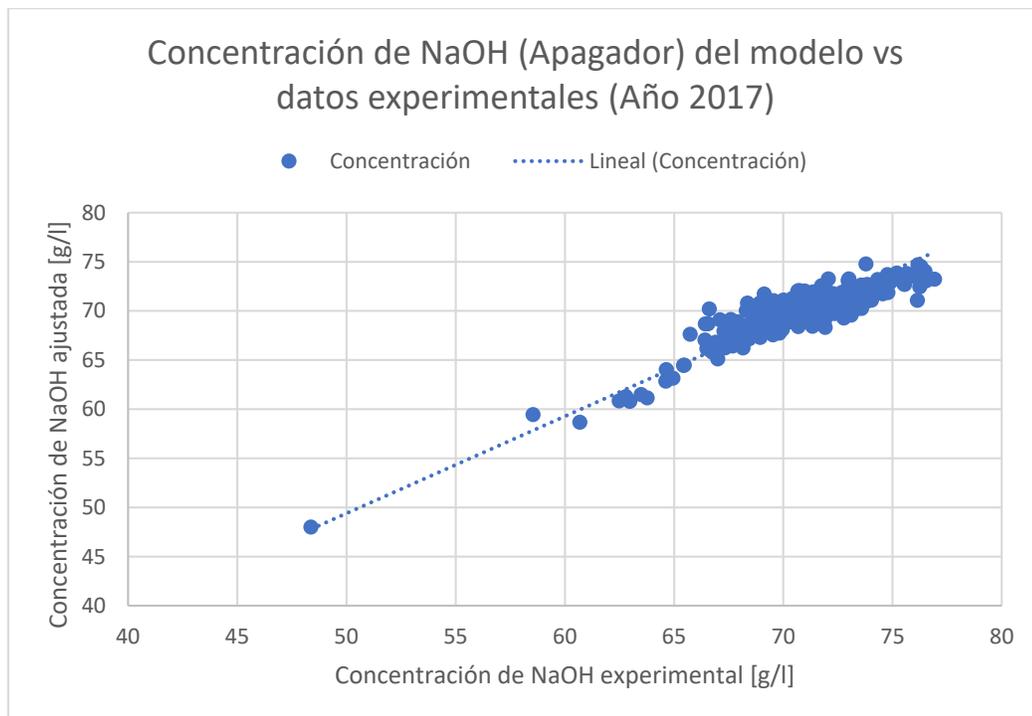


Figura 29: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de NaOH a la salida del apagador de cal, comparando con información de los años 2016.

A diferencia del Na_2CO_3 , para el $NaOH$ se observa que la concentración del modelo aumenta cuando crece el valor experimental, comportándose como una recta, considerando los valores del error cuadrático medio mencionados.

Como se mencionó anteriormente, la concentración de $NaOH$ se puede medir directamente, a diferencia de la de Na_2CO_3 , considerándose como la concentración que realmente sale del apagador de cal. Así, los valores del error cuadrático medio obtenidos permitirían concluir que el modelo representa lo que ocurre en la realidad respecto al $NaOH$.

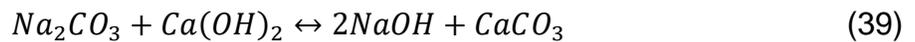
Podrían existir variaciones a la expresión r_3 con las que se obtendría un error cuadrático medio superior para el caso del $NaOH$, pero por los valores obtenidos y la observación de los gráficos generados, se considerará que el modelo es válido para el caso del $NaOH$. Sin embargo, la expresión de r_3 considera las concentraciones de Na_2CO_3 y $NaOH$ en conjunto, por lo que la validez del modelo planteado debe concluirse teniendo presente los resultados para ambas especies.

Considerando los valores del error cuadrático medio para los casos mencionados, se aprecia un margen de mejora superior en el caso de la predicción de la concentración de salida de Na_2CO_3 en comparación con la del $NaOH$, por lo que se sugeriría evaluar otro orden de reacción respecto al Na_2CO_3 . Sin embargo, se establecerá como válido el ajuste según los valores de los errores obtenidos, por lo que se incorporará al modelo de optimización, teniendo presentes las siguientes consideraciones:

1. El modelo planteado asume que la reacción de caustificación es la etapa limitante en el apagador de cal, siendo posible que exista otra etapa limitante. En particular, se considera que la reacción de apagado de cal es suficientemente rápida para que no limite a la reacción de caustificación. Es decir, se asume que existe suficiente $Ca(OH)_2$ para no disminuir la velocidad de reacción de caustificación, que genera el producto de interés $NaOH$. Como se mencionó anteriormente, la velocidad de reacción de apagado de cal es más rápida, pero se debe tener presente que podría haber factores que disminuyan su velocidad, como es la disponibilidad de cal para que reaccione, volviendo ineficiente el proceso completo de caustificación.
2. Dada la estructura de r_3 , es posible que exista otra combinación de $k_{3,1}$ y $k_{3,2}$ que permita realizar un ajuste con errores cuadrático medio similares a los obtenidos. Además, podría existir otra estructura de velocidad de reacción que se adapte mejor a lo que ocurre en la realidad, considerando otro orden de reacción de los reactivos.
3. No existe una medición directa de la concentración de Na_2CO_3 a la salida del apagador. Si se tuviera esa información, se podrían plantear otras alternativas, como la mencionada en el punto 2. En particular, los datos deberían ser para tiempos de residencia bajos, que permitan describir el comportamiento de la reacción antes de la conversión estable.

2.2.4.4 Caustificación en los caustificadores

En este equipo continúa la reacción de caustificación que se inició en el apagador de cal:



Se asumirá que el volumen en que ocurre la reacción corresponde a #¹³ [m^3], dado que es el 80% del volumen total de los caustificadores.

La cinética de esta reacción es la siguiente [17]:

$$r_4 = -r_{Na_2CO_3 \text{ caustificador}} = k_{4,1} \cdot [Na_2CO_3]_{\text{cau}} - k_{4,2} \cdot [NaOH]_{\text{cau}} \quad (40)$$

Donde:

- $[Na_2CO_3]_{\text{cau}}$: Concentración de Na_2CO_3 en los caustificadores $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $[NaOH]_{\text{cau}}$: Concentración de $NaOH$ en los caustificadores $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $k_{4,1}$: Constante cinética de la reacción directa en los caustificadores $\left[\frac{1}{s}\right]$
- $k_{4,2}$: Constante cinética de la reacción reversa en los caustificadores $\left[\frac{1}{s}\right]$

La expresión cinética r_4 se determinó en el Anexo D.3 y se encuentra a continuación:

¹³ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

$$r_4 = k_{4,1} \cdot c_{14,2} - k_{4,2} \cdot c_{14,13} \quad (41)$$

Los valores de $k_{4,1}$ y $k_{4,2}$ se ajustaron en el mismo Anexo y los resultados están expresados en la Tabla 14:

Tabla 14: Constantes de la velocidad de reacción de caustificación en los caustificadores.

Constante	Valor para el modelo	Valor referencial [17]	Unidad
$k_{4,1}$	$2,0 \cdot 10^{-6} \pm 3,3 \cdot 10^7$	1280	$\frac{1}{\text{min}}$
$k_{4,2}$	$8,4 \cdot 10^{-8} \pm 1,0 \cdot 10^7$	120,0	$\frac{1}{\text{min}}$

De la misma forma que se efectuó en los equipos mencionados anteriormente, las constantes cinéticas de la reacción en los caustificadores se ajustaron empleando información del año 2016, cuyos valores provienen de las ecuaciones planteadas para los caustificadores y el uso de información de entrada al equipo. La principal diferencia en la información empleada para la reacción de caustificación en este equipo en comparación con la reacción en el apagador de cal, radica en que no se poseen mediciones directas en el flujo que ingresa a los caustificadores, empleando como información de entrada la obtenida a la salida del apagador de cal.

A partir de los resultados de la Tabla 14, se observa que el valor esperado para $k_{4,1}$ y $k_{4,2}$ difiere en órdenes de magnitud respecto al intervalo de confianza, ocasionando que el valor ajustado pudiera no ser considerado válido, tal como ocurría en el apagador de cal, donde se habría esperado un intervalo del mismo orden o inferior respecto al valor esperado. Nuevamente, para poder comprobar que el ajuste es válido, se considera necesario realizar comparaciones adicionales entre los valores experimentales y los del modelo, tal como se analiza a continuación:

Utilizando los valores obtenidos del ajuste, se comparan las concentraciones del modelo y las experimentales para el Na_2CO_3 y $NaOH$ en la Figura 30 y Figura 31, respectivamente.

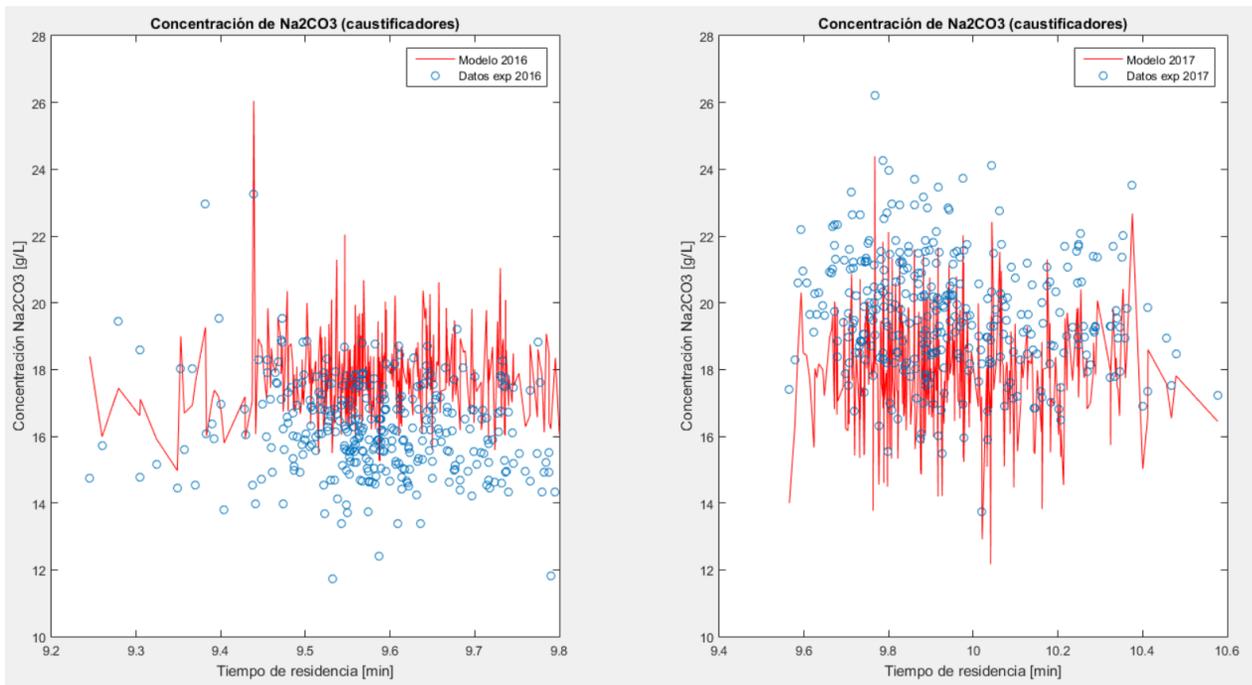


Figura 30: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie Na_2CO_3 en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.

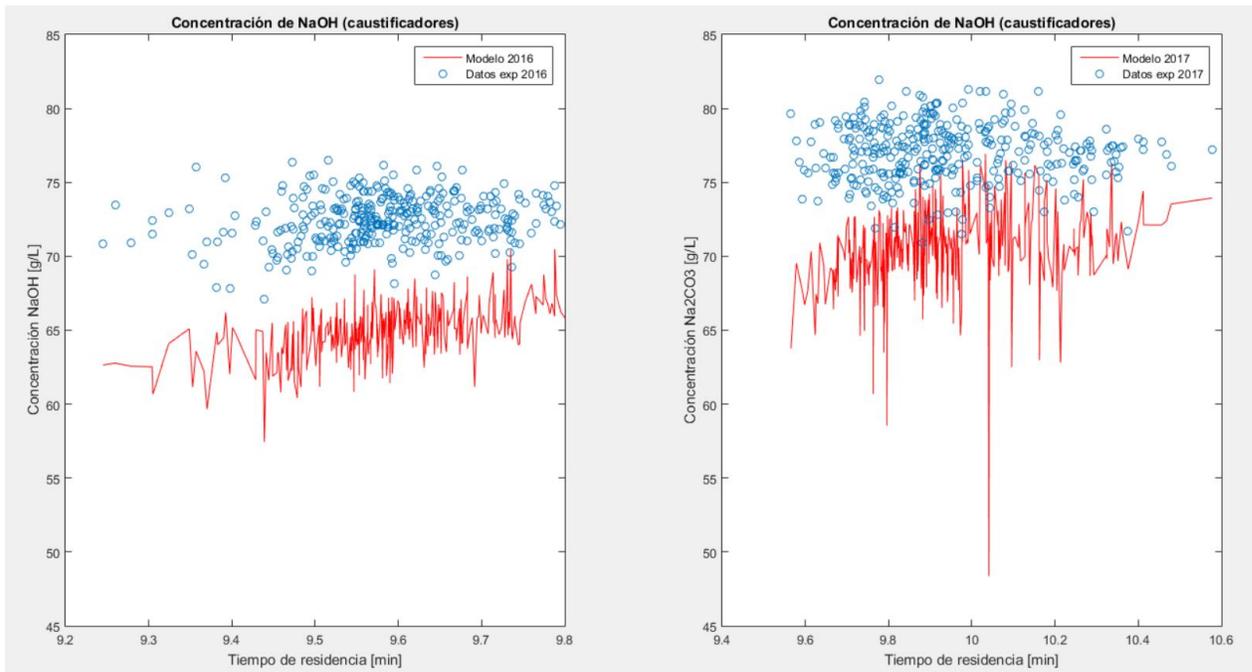


Figura 31: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie NaOH en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.

Observando los gráficos anteriores, se obtuvo que la concentración de Na_2CO_3 según el modelo es superior a la experimental en el año 2016, mientras que para ese año la concentración de NaOH del modelo es inferior a la experimental. Para el año 2017, los

valores del modelo son inferiores a los de planta, para ambas especies. Esto sugiere que el modelo no es capaz de representar lo que ocurre con los datos experimentales, siendo necesaria la inclusión de un nuevo parámetro que permite acercar la curva del modelo con los datos experimentales.

Al igual que en el apagador de cal, la estructura de la reacción en los caustificadores permitiría la existencia de otras combinaciones de $k_{4,1}$ y $k_{4,2}$ que también ajustaran. En particular, el valor de los intervalos de confianza obtenidos podría estar relacionado con las múltiples combinaciones posibles para las constantes cinéticas, permitiendo cuestionar la calidad del ajuste, sugiriendo la opción de tener otros valores de las constantes cinéticas que fuesen más adecuados.

Nuevamente, para validar el ajuste, se grafican los valores del modelo respecto a los datos experimentales y se calcula el error cuadrático medio (R^2). Se esperaría que los valores graficados se comportaran como una línea recta de pendiente 1 con origen en el punto (0,0), teniendo un valor de error cuadrático medio cercano a 1.

El comportamiento del Na_2CO_3 se observa en la Figura 32 y Figura 33, para los años 2016 y 2017, respectivamente. El error cuadrático medio para la información del año 2016 es de 0,67, mientras que para el año 2017 es de 0,87.

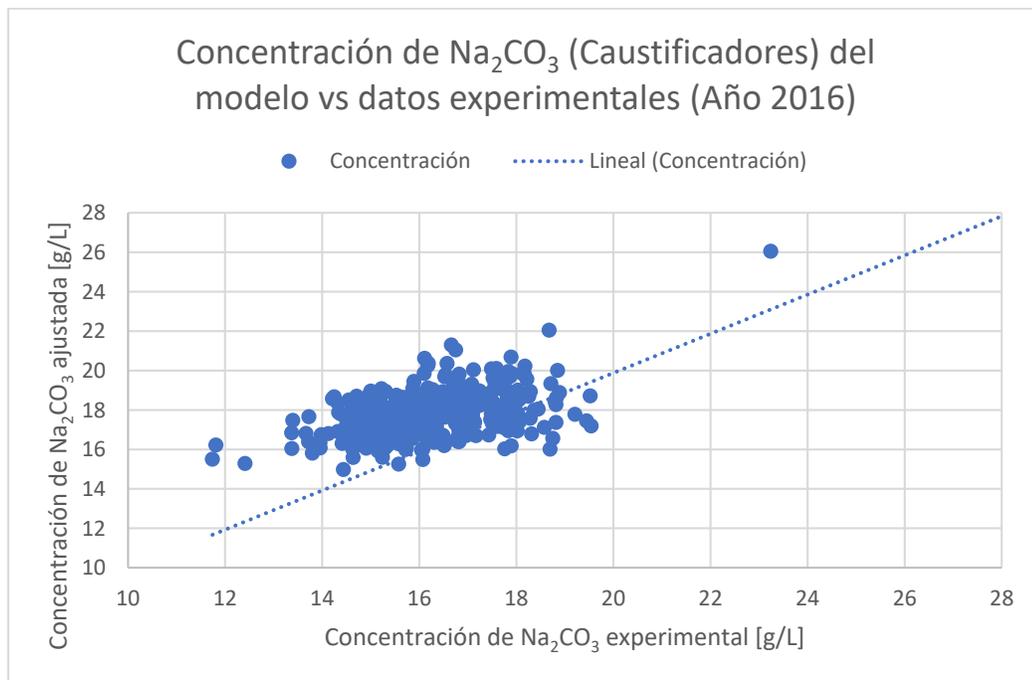


Figura 32: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de Na_2CO_3 a la salida de los caustificadores, comparando con información del año 2016.

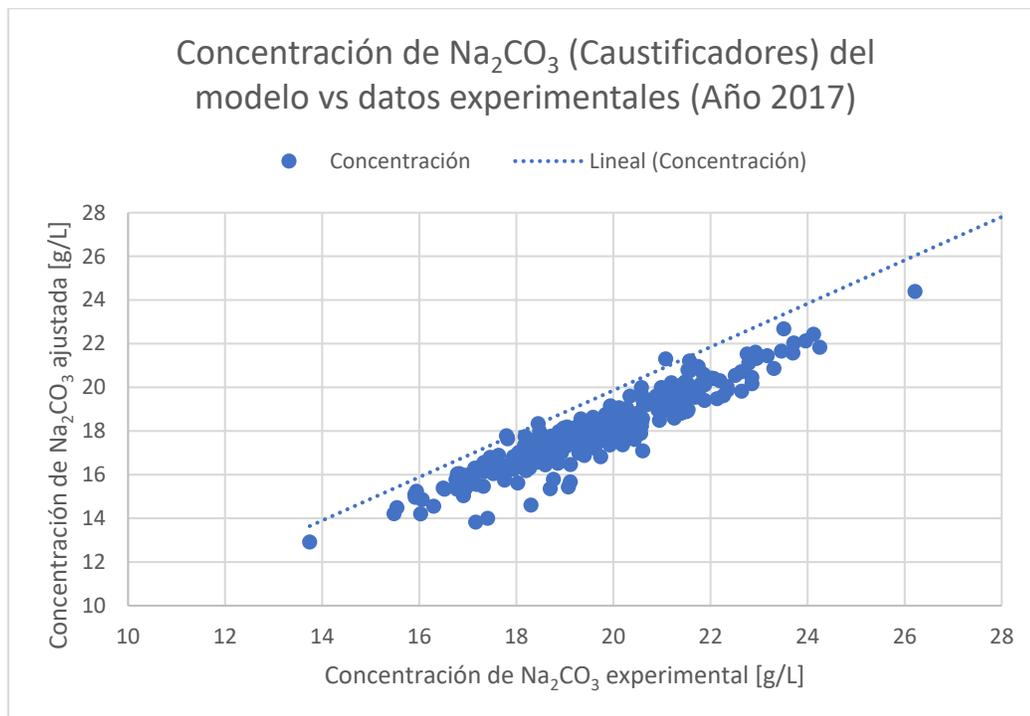


Figura 33: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de Na_2CO_3 a la salida de los caustificadores, comparando con información del año 2017.

En la Figura 32 se observa que la mayoría de los valores de la concentración del modelo se encuentran entre los 15 y 21 $\left[\frac{g}{l}\right]$, mientras que la mayoría de los experimentales varían entre 13 y 19 $\left[\frac{g}{l}\right]$, ocurriendo un efecto similar al de la misma especie (Na_2CO_3) en el apagador de cal, ocasionando que el modelo no genere la mejor aproximación respecto a lo que ocurre en la realidad. Sin embargo, en la Figura 33 los valores del modelo representan de mejor manera el comportamiento de los datos experimentales, alcanzando un error cuadrático medio de 0,87.

A partir del error cuadrático medio para ambos años, se considera que el modelo logra representar lo que ocurre en el año 2017, pero no completamente. Existen variaciones entre el modelo y los datos experimentales que podrían estar asociados a errores provenientes de la información del apagador de cal: El modelo considera como información de entrada las concentraciones de salida del apagador de cal, donde ya podrían existir errores como los mencionados en el ajuste de la reacción en ese equipo, propagándose en los datos de los caustificadores.

Los datos empleados, al provenir del apagador de cal, podrían no ser los adecuados para efectuar el ajuste de parámetros, debido a que podrían corresponder a información obtenida luego de alcanzar la conversión estable. De esta forma, nuevamente existe la posibilidad de que el ajuste pudiera mejorar si se emplearan datos obtenidos para tiempos de residencia inferiores, donde se pueda representar la evolución de la concentración de las especies a través del tiempo.

Respecto al $NaOH$, el comportamiento del modelo y los datos experimentales se observa en los gráficos de la Figura 34 y Figura 35. Para la información del año 2016, el error cuadrático medio corresponde a 0,60, mientras que para el año 2017 su valor es de 0,63.

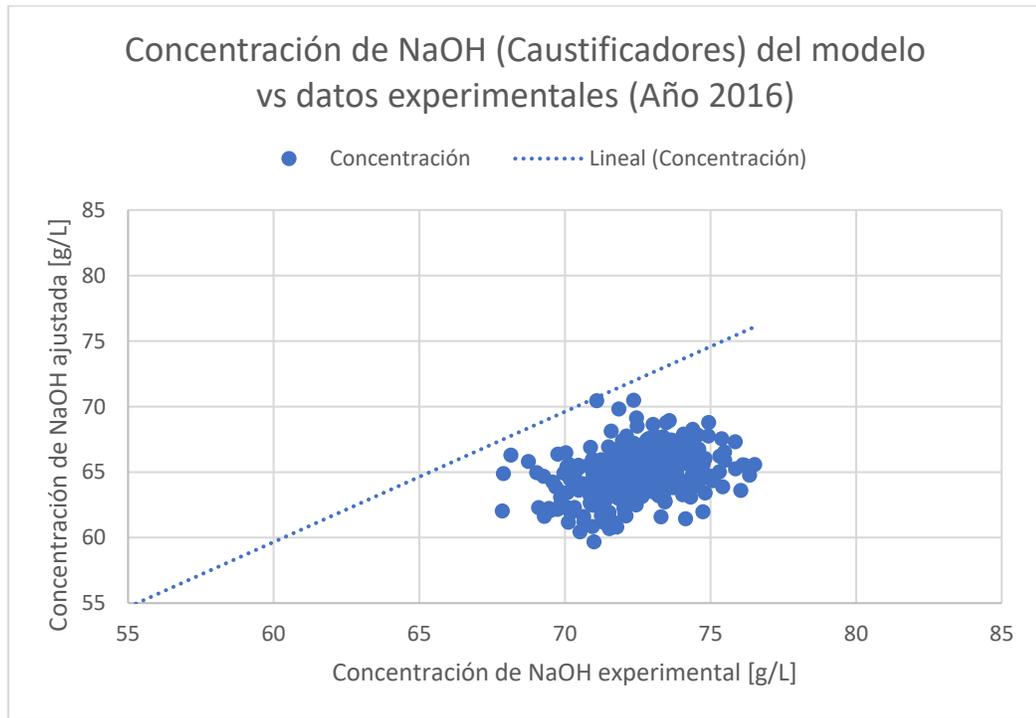


Figura 34: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de NaOH a la salida de los caustificadores, comparando con información del año 2016.

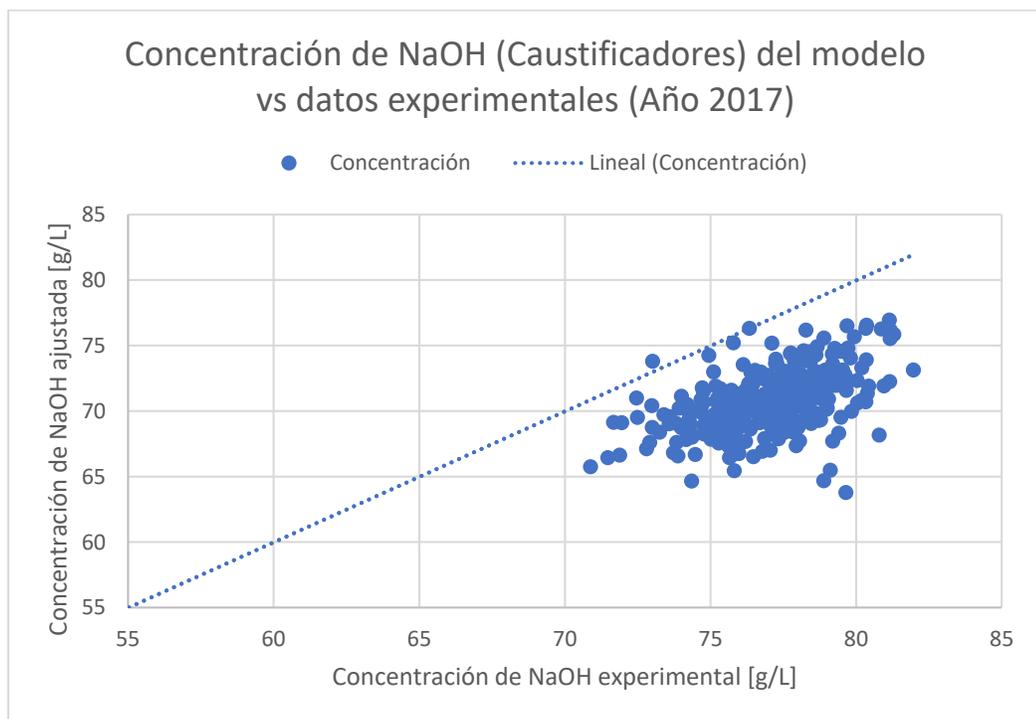


Figura 35: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de NaOH a la salida de los caustificadores, comparando con información del año 2017.

En la Figura 34 y Figura 35 se observa que la concentración de $NaOH$ del modelo aumenta cuando crece la concentración, aunque no se observa el comportamiento lineal esperado, alcanzando un error cuadrático medio de 0,60 y 0,63, respectivamente. Estos valores se contrastan con lo ocurrido para el $NaOH$ en el apagador de cal, donde el error cuadrático medio fluctuaba entre 0,87 y 0,95.

La disminución en la calidad del ajuste puede ser producto de los errores que se propagaron al estimar las concentraciones de entrada de los caustificadores, ya que estas concentraciones no se miden directamente, si no que se obtienen a partir de la información del apagador de cal (equipo previo a los caustificadores en el proceso).

Con el objetivo de incorporar la cinética de reacción propuesta en el modelo de optimización del Capítulo 3, se debe analizar lo ocurrido con las dos especies estudiadas: Na_2CO_3 y $NaOH$. Considerando los valores de los errores cuadrático medio, el modelo no representa completamente la realidad, pero se considerará como una aproximación a lo que ocurriría en los caustificadores.

De todas formas, existe un margen de mejora en los ajustes, realizando modificaciones que permitan aumentar el error cuadrático medio, con el fin de representar de mejor manera la realidad. Al momento de efectuar aquellas modificaciones, se debe tener presente lo siguiente:

1. Como se mencionó anteriormente, los datos experimentales empleados en los caustificadores presentan errores asociados a las estimaciones con que se obtuvieron, dado que provienen de la información del apagador de cal. Adicionalmente, los errores pueden ser mayores producto de que los datos del apagador podrían poseer errores en su medición. Se recomendaría tener mediciones directas de las concentraciones de las distintas especies en la entrada y salida de los equipos involucrados en el proceso. Además, estas mediciones debiesen ser para tiempos de residencia bajos, pudiendo analizar la reacción mientras no se haya alcanzado la conversión estable.
2. Al igual que en el apagador, se asume que la reacción de caustificación es la etapa limitante. Se espera que este supuesto sea realista, considerando la agitación en los caustificadores. Sin embargo, podría no ser una agitación perfecta, ocasionado que la transferencia de masa influyera en la etapa de caustificación.
3. Se utilizó la misma estructura de r_3 para r_4 , ocasionando la posibilidad de diversas combinaciones de $k_{4,1}$ y $k_{4,2}$ que se ajusten de la misma forma a los datos experimentales. Se consideró de esa forma r_4 debido a que es la misma reacción de caustificación en el apagador de cal como en los caustificadores.
4. Se consideró un solo caustificador, el que posee el volumen total de los cinco caustificadores existentes en el proceso, los que están conectados en serie. Una profundización del estudio realizado podría estar relacionada a separar los equipos y considerar una cinética para reacciones en serie.

