

## CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE MEZCLAS DE SALES DE $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaCl}$ PRODUCIDAS DE SALMUERAS CON METANOL

J. A. FERNÁNDEZ- LOZANO, F.J. MÁRQUEZ Y J.R. LUCES

*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente.  
Núcleo de Anzoátegui. Puerto La Cruz, Anzoátegui, Venezuela*

### RESUMEN

Salmueras marinas obtenidas como producto secundario de las plantas productoras de halita contienen aproximadamente 6 % en peso de sulfato de sodio, pero su recuperación por métodos convencionales se hace difícil debido a la presencia de otras sales. El metanol tiene la propiedad de disminuir fuertemente la solubilidad del sulfato de sodio y en menor grado la del cloruro de sodio, mientras que apenas afecta la solubilidad de las otras sales presentes. El éxito de este proceso depende de la presencia de metanol en dos operaciones principales. La primera operación consiste en "salting-out" la mezcla de sales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaCl}$  con metanol y en la segunda operación el  $\text{NaCl}$  es lixiviado con solución fresca de metanol-agua produciendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 98 % de pureza con una eficiencia de recuperación de 94 %. Con el fin de realizar un mejor diseño y operación del proceso a nivel industrial se realizó un estudio en un cristalizador continuo a escala de laboratorio. Este fue operado exitosamente desde el arranque hasta alcanzar operación estable con el fin de establecer la cinética de cristalización de las mencionadas mezclas de sales. El estudio fue realizado a temperatura constante de 30 °C, concentración de metanol 60 % en peso, velocidad de agitación 700 rpm y concentración de la salmuera 1.240 g/ml, a cuatro tiempos de residencia: 0,35; 0,53; 0,70 y 0,88 horas. Datos de distribución de tamaño de los cristales fueron obtenidos desde el arranque hasta operación estable. Los resultados revelaron: (1) el tamaño de los cristales es solo función del tiempo de residencia, los cristales obedecen la ley delta L de McCabe's, (2) las tasa de nucleación y crecimiento de los cristales disminuyen significativamente con el aumento en el tiempo de residencia, (3) se requiere un periodo de seis tiempos de residencia para alcanzar operación estable, (4) la tasa de crecimiento de los cristales está en el orden de 80 a 176 mm por hora y (5) el aumento en el tiempo de residencia disminuye la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la mezcla de sales, mientras que la concentración de  $\text{NaCl}$  aumenta.

PALABRAS CLAVES: Sulfato de sodio, salting-out, salmueras marinas, metanol.

### ABSTRACT

There is approximately 6 % sodium sulfate in the seawater bittern that remain as by-products from halite-producing facilities, but its recovery by conventional methods is made difficult by the presence of other salts. A new method uses a property of methanol, which is to decrease strongly the solubility of sodium sulfate, and, to a lesser degree, that of sodium chloride, while hardly affecting the solubility of other salts. The success of this new process thus depends on the presence of methanol in two main operations. The first operation consists in the salting-out of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaCl}$  salt mixtures, and in the second operation  $\text{NaCl}$  is leached out with fresh aqueous methanol to give 98% pure  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  with a recovery efficiency of 94 %. Our objective being to realize a better design and a more efficient operation at the industrial level, we conducted a study in a laboratory-scale continuous crystalliser, which was successfully operated from start-up to steady-state operation, with the purpose of establishing the crystallization kinetics of the after mentioned salt mixtures. The study was carried out at a constant temperature of 30 °C, with a 60% wt methanol concentration, a stirring speed of 700 rpm, a brine density of 1,240 g/ml, and four residence times of 0.35, 0.53, 0.70 and 0.88 hours. Crystal size distribution (CSD) data were taken from start-up to steady-state operation. The results revealed: (1) crystal size is only a function of residence time, the crystals obey McCabe's delta L law, (2) nucleation and growth rates decrease significantly with an increase in residence time, (3) a period of six residence times is needed to achieve steady-state operation, (4) the crystal growth rate is in a range of 80 to 176 mm per hour and (5) an increase in residence time decreases the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration in the salt mixture, while increasing the  $\text{NaCl}$  concentration.

KEY WORDS: Sodium sulfate, salting-out, seawater bittern, methanol.

## INTRODUCCIÓN

El sulfato de sodio es un producto químico muy útil y se usa con intensidad en la fabricación de pulpa y papel, detergentes y vidrios. Las Salmueras marinas obtenidas como producto secundario de las plantas productoras de cloruro de sodio del agua de mar por evaporación solar son ricas en sulfato de sodio, conteniendo aproximadamente 6 % en peso, además de otros productos químicos importantes. No obstante esta riqueza, las salmueras en la mayoría de las plantas de sal se desechan al mar. Al presente, el sulfato de sodio se produce de yacimientos terrestres por los procesos de cristalización convencionales de evaporación o enfriamiento, pero estos yacimientos ricos en sulfato de sodio se están empobreciendo con rapidez y nuevas fuentes de este producto deben ser explotadas. El uso de metanol para la producción de sulfato de sodio a partir de salmueras marinas es una propuesta novedosa.

Algunos métodos interesantes para la separación y recobro de varios productos químicos del agua de mar y de sus salmueras enfatizan el desarrollo de los procesos convencionales de cristalización por evaporación, cristalización por enfriamiento, extracción con solventes e intercambio iónico, y estos métodos han sido ampliamente revisados en la literatura existente.

Una nueva tecnología para producir mezclas de sales de sulfato de sodio- cloruro de sodio, y sulfato de sodio de alta pureza de salmueras marinas usando metanol como agente precipitante selectivo ha sido reportada Fernández-Lozano (1993, 1996), Obando (1994) y Ariza (1996). Estas investigaciones se realizaron en sistemas por carga. El éxito de ese proceso depende de la presencia de metanol en dos operaciones principales. La primera operación consiste en la precipitación "salting-out" de la mezcla de sal de sulfato de sodio-cloruro de sodio y en la segunda operación el cloruro de sodio es removido por lixiviación con solución fresca de agua - metanol, produciendo un sulfato de sodio con una pureza de 98 % y un recobro de 94 %. La reacción básica que describe la cristalización del sulfato de sodio de salmueras marinas con metanol es:



El uso de metanol y de otros solventes orgánicos para el recobro de sales inorgánicas de salmueras marinas y de otros efluentes de desecho han sido publicados (Gee *et al.*, 1947; Hoppe, 1968, 1969; Fernández-Lozano, 1975, 1976, 1993, 1998; Zijlema, 1999 y Zijlema *et al.* (2000).

Para realizar un mejor diseño del cristalizador y hacer la operación de cristalización mas eficiente es necesario establecer la cinética de nucleación y crecimiento de los cristales de dicha mezcla de sal en un cristalizador de operación continua. Los objetivos principales de esta investigación fueron: (i) diseñar, construir y operar un cristalizador de operación continua, (ii) establecer el tiempo requerido para operar el cristalizador en condiciones estables, (iii) determinar el modelo de nucleación y crecimiento de los cristales y (iv) determinar los efectos de operar el cristalizador a diferentes tiempos de residencia sobre la distribución de tamaño de los cristales producidos.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### Aparatos

El sistema de cristalización usado en esta investigación se presenta en la Figura 1. El equipo principal del sistema es el cristalizador continuo, construido de vidrio (QVF) de forma cilíndrica y fondo tipo copa con una capacidad volumétrica de 1,5 litros. El diámetro interno fue de 103 mm y la altura del líquido se mantuvo en 103 mm equipado con un agitador de 4 aspas, 2 baffles verticales distribuidas equitativamente una en frente de la otra, 2 puertos de descarga, uno en el centro de la base y otro a la altura del nivel de líquido. Otras unidades importantes fueron los tanques de alimentación de la salmuera y metanol con una capacidad de 20 litros cada uno, diseñados para mantener la tasa de flujo, a través de los rotámetros, constante en el valor deseado. La temperatura en estas unidades se mantuvo constante mediante la circulación de agua por las camisas de los tanques de alimentación y cristalizador.