2.2.4.5 Calcinación en el horno de cal

En el horno de cal ocurre la siguiente reacción [10]:



Debido a las características del equipo, que presenta un largo de #¹⁴ [m] y un diámetro de 3,6 [m], se asume que la reacción ocurre a medida que el flujo cruza el equipo. Esto propone que su funcionamiento es similar a un reactor PFR y, en consecuencia, la expresión del balance de masa para el $CaCO_3$ corresponde a:

$$(F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}) \cdot PM_{10} = (F_{11} \cdot c_{11,10} + \int_0^{V_5} r_5 dV) \cdot PM_{10} \quad (43)$$

La ecuación anterior y los balances de las otras especies presentes en el horno de cal se encuentran en los balances de masa del Anexo C.11.

Estudios realizados proponen que la reacción de calcinación es de orden cero [62], presentando la siguiente estructura:

$$r_5 = -r_{CaCO_3} = k_{5,1} \quad (44)$$

Donde:

- $k_{5,1}$: Constante cinética de la reacción de calcinación $\left[\frac{mol}{l \cdot min}\right]$

Sin embargo, los ajustes realizados empleando la expresión (44) en (43) generan resultados sin sentido físico, específicamente, concentraciones inferiores a cero. Así, se propone evaluar una expresión cinética de primer orden, según la siguiente expresión:

$$r_5 = -r_{CaCO_3} = k_{5,1} \cdot [CaCO_3] \quad (45)$$

Donde:

- $[CaCO_3]$: Concentración de $CaCO_3$ en el horno de cal $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $k_{5,1}$: Constante cinética de la reacción de calcinación en el horno de cal $\left[\frac{1}{min}\right]$

Empleando la notación de esta sección, la velocidad de reacción queda expresada según:

$$r_5 = k_{5,1} \cdot c_{11,10} \quad (46)$$

¹⁴ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

Considerando que se trata de una reacción de primer orden en un reactor tipo PFR, la expresión a emplear en el ajuste corresponde a la ecuación (47), cuyo desarrollo se encuentra disponible en el Anexo D.4:

$$c_{11,10} = \frac{(F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10})}{F_{11}} \cdot e^{\left(\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{22} + F_{27}}\right)} \quad (47)$$

El valor de la constante $k_{5,1}$ se ajustó en el mismo Anexo y su valor corresponde a $0,038 \pm 36,9 \left[\frac{1}{min}\right]$, mientras que en la Figura 36 se observa el gráfico del ajuste.

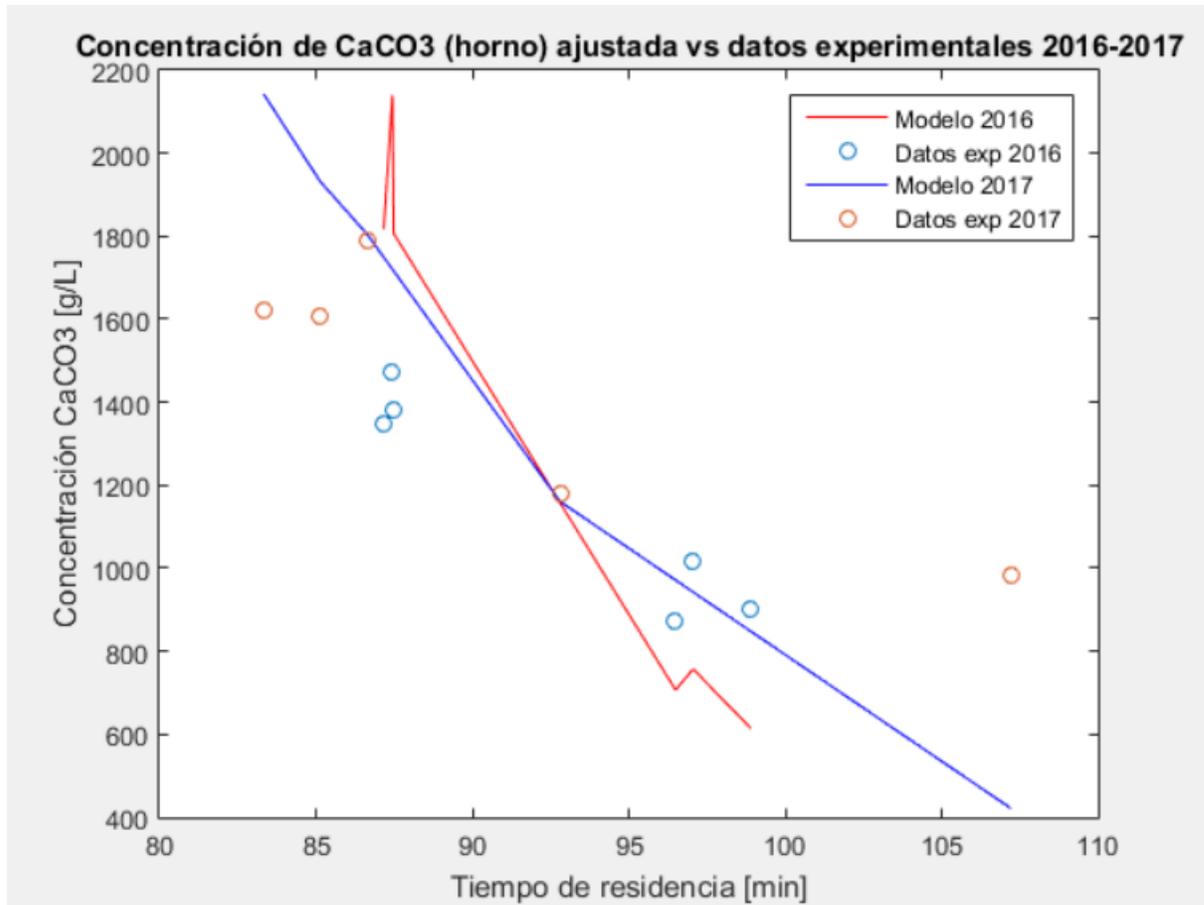


Figura 36: Comparación entre datos experimentales y los obtenidos a través del modelo ajustado para la especie CaCO₃ en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.

En la Figura 36 se presentan los datos experimentales y las curvas generadas por el modelo planteado, observando que el comportamiento de los datos sugiere que a mayor tiempo de residencia, menor es la concentración de salida del CaCO₃, tal como se esperaría. Además, se observa que las curvas poseen pendientes similares, buscando minimizar la distancia entre los datos experimentales y las curvas.

Inicialmente se planteó que la reacción de calcinación es de orden cero, ocasionando valores infactibles. La segunda opción planteada corresponde a una reacción de orden uno, con la que se obtiene resultados factibles, determinando el valor de $k_{5,1}$ que permite

ajustar el modelo a los datos experimentales. Considerando las magnitudes del intervalo de confianza, se considera necesario validar el ajuste a partir de una comparación directa entre los datos experimentales y los que predice el modelo.

La validación mencionada se realiza graficando los valores del modelo respecto a los datos experimentales, ocasionando puntos que se espera tengan un comportamiento lineal con origen en el punto (0,0), para considerar que el modelo representa la realidad. El gráfico mencionado se efectúa con información del año 2016 y 2017, observándose en la Figura 37 y Figura 38:

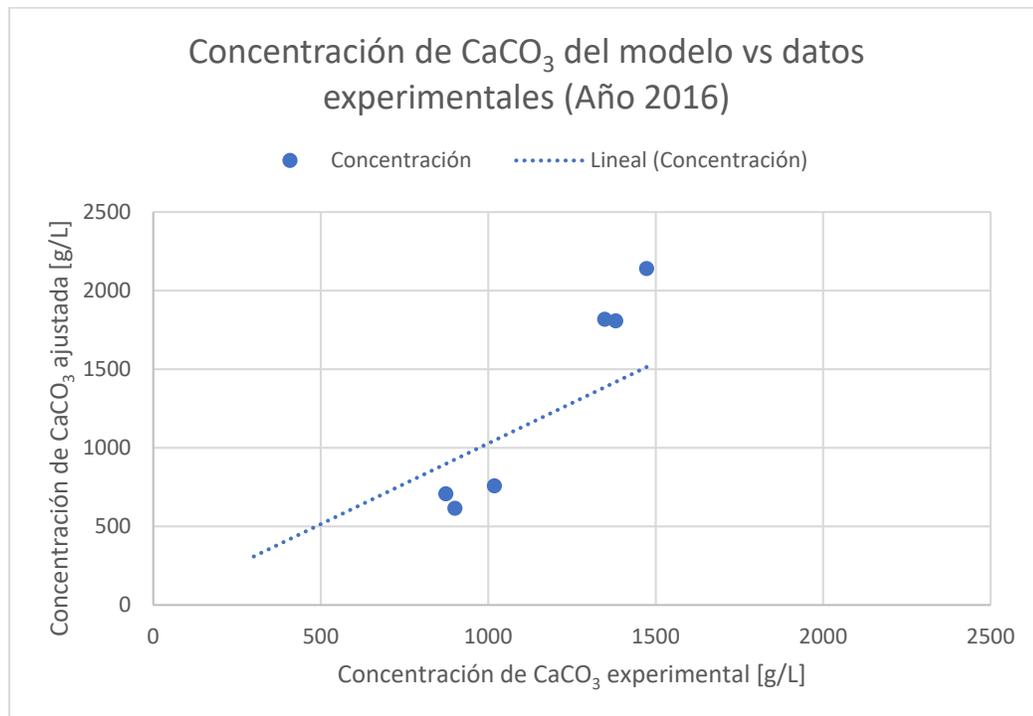


Figura 37: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de CaCO_3 del horno de cal, comparando con información del año 2016.

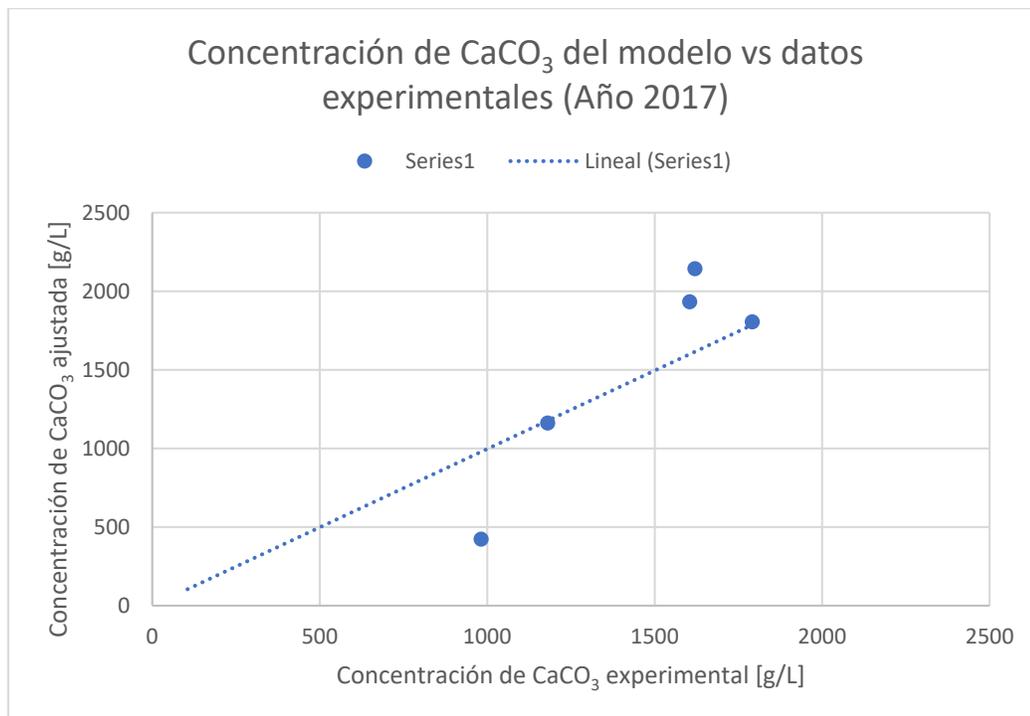


Figura 38: Validación del modelo planteado para la concentración de salida de CaCO₃ del horno de cal, comparando con información del año 2017.

El error cuadrático medio de los gráficos corresponde a 0,96 para el año 2016, mientras que para el año 2017 su valor es de 0,95, por lo que se asumirá como válido el ajuste realizado, permitiendo establecer el valor de la constante $k_{5,1}$. De todas formas, a partir de los gráficos se observa que los datos no se comportan exactamente como ocurre en la realidad, pese al alto valor de los errores cuadrático medio. Esto se debe a que se posee un bajo número de datos con los cuales comparar, ya que al existir más se esperaría que el error aumentara si se comportaran de la misma forma que los anteriores, dada la distancia que existe entre los datos y la recta con origen (0,0) con la que se están comparando.

El valor de $k_{5,1}$ y la cinética planteada se utilizarán en el modelo de optimización, por lo que se deben tener presente las siguientes consideraciones:

1. De forma similar a lo estudiado en las otras reacciones, podría ocurrir que la estructura de la velocidad de reacción planteada difiera de la que realmente debería considerarse. De todas formas, se utilizó una cinética de orden cero, descartándose por la infactibilidad de sus resultados, lo que ocasionó plantear una cinética de primer orden, con la que se obtuvo un resultado válido, a partir del error cuadrático medio obtenido. Se podrían utilizar otras estructuras para la velocidad de reacción que ajustaran de mejor forma los valores del modelo respecto a los datos experimentales.
2. Como se trata de un sólido que reacciona en un sólido y un gas, podría ocurrir que la etapa limitante no sea necesariamente la reacción, pudiendo ser la transferencia

de masa, relacionada con la diferencia de concentraciones o presiones ocasionada a partir de la formación de los productos.

3. Relacionado a lo anterior, se está asumiendo que el horno se encuentra ocupado en un 80% y que todo el flujo está disponible para reaccionar, asumiendo también que el flujo volumétrico se mantiene constante al interior del equipo. Este supuesto podría ser válido considerando que no existieran flujos intermedios de salida en el equipo.
4. Considerando los puntos anteriores, se podría estar sobreestimando la masa de $CaCO_3$ que reacciona, debido a que podría ser inferior la concentración disponible para la calcinación.

2.3 Reflexiones finales sobre la creación del modelo

En este capítulo se estimó la generación actual de *dregs* y *grits*, determinando sus flujos y las especies involucradas en su formación. El diagrama de flujos creado permitió establecer las relaciones entre flujos, considerándose especialmente los balances de masa, además de generar los valores base con los que se compararán los resultados del modelo de optimización del próximo capítulo.

En la sección 2.2.1 se presentó el porcentaje de *dregs*, *grits* y lodos de cal en las borras de caustificación. Considerando la información obtenida en la planta estudiada respecto a la concentración de $CaCO_3$ existente en el flujo F_7 , mencionada en la Tabla 31 y cuyo valor alcanza los #¹⁵ $\left[\frac{g}{l}\right]$, se descarta la opción de que los *dregs* contengan el porcentaje de $CaCO_3$ mencionado en dicha sección. Si no fuera así, las mediciones realizadas en el licor blanco débil deberían haber mencionado un mayor porcentaje de $CaCO_3$ en F_7 .

Así como el valor del flujo de *dregs* se estaría sobreestimando al considerar el $CaCO_3$ en los *dregs*, podría ocurrir que al asumir que el $CaCO_3$ en su mayoría forma parte de los lodos de cal, se subestime el flujo de *dregs* generados. Es por ello que el enfoque del problema de optimización estará en la minimización del $CaCO_3$ y CaO de los *grits* y el C de los *dregs*, ya que es incierta la disminución que se lograría sobre el $CaCO_3$ de los *dregs*. En caso de existir una medición más directa sobre los residuos generados, se podría profundizar el modelo planteado y estudiar el comportamiento del $CaCO_3$ en los *dregs*. De todas formas, se considera verosímil la estimación, considerando que se encuentra dentro de los rangos esperados para los flujos de *dregs* y *grits* en una planta de producción de celulosa, tal como se resume en la Tabla 15:

Tabla 15: Composición promedio de *grits* y *dregs*.

Residuo	Flujo estimado $\left[\frac{kg}{ADt}\right]$	Flujo esperado $\left[\frac{kg}{ADt}\right]$
Grits	#	2 - 5
Dregs	#	7 - 15

Respecto a los balances de masa, estos incluyeron expresiones cinéticas relacionadas a las reacciones que ocurren en la caldera recuperadora, apagador de cal, caustificadores y horno de cal. En particular, se realizaron ajustes para determinar las constantes cinéticas de las reacciones correspondientes a los equipos mencionados.

En el ajuste efectuado en la caldera se establecen expresiones cinéticas que permiten representar el consumo de carbono en el año 2016. Sin embargo, el modelo evaluado en el 2017 presenta valores cercanos a los del modelo del 2016, pero alejados de los experimentales del 2017.

¹⁵ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

Los datos experimentales del 2017 son creados empleando el mismo porcentaje de carbono que se tenía el 2016, lo que podría estar errado ya que la producción entre un año y el siguiente podría ser distinta, considerando que el licor negro a tratar podría ingresar con una concentración diferente. Además, las condiciones de operación en la caldera pudieron haber variado, provocando que el carbono resultante de las reacciones en ese equipo no estuviera presente con la misma concentración que el año 2016. En particular, si el porcentaje fuera mayor, se observaría una mayor cercanía entre los valores del modelo y los experimentales.

El ajuste en el apagador de cal y los caustificadores se realiza en conjunto, considerando que la salida del apagador corresponde a la entrada de los caustificadores. Comparando los errores cuadrático medio para las especies en ambos equipos en los años 2016 y 2017, según lo observado en la Tabla 16, se obtienen resultados con mayor cercanía a la realidad en la predicción del comportamiento de la concentración en el año 2017, pese a que el ajuste se efectúa con información del 2016. Con ello, se considera que el modelo podría predecir el comportamiento de los flujos del proceso en el futuro, teniendo presentes las consideraciones mencionadas luego de cada ajuste.

Tabla 16: Error cuadrático medio de las reacciones en el apagador de cal y los caustificadores.

Equipo	Especie	Año 2016	Año 2017
Apagador de cal	Na_2CO_3	0,60	0,70
	$NaOH$	0,87	0,95
Caustificadores	Na_2CO_3	0,67	0,87
	$NaOH$	0,60	0,63

Para que los valores anteriores fuesen más cercanos a 1, sería conveniente tener una medición directa y así disminuir el error asociado a las estimaciones, aunque no necesariamente se logrará el valor ideal, debido a errores que podrían existir en las mediciones. Por ejemplo, se debe tener presente que la información de entrada a los caustificadores se estima a partir del comportamiento de la reacción en el apagador de cal en este trabajo. Teniendo datos más cercanos a la realidad se podrían plantear y evaluar otras expresiones cinéticas para las reacciones involucradas, siendo conveniente también considerar que los caustificadores podrían ser planteados como reactores CSTR en serie. La consideración de los caustificadores como un solo reactor podría alejar al modelo de la realidad, disminuyendo también la posibilidad de plantear dosificaciones entre reactores, los que podrían ayudar a aumentar la conversión de la reacción de caustificación.

Respecto al horno de cal, en los ajustes de los parámetros cinéticos de la reacción de calcinación se consideró que el horno operaba como un reactor tipo PFR, modificando la expresión a utilizar respecto a los casos de la caldera recuperadora, apagador de cal y

caustificadores. Esta modificación y el considerar que se trata de una reacción de primer orden, origina que la entrada y salida de $CaCO_3$ en el horno de cal se relacione mediante la siguiente expresión:

$$F_{11} \cdot c_{11,10} = (F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}) \cdot e^{\left(\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{22} + F_{27}}\right)} \quad (48)$$

El término exponencial, podría complejizar la resolución del problema de optimización del capítulo siguiente, considerando el objetivo de obtener un mínimo global del problema.

En términos generales, se considera que el supuesto más fuerte adoptado en el modelo de generación de *dregs* y *grits* corresponde a la extrapolación del comportamiento de flujos y concentraciones a partir de información puntual. Existen equipos en los que se conocen un bajo número de datos, como ocurre en la caldera y el horno de cal, donde incluso esos datos corresponden a estimaciones provenientes de flujos y concentraciones en otros equipos, por lo que considerar que el comportamiento durante todo el tiempo de funcionamiento del proceso concuerda con esa información podría alejar de la realidad las estimaciones y el modelo planteado, considerando también las fluctuaciones propias de las distintas mediciones. Este supuesto repercute en lo siguiente:

1. Estimación de los flujos actuales de *dregs* y *grits*: A partir de las mediciones que se efectuaron en el licor blanco débil, se desestima que una gran parte del flujo de $CaCO_3$ corresponde a *dregs*, lo que podría replantearse si existieran mediciones constantemente.
2. Estructura de la cinética de las reacciones presentes en el proceso, debido a que si los datos con lo que se realiza el ajuste son diferentes, podría ser necesario emplear otro orden de reacción y obtener diferentes constantes cinéticas.

El supuesto anterior no sería necesario si existiera una medición directa de los flujos y las concentraciones de cada especie en los distintos equipos. Esta medición debería efectuarse para tiempos de residencia bajos, en los que no se haya alcanzado la conversión estable, permitiendo representar la evolución de la concentración de las especies involucradas en las reacciones estudiadas. De esta forma, los valores obtenidos en los ajustes mejorarían al acercarse a lo que ocurre en la realidad. Además, para poder evaluar la posibilidad de disminuir los flujos de residuos, es necesario conocer su nivel de generación real, cuyo valor sería más preciso si se contara con las mediciones propuestas.

Teniendo presente lo anteriores, los balances de masa y las relaciones entre flujos mencionados en este capítulo serán la base del problema de optimización que se planteará en el siguiente capítulo. Además, los flujos determinados para el año 2016 serán empleados como parámetros para comparar respecto a la versión optimizada del problema. Así, además de conocer la generación de residuos se evaluará la factibilidad de minimizar su generación, destacando que se analizará el C de los *dregs* y el CaO y $CaCO_3$ de los *grits*.

El propósito anterior corresponde al esfuerzo más importante de este trabajo: minimizar la generación de *dregs* y *grits*. En caso de que el objetivo principal fuese otro, como podría ser conocer en detalle la fenomenología de lo que ocurre en algún equipo en particular, se debiesen estudiar más en detalle las reacciones involucradas. En particular, se recomendaría analizar el área superficial de los sólidos disponible para reaccionar, en vez de estudiar concentraciones, que es uno de los supuestos principales y que aleja al modelo de los fenómenos que ocurren realmente. Se consideró analizar la concentración para todas las especies involucradas, aunque eso debiese adaptarse dependiendo de la fase en que se encuentran, modificando la cinética de reacción.

A partir de los resultados y discusiones planteadas en este capítulo, se recomienda emplear el modelo para predecir la conducta de la planta estudiada solamente a nivel general, ya que permite estimar las consecuencias de la variación de un flujo o concentración en el resto del proceso de recuperación de licor a partir de la conservación de la materia y no a través de correlaciones u otro tipo de estimaciones que podrían no permitir extrapolar el comportamiento de flujos y concentraciones. Sin embargo, se considera que es necesario un estudio en mayor detalle para comprender y representar de una forma más cercana a la realidad los fenómenos e interacciones que ocurren dentro de un equipo en particular. Además, el uso de balances de masa en los que se considera que no hay pérdidas provoca que se deba revisar cada equipo y comprobar que efectivamente no existan fugas, junto con corroborar que no exista acumulación en ellos, considerando que se ha supuesto que operan en estado estacionario.

De todas formas, se debe tener presente que un análisis con mayor profundidad de la fenomenología presente podría complejizar las expresiones que modelen los equipos, debido a que se buscaría abarcar en mayor detalle cada factor que influye dentro del proceso. Así, tal como se mencionó para el caso del horno de cal, tener expresiones más complejas podrían dificultar la búsqueda del óptimo del problema de optimización, razón por la que se considerará que el nivel de profundidad planteado permite representar la generación de *dregs* y *grits*, junto con su posterior optimización.

Adicionalmente, se destaca que la metodología planteada y las ecuaciones involucradas se plantearon a partir del proceso kraft de celulosa de la planta estudiada, pero se espera que aplique para otras plantas, debiendo evaluarse la validez del modelo. En particular, se recomienda analizar la factibilidad de emplear las mismas expresiones cinéticas y sus parámetros, pudiendo ser necesario establecer otros para las reacciones involucradas en los equipos de otras plantas de producción de celulosa, pudiendo emplearse la misma metodología que se propuso en este capítulo y teniendo presente las consideraciones y supuestos mencionados luego de cada ajuste, ya que podrían tener una mayor o menor repercusión para diferentes contextos y propósitos.

A partir de las reflexiones mencionadas en esta sección y proyectando el problema de optimización, se destacan las siguientes conclusiones:

1. Los ajustes realizados podrían mejorar si se tuviera una medición directa de cada una de las especies en los correspondientes equipos, necesitando que los datos utilizados correspondan a valores obtenidos previo a la conversión estable, para

representar el comportamiento de las especies en las reacciones correspondientes.

2. No se tiene seguridad respecto a la generación de *dregs*, aunque se estimó el nivel de producción de uno de sus dos principales especies: carbono. De esta forma, la minimización estará enfocada en los dos compuestos principales de los *grits* (CaO y $CaCO_3$) y el carbono de los *dregs*. Sin embargo, con los supuestos adoptados y los cálculos realizados, el nivel de generación actual de esos residuos se encontraría dentro de los rangos usuales para una planta de producción de celulosa.
3. Se optó por simplificaciones que permiten aproximar el modelo a la realidad, generando así ecuaciones que permiten obtener un caso base que será utilizado durante la optimización. Estas simplificaciones ocasionan que algunos modelos cinéticos no representen de forma tan cercana a lo que ocurre en la realidad, adaptándose al comportamiento del 52 hasta el 95% de los datos experimentales. De esta forma, sería necesario un estudio con un mayor nivel de profundidad respecto a la fenomenología que ocurre dentro de los equipos en que hay reacciones químicas, realizando nuevos ajustes con distintas expresiones cinéticas. En particular, podría ser conveniente que presentaran un parámetro asociado al orden de reacción, el que se determinara a partir de los ajustes.

2.4 Síntesis: Modelo de generación de dregs y grits

2.4.1 Modelo

A continuación, se resumen las ecuaciones consideradas para el modelo de generación de *dregs* y *grits*, además de los valores de las constantes presentes. La mayoría de las ecuaciones corresponde a balances de masa por equipo y por especies, junto con definiciones cinéticas de las reacciones.

En la Tabla 17 se encuentran las ecuaciones, destacando el equipo del que se obtuvieron, mientras que en la Tabla 18 están los valores de las constantes, determinados a partir de información de la Planta y de los ajustes de parámetros efectuados.

Posteriormente, las expresiones mencionadas se emplearán en la etapa de optimización:

Tabla 17: Ecuaciones que definen el modelo de generación de dregs y grits.

Equipo	Ecuación	Nº de ecuación
Tanque mezclador	$F_1 \cdot (c_{1,1} \cdot PM_1 + c_{1,2} \cdot PM_2 + c_{1,3} \cdot PM_3 + c_{1,4} \cdot PM_4 + c_{1,9} \cdot PM_9) + F_2 \cdot c_{2,3} + F_{25} \cdot c_{25,3}$ $= F_3 \cdot (c_{3,1} \cdot PM_1 + c_{3,2} \cdot PM_2 + c_{3,3} \cdot PM_3 + c_{3,4} \cdot PM_4 + c_{3,9} \cdot PM_9)$	(49)
	$F_1 \cdot c_{1,1} \cdot PM_1 = F_3 \cdot c_{3,1} \cdot PM_1$	(50)
	$F_1 \cdot c_{1,2} \cdot PM_2 = F_3 \cdot c_{3,2} \cdot PM_2$	(51)
	$(F_1 \cdot c_{1,3} + F_2 \cdot c_{2,3} + F_{25} \cdot c_{25,3}) \cdot PM_3 = F_3 \cdot c_{3,3} \cdot PM_3$	(52)
	$F_1 \cdot c_{1,4} \cdot PM_4 = F_3 \cdot c_{3,4} \cdot PM_4$	(53)
	$F_1 \cdot c_{1,9} \cdot PM_9 = F_3 \cdot c_{3,9} \cdot PM_9$	(54)
	$F_2 \cdot c_{2,3} = 0,08 \cdot (F_3 \cdot c_{3,3})$	(55)
Caldera recuperadora	$F_3 \cdot (c_{3,1} \cdot PM_1 + c_{3,2} \cdot PM_2 + c_{3,3} \cdot PM_3 + c_{3,4} \cdot PM_4 + c_{3,9} \cdot PM_9) + F_4 \cdot (c_{4,7} \cdot PM_7 + c_{4,8} \cdot PM_8)$ $= F_2 \cdot c_{2,3} \cdot PM_3 + F_5$ $\cdot (c_{5,5} \cdot PM_5 + c_{5,6} \cdot PM_6 + c_{5,7} \cdot PM_7 + c_{5,8} \cdot PM_8 + c_{5,9} \cdot PM_9) + F_6 \cdot (c_{6,1} \cdot PM_1 + c_{6,2} \cdot PM_2 + c_{6,3} \cdot PM_3 + c_{6,4} \cdot PM_4)$	(56)
	$(F_3 \cdot c_{3,1} + r_1 \cdot V_1) \cdot PM_1 = F_6 \cdot c_{6,1} \cdot PM_1$	(57)
	$F_3 \cdot c_{3,2} \cdot PM_2 = F_6 \cdot c_{6,2} \cdot PM_2$	(58)
	$F_3 \cdot c_{3,3} \cdot PM_3 = (F_2 \cdot c_{2,3} + F_6 \cdot c_{6,3} + r_1 \cdot V_1) \cdot PM_3$	(59)
	$F_3 \cdot c_{3,4} \cdot PM_4 = (F_6 \cdot c_{6,4} + 6 \cdot r_1 \cdot V_1) \cdot PM_4$	(60)
	$(4 \cdot r_1) \cdot V_1 \cdot PM_5 = F_5 \cdot c_{5,5} \cdot PM_5$	(61)
	$(2 \cdot r_1) \cdot V_1 \cdot PM_6 = F_5 \cdot c_{5,6} \cdot PM_6$	(62)
	$F_4 \cdot c_{4,7} \cdot PM_7 = F_5 \cdot c_{5,7} \cdot PM_7$	(63)
	$F_4 \cdot c_{4,8} \cdot PM_8 = (F_5 \cdot c_{5,8} + 2 \cdot r_1 \cdot V_1) \cdot PM_8$	(64)
	$F_3 \cdot c_{3,9} \cdot PM_9 = F_5 \cdot c_{5,9} \cdot PM_9$	(65)
$r_1 = k_{1,1} \cdot c_{6,4}$	(66)	

Tabla 17 (continuación)

Tanque disolvedor	$F_6 \cdot (c_{6,1} \cdot PM_1 + c_{6,2} \cdot PM_2 + c_{6,3} \cdot PM_3 + c_{6,4} \cdot PM_4) + F_7 \cdot (c_{7,1} \cdot PM_1 + c_{7,2} \cdot PM_2 + c_{7,3} \cdot PM_3 + c_{7,9} \cdot PM_9 + c_{7,10} \cdot PM_{10} + c_{7,13} \cdot PM_{13})$ $= F_8 \cdot (c_{8,1} \cdot PM_1 + c_{8,2} \cdot PM_2 + c_{8,3} \cdot PM_3 + c_{8,4} \cdot PM_4 + c_{8,9} \cdot PM_9 + c_{8,10} \cdot PM_{10} + c_{8,13} \cdot PM_{13})$	(67)
	$(F_6 \cdot c_{6,1} + F_7 \cdot c_{7,1}) \cdot PM_1 = F_8 \cdot c_{8,1} \cdot PM_1$	(68)
	$(F_6 \cdot c_{6,2} + F_7 \cdot c_{7,2}) \cdot PM_2 = F_8 \cdot c_{8,2} \cdot PM_2$	(69)
	$(F_6 \cdot c_{6,3} + F_7 \cdot c_{7,3}) \cdot PM_3 = F_8 \cdot c_{8,3} \cdot PM_3$	(70)
	$F_6 \cdot c_{6,4} \cdot PM_4 = F_8 \cdot c_{8,4} \cdot PM_4$	(71)
	$F_7 \cdot c_{7,9} \cdot PM_9 = F_8 \cdot c_{8,9} \cdot PM_9$	(72)
	$F_7 \cdot c_{7,10} \cdot PM_{10} = F_8 \cdot c_{8,10} \cdot PM_{10}$	(73)
	$F_7 \cdot c_{7,13} \cdot PM_{13} = F_8 \cdot c_{8,13} \cdot PM_{13}$	(74)
Clarificador	$F_8 \cdot (c_{8,1} \cdot PM_1 + c_{8,2} \cdot PM_2 + c_{8,3} \cdot PM_3 + c_{8,4} \cdot PM_4 + c_{8,9} \cdot PM_9 + c_{8,10} \cdot PM_{10} + c_{8,13} \cdot PM_{13})$ $= F_9 \cdot (c_{9,4} \cdot PM_4 + c_{9,10} \cdot PM_{10}) + F_{10} \cdot (c_{10,1} \cdot PM_1 + c_{10,2} \cdot PM_2 + c_{10,3} \cdot PM_3 + c_{10,9} \cdot PM_9 + c_{10,13} \cdot PM_{13})$	(75)
	$F_8 \cdot c_{8,1} \cdot PM_1 = F_{10} \cdot c_{10,1} \cdot PM_1$	(76)
	$F_8 \cdot c_{8,2} \cdot PM_2 = F_{10} \cdot c_{10,2} \cdot PM_2$	(77)
	$F_8 \cdot c_{8,3} \cdot PM_3 = F_{10} \cdot c_{10,3} \cdot PM_3$	(78)
	$F_8 \cdot c_{8,4} \cdot PM_4 = F_9 \cdot c_{9,4} \cdot PM_4$	(79)
	$F_8 \cdot c_{8,9} \cdot PM_9 = F_{10} \cdot c_{10,9} \cdot PM_9$	(80)
	$F_8 \cdot c_{8,10} \cdot PM_{10} = F_9 \cdot c_{9,10} \cdot PM_{10}$	(81)
	$F_8 \cdot c_{8,13} \cdot PM_{13} = F_{10} \cdot c_{10,13} \cdot PM_{13}$	(82)
Apagador de cal	$F_{10} \cdot (c_{10,1} \cdot PM_1 + c_{10,2} \cdot PM_2 + c_{10,3} \cdot PM_3 + c_{10,9} \cdot PM_9 + c_{10,13} \cdot PM_{13}) + F_{11} \cdot (c_{11,10} \cdot PM_{10} + c_{11,11} \cdot PM_{11}) + F_{26} \cdot c_{26,11} \cdot PM_{11}$ $= F_{12} \cdot (c_{12,10} \cdot PM_{10} + c_{12,11} \cdot PM_{11}) + F_{13} \cdot (c_{13,1} \cdot PM_1 + c_{13,2} \cdot PM_2 + c_{13,3} \cdot PM_3 + c_{13,9} \cdot PM_9 + c_{13,10} \cdot PM_{10} + c_{13,12} \cdot PM_{12} + c_{13,13} \cdot PM_{13})$	(83)
	$F_{10} \cdot c_{10,1} \cdot PM_1 = F_{13} \cdot c_{13,1} \cdot PM_1$	(84)
	$F_{10} \cdot c_{10,2} \cdot PM_2 = (F_{13} \cdot c_{13,2} + r_3 \cdot V_3) \cdot PM_2$	(85)
	$F_{10} \cdot c_{10,3} \cdot PM_3 = F_{13} \cdot c_{13,3} \cdot PM_3$	(86)
	$F_{10} \cdot c_{10,9} \cdot PM_9 = (F_{13} \cdot c_{13,9} + r_2 \cdot V_2) \cdot PM_9$	(87)
	$(F_{11} \cdot c_{11,10} + r_3 \cdot V_3) \cdot PM_{10} = (F_{12} \cdot c_{12,10} + F_{13} \cdot c_{13,10}) \cdot PM_{10}$	(88)
	$(F_{11} \cdot c_{11,11} + F_{26} \cdot c_{26,11}) \cdot PM_{11} = (F_{12} \cdot c_{12,11} + r_2 \cdot V_2) \cdot PM_{11}$	(89)

Tabla 17 (continuación)

Apagador de cal	$(r_2 \cdot V_2) \cdot PM_{12} = (F_{13} \cdot c_{13,12} + r_3 \cdot V_3) \cdot PM_{12}$	(90)	
	$(F_{10} \cdot c_{10,13} + 2 \cdot r_3 \cdot V_3) \cdot PM_{13} = F_{13} \cdot c_{13,13} \cdot PM_{13}$	(91)	
	$r_2 = r_3$	(92)	
	$r_3 = k_{3,1} \cdot c_{13,2} - k_{3,2} \cdot c_{13,13}$	(93)	
Caustificador es	$F_{13} \cdot (c_{13,1} \cdot PM_1 + c_{13,2} \cdot PM_2 + c_{13,3} \cdot PM_3 + c_{13,9} \cdot PM_9 + c_{13,10} \cdot PM_{10} + c_{13,12} \cdot PM_{12} + c_{13,13} \cdot PM_{13}) = F_{14} \cdot (c_{14,1} \cdot PM_1 + c_{14,2} \cdot PM_2 + c_{14,3} \cdot PM_3 + c_{14,9} \cdot PM_9 + c_{14,10} \cdot PM_{10} + c_{14,12} \cdot PM_{12} + c_{14,13} \cdot PM_{13})$	(94)	
	$F_{13} \cdot c_{13,1} \cdot PM_1 = F_{14} \cdot c_{14,1} \cdot PM_1$	(95)	
	$F_{13} \cdot c_{13,2} \cdot PM_2 = (F_{14} \cdot c_{14,2} + r_4 \cdot V_4) \cdot PM_2$	(96)	
	$F_{13} \cdot c_{13,3} \cdot PM_3 = F_{14} \cdot c_{14,3} \cdot PM_3$	(97)	
	$F_{13} \cdot c_{13,9} \cdot PM_9 = F_{14} \cdot c_{14,9} \cdot PM_9$	(98)	
	$(F_{13} \cdot c_{13,10} + r_4 \cdot V_4) \cdot PM_{10} = F_{14} \cdot c_{14,10} \cdot PM_{10}$	(99)	
	$F_{13} \cdot c_{13,12} \cdot PM_{12} = (F_{14} \cdot c_{14,12} + r_4 \cdot V_4) \cdot PM_{12}$	(100)	
	$(F_{13} \cdot c_{13,13} + 2 \cdot r_4 \cdot V_4) \cdot PM_{13} = F_{14} \cdot c_{14,13} \cdot PM_{13}$	(101)	
	$r_4 = k_{4,1} \cdot c_{14,2} - k_{4,2} \cdot c_{14,13}$	(102)	
	Filtros presurizados 1 y 2	$F_{14} \cdot (c_{14,1} \cdot PM_1 + c_{14,2} \cdot PM_2 + c_{14,3} \cdot PM_3 + c_{14,9} \cdot PM_9 + c_{14,10} \cdot PM_{10} + c_{14,12} \cdot PM_{12} + c_{14,13} \cdot PM_{13}) = F_{15} \cdot (c_{15,1} \cdot PM_1 + c_{15,2} \cdot PM_2 + c_{15,3} \cdot PM_3 + c_{15,9} \cdot PM_9 + c_{15,13} \cdot PM_{13}) + F_{16} \cdot (c_{16,1} \cdot PM_1 + c_{16,2} \cdot PM_2 + c_{16,3} \cdot PM_3 + c_{16,9} \cdot PM_9 + c_{16,10} \cdot PM_{10} + c_{16,12} \cdot PM_{12} + c_{16,13} \cdot PM_{13})$	(103)
$F_{14} \cdot c_{14,1} \cdot PM_1 = (F_{15} \cdot c_{15,1} + F_{16} \cdot c_{16,1}) \cdot PM_1$		(104)	
$F_{14} \cdot c_{14,2} \cdot PM_2 = (F_{15} \cdot c_{15,2} + F_{16} \cdot c_{16,2}) \cdot PM_2$		(105)	
$F_{14} \cdot c_{14,3} \cdot PM_3 = (F_{15} \cdot c_{15,3} + F_{16} \cdot c_{16,3}) \cdot PM_3$		(106)	
$F_{14} \cdot c_{14,9} \cdot PM_9 = (F_{15} \cdot c_{15,9} + F_{16} \cdot c_{16,9}) \cdot PM_9$		(107)	
$F_{14} \cdot c_{14,10} \cdot PM_{10} = F_{16} \cdot c_{16,10} \cdot PM_{10}$		(108)	
$F_{14} \cdot c_{14,12} \cdot PM_{12} = F_{16} \cdot c_{16,12} \cdot PM_{12}$		(109)	
$F_{14} \cdot c_{14,13} \cdot PM_{13} = (F_{15} \cdot c_{15,13} + F_{16} \cdot c_{16,13}) \cdot PM_{13}$		(110)	
Tanque de lodos intermedios		$F_{16} \cdot (c_{16,1} \cdot PM_1 + c_{16,2} \cdot PM_2 + c_{16,3} \cdot PM_3 + c_{16,9} \cdot PM_9 + c_{16,10} \cdot PM_{10} + c_{16,12} \cdot PM_{12} + c_{16,13} \cdot PM_{13}) + F_{17} \cdot c_{17,9} \cdot PM_9 = F_{18} \cdot (c_{18,1} \cdot PM_1 + c_{18,2} \cdot PM_2 + c_{18,3} \cdot PM_3 + c_{18,9} \cdot PM_9 + c_{18,10} \cdot PM_{10} + c_{18,12} \cdot PM_{12} + c_{18,13} \cdot PM_{13})$	(111)
		$F_{16} \cdot c_{16,1} \cdot PM_1 = F_{18} \cdot c_{18,1} \cdot PM_1$	(112)
	$F_{16} \cdot c_{16,2} \cdot PM_2 = F_{18} \cdot c_{18,2} \cdot PM_2$	(113)	
	$F_{16} \cdot c_{16,3} \cdot PM_3 = F_{18} \cdot c_{18,3} \cdot PM_3$	(114)	
	$(F_{16} \cdot c_{16,9} + F_{17} \cdot c_{17,9}) \cdot PM_9 = F_{18} \cdot c_{18,9} \cdot PM_9$	(115)	

Tabla 17 (continuación)

Tanque de lodos intermedios	$F_{16} \cdot c_{16,10} \cdot PM_{10} = F_{18} \cdot c_{18,10} \cdot PM_{10}$	(116)
	$F_{16} \cdot c_{16,12} \cdot PM_{12} = F_{18} \cdot c_{18,12} \cdot PM_{12}$	(117)
	$F_{16} \cdot c_{16,13} \cdot PM_{13} = F_{18} \cdot c_{18,13} \cdot PM_{13}$	(118)
Filtro presurizado licor blanco débil	$F_{18} \cdot (c_{18,1} \cdot PM_1 + c_{18,2} \cdot PM_2 + c_{18,3} \cdot PM_3 + c_{18,9} \cdot PM_9 + c_{18,10} \cdot PM_{10} + c_{18,12} \cdot PM_{12} + c_{18,13} \cdot PM_{13}) = F_7 \cdot (c_{7,1} \cdot PM_1 + c_{7,2} \cdot PM_2 + c_{7,3} \cdot PM_3 + c_{7,9} \cdot PM_9 + c_{7,10} \cdot PM_{10} + c_{7,13} \cdot PM_{13}) + F_{19} \cdot (c_{19,1} \cdot PM_1 + c_{19,2} \cdot PM_2 + c_{19,3} \cdot PM_3 + c_{19,9} \cdot PM_9 + c_{19,10} \cdot PM_{10} + c_{19,12} \cdot PM_{12} + c_{19,13} \cdot PM_{13})$	(119)
	$F_{18} \cdot c_{18,1} \cdot PM_1 = (F_7 \cdot c_{7,1} + F_{19} \cdot c_{19,1}) \cdot PM_1$	(120)
	$F_{18} \cdot c_{18,2} \cdot PM_2 = (F_7 \cdot c_{7,2} + F_{19} \cdot c_{19,2}) \cdot PM_2$	(121)
	$F_{18} \cdot c_{18,3} \cdot PM_3 = (F_7 \cdot c_{7,3} + F_{19} \cdot c_{19,3}) \cdot PM_3$	(122)
	$F_{18} \cdot c_{18,9} \cdot PM_9 = (F_7 \cdot c_{7,9} + F_{19} \cdot c_{19,9}) \cdot PM_9$	(123)
	$F_{18} \cdot c_{18,10} \cdot PM_{10} = (F_7 \cdot c_{7,10} + F_{19} \cdot c_{19,10}) \cdot PM_{10}$	(124)
	$F_{18} \cdot c_{18,12} \cdot PM_{12} = F_{19} \cdot c_{19,12} \cdot PM_{12}$	(125)
	$F_{18} \cdot c_{18,13} \cdot PM_{13} = (F_7 \cdot c_{7,13} + F_{19} \cdot c_{19,13}) \cdot PM_{13}$	(126)
Filtro de lodos	$F_{19} \cdot (c_{19,1} \cdot PM_1 + c_{19,2} \cdot PM_2 + c_{19,3} \cdot PM_3 + c_{19,9} \cdot PM_9 + c_{19,10} \cdot PM_{10} + c_{19,12} \cdot PM_{12} + c_{19,13} \cdot PM_{13}) + F_{20} \cdot c_{20,9} \cdot PM_9 = F_{21} \cdot (c_{21,1} \cdot PM_1 + c_{21,2} \cdot PM_2 + c_{21,3} \cdot PM_3 + c_{21,9} \cdot PM_9 + c_{21,10} \cdot PM_{10} + c_{21,12} \cdot PM_{12} + c_{21,13} \cdot PM_{13}) + F_{22} \cdot (c_{22,1} \cdot PM_1 + c_{22,2} \cdot PM_2 + c_{22,3} \cdot PM_3 + c_{22,9} \cdot PM_9 + c_{22,10} \cdot PM_{10} + c_{22,13} \cdot PM_{13})$	(127)
	$F_{19} \cdot c_{19,1} \cdot PM_1 = (F_{21} \cdot c_{21,1} + F_{22} \cdot c_{22,1}) \cdot PM_1$	(128)
	$F_{19} \cdot c_{19,2} \cdot PM_2 = (F_{21} \cdot c_{21,2} + F_{22} \cdot c_{22,2}) \cdot PM_2$	(129)
	$F_{19} \cdot c_{19,3} \cdot PM_3 = (F_{21} \cdot c_{21,3} + F_{22} \cdot c_{22,3}) \cdot PM_3$	(130)
	$(F_{19} \cdot c_{19,9} + F_{20} \cdot c_{20,9}) \cdot PM_9 = (F_{21} \cdot c_{21,9} + F_{22} \cdot c_{22,9}) \cdot PM_9$	(131)
	$F_{19} \cdot c_{19,10} \cdot PM_{10} = (F_{21} \cdot c_{21,10} + F_{22} \cdot c_{22,10}) \cdot PM_{10}$	(132)
	$F_{19} \cdot c_{19,12} \cdot PM_{12} = F_{21} \cdot c_{21,12} \cdot PM_{12}$	(133)
	$F_{19} \cdot c_{19,13} \cdot PM_{13} = (F_{21} \cdot c_{21,13} + F_{22} \cdot c_{22,13}) \cdot PM_{13}$	(134)
Horno de cal	$F_{22} \cdot (c_{22,1} \cdot PM_1 + c_{22,2} \cdot PM_2 + c_{22,3} \cdot PM_3 + c_{22,9} \cdot PM_9 + c_{22,10} \cdot PM_{10} + c_{22,13} \cdot PM_{13}) + F_{27} \cdot c_{27,10} \cdot PM_{10} = F_{11} \cdot (c_{11,10} \cdot PM_{10} + c_{11,11} \cdot PM_{11}) + F_{23} \cdot (c_{23,1} \cdot PM_1 + c_{23,2} \cdot PM_2 + c_{23,3} \cdot PM_3 + c_{23,6} \cdot PM_6 + c_{23,9} \cdot PM_9 + c_{23,13} \cdot PM_{13})$	(135)
	$F_{22} \cdot c_{22,1} \cdot PM_1 = F_{23} \cdot c_{23,1} \cdot PM_1$	(136)
	$F_{22} \cdot c_{22,2} \cdot PM_2 = F_{23} \cdot c_{23,2} \cdot PM_2$	(137)

Tabla 17 (continuación)

Horno de cal	$F_{22} \cdot c_{22,3} \cdot PM_3 = F_{23} \cdot c_{23,3} \cdot PM_3$	(138)
	$\int_0^{V_5} r_5 dV \cdot PM_6 = F_{23} \cdot c_{23,6} \cdot PM_6$	(139)
	$F_{22} \cdot c_{22,9} \cdot PM_9 = F_{23} \cdot c_{23,9} \cdot PM_9$	(140)
	$(F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}) \cdot PM_{10}$ $= (F_{11} \cdot c_{11,10} + \int_0^{V_5} r_5 dV) \cdot PM_{10}$	(141)
	$\int_0^{V_5} r_5 dV \cdot PM_{11} = F_{11} \cdot c_{11,11} \cdot PM_{11}$	(142)
	$F_{22} \cdot c_{22,13} \cdot PM_{13} = F_{23} \cdot c_{23,13} \cdot PM_{13}$	(143)
	$\int_0^{V_5} r_5 dV = (F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}) \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{22} + F_{27}}\right)}\right)$	(144)
Tanque licor blanco	$F_{15} \cdot (c_{15,1} \cdot PM_1 + c_{15,2} \cdot PM_2 + c_{15,3} \cdot PM_3 + c_{15,9} \cdot PM_9 + c_{15,13} \cdot PM_{13}) + F_{28} \cdot c_{28,13} \cdot PM_{13}$ $= F_{24}$ $\cdot (c_{24,1} \cdot PM_1 + c_{24,2} \cdot PM_2 + c_{24,3} \cdot PM_3 + c_{24,9} \cdot PM_9 + c_{24,13} \cdot PM_{13})$	(145)
	$F_{15} \cdot c_{15,1} \cdot PM_1 = F_{24} \cdot c_{24,1} \cdot PM_1$	(146)
	$F_{15} \cdot c_{15,2} \cdot PM_2 = F_{24} \cdot c_{24,2} \cdot PM_2$	(147)
	$F_{15} \cdot c_{15,3} \cdot PM_3 = F_{24} \cdot c_{24,3} \cdot PM_3$	(148)
	$F_{15} \cdot c_{15,9} \cdot PM_9 = F_{24} \cdot c_{24,9} \cdot PM_9$	(149)
	$(F_{15} \cdot c_{15,13} + F_{28} \cdot c_{28,13}) \cdot PM_{13} = F_{24} \cdot c_{24,13} \cdot PM_{13}$	(150)

Tabla 18: Constantes presentes en las ecuaciones del modelo de generación de dregs y grits.¹⁶

Constante	Valor	Unidad	Constante	Valor	Unidad
PM_1	78	$\frac{g}{mol}$	PM_{13}	40	$\frac{g}{mol}$
PM_2	106	$\frac{g}{mol}$	$k_{1,1}$	4,18	$\frac{1}{min}$
PM_3	142	$\frac{g}{mol}$	$k_{3,1}$	0,623	$\frac{1}{min}$
PM_4	12	$\frac{g}{mol}$	$k_{3,2}$	0,023	$\frac{1}{min}$
PM_5	28	$\frac{g}{mol}$	$k_{4,1}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$\frac{1}{min}$
PM_6	44	$\frac{g}{mol}$	$k_{4,2}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$\frac{1}{min}$
PM_7	28	$\frac{g}{mol}$	$k_{5,1}$	0,038	$\frac{1}{min}$
PM_8	32	$\frac{g}{mol}$	V_1	#	l
PM_9	18	$\frac{g}{mol}$	V_2	#	l
PM_{10}	100	$\frac{g}{mol}$	V_3	#	l
PM_{11}	56	$\frac{g}{mol}$	V_4	#	l
PM_{12}	74	$\frac{g}{mol}$	V_5	#	l

2.4.2 Estimación de los flujos actuales utilizando el modelo

A partir de la estimación de *dregs* y *grits*, el diagrama de flujos planteado y los balances de masa, se determinan los flujos del proceso durante el año 2016, tal como se resume en la Tabla 19:

¹⁶ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

Tabla 19: Valores de los flujos involucrados en el ciclo de recuperación del licor el año 2016.¹⁷

Flujo	Valor $\left[\frac{l}{min}\right]$	Flujo	Valor $\left[\frac{l}{min}\right]$
F_1	#	F_{15}	#
F_2	#	F_{16}	#
F_3	#	F_{17}	#
F_4	#	F_{18}	#
F_5	#	F_{19}	#
F_6	#	F_{20}	#
F_7	#	F_{21}	#
F_8	#	F_{22}	#
F_9	#	F_{23}	#
F_{10}	#	F_{24}	#
F_{11}	#	F_{25}	#
F_{12}	#	F_{26}	#
F_{13}	#	F_{27}	#
F_{14}	#	F_{28}	#

Los flujos F_4 , F_5 y F_{23} corresponden a flujos gaseosos, los que presentan una baja densidad, provocando que el flujo volumétrico muestre una gran magnitud respecto a los otros flujos involucrados en el proceso.

Estos valores serán tomados como línea base en la evaluación de cambios. La reducción de la generación de *dregs* y *grits* será medida en términos relativos a estos flujos base.

¹⁷ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

Capítulo 3

Problema de optimización para la minimización del flujo de residuos

El capítulo anterior ha permitido conocer las ecuaciones involucradas en la generación de *dregs* y *grits*, la relación entre ellas y la producción actual de estos residuos. Estas estimaciones permitirán abordar la siguiente pregunta: ¿Es posible disminuir la generación de D&G manteniendo la producción actual de licor blanco?

El objetivo de este capítulo es responder la pregunta anterior, determinando una combinación óptima de flujos y concentraciones para el proceso. Para ello, se incorporarán restricciones asociadas a los balances de masa y producción actual de licor blanco, mencionados en el capítulo anterior. Además, existirán otras restricciones en el problema, asociadas a la calidad del producto, factibilidad de operación, entre otras.

Con este propósito, se estructurará formalmente el problema de optimización, se resolverá y se compararán los resultados obtenidos respecto a la situación actual. Con ello, se podrán plantear modificaciones en la planta estudiada y se entregarán recomendaciones sobre las consideraciones necesarias para una eventual implementación de la propuesta.

3.1 Estructura del problema

El objetivo del problema es determinar los flujos y concentraciones óptimos de la línea de recuperación de licor en el proceso de producción de celulosa en la planta estudiada que permitan minimizar la generación de *dregs* y *grits*. Este resultado está condicionado por restricciones propias de la planta y por aquellas que se encuentran en los procesos kraft de celulosa en general. En particular, se destaca que las variables de decisión corresponden a variables operacionales del proceso ya instalado, haciendo posible la modificación de flujos y concentraciones al interior de conexiones ya existentes entre equipos, descartando en la propuesta de este problema una modificación en el layout de la planta mediante nuevas conexiones.

El problema se plantea definiendo los conjuntos, parámetros involucrados, variables¹⁸ y restricciones existentes, junto a la función objetivo correspondiente, según se observa a continuación:

¹⁸ Como se mencionó en el capítulo anterior, existen flujos que son dependientes de otros, por lo que algunos de ellos son variables de decisión en la realidad, mientras que otros son consecuencia de los primeros. Para el problema de optimización se definieron todos los flujos como variables y las dependencias quedan expresadas en las restricciones.

3.1.1 Conjuntos

- $I = (1, \dots, i, \dots, 28)$: Conjunto de líneas del proceso. $I = I_{int} \cup I_{ext}$
- $I_{int} \subset I = (1, \dots, i, \dots, 24)$: Conjunto de las líneas internas del proceso que comunican operaciones unitarias.
- $I_{ext} \subset I = (25, \dots, i, \dots, 28)$: Conjunto de las líneas de alimentación que comunican el proceso con otras operaciones externas.
- $J = (1, \dots, j, \dots, 13)$ es el conjunto de especies.
- $L = (1, \dots, l, \dots, 5)$ es el conjunto de reacciones.

3.1.2 Parámetros

A continuación, se listan los parámetros del problema de optimización y sus valores se detallan en el Anexo E.

3.1.2.1 Propiedades

- PM_j es la masa molar de la especie $j \in J$.

3.1.2.2 Parámetros operacionales

- $c_{i,j}^{ext}$ es la concentración de la especie $j \in J$ en el flujo de la línea $i \in I_{ext}$.
- $F_i^{máx}$ es el valor máximo permitido del flujo volumétrico en la línea $i \in I$.
- F_1^0 es el valor del flujo volumétrico en la línea 1.
- $F_{24}^{mín}$ es el flujo volumétrico mínimo de licor blanco a producir.
- S_i es la fracción de masa seca de la línea $i \in I$.
- $X_{1,j}$ es la fracción másica de la especie $j \in J$ en el flujo de la línea 1.

3.1.2.3 Calidad del licor

- $C_{i,j}^{mín}, C_{i,j}^{máx}$ son los límites de la concentración másica de la especie $j \in J$ en el flujo $i \in I_{int}$.
- $ATT_i^{mín}, ATT_i^{máx}$ son los límites del ATT del flujo $i \in I_{int}$.
- $AE_i^{mín}, AE_i^{máx}$ son los límites del AE del flujo $i \in I_{int}$.
- $Caust_i^{mín}, Caust_i^{máx}$ son los límites de la causticidad del flujo $i \in I_{int}$.
- $Sulf_i^{mín}, Sulf_i^{máx}$ son los límites de la sulfidez del flujo $i \in I_{int}$.

3.1.2.4 Reacciones

- k_l^1 es la constante cinética de la reacción directa $l \in L$.
- k_l^2 es la constante cinética de la reacción reversa $l \in L$.
- V_l es el volumen donde ocurre la reacción $l \in L$. Es importante recordar que una reacción que ocurra en equipos distintos se tratará como reacciones diferentes.
- $\gamma_{j,l}$: Moles de la especie j que se requieren o forman estequiométricamente por cada mol de la especie limitante de la reacción l .

3.1.3 Variables

- F_i : Flujo volumétrico de la línea $i \in I$.
- $c_{i,j}$ es la concentración molar de la especie $j \in J$ en la línea $i \in I_{int}$
- ATT_i es el álcali total tratable de la línea $i \in I_{int}$.
- AE_i es el álcali efectivo de la línea $i \in I_{int}$.
- $Caust_i$ es la causticidad de la línea $i \in I_{int}$.
- $Sulf_i$ es la sulfidez de la línea $i \in I_{int}$.

3.1.4 Restricciones

3.1.4.1 Balances de masa

Las ecuaciones que se presentan a continuación corresponden a las versiones generales de los balances de masa. Las ecuaciones específicas por emplear en el problema de optimización se encuentran en la sección 2.4.1 del capítulo anterior, correspondiente al modelo de generación de *dregs* y *grits*.

- Por equipo:

En cada equipo del proceso debe cumplirse que el flujo másico total que ingresa es igual al de salida, considerando que no existe acumulación. Lo anterior se expresa según:

$$\sum_{\substack{i:\text{línea que} \\ \text{ingresa} \\ \text{al equipo}}} \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n \substack{F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \\ m:\text{línea que} \\ \text{sale del} \\ \text{equipo}} \quad (151)$$

$$\forall i, m \in I \wedge j, n \in J$$

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos se especifican en el Anexo C.