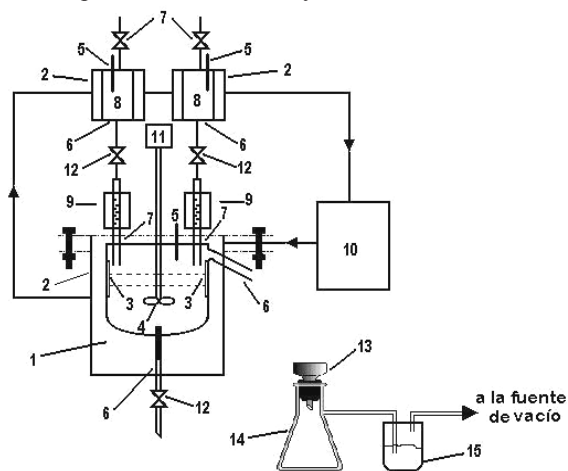


Fig. 1. Diagrama del sistema de cristalización. Leyenda: (1) cristalizador, (2) camisas, (3) baffles, (4) aspas del agitador, (5) termómetro, (6) puertos de descarga, (7) válvulas, (8) recipiente de alimentación, (9) rotámetros, (10) sistema de control de temperatura, (11) motor de agitación, (12) válvulas de salida, (13) embudo de filtración, (14) botella de filtrado y (15) botella de absorción.

**Condiciones experimentales y procedimiento**

Estudios preliminares permitieron establecer valores óptimos para las siguientes variables de operación: velocidad de agitación 700 rpm, temperatura de cristalización 30 °C (temperatura ambiente) y concentración de metanol en solución 60 % en peso, valor también recomendado en otros trabajos (Fernández-Lozano, 1993, 1996; Obando, 1994 y Ariza, 1996). La salmuera y el metanol se alimentaron al cristalizador continuamente a las tasas de flujo apropiadas para dar el tiempo de residencia deseado y la concentración de metanol de 60 % en peso. Los tiempos de residencia de los reactantes en el cristalizador fueron: 0,35, 0,53, 0,70 y 0,88 horas. El muestreo de la suspensión saliendo del puerto de descarga lateral del cristalizador se inició inmediatamente cuando ésta comenzó a salir. Esto con el fin de establecer el tiempo requerido para alcanzar una operación estable. Los cristales se separaron del licor madre por filtración, se lavaron sobre el filtro con solución acuosa de metanol, se secaron a 110 °C por tres horas, se pesaron y se estableció la distribución de tamaño de los cristales por tamizado.

**Materiales**

Los materiales usados en esta investigación fueron metanol (grado reactivo) y salmuera residual de la planta de producción de NaCl de Araya con la densidad y composición dada en la Tabla 1.

Tabla1. Composición de la salmuera usada en esta investigación

Composición, g/L					
Densidad, g/l	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	Agua + Otras Sales
1,240	206,25	50,71	74,15	16,10	892,79

**Composición de las fases**

La composición iónica del líquido y de las fases sólidas fue determinada como sigue: Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, K<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup> por espectrofotometría, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> por gravimetría con cloruro de bario y Cl<sup>-</sup> volumetricamente con nitrato de plata. La composición de las fases sólidas fue también evaluada por análisis de rayos-X.

**Factor volumétrico de forma**

El factor volumétrico de forma, K<sub>v</sub>, se determinó usando la relación siguiente:

$$n(\bar{L}) = \frac{M_c}{K_v \rho_c \Delta L \bar{L}^3} \tag{2}$$

donde, **n**, es el número total de cristales preparado por tamizado entre cada dos tamices consecutivos, **M<sub>c</sub>**, es el peso total de los cristales, **ρ<sub>c</sub>** es la densidad de los cristales, **̄L** es el tamaño promedio y **ΔL** es el rango de tamaño. Los cristales mantuvieron similitud geométrica durante todo el periodo de crecimiento y el K<sub>v</sub> se mantuvo constante en un valor de 1,05 y éste fue el valor usado para determinar la densidad de población.