- Por especies:

En la mismo Anexo es posible observar los balances por especies, donde se tienen expresiones similares a las de los balances de masa de cada equipo, excepto en los casos en que existen reacciones. Las especies involucradas pueden ser consumidas o generadas y las restricciones a emplear serán las observadas en las ecuaciones (152) y (153), respectivamente.

- Si la reacción ocurre en un reactor tipo CSTR:

$$\left(\sum_{i \in I} F_i \cdot c_{i,j} + \sum_{l \in L} r_l \cdot \gamma_{j,l} \cdot V_l \right) \cdot PM_j = \sum_{m \in I} F_m \cdot c_{m,j} \cdot PM_j \quad (152)$$

$\forall i, m \in I \wedge j \in J \wedge l \in L \setminus \{5\}$

- Si la reacción ocurre en el horno de cal (reactor tipo PFR):

$$\left(\sum_{i \in I} F_i \cdot c_{i,j} + \sum_{l \in L} \int_{V_{l, inicial}}^{V_{l, final}} r_l \cdot \gamma_{j,l} dV_l \right) \cdot PM_j = \sum_{m \in I} F_m \cdot c_{m,j} \cdot PM_j \quad (153)$$

$i, m \in I \wedge j \in J \wedge l = 5$

Dada la estructura de la ecuación (153), que presenta un término integral, no es posible ingresar directamente esta ecuación al software de optimización GAMS. Por esta razón, se reemplaza la expresión integral según lo señalado en la (154), que corresponde al cálculo del valor integral, realizado en el capítulo anterior, a partir de los balances de masa en el horno de cal.

$$\int_0^{V_5} r_5 dV = (F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}) \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{22} + F_{27}} \right)} \right) \quad (154)$$

3.1.4.2 Calidad del licor

Para asegurar que el flujo de licor blanco cumpla con los requerimientos del proceso, se consideran las concentraciones mínimas y máximas de *NaOH*, álcali total tratable y álcali efectivo, definidas por la planta estudiada. Además, algunos equipos involucrados en el proceso requieren que las concentraciones del licor que ingresa o que sale de ellos se encuentren dentro un determinado rango de operación, debiendo cumplir lo siguiente:

- Concentración másica:

Debido a requerimientos en los equipos y en el producto final, se establece una cota mínima y máxima para la concentración másica para las especies en los flujos del proceso.

$$C_{i,j}^{min} \leq c_{i,j} \cdot PM_j \leq C_{i,j}^{max} \quad i \in I \wedge j \in J \quad (155)$$

- Fracción másica inicial seca, es decir, sin considerar agua (caso base):

El licor negro que ingresa al proceso estudiado proviene de los evaporadores, donde se ha alcanzado una fracción específica de agua. De esta forma, se establece como condición de ingreso que la fracción másica de las demás especies en el flujo F_1 corresponde a la fracción másica seca:

$$\frac{c_{1,j} \cdot PM_j}{\sum_j c_{1,j} \cdot PM_j} = X_{1,i} \quad j = \{1,2,3\} \in J \quad (156)$$

- Álcali total tratable:

La suma de las concentraciones de sulfuro de sodio (Na_2S), carbonato de sodio (Na_2CO_3) e hidróxido de sodio ($NaOH$) debe encontrarse dentro de un rango específico de operación.

$$ATT_i^{min} \leq c_{i,1} \cdot PM_1 + c_{i,2} \cdot PM_2 + c_{i,13} \cdot PM_{13} \leq ATT_i^{max} \quad i \in I \quad (157)$$

- Álcali efectivo:

La suma entre la concentración de hidróxido de sodio ($NaOH$) y un medio de la concentración de sulfuro de sodio (Na_2S) debe estar en el rango de operación requerido.

$$AE_i^{min} \leq \frac{1}{2} \cdot c_{i,1} \cdot PM_1 + c_{i,13} \cdot PM_{13} \leq AE_i^{max} \quad i \in I \quad (158)$$

- Causticidad:

La razón entre la concentración de hidróxido de sodio ($NaOH$) y la concentración de $NaOH$ junto a carbonato de sodio (Na_2CO_3) debe estar en el rango de operación requerido.

$$Caust_i^{min} \leq \frac{c_{i,13} \cdot PM_{13}}{c_{i,2} \cdot PM_2 + c_{i,13} \cdot PM_{13}} \leq Caust_i^{max} \quad i \in I \quad (159)$$

- Sulfidez:

La razón entre la concentración de sulfuro de sodio (Na_2S) y la concentración total de hidróxido de sodio ($NaOH$) y sulfuro de sodio (Na_2S) debe encontrarse dentro del rango de operación.

$$Sulf_i^{min} \leq \frac{c_{i,1} \cdot PM_1}{c_{i,1} \cdot PM_1 + c_{i,13} \cdot PM_{13}} \leq Sulf_i^{max} \quad i \in I \quad (160)$$

Los equipos que deben cumplir con estas restricciones son el tanque disolvedor (F_8), el apagador de cal (F_{10} y F_{13}) y el tanque disolvedor (F_{24}), según se observa en el Anexo E.

3.1.4.3 Operacionales

- Flujo mínimo de LB:

Una alternativa para no generar residuos es no producir licor blanco. Sin embargo, debido a la importancia de este licor en el proceso, se descarta esta opción. En particular, se plantea que el flujo de licor blanco (F_{24}) debe ser mayor o igual al flujo promedio del año 2016.

$$F_{24} \geq F_{24}^{min} \quad (161)$$

- Capacidad de flujos

Considerando que los flujos conectan dos equipos, se debe respetar la capacidad máxima de cada equipo, y cada línea está acotada por el equipo más restrictivo que conecte, estando definidas por diseño estas capacidades.

A partir de lo anterior, se debe cumplir lo siguiente para los flujos que están asociados a equipos cuya capacidad se encuentra informada:

$$F_i \leq F_i^{max} \quad i = \{2,3,4,5,7,8,18,19,24\} \in I \quad (162)$$

Flujos máximos históricos:

Considerando la necesidad de restringir el valor de los flujos del proceso a aquellos que sean operacionalmente factibles, se opta por acotar los valores de aquellos que no tienen su capacidad informada, a través del valor máximo registrado en el promedio mensual del año 2016. Entonces, se debe cumplir lo siguiente para los flujos F :

$$F_i \leq F_i^{max} \quad i = \{6,10,11,13,14,15,16,17,20,21,22,23,25,26,27,28\} \in I \quad (163)$$

Para esta restricción se utilizan los valores promedio mensuales debido a que para algunos flujos del proceso no existe información más detallada, ya sea por la registrada directamente o las estimaciones realizadas.

Por otro lado, los flujos F_9 y F_{12} no tendrán un valor máximo, dado que corresponden a los flujos de *dregs* y *grits* que se desean minimizar, mientras que el flujo F_1 corresponde al caso base, cuyo valor está definido de la siguiente manera:

$$F_1 = F_1^0 \quad i = \{1\} \in I \quad (164)$$

- Fracción de masa seca

Existen equipos que operan hasta lograr una fracción de masa seca específica, provocando que las concentraciones de las especies involucradas y el agua en particular se relacionen de la siguiente manera:

$$\frac{c_{i,9} \cdot PM_9}{\sum_{\substack{i:\text{línea que} \\ \text{ingresa} \\ \text{al equipo}}} c_{i,j} \cdot PM_j} = 1 - S_i \quad i = \{1,15\} \in I \wedge j \in J \quad (165)$$

3.1.4.4 Concentración de flujos externos

Se asume que los flujos de alimentación externa (F_{25} , F_{26} , F_{27} y F_{28}) poseen únicamente una especie, y por esta razón la concentración de tales especies es fija, quedando definida por las siguientes expresiones:

$$c_{25,3} = c_{Na_2SO_4\text{ext}} \quad (166)$$

$$c_{26,11} = c_{CaO\text{ext}} \quad (167)$$

$$c_{27,10} = c_{CaCO_3\text{ext}} \quad (168)$$

$$c_{28,13} = c_{NaOH\text{ext}} \quad (169)$$

3.1.4.5 Velocidad de reacción

$$r_2 + \epsilon = r_3 \quad (170)$$

Para el problema de optimización, se considera que la velocidad de la reacción 2 es levemente superior a la de la reacción 3, considerando que se requiere que ocurra la 2 para que pueda efectuarse la otra.

En la realidad, se considera que r_2 es igual a r_3 , dado que ambas ocurren en simultáneo. Sin embargo, en este caso se utiliza una diferencia ϵ que permite que no se obtenga la solución $r_2 = r_3 = 0$, con la que no ocurrirían las reacciones.

3.1.5 Función objetivo

La función objetivo a minimizar en el problema planteado es el flujo de C de los *dregs* y el CaO y $CaCO_3$ que componen los *grits*, representándose mediante la siguiente expresión:

$$F.O. = F_{12} \cdot (c_{12,10} \cdot PM_{10} + c_{12,11} \cdot PM_{11}) + F_9 \cdot (c_{9,4} \cdot PM_4) \quad (171)$$

Considerando la estructura del problema de optimización planteado, se observa que existen restricciones no lineales y que la función objetivo también lo es, provocando que el problema sea no lineal. Además, el problema es no convexo debido a que pueden presentarse óptimos locales que presenten valores distintos al óptimo global, que es el deseado en el problema.

3.2 Resultados del modelo

El problema de optimización se implementa en el software GAMS, utilizando el solver BARON, ya que se realizará una búsqueda del mínimo global en un problema no lineal.

Utilizando las restricciones anteriormente expuestas, se obtuvieron valores con concentraciones con un alto valor, ya que no se encontraban acotadas. Para obtener una solución más cercana a la realidad, se consideró que la concentración másica de agua en los distintos flujos no puede ser superior a $1000 \left[\frac{g}{l} \right]$, que corresponde a la densidad del agua, tal como se observa en la restricción (172).

$$c_{i,9} \cdot PM_9 \leq 1000 \quad i \in I \quad (172)$$

De la expresión anterior, y considerando que PM_9 es igual a $18 \left[\frac{g}{mol} \right]$, se obtiene que la concentración molar máxima de agua no puede superar los $60 \left[\frac{mol}{l} \right]$ aproximadamente.

A partir de las restricciones asociadas a la calidad del licor, se han restringido las concentraciones más relevantes para el proceso, pero existen otras que no poseen cota, tal como se mencionó anteriormente. Es por ello que se propone imponer que las concentraciones de las especies no supere la misma cota impuesta para el agua, es decir, $60 \left[\frac{mol}{l} \right]$, resumiéndose en la ecuación (173).

$$c_{i,j} \leq 60 \quad i \in I \wedge j \in J \quad (173)$$

Podrían existir otras alternativas más realistas, como podría ser incluir la solubilidad como restricción. Esta restricción podría variar según cada especie en cada flujo, teniendo presente que podrían existir variaciones de temperatura entre un flujo y otro, modificando el valor de la solubilidad.

Como se desconoce el valor de la temperatura en todos los flujos, junto con buscar simplificar el planteamiento del problema de optimización, se opta por la inclusión de la restricción (173), sabiendo que podrían haber opciones más cercanas a la realidad. Es importante mencionar también que existen flujos de lodos, para los que no se debería incluir la solubilidad como restricción, ya que en ellos se puede superar aquel valor.

La incorporación de las restricciones (172) y (173) permitió obtener los siguientes resultados:

Función objetivo¹⁹

$$F.O. = \# \left[\frac{ton}{mes} \right]$$

Donde el 100% corresponde a *dregs*, por lo que no se estarían generando *grits*.

¹⁹ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

En la Tabla 20, se observan las combinaciones de flujos y concentraciones que permiten disminuir la generación de *dregs* y *grits*.

Tabla 20: Flujos y concentraciones en el escenario óptimo.²⁰

Flujo	Valor $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración por especie	Valor $\left[\frac{mol}{l}\right]$
F₁	#	c _{1,1}	1,5
		c _{1,2}	2,2
		c _{1,3}	0,6
		c _{1,4}	9,0
		c _{1,9}	8,5
F₂	#	c _{2,3}	30,8
F₃	#	c _{3,1}	5,3
		c _{3,2}	7,3
		c _{3,3}	28,9
		c _{3,4}	30,6
		c _{3,9}	28,8
F₄	#	c _{4,7}	18,9
		c _{4,8}	21,1
F₅	#	c _{5,5}	11,1
		c _{5,6}	5,6
		c _{5,7}	36,4
		c _{5,8}	35,0
		c _{5,9}	15,7
F₆	#	c _{6,1}	60,0
		c _{6,2}	42,6
		c _{6,3}	0,3
		c _{6,4}	0,9
F₇	#	c _{7,1}	0,1
		c _{7,2}	0,0
		c _{7,3}	7,1
		c _{7,9}	30,3
		c _{7,10}	0,1
		c _{7,13}	0,6
F₈	#	c _{8,1}	1,3
		c _{8,2}	0,9
		c _{8,3}	5,0
		c _{8,4}	0,0
		c _{8,9}	21,4
		c _{8,10}	0,1
		c _{8,13}	0,4

²⁰ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad

Tabla 20 (continuación)

F₉	#	<i>c</i> _{9,4}	6,0
		<i>c</i> _{9,10}	28,2
F₁₀	#	<i>c</i> _{10,1}	1,3
		<i>c</i> _{10,2}	0,9
		<i>c</i> _{10,3}	5,0
		<i>c</i> _{10,9}	21,4
		<i>c</i> _{10,13}	0,4
F₁₁	#	<i>c</i> _{11,10}	0
		<i>c</i> _{11,11}	46,9
F₁₂	#	<i>c</i> _{12,10}	0
		<i>c</i> _{12,11}	0
F₁₃	#	<i>c</i> _{13,1}	1,2
		<i>c</i> _{13,2}	0,2
		<i>c</i> _{13,3}	4,6
		<i>c</i> _{13,9}	18,8
		<i>c</i> _{13,10}	0,7
		<i>c</i> _{13,12}	0,0
		<i>c</i> _{13,13}	1,7
F₁₄	#	<i>c</i> _{14,1}	3,0
		<i>c</i> _{14,2}	0,4
		<i>c</i> _{14,3}	11,1
		<i>c</i> _{14,9}	45,7
		<i>c</i> _{14,10}	1,6
		<i>c</i> _{14,12}	0,0
		<i>c</i> _{14,13}	4,2
F₁₅	#	<i>c</i> _{15,1}	1,2
		<i>c</i> _{15,2}	0,3
		<i>c</i> _{15,3}	0,0
		<i>c</i> _{15,9}	41,4
		<i>c</i> _{15,13}	1,5
F₁₆	#	<i>c</i> _{16,1}	7,9
		<i>c</i> _{16,2}	0,3
		<i>c</i> _{16,3}	51,5
		<i>c</i> _{16,9}	10,1
		<i>c</i> _{16,10}	7,4
		<i>c</i> _{16,12}	0,0
		<i>c</i> _{16,13}	12,1
F₁₇	#	<i>c</i> _{17,9}	41,3
F₁₈	#	<i>c</i> _{18,1}	1,5
		<i>c</i> _{18,2}	0,1
		<i>c</i> _{18,3}	10,0

Tabla 20 (continuación)

F₁₈	#	<i>C</i> _{18,9}	30,0
		<i>C</i> _{18,10}	1,4
		<i>C</i> _{18,12}	0,0
		<i>C</i> _{18,13}	2,3
F₁₉	#	<i>C</i> _{19,1}	39,8
		<i>C</i> _{19,2}	1,7
		<i>C</i> _{19,3}	0,3
		<i>C</i> _{19,9}	11,1
		<i>C</i> _{19,10}	34,8
		<i>C</i> _{19,12}	0,1
		<i>C</i> _{19,13}	41,3
F₂₀	#	<i>C</i> _{20,9}	4,8
F₂₁	#	<i>C</i> _{21,1}	30,0
		<i>C</i> _{21,2}	28,7
		<i>C</i> _{21,3}	23,3
		<i>C</i> _{21,9}	19,3
		<i>C</i> _{21,10}	30,0
		<i>C</i> _{21,12}	26,7
		<i>C</i> _{21,13}	30,0
F₂₂	#	<i>C</i> _{22,1}	32,7
		<i>C</i> _{22,2}	1,4
		<i>C</i> _{22,3}	0,2
		<i>C</i> _{22,9}	26,2
		<i>C</i> _{22,10}	28,6
		<i>C</i> _{22,13}	33,9
F₂₃	#	<i>C</i> _{23,1}	32,0
		<i>C</i> _{23,2}	1,3
		<i>C</i> _{23,3}	0,2
		<i>C</i> _{23,6}	30,2
		<i>C</i> _{23,9}	25,6
		<i>C</i> _{23,13}	33,1
F₂₄	#	<i>C</i> _{24,1}	0,7
		<i>C</i> _{24,2}	0,2
		<i>C</i> _{24,3}	0,0
		<i>C</i> _{24,9}	23,3
		<i>C</i> _{24,13}	2,4
F₂₅	#	<i>C</i> _{25,3}	18,7
F₂₆	#	<i>C</i> _{26,11}	59,7
F₂₇	#	<i>C</i> _{27,10}	27,1
F₂₈	#	<i>C</i> _{28,13}	48,4

Los valores obtenidos para flujos y concentraciones corresponden a una solución factible del problema de optimización, según se reportó luego de la ejecución del programa. De esta forma, no se puede asegurar que sea el óptimo global del problema, pero sí es una combinación de flujos y concentraciones que permite cumplir con las restricciones planteadas.

Para obtener el mínimo global, se podrían utilizar distintos valores iniciales de las variables del problema, aunque la solución obtenida permite disminuir el flujo de *dregs* y *grits* en un 93%, por lo que permitiría cumplir con el objetivo propuesto por la empresa.

En particular, la combinación de flujos y concentraciones obtenida sugiere que no existiría formación de *grits*, por lo que la solución se podría considerar subestimada, dado que en la Planta podría ocurrir que sí se formen estos residuos con la combinación propuesta, debido a las simplificaciones y supuestos adoptados en el modelo de generación de *dregs* y *grits*.

Respecto a las restricciones, es posible que exista una solución que genere aún menos residuos, debido a los valores máximos que pueden alcanzar los flujos. Los valores impuestos como parámetros corresponden a los máximos promedios mensuales de cada flujo en el año 2016, no siendo necesariamente el valor máximo que pueden alcanzar. En particular, las restricciones de los flujos F_7 , F_{10} y F_{25} se encuentran activas, alcanzando el valor máximo permitido.

Específicamente, el flujo F_7 corresponde al licor blanco débil, que mientras mayor sea su valor, mayor es la recuperación de los compuestos de interés del licor, siendo conveniente para el proceso. Por otro lado, el flujo F_{10} corresponde al licor verde que ingresa al apagador de cal, siendo conveniente que presente un mayor valor para obtener un mayor flujo másico de $NaOH$, compuesto principal del licor blanco. Adicionalmente, el flujo F_{25} está asociado a la alimentación externa de Na_2SO_4 , que podría aportar a la disminución de carbono en el flujo de *dregs*.

Debido a la información anterior, se recomendaría conocer la capacidad de cada equipo y de las tuberías que los conectan, con el fin de emplear otros parámetros que restrinjan en menor medida el espacio factible de la solución del problema de optimización. De todas formas, el disminuir el flujo máximo impuesto en el problema permitiría asegurar que los valores obtenidos como solución se pueden utilizar en la planta estudiada.

Por otro lado, la inclusión de restricciones asociadas a la concentración másica para tener resultados más cercanos a la realidad sugiere la alternativa de incluir las densidades en los flujos. Para ello, sería conveniente tener una medición constante de las densidades y así incluirlas en las ecuaciones del modelo de generación y de optimización.

Desde un punto operativo, los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos posibles de operación de cada equipo, pero se requiere un estudio en la planta para averiguar si es factible ajustar los flujos y concentraciones a los obtenidos con la precisión de los valores entregados como resultado. Podría ocurrir que los flujos varíen en la planta, sin mantenerse estables en el valor propuesto, variando el flujo de residuos que finalmente se generan, pudiendo ser conveniente extender el problema e incluir

incertidumbre ligada a variaciones en los flujos y concentraciones, repercutiendo en que se genere incertidumbre también en la cinética de las reacciones involucradas.

Finalmente, se ha logrado determinar una solución factible con la que se disminuye la generación de *dregs* y *grits*. Sin embargo, ¿han cambiado los flujos en esta situación optimizada? ¿cuánto han cambiado? En la siguiente sección se realizará una comparación entre la situación actual y la propuesta a partir del problema de optimización.

3.3 Comparación situación actual y optimizada

Empleando los resultados del modelo, se realiza una comparación respecto a los flujos actuales de la planta estudiada, tal como se observa en la Tabla 21, donde se han destacado aquellos flujos que presentan una variación superior al 50% respecto a la situación actual. Los flujos que se presentan como actuales corresponden a los valores promedio del año 2016, sin considerar el mes de abril en que la producción fue afectada por una parada de planta.

Tabla 21: Comparación entre los flujos promedio del año 2016 y el escenario óptimo.²¹

Flujo	Actual $\left[\frac{l}{min}\right]$	Optimizado $\left[\frac{l}{min}\right]$	Variación [%]
F_1	#	#	0
F_2	#	#	2939
F_3	#	#	-71
F_4	#	#	-99
F_5	#	#	-100
F_6	#	#	-60
F_7	#	#	-26
F_8	#	#	3
F_9	#	#	218
F_{10}	#	#	3
F_{11}	#	#	0
F_{12}	#	#	-100
F_{13}	#	#	4
F_{14}	#	#	-57
F_{15}	#	#	-42
F_{16}	#	#	-43
F_{17}	#	#	-11
F_{18}	#	#	-34
F_{19}	#	#	-87
F_{20}	#	#	-82
F_{21}	#	#	-100
F_{22}	#	#	-92
F_{23}	#	#	-100
F_{24}	#	#	2
F_{25}	#	#	26
F_{26}	#	#	16
F_{27}	#	#	6
F_{28}	#	#	214

A partir de la variación porcentual de los flujos anteriores, se observa que aquellos que poseen restricciones adicionales a los balances de masa muestran una variación inferior

²¹ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad

que aquellos que se encuentran acotados por menos restricciones. Los flujos con grandes variaciones podrían no ser considerados realistas por las diferencias que presentan en órdenes de magnitud, como ocurre con el flujo F_2 . Es necesario evaluar en detalle la factibilidad de esa modificación en el flujo F_{12} que es el que presenta un mayor cambio.

Se observa también que la mayoría de los flujos del proceso presentan una disminución respecto al valor actual, lo que se considera razonable al estar disminuyendo el flujo de residuos y manteniendo la producción. Se considera que las especies y flujos se configuran con el propósito de usarse eficientemente, lo que genera que sea necesario un menor flujo. Por el contrario, si se buscara maximizar un flujo, se esperaría que los demás presentaran variaciones al alza.

En el capítulo anterior se propuso que se estudiara en mayor detalle lo que ocurre dentro de los equipos del proceso. Teniendo presente que la generación del licor blanco y los residuos estudiados son más sensibles a determinados flujos, se recomendaría acotar el límite de batería para dar una respuesta con mayor precisión.

La comparación entre la situación actual y la optimizada permite determinar que la mayoría de los flujos que corresponden a líneas internas del proceso (F_1 a F_{24}) presentan una disminución en sus valores respecto a la situación actual, mientras que los flujos de alimentación externa (F_{25} a F_{28}) aumentan su valor, lo que sugiere que la recuperación de químicos no ha logrado cumplir los requerimientos mínimos del proceso, necesitando la incorporación de mayores flujos externos para suplir aquella necesidad.

Al observar el caso particular del flujo F_{28} , se destaca que aumentó al disminuir los residuos, correspondiendo a $NaOH$ externo que se alimenta al proceso cuando el licor generado no cumple con las especificaciones para ser usado en el ciclo de la fibra de celulosa. De esta forma, el caso extremo podría ser aumentar lo más posible la inclusión de $NaOH$, para tener que producir menos durante el ciclo de recuperación del licor y así generar menos residuos.

En particular, al resolver el problema de optimización excluyendo el flujo F_{28} , se vuelve infactible. Realizando distintas simulaciones, se determina que el valor mínimo de F_{28} con el que se puede resolver el problema corresponde a #²² $\left[\frac{l}{min} \right]$, siendo necesario un aumento respecto al flujo del año 2016, lo que podría conllevar mayores costos al tener que adquirirlo de forma externa y no producirlo en el proceso.

Una de las razones por las que el valor del flujo F_{28} en el año 2016 no forma parte de la región factible en el escenario optimizado puede deberse a los flujos máximos impuestos en el problema. En particular, la restricción del flujo F_7 se encuentra activa y con un menor valor que en el año 2016, debido a que se privilegió emplear como valor máximo aquel señalado por diseño por sobre lo registrado en el año 2016. De esta forma, el flujo que ingresa se recircula de $NaOH$ resulta inferior y, con ello, se requeriría una mayor alimentación externa de ese compuesto. Los flujos F_{10} y F_{25} también alcanzaron los

²² Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad

valores máximos permitidos, los cuales si fueran mayores, podría obtenerse un mayor flujo de $NaOH$ generado en el proceso, requiriéndose una menor alimentación externa.

Desde un punto de vista económico, se recomienda realizar un análisis con el que se pueda determinar si el aumento del flujo F_{28} genera un aumento en los costos. La razón por la que podría no producir un aumento está relacionada con la disminución de los valores de la mayoría de los flujos en el escenario optimizado, razón por la que podría ser necesario un menor gasto energético asociado al bombeo de los flujos.

Adicionalmente, se analiza la posibilidad de requerir un flujo de alimentación externa de $NaOH$ inferior si es que se tuviera un mayor flujo de licor negro en el ciclo de recuperación, dado que se tendría una mayor disponibilidad de Na_2CO_3 para formar $NaOH$. Se evalúa el caso en que el flujo F_1 sea un 5% mayor al caso base analizado previamente, ocasionado que el flujo F_{28} disminuya a $\#^{23} \left[\frac{l}{min} \right]$, tal como se esperaba. Sin embargo, tratar ese mayor flujo de licor negro ocasiona que el flujo de residuos aumente a $\# \left[\frac{ton}{mes} \right]$, es decir, prácticamente duplicando el flujo de residuos del caso original, por lo que se tendría un ahorro en F_{28} aunque se afectaría la reducción de residuos, que es el objetivo principal de este trabajo.

Se debe tener presente que no se está efectuando un seguimiento y optimización de otros residuos del proceso, los que podrían estar aumentando al disminuir la generación de dregs y grits. En particular, podrían existir RILES o lodos que se generen en mayor medida, aunque nuevamente la tendencia a la baja de los valores de los flujos podría favorecer que se estén disminuyendo también.

En conclusión, la comparación entre el escenario actual y el optimizado permite determinar que la mayoría de los flujos de las líneas internas del proceso disminuyen su valor al generar menos residuos, lo que ocasiona que se necesita una alimentación externa mayor para cumplir con los requerimientos del proceso.

²³ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

3.4 Reflexiones finales sobre el problema de optimización

El problema planteado se estructuró a partir de los balances de masa en los equipos del ciclo de recuperación de licor, que generan un problema no lineal, debido a los términos bilineales (flujo por concentración) y por el término exponencial presente en los balances del horno de cal. La estrategia planteada para resolver este problema corresponde a la utilización de un solver global, con el objetivo de obtener el óptimo global del problema.

La estrategia utilizada podría replicarse en otro problema. En particular, se propone la extensión del problema la incorporación de la línea de pulpa en la producción de celulosa o utilizar la metodología en otro contexto, adecuando las restricciones a los requerimientos de cada proceso en particular.

Para el problema estudiado en este estudio, la función objetivo planteada corresponde a la minimización de la generación de *dregs* y *grits*, debido a la necesidad planteada por la empresa, con lo que se están omitiendo otros factores, como el aspecto económico. La solución obtenida podría ser más o menos costosa, lo que no es posible determinar debido a que no está dentro de los alcances del trabajo analizar la factibilidad económica de las modificaciones al proceso. Una alternativa al respecto es incluir una restricción presupuestaria para las modificaciones planteadas.

Si el propósito también estuviera relacionado con una disminución en los costos, en vez de emplear una restricción presupuestaria se podría cambiar la función objetivo por una con enfoque económico, pudiendo disminuir o aumentar los residuos generados, lo que no sería responsable ambientalmente. En ese caso, se sugeriría como posible extensión del problema la implementación de dos funciones objetivo, una económica y una ambiental, para encontrar la combinación óptima de flujos y concentraciones. En ese caso, se debiese plantear un problema multiobjetivo.

Es necesario destacar que los resultados están sujetos a la estructura del modelo de generación del capítulo anterior. Si se modificara según las consideraciones planteadas en las reflexiones finales de ese capítulo, los resultados del modelo de optimización podrían cambiar.

Finalmente, se considera que el análisis del proceso mediante la optimización permitió obtener una solución factible del problema, que hubiese sido más compleja de lograr mediante otras herramientas. Por ejemplo, se hubiese requerido una búsqueda por inspección, que podría haber sido más lenta y, tal vez, con una solución que genere un impacto menor a la obtenida mediante la optimización. Por esta razón, se recomienda emplear herramientas de optimización en este tipo de problemas, que involucran múltiples equipos, flujos y concentraciones, además de los requerimientos específicos del proceso.

Capítulo 4

Conclusión

En este trabajo se implementaron herramientas de optimización matemática en el proceso de producción de celulosa para disminuir sus residuos, apoyando la toma de decisiones en este contexto.

La hipótesis de este trabajo planteaba que el proceso actual de celulosa del caso estudiado no se encontraba optimizado respecto a la generación de *dregs* y *grits*. A partir de la investigación e implementación de herramientas de optimización, se concluye que la hipótesis es cierta, logrando disminuir el flujo de residuos generados.

Se logró determinar que el origen de los *dregs* proviene del carbón que no reacciona en la caldera recuperadora, además del carbonato que se encuentra en el flujo del licor blanco débil. Por otro lado, los *grits* se producen a raíz de la reacción incompleta del carbonato de calcio en el horno de cal y por la cal viva que no reacciona en el apagador de cal.

Mediante balances de masa y relaciones entre flujos del ciclo de recuperación de licor de la planta estudiada, se determinó el valor de los flujos en el año 2016, logrando diagnosticar el escenario actual del proceso y su relación con la generación de *dregs* y *grits*. Se determinó que reacciones en la caldera recuperadora, apagador de cal, caustificadores y horno de cal poseen una cinética de primer orden.

Comparando el modelo planteado y los datos experimentales de los años 2016 y 2017, se obtuvieron valores para el error cuadrático medio en su mayoría en el rango 0,60-0,95, salvo en la combustión de *C*, donde el error fue de 0,52 al compararse el modelo con los datos experimentales del 2017. Se establecieron como válidos los ajustes al ser considerados como una aproximación de lo que ocurre realmente, aunque no representan completamente el comportamiento de los datos experimentales. Estos ajustes tienen la posibilidad de ser mejorados considerando otras expresiones cinéticas y con mayores datos para poder considerar representativa la muestra de datos experimentales. Estos datos deberían ser obtenidos para tiempos de residencia bajos, en que no se haya alcanzado aún la conversión estable, permitiendo representar la evolución de las concentraciones en el tiempo.

El esfuerzo principal de este trabajo se relaciona con la optimización del modelo anterior, lográndose plantear un modelo determinístico para minimizar la generación de *dregs* y *grits*. Este modelo posee características no lineales, debido a los términos bilineales de los balances de masa.

El problema de optimización mencionado se creó en base a las ecuaciones del modelo de generación de *dregs* y *grits*, junto con restricciones asociadas a los requerimientos de los distintos equipos. Debido a los términos no lineales del modelo, se resolvió mediante el solver global BARON, lográndose una disminución del 93% en el flujo de *dregs* y *grits*.

Debido a la existencia de flujos que variaron en órdenes de magnitud desde el caso actual al optimizado, se recomienda incluir densidades u otros parámetros que permitan acercarse a la realidad aquellos resultados. De todas formas, los flujos que son más relevantes en la producción de licor blanco y en la generación de *dregs* y *grits* poseen restricciones particulares que permiten tener flujos similares a los del año 2016.

Se concluye que las modificaciones al proceso actual para disminuir la generación de residuos están asociadas a la disminución de los flujos que comunican operaciones unitarias del proceso respecto al escenario actual, mientras que los flujos de alimentación externa al proceso deben aumentar. Con ello se establece que disminuir los flujos internos genera menos residuos, aunque se requiere un ingreso externo adicional de especies de interés para lograr cumplir con los requerimientos del proceso.

Se destaca que la configuración óptima de flujos y concentraciones del proceso están condicionados al objetivo de minimizar el flujo de *dregs* y *grits*, sin considerar la factibilidad económica de los cambios, pudiendo ampliarse el estudio y abarcar aspectos económicos mediante restricciones presupuestarias o emplear otra función objetivo, esta vez de carácter económico. En particular, la solución propuesta considera un aumento en los flujos de alimentación externa, pudiendo ocasionar que el proceso sea más costoso.

A partir de lo expuesto anteriormente, se logran cumplir los objetivos del trabajo con un nivel de profundidad que permite estimar el comportamiento del proceso en general y minimizar la generación de residuos, aunque se sugiere un análisis más detallado de la fenomenología al interior de cada equipo.

En conclusión, se generó una metodología que permite minimizar residuos del proceso de producción de celulosa, que puede adaptarse a otras plantas variando los parámetros ingresados. Se considera que la metodología también puede ser utilizada en otros contextos, variando las ecuaciones a emplear, aunque para el estudio de la Ingeniería de Procesos se debiesen mantener los balances de masa, que son la base de este tipo de problemas.

Glosario

1. Área de disposición controlada (ADC): Lugar donde se disponen determinados residuos.
2. Alkali efectivo (AE_i): Suma entre la concentración de hidróxido de sodio ($NaOH$) y un medio de la concentración de sulfuro de sodio (Na_2S), en el flujo i .
3. Alkali total tratable (ATT_i): Suma de la concentración de sulfuro de sodio (Na_2S), carbonato de sodio (Na_2CO_3) e hidróxido de sodio ($NaOH$), en el flujo i .
4. Causticidad: Razón entre la concentración de hidróxido de sodio ($NaOH$) y la concentración de $NaOH$ junto a carbonato de sodio (Na_2CO_3).
5. Licor blanco débil (LBD): Solución acuosa resultante del lavado de lodos de cal, con una baja concentración de hidróxido de sodio.
6. Índice Kappa (κ): Número adimensional que indica el nivel de lignina remanente en la pasta de celulosa. Se suele medir en la salida del digestor y en la entrada de la etapa de blanqueo.
7. Porcentaje de masa seca: Razón entre la masa sin considerar la presencia de agua y la masa total. Se le denomina también como porcentaje de seco.
8. Sulfidez: Razón entre la concentración de sulfuro de sodio (Na_2S) y la concentración total de hidróxido de sodio ($NaOH$) y sulfuro de sodio (Na_2S)

Bibliografía

- [1] SMOOK, G. Introducción. En: Manual para técnicos de pulpa y papel. Atlanta. TAPPI Press, 1990, p. 1–8.
- [2] SPANEVELLO, R. et al. 2013. Fuentes alternativas de materia prima. Educación Química. 24: 124–131.
- [3] RISI. Annual Review. 2016.
- [4] RISI. The world's top 30 producing and consuming countries in 2015. 2015.
- [5] SMOOK, G. Visión general de la metodología del pulpeado. En: Manual para técnicos de pulpa y papel. Atlanta. TAPPI Press, 1990, p. 36–44.
- [6] CHIANG, G. et al. 2015. Estrogenicity and intersex in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to Pine/Eucalyptus pulp and paper production effluent in Chile. Aquatic Toxicology. 164(August 2016): 126–134.
- [7] SANCHEZ, D. y TRAN, H. 2005. Treatment of lime slaker grit and green liquor dregs - current practice. TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference. : 1–9.
- [8] SMOOK, G. Pulpeado kraft. En: Manual para técnicos de pulpa y papel. Atlanta. TAPPI Press, 1990, p. 69–78.
- [9] SATURNINO, D. 2012. Modeling of Kraft Mill Chemical Balance. University of Toronto.
- [10] SMOOK, G. Recuperación de los licores de cocción. En: Manual para técnicos de pulpa y papel. Atlanta. TAPPI Press, 1990, p. 128–158.
- [11] AMENÁBAR, L. Manual de introducción Proceso Productivo Planta. 2016.
- [12] SMOOK, G. Equipo de cocción. En: Manual para técnicos de pulpa y papel. Atlanta. TAPPI Press, 1990, p. 79–92.
- [13] FLÁNDEZ, J. 2006. Efecto de ayudantes en pulpaje kraft basados en antraquinonas y surfactante sobre pulpa de *Eucalyptus nitens*. Universidad Austral de Chile. 1-59 p.
- [14] SMOOK, G. Tratamientos de las pulpas. En: Manual para técnicos de pulpa y papel. Atlanta. TAPPI Press, 1990, p. 93–127.
- [15] ADAMS, T. Black Liquor Combustion. En: Pulp and Paper Manufacture. Joint Committee of TAPPI and CCPA, 1992, p. 531–562.
- [16] GARCÍA, J y COLOM, J. El Proceso al sulfato. 1992. Cataluña. Tecnografic - Atlántida.
- [17] FIGUEREIDO, L. et al. 2012. Semi empirical modeling of the stationary state of a real causticizing system in a pulp mill. Latin American Applied Research. 42: 319–326.
- [18] GRACE, T. Preparation of White Liquor. En: Pulp and Paper Manufacture. Atlanta. Joint Committee of TAPPI and CCPA, 1992, p. 563–589.

- [19] ZAMBRANO, M. et al. 2002. Caracterización de Dregs y Grits provenientes de la industria de pasta celulósica: estudio para su aplicación a suelos ácidos. *Revista Afinidad*. 60(503): 16–25.
- [20] HASSIBI, M. 1999. An overview of lime slaking and factors that affect the process. *Chemco Systems*. : 236–241.
- [21] CASTRO, F. et al. 2009. Utilisation of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production. *International Journal of Materials Engineering Innovation*. 1(1): 74.
- [22] FAROPPA, C. Informe Ambiental - Resumen. 2004.
- [23] BIERMANN, C. Kraft Spent Liquor Recovery. En: *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2nd ed. London. Academic Press, 1996, p. 101–121.
- [24] ZAKIR, T. et al. 2013. Characterization of hard scale formed in the kraft mill green liquor processing equipment. *TAPPI Journal*. 12(1): 55–61.
- [25] ORTIZ, A. 2009. Tratamiento por acidificación controlada del licor negro derivado del bagazo de caña para la recuperación de lignina y reducción de la demanda química de oxígeno (DQO). Universidad Tecnológica de Pereira. 1-84 p.
- [26] THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY. Char Burning. En: *Char Burning*. 1985, p. 72–130.
- [27] MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE. 2016. Ley 20920: Establece marco para la gestión de residuos, la responsabilidad extendida, del productor y fomento al reciclaje. : 1–2.
- [28] COMISIÓN NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE. Política de gestión integral de residuos sólidos. 2005
- [29] HE, T. et al. 2018. Review on the Design and Optimization of Natural Gas Liquefaction Processes for Onshore and Offshore Applications. *Chemical Engineering Research and Design*.
- [30] MERINO, A. et al. 2009. Modelado y Simulación del Proceso de Producción del Azúcar. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial RIAI*. 6(3): 21–31.
- [31] DÍAZ-ALVARADO, F y GRACIA, F. 2010. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. *Chemical Engineering Journal*. 165(2): 649–657.
- [32] VALENZUELA-VENEGAS, G, SALGADO, J. C. y DÍAZ-ALVARADO, F. 2016. Sustainability indicators for the assessment of eco-industrial parks: classification and criteria for selection. *Journal of Cleaner Production*. 133: 99–116.
- [33] FLOUDAS, C. *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization*. New York. Oxford University Press. 1995
- [34] CABALLERO, A. 2008. *Métodos Sistemáticos para el Diseño, Síntesis, Planificación y Optimización de Procesos Químicos (CAPE)*. Universidad de Alicante.

- [35] FERNÁNDEZ, A. sin fecha. Optimización matemática en procesos industriales. Aplicación al estudio de aparatos de tratamiento de alimentos por campos eléctricos. Universidad Politécnica de Madrid. 51 p.
- [36] BIEGLER, L. et al. Optimization approaches to process synthesis and design. En: Systematic Methods of Chemical Process Desing. 1ª ed. New Jersey. Pearson Education, 1997, p. 796.
- [37] AHMETOVIC, E. y GROSSMANN, I. 2010. Global Superstructure Optimization for the Design of Integrated Process Water Networks. AIChE Journal. 57(2): 434–457.
- [38] CHOI, S. y MANOUSIOUTHAKIS, V. 2002. Global optimization methods for chemical process design: Deterministic and stochastic approaches. Korean J. Chem. Eng. 19(2): 227–232.
- [39] HORST, R. y TUY, H. 1993. Global Optimization: Deterministic Approaches. 2ª ed.
- [40] RYOO, H. y SAHINIDIS, N. 1995. Global optimization of nonconvex NLPs and MINLPs with applications in process design. Computers and Chemical Engineering. 19(5): 551–566.
- [41] VAIDYANATHAN, R. y EL-HALWAGI, M. 1994. Global optimization of nonconvex nonlinear programs via interval analysis. Computers and Chemical Engineering. 18(10): 889–897.
- [42] KIRKPATRICK, S. et al. 1983. Optimization by Simulated Annealing. Science. 220(4598): 671–680.
- [43] GOLDBERG, D. 1989. Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning.
- [44] SAHINIDIS, N. BARON User manual v.17.8.9 [en línea]. 2017. <http://www.minlp.com/downloads/docs/baron_manual.pdf>
- [45] SAHINIDIS, N. 1996. BARON: A general purpose global optimization software package. Journal of Global Optimization. 8(2): 201–205.
- [46] GROSSMANN, I. 2009. Research challenges in planning and scheduling for enterprise-wide optimization of process industries. Elsevier Inc. 15-21 p.
- [47] DÍAZ-ALVARADO, F. 2012. Reformado de Alcoholes para la producción de Hidrógeno: Análisis termodinámico y propuesta de mecanismos de reacción mediante grafos-P. Universidad de Chile.
- [48] CASTILLO, P. et al. 2017. Global Optimization of Nonlinear Blend-Scheduling Problems. Engineering. 3(2): 188–201.
- [49] GROSSMANN, I. 2005. Enterprise-wide optimization: A new frontier in process systems engineering. AIChE Journal. 51(7): 1846–1857.
- [50] PLANTA DE CELULOSA. Despachos de residuos al ADC. 2016.
- [51] PORRAS, S. 2011. Producción de compost a partir de residuos sólidos de una planta de celulosa. Universidad de Chile. 1-90 p.
- [52] HERMOSILLA, V. Gestión de residuos. 2017

- [53] LEVENSPIEL, O. 2004. Ingeniería de las Reacciones Químicas. 3ª ed. México. Limusa-Wiley. 687 p.
- [54] FOGLER, S. Leyes de velocidad y estequiometría. En: Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. 3ra ed. Pearson Education, 2001, p. 1000.
- [55] POLI, A. y CIRILLO, M. 1993. On the use of the normalized mean square error in evaluating dispersion model performance. Atmospheric Environment. 27(15): 2427–2434.
- [56] PERRY, R. y GREEN, D. 1997. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7th ed. Mc Graw Hill. 2582 p.
- [57] PLANTA DE CELULOSA. Teoría del proceso
- [58] PLANTA DE CELULOSA. Cuantificación de lodos. 2016.
- [59] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose Kraft de Eucalipto. Parte 05: Resíduos Minerais. 2011.
- [60] PLANTA DE CELULOSA. Informe Análisis de Químico: LBD. 2017.
- [61] PLANTA DE CELULOSA. Información Técnica Caldera
- [62] RASHIDI, N. et al. 2012. The kinetic model of calcination and carbonation of Anadara Granosa. International Journal of Renewable Energy Research. 2(3): 497–503.
- [63] UNIVERSITY OF WASHINGTON. Kraft Pulping: A compilation of notes. 2010
- [64] CLAY, D. 2008. Evaporation principles and black liquor properties. TAPPI Journal. : 1–6.
- [65] PLANTA DE CELULOSA. Resumen control SS 2015 - 2017 Mensual. 2017
- [66] LÓPEZ, I. y BORZACCONI, L. Introducción al diseño de reactores. 2009.

Anexos

A. Estimación del caso base

El licor negro está compuesto por materia orgánica e inorgánica [9]. El aporte de las especies a la fracción inorgánica se observa en la Tabla 22 [63]:

Tabla 22: Fracción másica de las especies presentes en la fracción inorgánica del licor negro

Especie	Fracción másica x_i [%]
$NaOH$	7
Na_2S	19
Na_2CO_3	36
Na_2SO_3	9
Na_2SO_4	13
$Na_2S_2O_3$	16
Total	100

De las especies anteriores, las que se han considerado involucradas en la caldera recuperadora son Na_2S , Na_2CO_3 y Na_2SO_4 [61]. Asumiendo que solo esas tres especies existen en la fracción inorgánica del flujo de LN, se calcula su fracción másica de la siguiente manera:

$$X_{Na_2S} = \frac{x_{Na_2S}}{x_{Na_2S} + x_{Na_2CO_3} + x_{Na_2SO_4}} = 0,28 \quad (174)$$

$$X_{Na_2CO_3} = \frac{x_{Na_2CO_3}}{x_{Na_2S} + x_{Na_2CO_3} + x_{Na_2SO_4}} = 0,53 \quad (175)$$

$$X_{Na_2SO_4} = \frac{x_{Na_2SO_4}}{x_{Na_2S} + x_{Na_2CO_3} + x_{Na_2SO_4}} = 0,19 \quad (176)$$

Por otro lado, la caldera está diseñada para un ingreso del $\# \%^{24}$ de C en la parte sólida del flujo de licor negro. El carbono se puede encontrar formando parte de la fracción orgánica del LN o como Na_2CO_3 [61].

El flujo de LN en la planta estudiada contiene una composición del $\# \%$ orgánica y un $\# \%$ inorgánica en base seca [11]. Entonces, el porcentaje de Na_2CO_3 en el LN se obtiene según la siguiente expresión:

$$\%_{Na_2CO_3 \text{ en LN}} = \%_{Na_2CO_3 \text{ en f.inorgánica}} \cdot \% \text{ inorgánico de LN} \quad (177)$$

$$\%_{Na_2CO_3 \text{ en LN}} = 53\% \cdot \# \% = \# \% \quad (178)$$

Considerando que la fracción másica de C en el Na_2CO_3 es:

²⁴ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

$$\%C \text{ en } Na_2CO_3 = \frac{PM_C}{PM_{Na_2CO_3}} \quad (179)$$

$$\%C \text{ en } Na_2CO_3 = \frac{12}{106} = 11,3\% \quad (180)$$

Se determina la fracción de *C* en el LN, distinguiendo el que se encuentra como Na_2CO_3 y como parte de la fracción orgánica:

$$\%C_{Na_2CO_3 \text{ en LN}} = \%C \text{ en } Na_2CO_3 \cdot \%_{Na_2CO_3 \text{ en LN}} \quad (181)$$

$$\%C_{Na_2CO_3 \text{ en LN}} = 11,3\% \cdot \# \%^{25} = \# \% \quad (182)$$

La diferencia entre el carbono total y el que se encuentra formando Na_2CO_3 corresponde al carbono de la fracción orgánica:

$$\%C_{f. \text{ orgánica}} = \%C \text{ en LN} - \%C_{Na_2CO_3 \text{ en LN}} \quad (183)$$

$$\%C_{f. \text{ orgánica}} = \# \% \quad (184)$$

La fracción de Na_2S y Na_2SO_4 en el licor negro se obtiene de la siguiente manera:

$$\%_{Na_2S \text{ en LN}} = \%_{Na_2S \text{ en f.inorgánica}} \cdot \% \text{ inorgánico de LN} \quad (185)$$

$$\%_{Na_2S \text{ en LN}} = 28\% \cdot \# \% = \# \% \quad (186)$$

$$\%_{Na_2SO_4 \text{ en LN}} = \%_{Na_2SO_4 \text{ en f.inorgánica}} \cdot \% \text{ inorgánico de LN} \quad (187)$$

$$\%_{Na_2SO_4 \text{ en LN}} = 19\% \cdot \# \% = \# \% \quad (188)$$

Para la generación de residuos son relevantes las especies de la fracción inorgánica que participan en la recuperación del licor, además del carbono de la parte orgánica, que puede pasar a formar los *dregs*. El resto de los compuestos orgánicos no serán estudiados en profundidad, ya que son eliminados por la caldera como gases de combustión [15].

De esta forma, la fracción sólida del licor negro a estudiar se compone según se resume en la Tabla 23:

²⁵ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

Tabla 23: Fracción másica de las especies que conforman la parte sólida del LN de la caldera recuperadora.²⁶

Espece	Fracción másica x_i [%]
Na_2S	#
Na_2CO_3	#
Na_2SO_4	#
C	#
Otros	#
Total	100,0

Los elementos que se catalogan como *otros* son los compuestos orgánicos que se eliminan como gases de combustión, teniendo como elementos principales *H* y *O* [9].

Finalmente, el flujo de licor negro contiene un #% de seco, por lo que la fracción másica de las especies de la Tabla 23 en el flujo total de licor negro se determina según la ecuación (189):

$$X_i = x_i \cdot \%_{\text{seco}} \quad (189)$$

Reemplazando los valores resulta una composición del licor negro según se muestra en la Tabla 24, donde se ha incorporado la fracción de agua existente.

Tabla 24: Fracción másica de las especies que conforman el licor negro que ingresa a la caldera recuperadora.

Espece	Fracción másica x_i [%]
Na_2S	#
Na_2CO_3	#
Na_2SO_4	#
C	#
Otros	#
H_2O	#
Total	100,0

La composición anterior es la presente en el flujo que ingresa a la caldera, el que tuvo un valor promedio de # $\left[\frac{l}{min}\right]$. Para determinar el flujo y composición del flujo de licor negro que ingresa al tanque mezclador, se consideran las alimentaciones de Na_2SO_4 en el siguiente balance de masa:

$$F_{LN \text{ mezclador}} \cdot \rho_{LN \text{ mezclador}} + F_{\text{externo}} \cdot \rho_{\text{externo}} + F_{\text{reciclo}} \cdot \rho_{\text{reciclo}} = F_{LN \text{ caldera}} \cdot \rho_{LN \text{ caldera}} \quad (190)$$

²⁶ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad

Donde:

- F_i corresponde al flujo volumétrico i .
- ρ_i es la densidad del flujo F_i .

El valor promedio de $F_{LN\ caldera}$ en el año 2016 fue de $\#^{27} \left[\frac{l}{min} \right]$, $F_{externo}$ de $\# \left[\frac{l}{min} \right]$ y $F_{reciclo}$ de $\# \left[\frac{l}{min} \right]$. La densidad promedio $\rho_{LN\ caldera}$ es de $\# \left[\frac{kg}{l} \right]$, mientras que $\rho_{externo}$ se estima de la siguiente manera:

$$\rho_{externo} = \frac{F_{externo}^{m\acute{a}sico}}{F_{externo}} = \# \left[\frac{kg}{l} \right] \quad (191)$$

Se asumirá que $\rho_{reciclo} = \rho_{externo}$, ya que la baja densidad obtenida para el flujo externo se considera relacionada con que el Na_2SO_4 pueda ser desplazado en una corriente de aire como ocurre con el Na_2SO_4 que se captura en precipitadores electrostáticos del proceso y que conforma el reciclo de Na_2SO_4 [11].

Considerando que la densidad $\rho_{LN\ caldera}$ es superior a $\rho_{reciclo}$ y $\rho_{externo}$, además de la diferencia en la magnitud de $F_{LN\ caldera}$ respecto a $F_{reciclo}$ y $F_{externo}$, se tiene que $\rho_{LN\ mezclador} \approx \rho_{LN\ caldera}$. En particular, se asumirá que ambas densidades son iguales.

Reemplazando los valores anteriores en la ecuación (190), se obtiene:

$$\begin{aligned} F_{LN\ mezclador} \cdot \# \left[\frac{kg}{l} \right] + \# \left[\frac{l}{min} \right] \cdot \# \left[\frac{kg}{l} \right] + \# \left[\frac{l}{min} \right] \cdot \# \left[\frac{kg}{l} \right] \\ = \# \left[\frac{l}{min} \right] \cdot \# \left[\frac{kg}{l} \right] \end{aligned} \quad (192)$$

Despejando:

$$F_{LN\ mezclador} = \# \left[\frac{l}{min} \right] \quad (193)$$

La composición típica del LN en la etapa de evaporadores (que alimenta al tanque mezclador) considera una fracción másica del $\#%$ de Na_2SO_4 en base seca [64]. Según la información de la Tabla 23, la presencia de este compuesto al ingresar a la caldera alcanza un $\#%$. La variación entre ambos valores corresponde al aporte del flujo externo y de reciclo de Na_2SO_4 y corresponde a un $\#%$ de la masa total del licor negro en base seca.

Eliminando el efecto de las alimentaciones de Na_2SO_4 en los valores de la Tabla 23, se obtiene la composición licor negro que ingresa al tanque mezclador en base seca:

²⁷ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad

Tabla 25: Fracción másica de las especies que conforman la parte sólida del licor negro del tanque mezclador.²⁸

Especie	Fracción másica x_i [%]
<i>Na₂S</i>	#
<i>Na₂CO₃</i>	#
<i>Na₂SO₄</i>	#
<i>C</i>	#
<i>Otros</i>	#
Total	100,0

Los valores de la Tabla 25 se encuentran en base seca. Incorporando la presencia de agua según la ecuación (189), se obtienen los valores de la Tabla 26:

Tabla 26: Fracción másica de las especies que conforman el licor negro que ingresa a la caldera recuperadora.

Especie	Fracción másica x_i [%]
<i>Na₂S</i>	#
<i>Na₂CO₃</i>	#
<i>Na₂SO₄</i>	#
<i>C</i>	#
<i>Otros</i>	#
<i>H₂O</i>	#
Total	100,0

²⁸ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad

B. Composición de dregs y grits

Considerando que la relación en masa entre *dregs* y *grits* (D&G) es la siguiente:

$$D:G = 78:6$$

La masa total de *dregs* y *grits* generados se compone de un 92,9% de *dregs* y 7,1% de *grits*.

Controles realizados señalan que estos residuos poseen un #% de $CaCO_3$ y un #%²⁹ de Ca , en conjunto [65].

A partir de los pesos atómicos y moleculares de Ca , CaO y $CaCO_3$, se tiene que el porcentaje de Calcio presente en ambas moléculas es el que se encuentra en la Tabla 27:

Tabla 27: Fracción de Calcio en las moléculas que componen los *dregs* y *grits*.

Molécula	Fracción de Calcio [%]
CaO	71,4
$CaCO_3$	40,0

A partir de lo anterior, el porcentaje de calcio total en los *dregs* y *grits* que se encuentra se obtiene de la siguiente manera:

$$\%_{Ca_{CaCO_3} \text{ en D\&G}} = \%_{Ca \text{ en } CaCO_3} \cdot \%_{CaCO_3 \text{ en D\&G}} \quad (194)$$

$$\%_{Ca_{CaCO_3} \text{ en D\&G}} = 40,0\% \cdot \#\% = \#\% \quad (195)$$

Considerando que el Ca presente en los D&G se encuentra como CaO y $CaCO_3$, el porcentaje de calcio que está en forma de CaO es el siguiente:

$$\%_{Ca_{CaO} \text{ en D\&G}} = \%_{Ca \text{ en D\&G}} - \%_{Ca_{CaCO_3} \text{ en D\&G}} \quad (196)$$

$$\%_{Ca_{CaO} \text{ en D\&G}} = \#\% - \#\% = \#\% \quad (197)$$

$CaCO_3$ se encuentra presente en *dregs* y *grits*, mientras que el CaO está solo en los *grits*. Determinando el porcentaje de CaO en D&G y usando la relación entre ambos residuos se puede determinar la composición de cada uno, tal como se muestra a continuación:

²⁹ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

$$\%_{CaO \text{ en D\&G}} = \frac{\%_{CaCaO \text{ en D\&G}}}{\%_{Ca \text{ en CaO}}} \quad (198)$$

$$\%_{CaO \text{ en D\&G}} = \frac{\# \%^{30}}{71,4\%} = \# \% \quad (199)$$

Composición de grits

$$\%_{CaO \text{ en G}} = \frac{\%_{CaO \text{ en D\&G}}}{\%_{G \text{ en D\&G}}} \quad (200)$$

$$\%_{CaO \text{ en G}} = \frac{\# \%}{7,1\%} = \# \% \quad (201)$$

$$\%_{CaCO_3 \text{ en G}} = 100\% - \%_{CaO \text{ en G}} \quad (202)$$

$$\%_{CaCO_3 \text{ en G}} = 100\% - \# \% = \# \% \quad (203)$$

Composición de dregs

$$\%_{CaCO_3 \text{ en D\&G}} = \%_{CaCO_3 \text{ en D}} \cdot \%_{D \text{ en D\&G}} + \%_{CaCO_3 \text{ en G}} \cdot \%_{G \text{ en D\&G}}$$

$$\%_{CaCO_3 \text{ en D}} = \frac{\%_{CaCO_3 \text{ en D\&G}} - \%_{CaCO_3 \text{ en G}} \cdot \%_{G \text{ en D\&G}}}{\%_{D \text{ en D\&G}}}$$

$$\%_{CaCO_3 \text{ en D}} = \frac{\# \% - \# \% \cdot 7,1\%}{92,9\%} = \# \%$$

$$\%_{C \text{ en D}} = 100\% - \%_{CaCO_3 \text{ en D}}$$

$$\%_{C \text{ en D}} = 100\% - \# \% = \# \%$$

³⁰ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

C. Balances de masa

C.1 Tanque mezclador

A continuación, se presentan los balances de masa del tanque mezclador, relacionando así los flujos mencionados en la Figura 39.

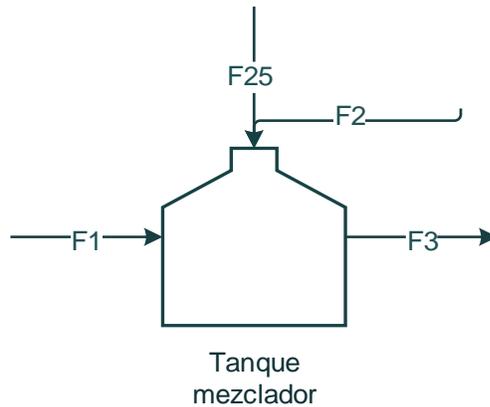


Figura 39: Flujos de entrada y salida del tanque mezclador.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (204)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 28.

Tabla 28: Flujos y concentraciones de entrada y salida del tanque mezclador.