**Identificación del modelo**

El desarrollo del balance de población por Randolph y Larson (1962) define la densidad de población de cristales en dimensiones lineales como sigue:

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta L}{\Delta N} = n$$

y un balance de población sobre un volumen de suspensión homogénea en un cristalizador continuo operando en estado estable permite obtener una relación matemática para la distribución de tamaño de los cristales, si estos cumplen la ley **L** de Mc Cabe's en términos de la densidad de poblaciones como sigue:

$$n_o = n_o^o \exp(-\bar{L} / G_o t_r) \tag{4}$$

donde, **n<sub>o</sub>** es la densidad de población en estado estable, **n<sub>o</sub><sup>o</sup>** es la densidad de población en estado estable de tamaño cero, **̄L** tamaño promedio de los cristales, **G<sub>o</sub>** es la tasa de crecimiento lineal de los cristales y **t<sub>r</sub>** es el tiempo de residencia.

La suposición fundamental de la ley **L** de Mc Cabe's es que el tamaño de los cristales es una función dependiente solamente del tiempo, **t<sub>r</sub>**, así:

$$\bar{L} = G_o t_r \tag{5}$$

y para un cristalizador continuo operando con suspensión homogénea, el tiempo de residencia, **t<sub>r</sub>**, es:

$$t_r = V / F \tag{6}$$

donde **V** es el volumen de la suspensión en el cristalizador y **F** es la tasa volumétrica de alimentación al cristalizador.

Graficas semilogaritmicas de los datos experimentales representados por la ecuación (4) tienen una inclinación de  $(-1 / G_o t_r)$  y un intercepto a tamaño cero de  $n_o$  y dado que  $t_r$  se conoce, la tasa de crecimiento,  $G_o$ , puede ser determinada.

Usando la definición de densidad de población de los cristales (ecuación 3) y dado que la tasa de crecimiento de los cristales es igual al cambio de tamaño de éstos con el tiempo, se puede establecer una relación para la tasa de nucleación,  $J_o$ , en términos de dos variables medibles,  $G_o$  y  $n_o$ , a medida que  $\bar{L}$  se aproxima a valor cero, así para una operación estable se tiene:

$$J_o = n_o \cdot G_o \quad (7)$$

La función de distribución de tamaño de los cristales fue integrada para el total de cristales en el cristalizador y el resultado es:

$$M_c = 6 K_v \rho_c n_o^3 G_o^3 t_r^4 \quad (8)$$

La concentración total de cristales también se puede relacionar a la tasa de producción,  $P$ , a  $t_r$  operando en estado estable como sigue:

$$M_c = P / t_r V \quad (9)$$

sustituyendo la ecuación (9) en la ecuación (8) permite obtener otra ecuación para expresar la tasa de nucleación:

$$J_o = \frac{P}{6 K_v \rho_c (t_r G_o)^3} \quad (10)$$

La ecuación (10) se puede combinar con la ecuación (7) para obtener una ecuación para calcular la densidad de los núcleos, así:

$$n_o = \frac{P}{6 K_v \rho_c t_r^3 G_o^4} \quad (11)$$

## RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

### Composición de la mezcla de sales producidas.

La composición de las mezclas de sales producidas bajo las condiciones experimentales ya establecidas para los tiempos de residencia de 0,35, 0,53, 0,70 y 0,88 horas a estado estable, de operación se presenta en la Tabla 2. Estos resultados muestran que la composición de sales

producidas a tiempos de residencia entre 0,35 y 0,70 permanece casi constante a 58 % en peso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 38 % de NaCl mientras que para el tiempo de residencia mayor (0,88 horas) la composición cambió a 49 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 44 % de NaCl. Resultados similares se obtuvieron en pruebas realizadas en cristalizadores operando por carga. Este comportamiento pudiera deberse a que en presencia de metanol el sulfato de sodio se forma con mayor rapidez que el cloruro de sodio pero a altas concentraciones de cloruro de magnesio y tiempos de residencia altos, la reacción (1) se desplaza hacia la izquierda cristalizando cloruro de sodio.

Tabla 2. Composición de las mezclas de sales de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl producidas de salmueras marinas con metanol en función del tiempo de residencia a condiciones estables de operación en un cristalizador continuo

Tiempo de residencia, $t_r$ h	Composición, % wt				
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>
0,35	59,97	35,00	43,00	45,00	0,78
0,53	59,00	35,03	1,78	1,59	0,91
0,70	58,82	35,64	2,54	1,11	0,95
0,88	49,06	45,00	2,19	2,14	0,88

concentración de metanol: 60% en peso  
 temperatura de cristalización: 30°C  
 velocidad de agitación: 700 rpm  
 densidad de la salmuera: 1,240 g/ml

### Tratamiento de los datos experimentales

Datos experimentales fueron preparados en términos de análisis de distribución de tamaño de los cristales por tamizado para cada producto. La densidad de población,  $n$ , se determinó usando la ecuación (2):

$$n(\bar{L}) = \frac{M_c}{K_v \rho_c \Delta L \bar{L}^3} \quad (2)$$

Los datos se presentan graficados en forma de  $\ln(n)$  en función del tiempo adimensional,  $t_a$ , y del tamaño de los cristales  $\bar{L}$ , en las figuras 2 y 3, respectivamente.

### Estado transitorio hasta alcanzar estado estable

Graficas de  $\ln(n)$  en función del tiempo adimensional,  $t_a$ , con el tamaño del cristal  $\bar{L}$  como parámetro variable se presenta en la figura 2. Estas graficas dan una versión muy