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
Entrada	F_1	$c_{1,1}$
		$c_{1,2}$
		$c_{1,3}$
		$c_{1,4}$
		$c_{1,9}$
	F_2	$c_{2,3}$
	F_{25}	$c_{25,3}$
Salida	F_3	$c_{3,1}$
		$c_{3,2}$
		$c_{3,3}$
		$c_{3,4}$
		$c_{3,9}$

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad F_1 \cdot c_{1,1} \cdot PM_1 = F_3 \cdot c_{3,1} \cdot PM_1 \quad (205)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_1 \cdot c_{1,2} \cdot PM_2 = F_3 \cdot c_{3,2} \cdot PM_2 \quad (206)$$

$$Na_2SO_4 \quad (F_1 \cdot c_{1,3} + F_2 \cdot c_{2,3} + F_{25} \cdot c_{25,3}) \cdot PM_3 = F_3 \cdot c_{3,3} \cdot PM_3 \quad (207)$$

$$C \quad F_1 \cdot c_{1,4} \cdot PM_4 = F_3 \cdot c_{3,4} \cdot PM_4 \quad (208)$$

$$H_2O \quad F_1 \cdot c_{1,9} \cdot PM_9 = F_3 \cdot c_{3,9} \cdot PM_9 \quad (209)$$

Consideraciones del equipo y sus flujos

Los flujos F_3 y F_{25} son conocidos, mientras que el flujo F_2 se estima considerando que el Na_2SO_4 existente en ese flujo corresponde a un 8% del Na_2SO_4 que ingresa a la caldera en el flujo F_3 , tal como se observa a continuación:

$$F_2 \cdot c_{2,3} = 0,08 \cdot (F_3 \cdot c_{3,3}) \quad (210)$$

Así, el flujo F_1 se obtiene a partir de los tres flujos mencionados anteriormente, según las ecuaciones planteadas en los balances.

Finalmente, no se ha destacado el flujo de otras especies (notada como *otros* en la lista de especies) mencionado en el caso base, ya que se considerará que se trata de un inerte, es decir, su composición se mantiene inalterada entre entradas y salidas. Para este flujo también se asume que ingresa y sale del equipo sin afectar su funcionamiento, tal como se considerará en el siguiente equipo.

C.2 Caldera recuperadora

A continuación, se presentan los balances de masa de la caldera recuperadora, relacionando así los flujos observados en la Figura 40.

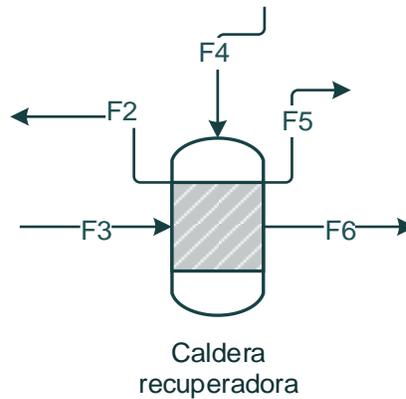


Figura 40: Flujos de entrada y salida de la caldera recuperadora.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (211)$$

i: línea que ingresa al equipo
m: línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 29.

Tabla 29: Flujos y concentraciones de entrada y salida de la caldera recuperadora.

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
Entrada	F_3	$c_{3,1}$
		$c_{3,2}$
		$c_{3,3}$
		$c_{3,4}$
		$c_{3,9}$
Entrada	F_4	$c_{4,7}$
		$c_{4,8}$
Salida	F_2	$c_{2,3}$
	F_5	$c_{5,5}$
		$c_{5,6}$
		$c_{5,7}$
		$c_{5,8}$
		$c_{5,9}$
	F_6	$c_{6,1}$
		$c_{6,2}$
		$c_{6,3}$
		$c_{6,4}$

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad (F_3 \cdot c_{3,1} + r_1 \cdot V_1) \cdot PM_1 = F_6 \cdot c_{6,1} \cdot PM_1 \quad (212)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_3 \cdot c_{3,2} \cdot PM_2 = F_6 \cdot c_{6,2} \cdot PM_2 \quad (213)$$

$$Na_2SO_4 \quad F_3 \cdot c_{3,3} \cdot PM_3 = (F_2 \cdot c_{2,3} + F_6 \cdot c_{6,3} + r_1 \cdot V_1) \cdot PM_3 \quad (214)$$

$$C \quad F_3 \cdot c_{3,4} \cdot PM_4 = (F_6 \cdot c_{6,4} + 6 \cdot r_1 \cdot V_1) \cdot PM_4 \quad (215)$$

$$CO \quad (4 \cdot r_1) \cdot V_1 \cdot PM_5 = F_5 \cdot c_{5,5} \cdot PM_5 \quad (216)$$

$$CO_2 \quad (2 \cdot r_1) \cdot V_1 \cdot PM_6 = F_5 \cdot c_{5,6} \cdot PM_6 \quad (217)$$

$$N_2 \quad F_4 \cdot c_{4,7} \cdot PM_7 = F_5 \cdot c_{5,7} \cdot PM_7 \quad (218)$$

$$O_2 \quad F_4 \cdot c_{4,8} \cdot PM_8 = (F_5 \cdot c_{5,8} + 2 \cdot r_1 \cdot V_1) \cdot PM_8 \quad (219)$$

$$H_2O \quad F_3 \cdot c_{3,9} \cdot PM_9 = F_5 \cdot c_{5,9} \cdot PM_9 \quad (220)$$

Reacción: Ciclo sulfato-sulfuro

La expresión de la velocidad de reacción (r_1) se determinó en el Anexo D.1 y corresponde a la siguiente:

$$r_1 = k_{1,1} \cdot c_{6,4} \quad (221)$$

Donde $k_{1,1}$ es igual a $4,18 \left[\frac{1}{min} \right]$.

Consideraciones del equipo y sus flujos

Como se mencionó en el tanque mezclador, el flujo F_2 debe cumplir lo siguiente:

$$F_2 \cdot c_{2,3} = 0,08 \cdot (F_3 \cdot c_{3,3}) \quad (222)$$

Por otro lado, los flujos F_3 y F_5 se registran directamente por sistema en la planta estudiada. El flujo F_6 se obtiene de los balances de masa del tanque disolvedor que se encuentra a continuación de la caldera recuperadora y el flujo F_4 se determina a partir de los cuatro flujos ya mencionados.

Finalmente, el flujo de *otros* mencionados en el tanque mezclador y que componen el caso base se considerará que son eliminados del proceso como parte de los gases de combustión (F_5).

C.3 Tanque disolvedor

A continuación, se presentan los balances de masa del tanque disolvedor, relacionando así los flujos mencionados en la Figura 41.

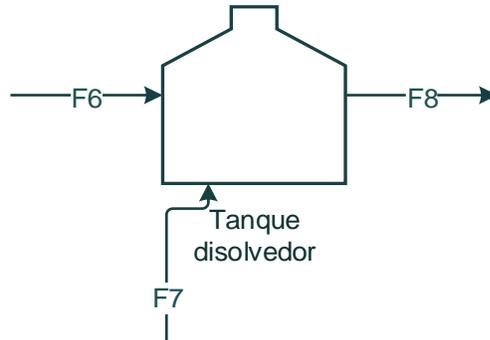


Figura 41: Flujos de entrada y salida del tanque disolvedor.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (223)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 30.

Tabla 30: Flujos y concentraciones de entrada y salida del tanque disolvedor.

	Flujo $\left[\frac{l}{min} \right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l} \right]$		
Entrada	F_6	$c_{6,1}$		
		$c_{6,2}$		
		$c_{6,3}$		
		$c_{6,4}$		
	F_7	$c_{7,1}$		
		$c_{7,2}$		
		$c_{7,3}$		
		$c_{7,9}$		
		$c_{7,10}$		
		$c_{7,13}$		
		Salida	F_8	$c_{8,1}$
				$c_{8,2}$
				$c_{8,3}$
$c_{8,4}$				
$c_{8,9}$				
$c_{8,10}$				
		$c_{8,13}$		

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad (F_6 \cdot c_{6,1} + F_7 \cdot c_{7,1}) \cdot PM_1 = F_8 \cdot c_{8,1} \cdot PM_1 \quad (224)$$

$$Na_2CO_3 \quad (F_6 \cdot c_{6,2} + F_7 \cdot c_{7,2}) \cdot PM_2 = F_8 \cdot c_{8,2} \cdot PM_2 \quad (225)$$

$$Na_2SO_4 \quad (F_6 \cdot c_{6,3} + F_7 \cdot c_{7,3}) \cdot PM_3 = F_8 \cdot c_{8,3} \cdot PM_3 \quad (226)$$

$$C \quad F_6 \cdot c_{6,4} \cdot PM_4 = F_8 \cdot c_{8,4} \cdot PM_4 \quad (227)$$

$$H_2O \quad F_7 \cdot c_{7,9} \cdot PM_9 = F_8 \cdot c_{8,9} \cdot PM_9 \quad (228)$$

$$CaCO_3 \quad F_7 \cdot c_{7,10} \cdot PM_{10} = F_8 \cdot c_{8,10} \cdot PM_{10} \quad (229)$$

$$NaOH \quad F_7 \cdot c_{7,13} \cdot PM_{13} = F_8 \cdot c_{8,13} \cdot PM_{13} \quad (230)$$

Consideraciones del equipo y sus flujos

El flujo F_8 se obtiene del balance de masa en el clarificador, que está luego del tanque disolvedor, mientras que el flujo F_7 se calcula de los balances de masa del filtro presurizado de licor blanco débil, dado que no existe un registro histórico de su caudal. En particular, las concentraciones de este flujo son desconocidas en la Planta, por lo que se efectuó un análisis³¹ de la composición del licor blanco débil, presentando los valores de la Tabla 31 [60]:

Tabla 31: Concentraciones de los principales compuestos presentes en el LBD.³²

Compuesto	Valor	Unidad
NaOH	#	$\left[\frac{g}{l}\right]$
Na₂S	#	$\left[\frac{g}{l}\right]$
Na₂CO₃	#	$\left[\frac{g}{l}\right]$
CaCO₃	#	$\left[\frac{g}{l}\right]$

Considerando que no se dispone de información histórica de estas concentraciones, se asumirán constantes durante el año 2016.

Finalmente, el flujo F_6 se determina con los balances de masa del tanque disolvedor a partir de los flujos F_7 y F_8 , mencionados anteriormente.

³¹ El muestreo fue realizado el día 28 de noviembre de 2017.

³² Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad

C.4 Clarificador

A continuación, se presentan los balances de masa del clarificador, relacionando así los flujos observados en la Figura 42.

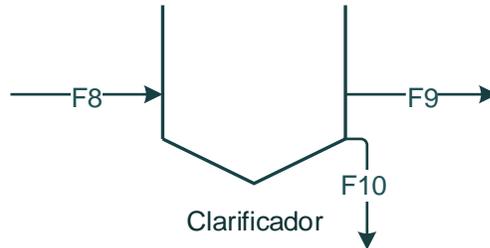


Figura 42: Flujos de entrada y salida del clarificador.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (231)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 32.

Tabla 32: Flujos y concentraciones de entrada y salida del clarificador.

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
Entrada	F_8	$C_{8,1}$
		$C_{8,2}$
		$C_{8,3}$
		$C_{8,4}$
		$C_{8,9}$
		$C_{8,10}$
		$C_{8,13}$
Salida	F_9	$C_{9,4}$
		$C_{9,10}$
	F_{10}	$C_{10,1}$
		$C_{10,2}$
		$C_{10,3}$
		$C_{10,9}$
		$C_{10,13}$

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad F_8 \cdot c_{8,1} \cdot PM_1 = F_{10} \cdot c_{10,1} \cdot PM_1 \quad (232)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_8 \cdot c_{8,2} \cdot PM_2 = F_{10} \cdot c_{10,2} \cdot PM_2 \quad (233)$$

$$Na_2SO_4 \quad F_8 \cdot c_{8,3} \cdot PM_3 = F_{10} \cdot c_{10,3} \cdot PM_3 \quad (234)$$

$$C \quad F_8 \cdot c_{8,4} \cdot PM_4 = F_9 \cdot c_{9,4} \cdot PM_4 \quad (235)$$

$$H_2O \quad F_8 \cdot c_{8,9} \cdot PM_9 = F_{10} \cdot c_{10,9} \cdot PM_9 \quad (236)$$

$$CaCO_3 \quad F_8 \cdot c_{8,10} \cdot PM_{10} = F_9 \cdot c_{9,10} \cdot PM_{10} \quad (237)$$

$$NaOH \quad F_8 \cdot c_{8,13} \cdot PM_{13} = F_{10} \cdot c_{10,13} \cdot PM_{13} \quad (238)$$

Consideraciones del equipo y sus flujos

El flujo F_{10} se mide directamente en la planta estudiada, mientras que F_9 se registra diariamente y corresponderá a la información mensual mencionada para la generación de *dregs*.

A partir de los dos flujos anteriores, el balance de masa efectuado en el clarificador permite determinar el flujo F_8 .

C.5 Apagador de cal

A continuación, se presentan los balances de masa del apagador de cal, relacionando así los flujos observados en la Figura 43.

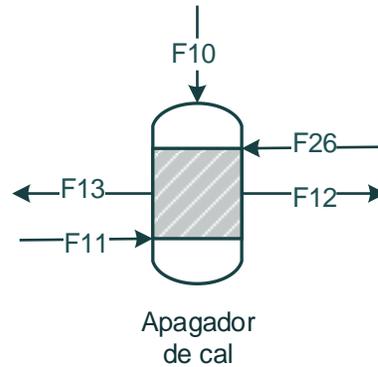


Figura 43: Flujos de entrada y salida del apagador de cal.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (239)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 33.

Tabla 33: Flujos y concentraciones de entrada y salida del apagador de cal.

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
Entrada	F_{10}	$c_{10,1}$
		$c_{10,2}$
		$c_{10,3}$
		$c_{10,9}$
		$c_{10,13}$
	F_{11}	$c_{11,10}$
	$c_{11,11}$	
	F_{26}	$c_{26,11}$
Salida	F_{12}	$c_{12,10}$
		$c_{12,11}$
	F_{13}	$c_{13,1}$
		$c_{13,2}$
		$c_{13,3}$
		$c_{13,9}$
		$c_{13,10}$
		$c_{13,12}$
		$c_{13,13}$
		$c_{13,13}$

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad F_{10} \cdot c_{10,1} \cdot PM_1 = F_{13} \cdot c_{13,1} \cdot PM_1 \quad (240)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_{10} \cdot c_{10,2} \cdot PM_2 = (F_{13} \cdot c_{13,2} + r_3 \cdot V_3) \cdot PM_2 \quad (241)$$

$$Na_2SO_4 \quad F_{10} \cdot c_{10,3} \cdot PM_3 = F_{13} \cdot c_{13,3} \cdot PM_3 \quad (242)$$

$$H_2O \quad F_{10} \cdot c_{10,9} \cdot PM_9 = (F_{13} \cdot c_{13,9} + r_2 \cdot V_2) \cdot PM_9 \quad (243)$$

$$CaCO_3 \quad (F_{11} \cdot c_{11,10} + r_3 \cdot V_3) \cdot PM_{10} = (F_{12} \cdot c_{12,10} + F_{13} \cdot c_{13,10}) \cdot PM_{10} \quad (244)$$

$$CaO \quad (F_{11} \cdot c_{11,11} + F_{26} \cdot c_{26,11}) \cdot PM_{11} = (F_{12} \cdot c_{12,11} + r_2 \cdot V_2) \cdot PM_{11} \quad (245)$$

$$Ca(OH)_2 \quad (r_2 \cdot V_2) \cdot PM_{12} = (F_{13} \cdot c_{13,12} + r_3 \cdot V_3) \cdot PM_{12} \quad (246)$$

$$NaOH \quad (F_{10} \cdot c_{10,13} + 2 \cdot r_3 \cdot V_3) \cdot PM_{13} = F_{13} \cdot c_{13,13} \cdot PM_{13} \quad (247)$$

Reacción: Apagado de Cal

Se ha supuesto que la velocidad de reacción del apagado de cal (r_2) será igual a la de caustificación en el apagador (r_3), cumpliéndose lo siguiente:

$$r_2 = r_3 \quad (248)$$

Por otro lado, la expresión r_3 se determinó en el Anexo D.2 y corresponde a la siguiente:

$$r_3 = k_{3,1} \cdot c_{13,2} - k_{3,2} \cdot c_{13,13} \quad (249)$$

Donde los valores de $k_{3,1}$ y $k_{3,2}$ son $0,623 \left[\frac{1}{min} \right]$ y $0,023 \left[\frac{1}{min} \right]$, respectivamente.

Consideraciones del equipo y sus flujos

Del clarificador se obtiene el flujo F_{10} , mientras que el balance de masa en los caustificadores permite conocer F_{13} . Por otro lado, el flujo F_{26} se mide directamente en la planta y el flujo F_{12} se registra diariamente y se considerará los valores mensuales de estos residuos.

Considerando lo anterior, los balances de masa en el apagador de cal permiten conocer el valor del flujo F_{11} .

C.6 Caustificadores

A continuación, se presentan los balances de masa de los caustificadores, relacionando así los flujos observados en la Figura 44.



Figura 44: Flujos de entrada y salida de los caustificadores.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (250)$$

i: línea que ingresa al equipo *m*: línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 34.

Tabla 34: Flujos y concentraciones de entrada y salida de los caustificadores.

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
Entrada	F_{13}	$C_{13,1}$
		$C_{13,2}$
		$C_{13,3}$
		$C_{13,9}$
		$C_{13,10}$
		$C_{13,12}$
		$C_{13,13}$
Salida	F_{14}	$C_{14,1}$
		$C_{14,2}$
		$C_{14,3}$
		$C_{14,9}$
		$C_{14,10}$
		$C_{14,12}$
		$C_{14,13}$

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad F_{13} \cdot c_{13,1} \cdot PM_1 = F_{14} \cdot c_{14,1} \cdot PM_1 \quad (251)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_{13} \cdot c_{13,2} \cdot PM_2 = (F_{14} \cdot c_{14,2} + r_4 \cdot V_4) \cdot PM_2 \quad (252)$$

$$Na_2SO_4 \quad F_{13} \cdot c_{13,3} \cdot PM_3 = F_{14} \cdot c_{14,3} \cdot PM_3 \quad (253)$$

$$H_2O \quad F_{13} \cdot c_{13,9} \cdot PM_9 = F_{14} \cdot c_{14,9} \cdot PM_9 \quad (254)$$

$$CaCO_3 \quad (F_{13} \cdot c_{13,10} + r_4 \cdot V_4) \cdot PM_{10} = F_{14} \cdot c_{14,10} \cdot PM_{10} \quad (255)$$

$$Ca(OH)_2 \quad F_{13} \cdot c_{13,12} \cdot PM_{12} = (F_{14} \cdot c_{14,12} + r_4 \cdot V_4) \cdot PM_{12} \quad (256)$$

$$NaOH \quad (F_{13} \cdot c_{13,13} + 2 \cdot r_4 \cdot V_4) \cdot PM_{13} = F_{14} \cdot c_{14,13} \cdot PM_{13} \quad (257)$$

Reacción: Caustificación

La expresión de la velocidad de reacción r_4 se determinó en el Anexo D.3 y corresponde a la siguiente:

$$r_4 = k_{4,1} \cdot c_{14,2} - k_{4,2} \cdot c_{14,13} \quad (258)$$

Donde los valores de $k_{4,1}$ y $k_{4,2}$ son $2 \cdot 10^{-6} \left[\frac{1}{min} \right]$ y $8,4 \cdot 10^{-8} \left[\frac{1}{min} \right]$, respectivamente.

Consideraciones del equipo y sus flujos

El flujo F_{14} es calculado a través de los balances de masa en los filtros presurizados 1 y 2, que se observarán a continuación. Los balances planteados en los caustificadores y la información respecto al flujo F_{14} permiten determinar el valor del flujo F_{13} .

C.7 Filtros presurizados 1 y 2

A continuación, se presentan los balances de masa de los filtros presurizados, relacionando así los flujos observados en la Figura 45.

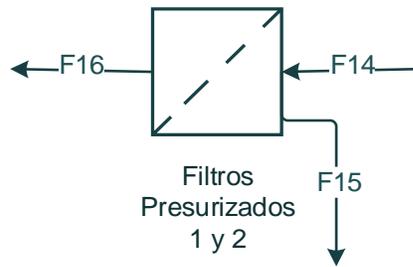


Figura 45: Flujos de entrada y salida de los filtros presurizados.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (259)$$

i: línea que ingresa al equipo *m*: línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 35.

Tabla 35: Flujos y concentraciones de entrada y salida de los filtros presurizados.

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
Entrada	F_{14}	$c_{14,1}$
		$c_{14,2}$
		$c_{14,3}$
		$c_{14,9}$
		$c_{14,10}$
		$c_{14,12}$
		$c_{14,13}$
Salida	F_{15}	$c_{15,1}$
		$c_{15,2}$
		$c_{15,3}$
		$c_{15,9}$
		$c_{15,13}$
	F_{16}	$c_{16,1}$
		$c_{16,2}$
		$c_{16,3}$
		$c_{16,9}$
		$c_{16,10}$
		$c_{16,12}$
		$c_{16,13}$

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad F_{14} \cdot c_{14,1} \cdot PM_1 = (F_{15} \cdot c_{15,1} + F_{16} \cdot c_{16,1}) \cdot PM_1 \quad (260)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_{14} \cdot c_{14,2} \cdot PM_2 = (F_{15} \cdot c_{15,2} + F_{16} \cdot c_{16,2}) \cdot PM_2 \quad (261)$$

$$Na_2SO_4 \quad F_{14} \cdot c_{14,3} \cdot PM_3 = (F_{15} \cdot c_{15,3} + F_{16} \cdot c_{16,3}) \cdot PM_3 \quad (262)$$

$$H_2O \quad F_{14} \cdot c_{14,9} \cdot PM_9 = (F_{15} \cdot c_{15,9} + F_{16} \cdot c_{16,9}) \cdot PM_9 \quad (263)$$

$$CaCO_3 \quad F_{14} \cdot c_{14,10} \cdot PM_{10} = F_{16} \cdot c_{16,10} \cdot PM_{10} \quad (264)$$

$$Ca(OH)_2 \quad F_{14} \cdot c_{14,12} \cdot PM_{12} = F_{16} \cdot c_{16,12} \cdot PM_{12} \quad (265)$$

$$NaOH \quad F_{14} \cdot c_{14,13} \cdot PM_{13} = (F_{15} \cdot c_{15,13} + F_{16} \cdot c_{16,13}) \cdot PM_{13} \quad (266)$$

Consideraciones del equipo y sus flujos

Los flujos F_{15} y F_{16} son registrados continuamente, permitiendo que se pueda conocer el flujo F_{14} a partir de los balances de masa en los filtros presurizados.

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad F_{16} \cdot c_{16,1} \cdot PM_1 = F_{18} \cdot c_{18,1} \cdot PM_1 \quad (268)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_{16} \cdot c_{16,2} \cdot PM_2 = F_{18} \cdot c_{18,2} \cdot PM_2 \quad (269)$$

$$Na_2SO_4 \quad F_{16} \cdot c_{16,3} \cdot PM_3 = F_{18} \cdot c_{18,3} \cdot PM_3 \quad (270)$$

$$H_2O \quad (F_{16} \cdot c_{16,9} + F_{17} \cdot c_{17,9}) \cdot PM_9 = F_{18} \cdot c_{18,9} \cdot PM_9 \quad (271)$$

$$CaCO_3 \quad F_{16} \cdot c_{16,10} \cdot PM_{10} = F_{18} \cdot c_{18,10} \cdot PM_{10} \quad (272)$$

$$Ca(OH)_2 \quad F_{16} \cdot c_{16,12} \cdot PM_{12} = F_{18} \cdot c_{18,12} \cdot PM_{12} \quad (273)$$

$$NaOH \quad F_{16} \cdot c_{16,13} \cdot PM_{13} = F_{18} \cdot c_{18,13} \cdot PM_{13} \quad (274)$$

Consideraciones del equipo y sus flujos

Los flujos F_{16} y F_{17} se miden directamente, por lo que los balances de masa en este equipo permiten determinar el flujo F_{18} .

C.9 Filtro presurizado licor blanco débil

A continuación, se presentan los balances de masa del filtro presurizado de licor blanco débil, relacionando así los flujos observados en la Figura 47.

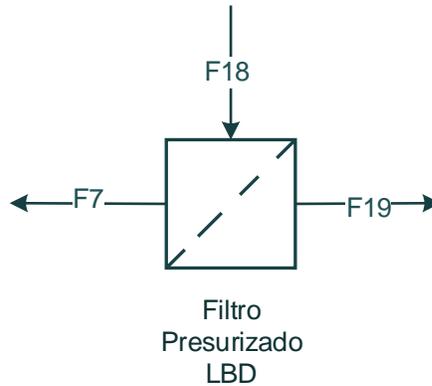


Figura 47: Flujos de entrada y salida del filtro presurizado de LBD.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (275)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 37.

Tabla 37: Flujos y concentraciones de entrada y salida del filtro presurizado de LBD.

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
Entrada	F_{18}	$C_{18,1}$
		$C_{18,2}$
		$C_{18,3}$
		$C_{18,9}$
		$C_{18,10}$
		$C_{18,12}$
		$C_{18,13}$
Salida	F_7	$C_{7,1}$
		$C_{7,2}$
		$C_{7,3}$
		$C_{7,9}$
		$C_{7,10}$
		$C_{7,13}$
	F_{19}	$C_{19,1}$
		$C_{19,2}$
		$C_{19,3}$
		$C_{19,9}$
		$C_{19,10}$
		$C_{19,12}$
		$C_{19,13}$

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad F_{18} \cdot c_{18,1} \cdot PM_1 = (F_7 \cdot c_{7,1} + F_{19} \cdot c_{19,1}) \cdot PM_1 \quad (276)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_{18} \cdot c_{18,2} \cdot PM_2 = (F_7 \cdot c_{7,2} + F_{19} \cdot c_{19,2}) \cdot PM_2 \quad (277)$$

$$Na_2SO_4 \quad F_{18} \cdot c_{18,3} \cdot PM_3 = (F_7 \cdot c_{7,3} + F_{19} \cdot c_{19,3}) \cdot PM_3 \quad (278)$$

$$H_2O \quad F_{18} \cdot c_{18,9} \cdot PM_9 = (F_7 \cdot c_{7,9} + F_{19} \cdot c_{19,9}) \cdot PM_9 \quad (279)$$

$$CaCO_3 \quad F_{18} \cdot c_{18,10} \cdot PM_{10} = (F_7 \cdot c_{7,10} + F_{19} \cdot c_{19,10}) \cdot PM_{10} \quad (280)$$

$$Ca(OH)_2 \quad F_{18} \cdot c_{18,12} \cdot PM_{12} = F_{19} \cdot c_{19,12} \cdot PM_{12} \quad (281)$$

$$NaOH \quad F_{18} \cdot c_{18,13} \cdot PM_{13} = (F_7 \cdot c_{7,13} + F_{19} \cdot c_{19,13}) \cdot PM_{13} \quad (282)$$

Consideraciones del equipo y sus flujos

Habiendo determinado el flujo F_{18} en los balances del tanque de lodos intermedios y considerando que el flujo F_{19} se mide directamente en la planta estudiada, los balances de masa del filtro presurizado de licor blanco débil permiten obtener F_7 .

C.10 Filtro de lodos

A continuación, se presentan los balances de masa del filtro de lodos, relacionando así los flujos observados en la Figura 48.

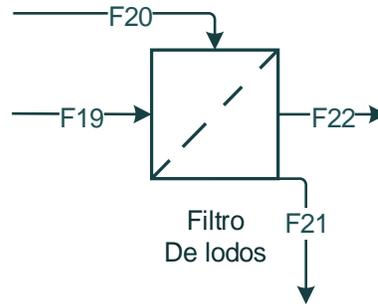


Figura 48: Flujos de entrada y salida del filtro de lodos.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (283)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 38.

Tabla 38: Flujos y concentraciones de entrada y salida del filtro de lodos.

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
Entrada	F_{19}	$C_{19,1}$
		$C_{19,2}$
		$C_{19,3}$
		$C_{19,9}$
		$C_{19,10}$
		$C_{19,12}$
		$C_{19,13}$
	F_{20}	$C_{20,9}$
Salida	F_{21}	$C_{21,1}$
		$C_{21,2}$
		$C_{21,3}$
		$C_{21,9}$
		$C_{21,10}$
		$C_{21,12}$
		$C_{21,13}$
	F_{22}	$C_{22,1}$
		$C_{22,2}$
		$C_{22,3}$
		$C_{22,9}$
		$C_{22,10}$
		$C_{22,13}$

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad F_{19} \cdot c_{19,1} \cdot PM_1 = (F_{21} \cdot c_{21,1} + F_{22} \cdot c_{22,1}) \cdot PM_1 \quad (284)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_{19} \cdot c_{19,2} \cdot PM_2 = (F_{21} \cdot c_{21,2} + F_{22} \cdot c_{22,2}) \cdot PM_2 \quad (285)$$

$$Na_2SO_4 \quad F_{19} \cdot c_{19,3} \cdot PM_3 = (F_{21} \cdot c_{21,3} + F_{22} \cdot c_{22,3}) \cdot PM_3 \quad (286)$$

$$H_2O \quad (F_{19} \cdot c_{19,9} + F_{20} \cdot c_{20,9}) \cdot PM_9 = (F_{21} \cdot c_{21,9} + F_{22} \cdot c_{22,9}) \cdot PM_9 \quad (287)$$

$$CaCO_3 \quad F_{19} \cdot c_{19,10} \cdot PM_{10} = (F_{21} \cdot c_{21,10} + F_{22} \cdot c_{22,10}) \cdot PM_{10} \quad (288)$$

$$Ca(OH)_2 \quad F_{19} \cdot c_{19,12} \cdot PM_{12} = F_{21} \cdot c_{21,12} \cdot PM_{12} \quad (289)$$

$$NaOH \quad F_{19} \cdot c_{19,13} \cdot PM_{13} = (F_{21} \cdot c_{21,13} + F_{22} \cdot c_{22,13}) \cdot PM_{13} \quad (290)$$

Consideraciones del equipo y sus flujos

Los flujos F_{19} y F_{22} se registran continuamente en la planta estudiada. Por otro lado, el flujo F_{21} se registra diariamente al formar parte de los residuos que se envían al ADC, cuyos promedios mensuales son los considerados en este estudio. Conociendo estos tres flujos, F_{20} de calcula a partir de los balances de masa en este equipo.