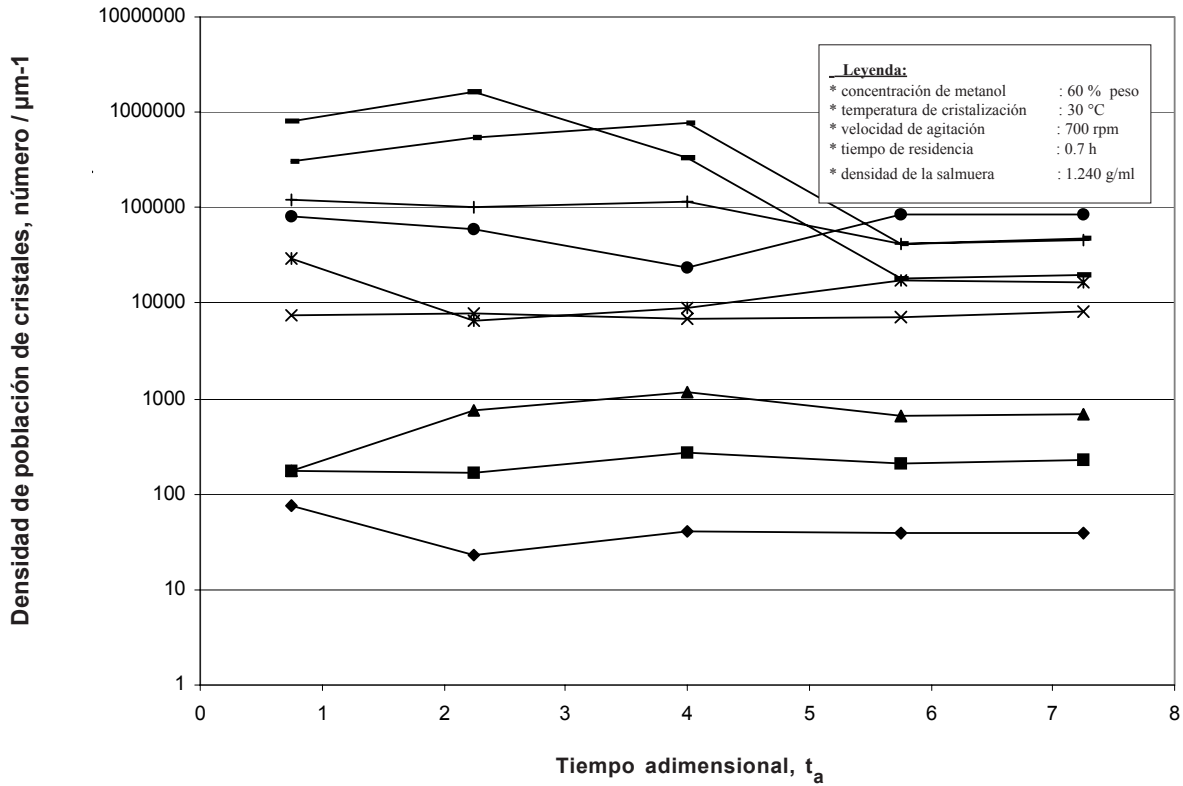


Fig. 2. Distribución de tamaño de la densidad de población de cristales desde estado transitorio a estado estable para el sistema salmuera marina-metanol

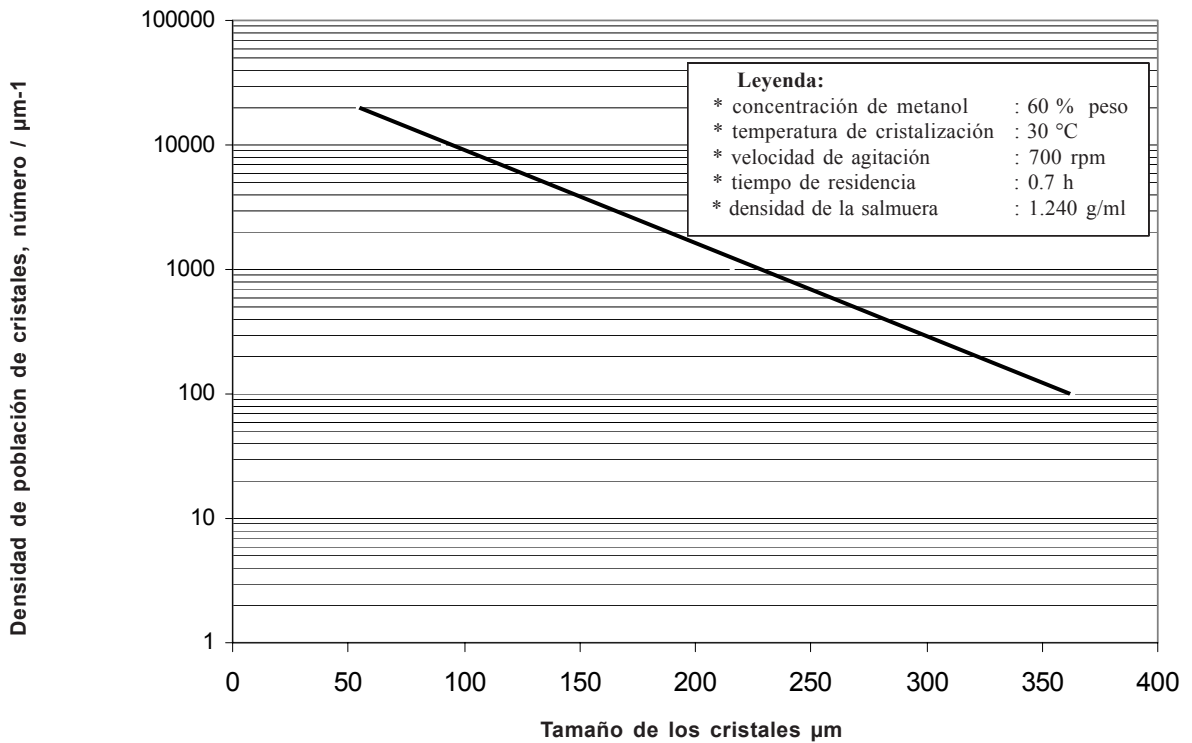


Fig. 3. Densidad de población de cristales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$  en un cristalizador continuo a condiciones estables de operación para el sistema salmuera marina-metanol

ilustrativa de las fluctuaciones en el número de cristales en cada rango de tamaño a medida que el tiempo de muestreo aumenta. Los resultados muestran que se requieren aproximadamente seis tiempos de residencia para que el cristalizador alcance una operación estable.

**Distribución del tamaño de los cristales para operación en estado estable.**

Para cristalizadores operando a condiciones estables la densidad de población,  $n$ , para cristales cuya tasa de crecimiento es independiente de su tamaño está dada por la ecuación (4)

$$n_o = n_o^o \exp(-\bar{L} / G_o t_r) \quad (4)$$

Los datos de distribución de tamaño de los cristales graficados como  $\ln(n)$  en función de  $\bar{L}$ , se presentan en la figura 3 y muestran una línea aproximadamente recta. La correlación lineal en coordenadas semilogarítmicas indica que la ecuación (3) es satisfecha y que el crecimiento de los cristales cumple con la ley L de McCabe's. Comportamiento similar se obtuvo para los demás tiempos de residencia investigados.

**Cinética de nucleaciones y crecimiento de los cristales**

Las tasas de nucleación y crecimiento de los cristales de la mezcla de sales de sulfato de sodio- cloruro de sodio para los tiempos de residencia de 0,35, 0,53, 0,70 y 0,88 horas se presentan tabulados en la Tabla 3. Estos resultados muestran una disminución significativa en ambas tasas con el aumento en el tiempo de residencia. Este comportamiento pudiera explicarse de la forma siguiente, a mayores tiempos de residencia las tasas de alimentación de los reactantes disminuye y esto hace que las tasas de nucleación y crecimiento de los cristales también disminuyan.

Tabla 3. Cinética de nucleación y crecimiento de los cristales de sulfato de sodio-cloruro de sodio de salmueras marinas con metanol en condiciones estables de operación en un cristalizador continuo

Tiempo de residencia, $t_r$ , h	Densidad de nucleos, $n_o^o$ número/ $\mu\text{m}^{-1}$	Tasa de nucleación, $J_o$ , $n_o^o/\text{h}^{-1}$	Tasa de crecimiento de cristales, $G_o$ , $\mu\text{m}/\text{h}$
0,35	82.920	$1,46 \cdot 10^7$	1176,37
0,53	67.893	$7,04 \cdot 10^6$	103,67
0,70	47.989	$4,05 \cdot 10^6$	83,42
0,88	35.745	$2,77 \cdot 10^6$	80,35

concentración de metanol: 60% en peso  
 temperatura de cristalización: 30°C  
 velocidad de agitación: 700 rpm  
 densidad de la salmuera: 1,240 g/ml

**CONCLUSIONES**

De los resultados presentados en este trabajo se sacaron las siguientes conclusiones importantes: (1) tiempos de residencia bajos favorecen altas concentraciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la mezcla de sal; (2) el crecimiento de los cristales de sulfato de sodio-cloruro de sodio es solo función del tiempo de residencia; (3) las tasas de nucleación y crecimiento de los cristales disminuye a medida que aumenta el tiempo de residencia; (4) el tiempo requerido para alcanzar operación estable es de seis veces el tiempo de residencia y (5) la tasa de crecimiento de los cristales está en el rango de 80 a 176 mm por hora.

**RECONOCIMIENTO**

Los autores desean expresar sus reconocimientos al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente por el soporte financiero concedido sin el cual esta investigación no hubiera sido posible.