C.11 Horno de cal

A continuación, se presentan los balances de masa del horno de cal, relacionando así los flujos observados en la Figura 49.

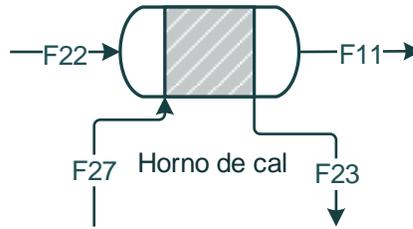


Figura 49: Flujos de entrada y salida del horno de cal.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (291)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 39.

Tabla 39: Flujos y concentraciones de entrada y salida del horno de cal.

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
Entrada	F_{22}	$C_{22,1}$
		$C_{22,2}$
		$C_{22,3}$
		$C_{22,9}$
		$C_{22,10}$
		$C_{22,13}$
	F_{27}	$C_{27,10}$
Salida	F_{11}	$C_{11,10}$
		$C_{11,11}$
	F_{23}	$C_{23,1}$
		$C_{23,2}$
		$C_{23,3}$
		$C_{23,6}$
		$C_{23,9}$
$C_{23,13}$		

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad F_{22} \cdot c_{22,1} \cdot PM_1 = F_{23} \cdot c_{23,1} \cdot PM_1 \quad (292)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_{22} \cdot c_{22,2} \cdot PM_2 = F_{23} \cdot c_{23,2} \cdot PM_2 \quad (293)$$

$$Na_2SO_4 \quad F_{22} \cdot c_{22,3} \cdot PM_3 = F_{23} \cdot c_{23,3} \cdot PM_3 \quad (294)$$

$$CO_2 \quad \int_0^{V_5} r_5 dV \cdot PM_6 = F_{23} \cdot c_{23,6} \cdot PM_6 \quad (295)$$

$$H_2O \quad F_{22} \cdot c_{22,9} \cdot PM_9 = F_{23} \cdot c_{23,9} \cdot PM_9 \quad (296)$$

$$CaCO_3 \quad (F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}) \cdot PM_{10} = (F_{11} \cdot c_{11,10} + \int_0^{V_5} r_5 dV) \cdot PM_{10} \quad (297)$$

$$CaO \quad \int_0^{V_5} r_5 dV \cdot PM_{11} = F_{11} \cdot c_{11,11} \cdot PM_{11} \quad (298)$$

$$NaOH \quad F_{22} \cdot c_{22,13} \cdot PM_{13} = F_{23} \cdot c_{23,13} \cdot PM_{13} \quad (299)$$

Reacción: Calcinación

La expresión de la velocidad de reacción (r_5) se determinó en el Anexo D.4 y corresponde a la siguiente:

$$r_5 = k_{5,1} \cdot c_{11,10} \quad (300)$$

Donde $k_{5,1}$ es igual a $0,038 \left[\frac{1}{min} \right]$.

Debido a que los balances de masa conformarán parte de las restricciones del problema de optimización, se considera conveniente obtener una expresión explícita para el término integral presente en las ecuaciones (297), (298) y (299).

A partir del ajuste realizado en el Anexo D.4, se determinó lo siguiente:

$$F_{11} \cdot c_{11,10} = (F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}) \cdot e^{\left(\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{22} + F_{27}} \right)} \quad (301)$$

Reemplazando (301) en (297):

$$(F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}) \cdot e^{\left(\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{22} + F_{27}} \right)} + \int_0^{V_5} r_5 dV = (F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}) \quad (302)$$

Reordenando la ecuación (302) se obtiene la expresión del término integral de los balances de masa :

$$\int_0^{V_5} r_5 dV = (F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}) \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{22} + F_{27}} \right)} \right) \quad (303)$$

Consideraciones del equipo y sus flujos

El flujo F_{11} se determina a partir de los cálculos realizados en el apagador de cal, mientras que los flujos F_{22} y F_{27} son registrados en la planta. Conociendo los valores de estos flujos, se calcula el flujo F_{23} con los balances de masa en el horno de cal.

C.12 Tanque licor blanco

A continuación, se presentan los balances de masa del tanque de licor blanco, relacionando así los flujos observados en la Figura 50.

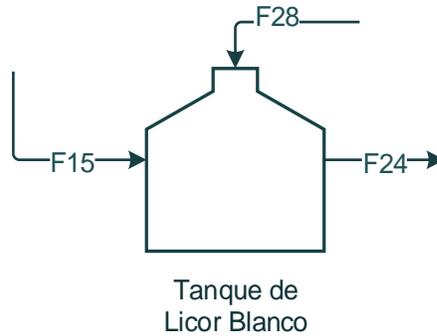


Figura 50: Flujos de entrada y salida del tanque de licor blanco.

Balance de masa

$$\sum_i \sum_j F_i \cdot c_{i,j} \cdot PM_j = \sum_m \sum_n F_m \cdot c_{m,n} \cdot PM_n \quad (304)$$

i : línea que ingresa al equipo m : línea que sale del equipo

Los flujos de entrada F_i y de salida F_m , junto con las especies j y n que se encuentran en ellos, se resumen en la Tabla 40.

Tabla 40: Flujos y concentraciones de entrada y salida del tanque de LB.

	Flujo $\left[\frac{l}{min}\right]$	Concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
Entrada	F_{15}	$c_{15,1}$
		$c_{15,2}$
		$c_{15,3}$
		$c_{15,9}$
		$c_{15,13}$
	F_{28}	$c_{28,13}$
Salida	F_{24}	$c_{24,1}$
		$c_{24,2}$
		$c_{24,3}$
		$c_{24,9}$
		$c_{24,13}$

Balance de masa por especies

$$Na_2S \quad F_{15} \cdot c_{15,1} \cdot PM_1 = F_{24} \cdot c_{24,1} \cdot PM_1 \quad (305)$$

$$Na_2CO_3 \quad F_{15} \cdot c_{15,2} \cdot PM_2 = F_{24} \cdot c_{24,2} \cdot PM_2 \quad (306)$$

$$Na_2SO_4 \quad F_{15} \cdot c_{15,3} \cdot PM_3 = F_{24} \cdot c_{24,3} \cdot PM_3 \quad (307)$$

$$H_2O \quad F_{15} \cdot c_{15,9} \cdot PM_9 = F_{24} \cdot c_{24,9} \cdot PM_9 \quad (308)$$

$$NaOH \quad (F_{15} \cdot c_{15,13} + F_{28} \cdot c_{28,13}) \cdot PM_{13} = F_{24} \cdot c_{24,13} \cdot PM_{13} \quad (309)$$

Consideraciones del equipo y sus flujos

Los flujos F_{24} y F_{28} son registrados directamente, por lo que los balances de masa en el tanque de licor blanco permiten conocer el valor del flujo F_{15} .

D. Cinética de reacción

D.1 Ciclo sulfato - sulfuro

La cinética de reacción del ciclo sulfato-sulfuro se observa a continuación [26]:

$$r_{SO_4} = -k_{1,1} \cdot \frac{[SO_4]}{B + [SO_4]} \cdot [C] \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (310)$$

Donde:

- $[SO_4]$: Concentración de Na_2SO_4 $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $[C]$: Concentración de C $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $k_{1,1}$: Constante cinética de la reacción $\left[\frac{1}{min}\right]$
- B : Constante de ajuste de concentración $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- Ea : Energía de activación $\left[\frac{J}{mol}\right]$
- R : Constante universal de los gases $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$
- T : Temperatura $[K]$

Se asume la caldera recuperadora como un reactor CSTR, teniendo la misma concentración en la salida que en su interior [66]. Como la reacción ocurre en el fundido de la caldera, que se estima en 800 [l], se asume que la concentración $[SO_4]$ en el interior, según la notación de la sección 2.2.3, es la siguiente:

$$[SO_4] = c_{6,3} \quad (311)$$

Para el caso del carbono se tiene:

$$[C] = c_{6,4} \quad (312)$$

Reemplazando en (310), la expresión de la velocidad de reacción queda de la siguiente manera:

$$r_1 = -r_{SO_4} = k_{1,1} \cdot \frac{c_{6,3}}{B + c_{6,3}} \cdot c_{6,4} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (313)$$

La cinética original hace referencia al consumo de Na_2SO_4 , por lo que se emplea con signo opuesto para que coincida con la estructura de los balances señalados en la sección 2.2.3.

Se busca predecir la concentración de salida de Na_2SO_4 y la de C , a partir de las concentraciones de los flujos de entrada y los caudales asociados. Las entradas y salidas se relacionan a partir del balance de masa de C :

$$F_3 \cdot c_{3,4} = (F_6 \cdot c_{6,4} + 6 \cdot r_1 \cdot V_1) \quad (314)$$

Reemplazando la expresión (313) en (314), se obtiene:

$$F_3 \cdot c_{3,4} = (F_6 \cdot c_{6,4} + 6 \cdot \left[k_{1,1} \cdot \frac{c_{6,3}}{B + c_{6,3}} \cdot c_{6,4} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \right] \cdot V_1) \quad (315)$$

Factorizando:

$$F_3 \cdot c_{3,4} = c_{6,4} \cdot (F_6 + 6 \cdot \left[k_{1,1} \cdot \frac{c_{6,3}}{B + c_{6,3}} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \right] \cdot V_1) \quad (316)$$

Despejando la concentración de salida de C:

$$c_{6,4} = \frac{F_3 \cdot c_{3,4}}{F_6 + 6 \cdot \left[k_{1,1} \cdot \frac{c_{6,3}}{B + c_{6,3}} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \right] \cdot V_1} \quad (317)$$

La concentración anterior depende de $c_{6,3}$ que se despeja de la relación de moles de Na_2SO_4 y C, según la estequiometría de la reacción del ciclo sulfato-sulfuro. En ella se establece que por cada mol de C, se consumen 6 moles de Na_2SO_4 :

$$\Delta_{Na_2SO_4} = \frac{1}{2} \cdot \Delta_C \quad (318)$$

$$moles_{Na_2SO_4\text{final}} - moles_{Na_2SO_4\text{in}} = \frac{1}{6} \cdot (moles_{C\text{final}} - moles_{C\text{in}}) \quad (319)$$

Empleando la notación de esta sección:

$$(F_2 \cdot c_{2,3} + F_6 \cdot c_{6,3}) - F_3 \cdot c_{3,3} = \frac{1}{6} \cdot (F_6 \cdot c_{6,4} - F_3 \cdot c_{3,4}) \quad (320)$$

$$6 \cdot F_6 \cdot c_{6,3} = F_6 \cdot c_{6,4} - F_3 \cdot c_{3,4} - 6 \cdot F_2 \cdot c_{2,3} + 6 \cdot F_3 \cdot c_{3,3} \quad (321)$$

Despejando:

$$c_{6,3} = \frac{F_6 \cdot c_{6,4} - F_3 \cdot c_{3,4} + 6 \cdot (-F_2 \cdot c_{2,3} + F_3 \cdot c_{3,3})}{6 \cdot F_6} \quad (322)$$

La ecuación (322) involucra la concentración $c_{2,3}$, que se obtiene de la relación entre los flujos F_2 y F_3 mencionada en la ecuación (210) de la sección 2.2.4, obteniéndose lo siguiente:

$$c_{2,3} = \frac{0,08 \cdot (F_3 \cdot c_{3,3})}{F_2} \quad (323)$$

Para determinar los valores de $k_{1,1}$ y B se ajustan los valores de $c_{2,3}$, $c_{6,3}$ y $c_{6,4}$ comparando los datos experimentales del año 2016 respecto a los obtenidos de las ecuaciones (317), (322) y (323). Debido a las dependencias de las concentraciones, el ajuste se realiza resolviendo inicialmente un sistema de ecuaciones con las mencionadas anteriormente y ajustando los valores de las constantes $k_{1,1}$ y B , obteniendo los valores de la Tabla 41:

Tabla 41: Valores de las constantes de la reacción de la caldera recuperadora.

Constante	Valor ajustado	Valor referencial [26]	Unidad
$k_{1,1}$	$100 \pm \text{Inf}$	$21,83 \pm 6,83$	$\frac{1}{\text{min}}$
B	$2,2 \cdot 10^{-13} \pm \text{Inf}$	$0,022 \pm 0,008$	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
Ea	$122,2 (*)$	$122,2 \pm 4,2$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

(*) En el caso de la energía de activación, se emplea el promedio sugerido por bibliografía para simplificar los ajustes.

Debido a los intervalos de confianza obtenidos, se considera la opción de modificar la expresión cinética involucrada. En particular, se plantea modificar la expresión de la velocidad de reacción de la ecuación (324) a la observada en la ecuación (325), considerando que el ajuste anterior sugiere que $B \approx 0$, por lo que la velocidad de reacción no dependería de la concentración $c_{6,3}$.

$$r_1 = k_{1,1} \cdot \frac{c_{6,3}}{B + c_{6,3}} \cdot c_{6,4} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (324)$$

$$r_1 = k'_{1,1} \cdot c_{6,4} \quad (325)$$

Para determinar el valor de $k'_{1,1}$ se realiza un ajuste en MATLAB del balance de masa del C, observado en la ecuación (326).

$$F_3 \cdot c_{3,4} = (F_6 \cdot c_{6,4} + 6 \cdot [k'_{1,1} \cdot c_{6,4}] \cdot V_1) \quad (326)$$

Se obtiene como resultado que el valor de $k'_{1,1}$ es de $4,18 \pm 3,92 \left[\frac{1}{\text{min}}\right]$.

Evaluando el valor de $k'_{1,1}$ en la ecuación (326), se genera la siguiente comparación entre los datos experimentales y los calculados para $c_{6,4}$, en los años 2016 y 2017:

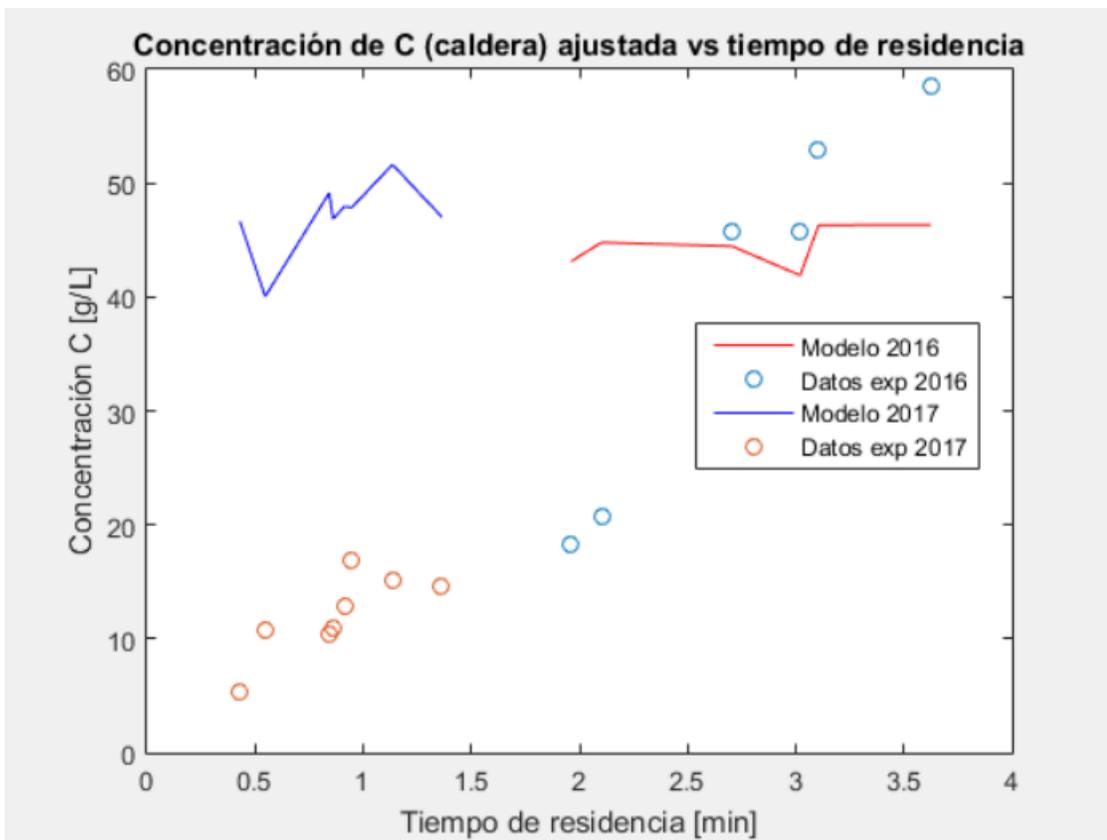


Figura 51: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para el carbono en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.

D.2 Caustificación en el apagador de cal

La expresión cinética de la reacción de caustificación es la siguiente [17]:

$$r_3 = -r_{Na_2CO_3 \text{ apagador}} = k_{3,1} \cdot [Na_2CO_3]_{ap} - k_{3,2} \cdot [NaOH]_{ap} \quad (327)$$

Donde:

- $[Na_2CO_3]_{ap}$: Concentración de Na_2CO_3 en el apagador de cal $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $[NaOH]_{ap}$: Concentración de $NaOH$ en el apagador de cal $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $k_{3,1}$: Constante cinética directa de la reacción de caustificación en el apagador $\left[\frac{1}{s}\right]$
- $k_{3,2}$: Constante cinética reversa de la reacción de caustificación en el apagador $\left[\frac{1}{s}\right]$

En este equipo existen dos salidas, correspondientes al flujo de licor verde y blanco (F_{13}) y el flujo de *grits* (F_{12}). Asumiendo que la magnitud del flujo F_{12} es despreciable respecto al flujo F_{13} y que el interior del apagador se encuentra perfectamente agitado, se tiene que la concentración al interior del apagador, según la notación mencionada anteriormente, es la observada a continuación:

$$[Na_2CO_3]_{ap} = c_{13,2} \quad (328)$$

$$[NaOH]_{ap} = c_{13,13} \quad (329)$$

Reemplazando en la expresión cinética:

$$r_3 = -r_{Na_2CO_3 \text{ apagador}} = k_{3,1} \cdot c_{13,2} - k_{3,2} \cdot c_{13,13} \quad (330)$$

Para determinar el valor de las constantes $k_{3,1}$ y $k_{3,2}$ se efectúa un ajuste en el software MATLAB empleando información del mes de julio de 2016, el cual fue el mes de producción más estable ese año, requiriendo la siguiente información:

- Flujos de entrada y salida del apagador
- Concentraciones de entrada y salida de Na_2CO_3 en el apagador
- Concentraciones de entrada y salida de $NaOH$ en el apagador
- Causticidad luego del apagador

La relación entre las concentraciones de entrada y de salida se efectúa a partir del balance de masa de Na_2CO_3 y de la estequiometría de la reacción:

$$F_{10} \cdot c_{10,2} = F_{13} \cdot c_{13,2} + [k_{3,1} \cdot c_{13,2} - k_{3,2} \cdot c_{13,13}] \cdot V_3 \quad (331)$$

Despejando la concentración de salida:

$$F_{10} \cdot c_{10,2} + k_{3,2} \cdot c_{13,13} \cdot V_3 = c_{13,2} \cdot [F_{13} + k_{3,1} \cdot V_3] \quad (332)$$

$$c_{13,2} = \frac{F_{10} \cdot c_{10,2} + k_{3,2} \cdot c_{13,13} \cdot V_3}{F_{13} + k_{3,1} \cdot V_3} \quad (333)$$

Por otro lado, la estequiometría de la reacción de caustificación señala que por cada mol de Na_2CO_3 que se consume, se generan dos moles de $NaOH$:

$$-\Delta_{Na_2CO_3} = \frac{1}{2} \cdot \Delta_{NaOH} \quad (334)$$

$$moles_{Na_2CO_3 \text{ in}} - moles_{Na_2CO_3 \text{ final}} = \frac{1}{2} \cdot (moles_{NaOH \text{ final}} - moles_{NaOH \text{ in}}) \quad (335)$$

Empleando la notación de la sección 2.2.3:

$$F_{10} \cdot c_{10,2} - F_{13} \cdot c_{13,2} = \frac{1}{2} \cdot (F_{13} \cdot c_{13,13} - F_{10} \cdot c_{10,13}) \quad (336)$$

$$2 \cdot F_{10} \cdot c_{10,2} - 2 \cdot F_{13} \cdot c_{13,2} + F_{10} \cdot c_{10,13} = F_{13} \cdot c_{13,13} \quad (337)$$

$$c_{13,13} = \frac{2 \cdot F_{10} \cdot c_{10,2} - 2 \cdot F_{13} \cdot c_{13,2} + F_{10} \cdot c_{10,13}}{F_{13}} \quad (338)$$

Reemplazando $c_{13,13}$ en la ecuación (333):

$$c_{13,2} = \frac{F_{10} \cdot c_{10,2} + k_{3,2} \cdot V_3 \cdot \left[\frac{2 \cdot F_{10} \cdot c_{10,2} - 2 \cdot F_{13} \cdot c_{13,2} + F_{10} \cdot c_{10,13}}{F_{13}} \right]}{F_{13} + k_{3,1} \cdot V_3} \quad (339)$$

Despejando $c_{13,2}$:

$$\begin{aligned} [F_{13} + k_{3,1} \cdot V_3] \cdot c_{13,2} \\ = F_{10} \cdot c_{10,2} + k_{3,2} \cdot V_3 \cdot \left[\frac{2 \cdot F_{10} \cdot c_{10,2} - 2 \cdot F_{13} \cdot c_{13,2} + F_{10} \cdot c_{10,13}}{F_{13}} \right] \end{aligned} \quad (340)$$

$$[F_{13} + k_{3,1} \cdot V_3 + 2 \cdot k_{3,2} \cdot V_3] \cdot c_{13,2} = F_{10} \cdot [c_{10,2} + (2 \cdot c_{10,2} + c_{10,13}) \cdot k_{3,2} \cdot V_3] \quad (341)$$

$$c_{13,2} = \frac{F_{10} \cdot [c_{10,2} + (2 \cdot c_{10,2} + c_{10,13}) \cdot k_{3,2} \cdot V_3]}{[F_{13} + k_{3,1} \cdot V_3 + 2 \cdot k_{3,2} \cdot V_3]} \quad (342)$$

Se obtiene $c_{13,2}$ que depende de concentraciones de entrada. Considerando que $c_{13,13}$ se puede determinar a partir de la expresión de $c_{13,2}$ y de la ecuación (338), $c_{13,13}$ también depende solamente de concentraciones de entrada.

Para determinar $k_{3,1}$ y $k_{3,2}$ se requiere información respecto a las concentraciones de salida ($c_{13,2}$ y $c_{13,13}$) con la que se puedan ajustar las expresiones anteriores.

No se realiza una medición directa de las concentraciones de Na_2CO_3 y $NaOH$ en el apagador de cal de la planta estudiada. Sin embargo, existe registro de la causticidad, la cual permite relacionar ambas concentraciones:

$$Caust_i = \frac{c_{i,13} \cdot PM_{13}}{c_{i,2} \cdot PM_2 + c_{i,13} \cdot PM_{13}} \quad (343)$$

$$Caust_i \cdot c_{i,13} \cdot PM_{13} + Caust_i \cdot c_{i,2} \cdot PM_2 = c_{i,13} \cdot PM_{13} \quad (344)$$

$$Caust_i \cdot c_{i,2} \cdot PM_2 = c_{i,13} \cdot PM_{13} \cdot (1 - Caust_i) \quad (345)$$

$$\frac{Caust_i}{1 - Caust_i} = \frac{c_{i,13} \cdot PM_{13}}{c_{i,2} \cdot PM_2} \quad (346)$$

$$\left(\frac{Caust_i}{1 - Caust_i} \right) \cdot \frac{PM_2}{PM_{13}} = \frac{c_{i,13}}{c_{i,2}} \quad (347)$$

$$c_{i,13} = \left(\frac{Caust_i}{1 - Caust_i} \right) \cdot \frac{PM_2}{PM_{13}} \cdot c_{i,2} \quad (348)$$

Para el flujo F_{13} , la expresión anterior resulta en:

$$c_{13,13} = \left(\frac{Caust_{13}}{1 - Caust_{13}} \right) \cdot \frac{PM_2}{PM_{13}} \cdot c_{13,2} \quad (349)$$

Igualando las expresiones (338) y (349):

$$\left(\frac{Caust_{13}}{1 - Caust_{13}} \right) \cdot \frac{PM_2}{PM_{13}} \cdot c_{13,2} = \frac{2 \cdot F_{10} \cdot c_{10,2} + F_{10} \cdot c_{10,13}}{F_{13}} - 2 \cdot c_{13,2} \quad (350)$$

$$c_{13,2} \cdot \left[2 + \left(\frac{Caust_{13}}{1 - Caust_{13}} \right) \cdot \frac{PM_2}{PM_{13}} \right] = \frac{F_{10}}{F_{13}} \cdot (2 \cdot c_{10,2} + c_{10,13}) \quad (351)$$

$$c_{13,2} = \frac{\frac{F_{10}}{F_{13}} \cdot (2 \cdot c_{10,2} + c_{10,13})}{2 + \left(\frac{Caust_{13}}{1 - Caust_{13}} \right) \cdot \frac{PM_2}{PM_{13}}} \quad (352)$$

Las ecuaciones (349) y (352) se emplean para determinar según la información de la planta las concentraciones de salida $c_{13,13}$ y $c_{13,2}$, respectivamente. Teniendo esta información, se buscan los valores de $k_{3,1}$ y $k_{3,2}$ que permitan la mejor predicción de ambas concentraciones a partir de las concentraciones iniciales y las ecuaciones (333) y (338)., empleando 350 datos del mes de Julio 2016.

Para el ajuste en MATLAB se considera que la adivinanza inicial empleada corresponde a información referencial, que se observa en la Tabla 42 junto a los resultados obtenidos:

Tabla 42: Constantes de la velocidad de reacción de caustificación en el apagador de cal.

Constante	Valor para el modelo	Valor referencial [17]	Unidad
$k_{3,1}$	$0,623 \pm 4,90 \cdot 10^7$	1280	$\frac{1}{\text{min}}$
$k_{3,2}$	$0,023 \pm 1,35 \cdot 10$	120	$\frac{1}{\text{min}}$

En la primera iteración se utilizó como adivinanza inicial el valor referencial mencionado, cambiándose posteriormente al valor que se obtenía como resultado para las constantes del modelo. Una vez que no hubo variaciones entre el valor inicial y el ajustado, se obtuvo como respuesta los valores resumidos en la tabla anterior.

Graficando la concentración de Na_2CO_3 del modelo y la experimental, se obtienen las curvas observadas en la Figura 52, considerando los años 2016 y 2017.

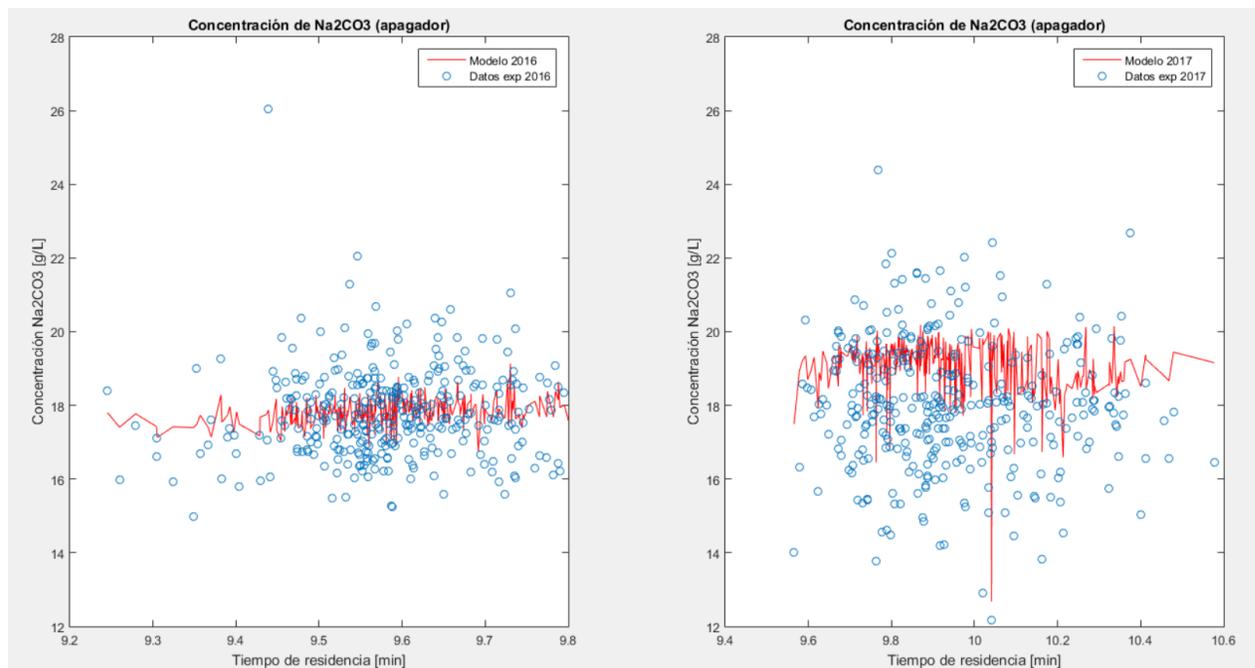


Figura 52: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie Na_2CO_3 en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.