**NOMENCLATURA**

- g: gramos
- F: tasa de volumen total alimentado al cristalizador, cc / h
- $G_o$ : tasa de crecimiento lineal de los cristales en estado estable,  $\mu\text{m}/\text{h}$
- h: hora
- $J_o$ : tasa de nucleación en estado estable,  $n_o / \text{h}^{-1}$
- $K_v$ : factor volumétrico de forma
- L: longitud características de los cristales,  $\mu\text{m}$
- $\bar{L}$ : tamaño promedio de los cristales
- $\Delta L$ : rango de tamaño de los cristales,  $\mu\text{m}$
- l: litro
- Mc: masa de cristales, g
- $\Delta N$ : número total de cristales de tamaño  $\Delta L$
- n: densidad de población a cualquier tiempo, número/ $\mu\text{m}^{-1}$
- $n_o$ : densidad de población en estado estable, número/ $\mu\text{m}^{-1}$
- $n_o^o$ : densidad de población en estado estable de tamaño cero, número/ $\mu\text{m}^{-1}$
- P: tasa de producción de cristales, g / h
- $t_r$ : tiempo de residencia, h
- $t_s$ : tiempo de muestreo, h
- $t_a$ : tiempo de adimensional
- V: volumen efectivo del cristalizador, cc
- $\mu\text{m}$ : Micrones
- $\rho_c$ : Densidad de los cristales, g / L
- $^o$ : Estado estable
- $^o$ : Estado estable a tiempo cero



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARIZA, J. (1996), "Industrialization of seawater bittern: Production of sodium sulphate with methanol and magnesium chloride rich solutions", Ph. D. Thesis. University of Huelva, Spain, pp. 91-116.
- FERNÁNDEZ-LOZANO, J.A. (1996), "Sodium sulphate from bittern by methanol", Chem. Eng. Comm., Vol. 154, pp. 87 – 99.
- FERNÁNDEZ-LOZANO, J.A. (1993), "Exploitation of Seawater Residual Brines: Recovery of sodium sulphate with methanol", University of Oriente, Nucleo of Anzoátegui, Venezuela. Final unpublished report N° CI-1-016004461/91, pp. 1-17.
- FERNÁNDEZ- LOZANO, J.A. (1998), "A novel process for the fabrication of high purity sodium sulphate and other chemical from waste-acid sulphate liquors", proceedings of the XVIII Interamerican Congress of Chemical Engineering, Dec. 6 –10, San Juan de Puerto Rico, paper N°. 68.
- FERNÁNDEZ- LOZANO, J.A. (1993), "Industrialization of Waste Sulphuric Acid-ferrous sulphate liquors", Proc. 4<sup>th</sup>. Pollution Prevention Topical Conference. August 15 –18. Seattle, paper 14C.
- FERNÁNDEZ- LOZANO, J.A. (1975), "Treatment of Seawater Briness with an alcohol to Recorver a Fertilizer Quality Double Salt", U.S. Patent N° 3.925.028.
- FERNÁNDEZ- LOZANO, J.A. (1976), "Recovery of potassium magnesium sulphate double SALT from seawater bittern", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. Vol 15(3), pp. 445-449.
- GEE, E. A., ET AL. (1947), "Production of Iron-free alum". Ind Eng. Chem. V. 39 (9), pp. 1178-1188.
- HOPPE, H. (1968), "Recovery of sodium Sulphate by the Somet Process", Chem. Process Eng. Vol 49(12), pp. 61-63.
- HOPPE, H. (1969), "Method for Making Alkalimetal Sulphate". U.S. Patent N° 9.423.171.
- OBANDO, Y.M. (1994), "Production of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  from Residual Brine by Methanol", University of Oriente, Nucleo of Anzoátegui, Venezuela. M. Sc. Thesis, pp. 1-89.
- ZIJLEMA, T. G. (1999), "The Antisolvent Crystallization of Sodium Chloride", Ph. D. Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, pp. 11-53.
- ZIJLEMA, T. G. AT AL. (2000), "Antisolvent crystallization as an Alternative to Evaporation for the Production of Sodium Chloride", Proc. of the 8<sup>th</sup> Salt World Congress, The Netherlands, vol. 1, pp. 495-500.