Respecto a la concentración de $NaOH$, los resultados obtenidos se encuentran en la Figura 53, resumiendo la información del 2016 y 2017.

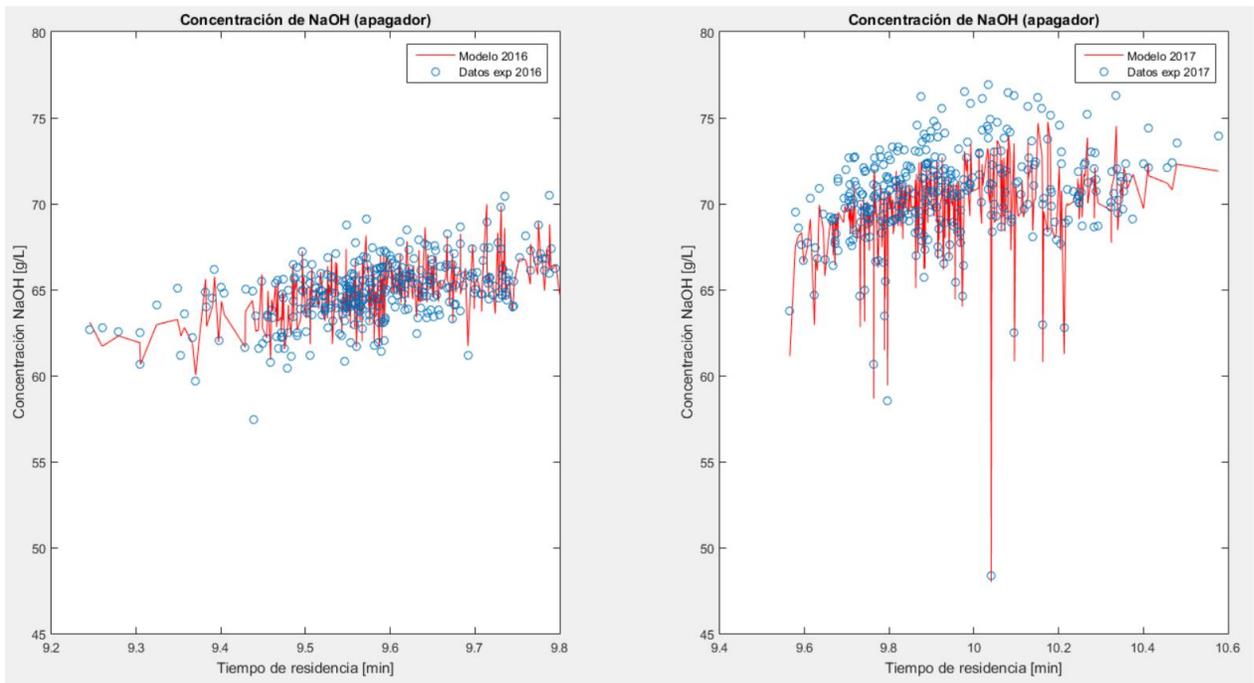


Figura 53: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie NaOH en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con información del año 2016.

D.3 Caustificación en los caustificadores

De manera análoga a la caustificación en el apagador de cal, la reacción en los caustificadores posee una cinética de reacción con la siguiente estructura [17]:

$$r_4 = -r_{Na_2CO_3 \text{ caustificador}} = k_{4,1} \cdot [Na_2CO_3]_{\text{cau}} - k_{4,2} \cdot [NaOH]_{\text{cau}} \quad (353)$$

Donde:

- $[Na_2CO_3]_{\text{cau}}$: Concentración de Na_2CO_3 en los caustificadores $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $[NaOH]_{\text{cau}}$: Concentración de $NaOH$ en los caustificadores $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $k_{4,1}$: Constante cinética directa de la reacción en los caustificadores $\left[\frac{1}{s}\right]$
- $k_{4,2}$: Constante cinética reversa de la reacción en los caustificadores $\left[\frac{1}{s}\right]$

En este caso existe una única salida (F_{14}), así que asumiendo que está perfectamente agitado se tiene:

$$[Na_2CO_3]_{\text{cau}} = c_{14,2} \quad (354)$$

$$[NaOH]_{\text{cau}} = c_{14,13} \quad (355)$$

De manera que la expresión cinética (353) según la notación empleada anteriormente es la siguiente:

$$r_4 = -r_{Na_2CO_3 \text{ caustificador}} = k_{4,1} \cdot c_{14,2} - k_{4,2} \cdot c_{14,13} \quad (356)$$

Similar al ajuste realizado en el apagador, se emplea el software MATLAB junto con información del mes de julio de 2016 para obtener el valor de las constantes $k_{4,1}$ y $k_{4,2}$. La información necesaria es la siguiente:

- Flujos de entrada y salida de los caustificadores.
- Concentraciones de salida de Na_2CO_3 y $NaOH$ en el apagador.
- Concentraciones de salida de Na_2CO_3 y $NaOH$ en los caustificadores.

Las concentraciones $c_{13,2}$ y $c_{13,13}$, que corresponden a las concentraciones de salida del apagador se determinaron anteriormente, mientras que las concentraciones $c_{14,2}$ y $c_{14,13}$ se obtienen de la siguiente manera:

Reemplazando la expresión cinética en el balance de masa de Na_2CO_3 en los caustificadores, se tiene:

$$F_{13} \cdot c_{13,2} = F_{14} \cdot c_{14,2} + (k_{4,1} \cdot c_{14,2} - k_{4,2} \cdot c_{14,13}) \cdot V_4 \quad (357)$$

$$F_{13} \cdot c_{13,2} + k_{4,2} \cdot c_{14,13} \cdot V_4 = c_{14,2} \cdot (F_{14} + k_{4,1} \cdot V_4) \quad (358)$$

$$c_{14,2} = \frac{F_{13} \cdot c_{13,2} + k_{4,2} \cdot c_{14,13} \cdot V_4}{F_{14} + k_{4,1} \cdot V_4} \quad (359)$$

De forma análoga a (338), se tiene:

$$c_{14,13} = \frac{F_{13} \cdot (2 \cdot c_{13,2} + c_{13,13}) - 2 \cdot F_{14} \cdot c_{14,2}}{F_{14}} \quad (360)$$

Reemplazando (360) en (359):

$$c_{14,2} = \frac{F_{13} \cdot c_{13,2} + k_{4,2} \cdot \left[\frac{F_{13} \cdot (2 \cdot c_{13,2} + c_{13,13}) - 2 \cdot F_{14} \cdot c_{14,2}}{F_{14}} \right] \cdot V_4}{F_{14} + k_{4,1} \cdot V_4} \quad (361)$$

$$\begin{aligned} (F_{14} + k_{4,1} \cdot V_4) \cdot c_{14,2} \\ = F_{13} \cdot c_{13,2} + \frac{k_{4,2} \cdot V_4 \cdot F_{13}}{F_{14}} \cdot (2 \cdot c_{13,2} + c_{13,13}) - 2 \cdot k_{4,2} \cdot V_4 \cdot c_{14,2} \end{aligned} \quad (362)$$

Factorizando:

$$\begin{aligned} (F_{14} + k_{4,1} \cdot V_4 + 2 \cdot k_{4,2} \cdot V_4) \cdot c_{14,2} \\ = F_{13} \cdot c_{13,2} + k_{4,2} \cdot V_4 \cdot \frac{F_{13}}{F_{14}} \cdot (2 \cdot c_{13,2} + c_{13,13}) \end{aligned} \quad (363)$$

Despejando:

$$c_{14,2} = \frac{F_{13} \cdot c_{13,2} + k_{4,2} \cdot V_4 \cdot \frac{F_{13}}{F_{14}} \cdot (2 \cdot c_{13,2} + c_{13,13})}{F_{14} + k_{4,1} \cdot V_4 + 2 \cdot k_{4,2} \cdot V_4} \quad (364)$$

Se considera una sola entrada y salida para los caustificadores, por lo que se asume que el flujo de entrada y salida es igual a F_{13} :

$$c_{14,2} = \frac{F_{13} \cdot c_{13,2} + k_{4,2} \cdot V_4 \cdot (2 \cdot c_{13,2} + c_{13,13})}{F_{14} + k_{4,1} \cdot V_4 + 2 \cdot k_{4,2} \cdot V_4} \quad (365)$$

De la expresión (365) se observa que $c_{14,2}$ depende de concentraciones de entrada, mientras que la ecuación (360) sugiere que $c_{14,13}$ depende de concentraciones de entrada y de $c_{14,2}$. Las constantes $k_{4,1}$ y $k_{4,2}$ se obtienen ajustando las expresiones anteriores con la información de las concentraciones de salida de los caustificadores registradas en la planta, empleando 350 datos del mes de Julio 2016.

El código del ajuste realizado en MATLAB considera que la adivinanza inicial corresponde a la información referencial, la que se observa en la Tabla 43 junto a los resultados obtenidos:

Tabla 43: Constantes de la velocidad de reacción de caustificación en los caustificadores.

Constante	Valor para el modelo	Valor referencial [17]	Unidad
$k_{4,1}$	$2,0 \cdot 10^{-6} \pm 3,3 \cdot 10^7$	1280	$\frac{1}{\text{min}}$
$k_{4,2}$	$8,4 \cdot 10^{-8} \pm 1,0 \cdot 10^7$	120	$\frac{1}{\text{min}}$

Utilizando la información anterior, se grafica la concentración de Na_2CO_3 del modelo y experimental, originando los resultados de la Figura 54:

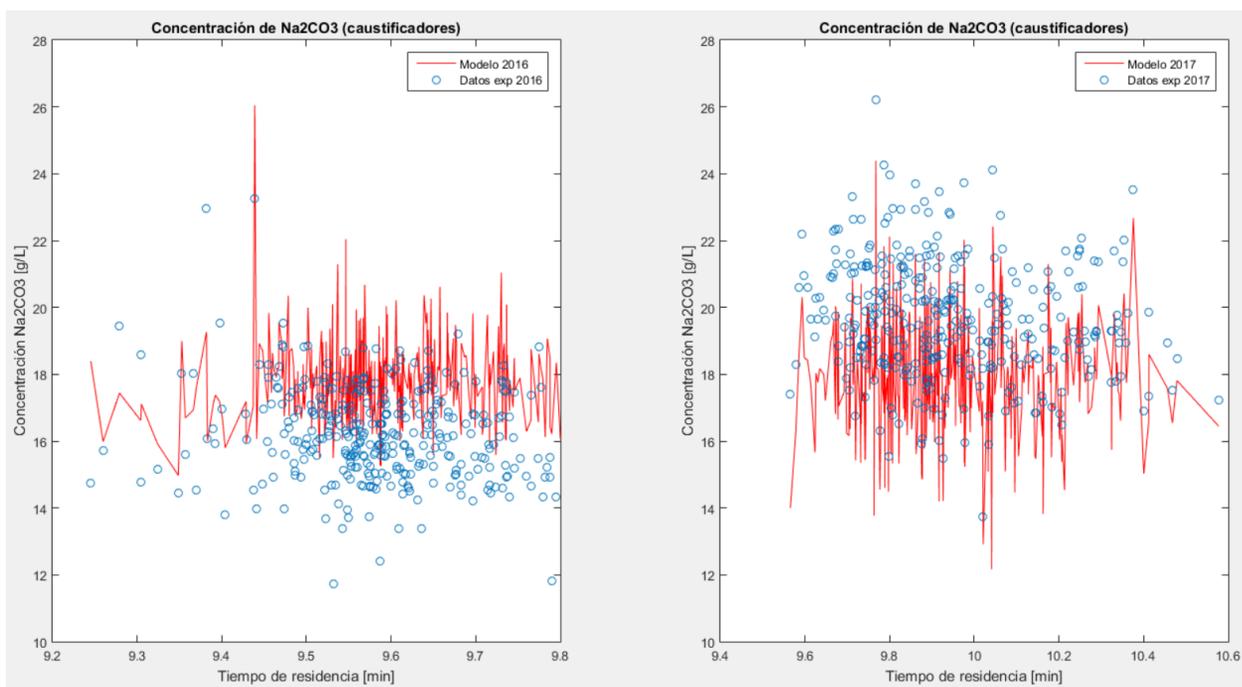


Figura 54: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie Na_2CO_3 en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.

Además, se grafica la concentración de NaOH experimental y del modelo para los años 2016 y 2017 en la Figura 55:

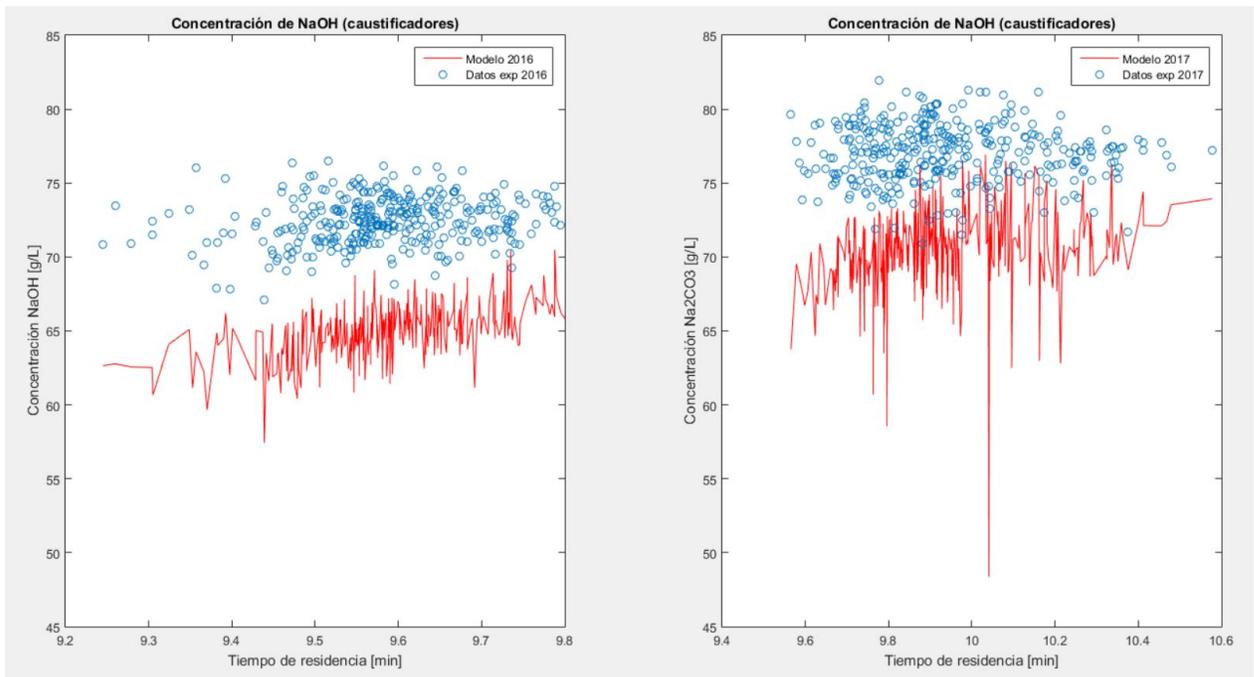


Figura 55: Comparación entre datos experimentales (puntos) y los obtenidos a través del modelo ajustado (líneas) para la especie NaOH en los años 2016 y 2017. El ajuste se realiza con la información del año 2016.

D.4 Calcinación

La velocidad de reacción de calcinación dependerá solamente de la concentración de $CaCO_3$, planteándose la siguiente ecuación cinética:

$$r_5 = -r_{CaCO_3} = k_{5,1} \cdot [CaCO_3] \quad (366)$$

Donde:

- $[CaCO_3]$: Concentración de $CaCO_3$ en el horno de cal $\left[\frac{mol}{l}\right]$
- $k_{5,1}$: Constante cinética de la reacción de calcinación en el horno de cal $\left[\frac{1}{min}\right]$

Considerando que el horno de cal posee dos entradas que contienen $CaCO_3$ y dos salidas, de las cuales solamente una contiene $CaCO_3$, se asumirá que al horno ingresa una concentración promedio según la siguiente expresión:

$$c_{\text{horno,in}} = \frac{F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}}{F_{22} + F_{27}} \quad (367)$$

Se asumirá que el flujo volumétrico al interior del horno se mantiene constante, correspondiendo a:

$$F_{\text{horno}} = F_{22} + F_{27} \quad (368)$$

Además, el único flujo de salida que contiene $CaCO_3$ es F_{11} , por lo que la concentración resultante de la reacción de calcinación corresponde a:

$$c_{\text{horno,out}} = \frac{F_{11} \cdot c_{11,10}}{F_{22} + F_{27}} \quad (369)$$

De esta forma, la expresión de la velocidad de reacción corresponderá a:

$$r_5 = -r_{CaCO_3} = k_{5,1} \cdot c_{\text{horno,out}} \quad (370)$$

Por otro lado, la ecuación de diseño de un reactor tipo PFR es la siguiente:

$$\int_0^{V_5} \frac{dV}{F_{\text{horno}}} = \int_{c_{\text{horno,in}}}^{c_{\text{horno,out}}} \frac{dc_{\text{horno,out}}}{r_5} \quad (371)$$

Reemplazando (370) en (371):

$$\frac{V_5}{F_{\text{horno}}} = \int_{c_{\text{horno,in}}}^{c_{\text{horno,out}}} \frac{dc_{\text{horno,out}}}{k_{5,1} \cdot c_{\text{horno,out}}} \quad (372)$$

$$\frac{V_5}{F_{\text{horno}}} = -\frac{1}{k_{5,1}} \cdot [\ln(c_{\text{horno,out}}) - \ln(c_{\text{horno,in}})] \quad (373)$$

$$\frac{V_5}{F_{horno}} = -\frac{1}{k_{5,1}} \cdot \ln\left(\frac{c_{horno,out}}{c_{horno,in}}\right) \quad (374)$$

$$\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{horno}} = \ln\left(\frac{c_{horno,out}}{c_{horno,in}}\right) \quad (375)$$

$$c_{horno,out} = c_{horno,in} \cdot e^{\left(\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{horno}}\right)} \quad (376)$$

Reemplazando las expresiones de $c_{horno,out}$, $c_{horno,in}$ y F_{horno} :

$$\frac{F_{11} \cdot c_{11,10}}{F_{22} + F_{27}} = \left(\frac{F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10}}{F_{22} + F_{27}}\right) \cdot e^{\left(\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{22} + F_{27}}\right)} \quad (377)$$

Simplificando la expresión anterior:

$$c_{11,10} = \frac{(F_{22} \cdot c_{22,10} + F_{27} \cdot c_{27,10})}{F_{11}} \cdot e^{\left(\frac{-k_{5,1} \cdot V_5}{F_{22} + F_{27}}\right)} \quad (378)$$

Para determinar el valor de $k_{5,1}$ se ajustan los valores de $c_{11,10}$ comparando los datos experimentales del año 2016 respecto a los calculados mediante la ecuación (378). El ajuste se realiza en MATLAB, determinando que el valor de $k_{5,1}$ corresponde a $0,038 \pm 36,9 \left[\frac{1}{min}\right]$.

Evaluando el valor de $k_{5,1}$ en la ecuación (378) se genera los gráficos de la Figura 56 y Figura 57, permitiendo comparar los datos experimentales y los calculados para $c_{11,10}$ en los años 2016 y 2017, respectivamente.

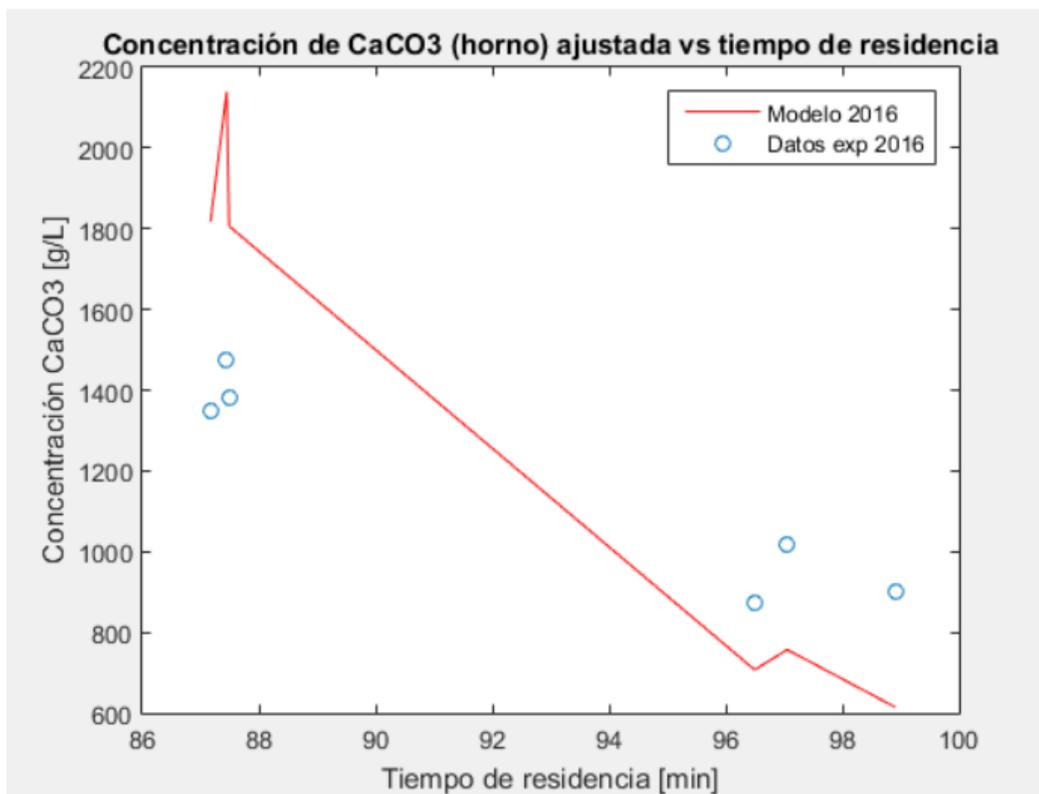


Figura 56: Concentración de CaCO₃ en el horno de cal en el año 2016. El ajuste se realiza con información del año 2016.

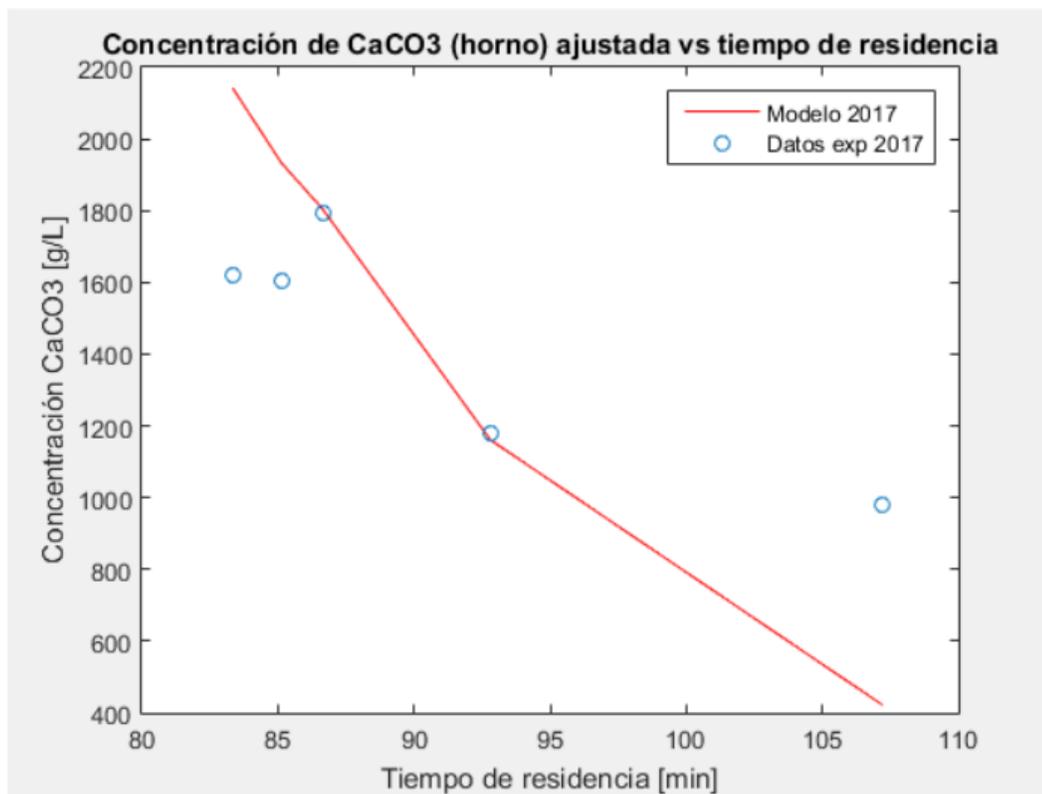


Figura 57: Concentración de CaCO₃ en el horno de cal en el año 2017. El ajuste se realiza con información del año 2016.

E. Parámetros del problema de optimización

Los parámetros requeridos en el problema de optimización consisten principalmente en la masa molar de las especies presentes en el problema, concentraciones, flujos, relaciones entre concentraciones y parámetros cinéticos, los cuales se encuentran en la Tabla 44, Tabla 45, Tabla 46, Tabla 47 y Tabla 48, respectivamente. Los valores asignados corresponden a aquellos definidos en el diseño de los equipos y según las especificaciones del proceso.

Tabla 44: Masa molar empleadas como parámetros del problema.

Parámetro	Masa molar $\left[\frac{g}{mol}\right]$
PM_1	78
PM_2	106
PM_3	142
PM_4	12
PM_5	28
PM_6	44
PM_7	28
PM_8	32
PM_9	18
PM_{10}	100
PM_{11}	56
PM_{12}	74
PM_{13}	40

Tabla 45: Fracciones y concentraciones empleadas como parámetros del problema.³³

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
$X_{1,1}$	#	—	$C_{10,1máx}$	#	$\frac{g}{l}$
$X_{1,2}$	#	—	$C_{10,2mín}$	#	$\frac{g}{l}$
$X_{1,3}$	#	—	$C_{10,2máx}$	#	$\frac{g}{l}$
$C_{7,2mín}$	#	$\frac{g}{l}$	$C_{10,13mín}$	#	$\frac{g}{l}$
$C_{7,2máx}$	#	$\frac{g}{l}$	$C_{10,13máx}$	#	$\frac{g}{l}$
$C_{7,13mín}$	#	$\frac{g}{l}$	$C_{24,2mín}$	#	$\frac{g}{l}$
$C_{7,13máx}$	#	$\frac{g}{l}$	$C_{24,2máx}$	#	$\frac{g}{l}$
$C_{8,1mín}$	#	$\frac{g}{l}$	$C_{24,13mín}$	#	$\frac{g}{l}$
$C_{8,1máx}$	#	$\frac{g}{l}$	$C_{24,13máx}$	#	$\frac{g}{l}$
$C_{8,2mín}$	#	$\frac{g}{l}$	$C_{Na_2SO_4ext}$	#	$\frac{mol}{l}$
$C_{8,2máx}$	#	$\frac{g}{l}$	C_{CaOext}	#	$\frac{mol}{l}$
$C_{8,13mín}$	#	$\frac{g}{l}$	C_{CaCO_3ext}	#	$\frac{mol}{l}$
$C_{8,13máx}$	#	$\frac{g}{l}$	$C_{NaOHext}$	#	$\frac{mol}{l}$
$C_{10,1mín}$	#	$\frac{g}{l}$			

³³ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

Tabla 46: Flujos empleados como parámetros del problema.³⁴

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
$F_{24_{\min}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{16_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
F_1^0	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{17_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{2_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{18_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{3_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{19_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{4_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{20_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{5_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{21_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{6_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{22_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{7_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{23_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{8_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{24_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{10_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{25_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{11_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{26_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{13_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{27_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{14_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$	$F_{28_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$
$F_{15_{\max}}$	#	$\frac{l}{\min}$			

³⁴ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

Tabla 47: Relaciones de concentraciones empleadas como parámetros del problema.³⁵

Parámetro	Valor	Unidad
S_1	#	—
S_{15}	#	—
$ATT_{7\text{mín}}$	#	$\frac{g}{l}$
$ATT_{7\text{máx}}$	#	$\frac{g}{l}$
$ATT_{24\text{mín}}$	#	$\frac{g}{l}$
$ATT_{24\text{máx}}$	#	$\frac{g}{l}$
$AE_{13\text{mín}}$	#	$\frac{g}{l}$
$AE_{13\text{máx}}$	#	$\frac{g}{l}$
$AE_{24\text{mín}}$	#	$\frac{g}{l}$
$AE_{24\text{máx}}$	#	$\frac{g}{l}$
$Caust_{13\text{mín}}$	#	—
$Caust_{13\text{máx}}$	#	—
$Caust_{24\text{mín}}$	#	—
$Caust_{24\text{máx}}$	#	—
$Sulf_{24\text{mín}}$	#	—
$Sulf_{24\text{máx}}$	#	—

³⁵ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.

Tabla 48: Parámetros asociados a las reacciones presentes en el problema.³⁶

Parámetro	Valor	Unidad
$k_{1,1}$	4,18	$\frac{1}{min}$
$k_{3,1}$	0,623	$\frac{1}{min}$
$k_{3,2}$	0,023	$\frac{1}{min}$
$k_{4,1}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$\frac{1}{min}$
$k_{4,2}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$\frac{1}{min}$
$k_{5,1}$	0,038	$\frac{1}{min}$
V_1	#	l
V_2	#	l
V_3	#	l
V_4	#	l
V_5	#	l

³⁶ Los valores reemplazados por # de esta página se han omitido por confidencialidad.