

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas  
Escuela Nacional de Ciencias Químicas

Fabricación de Lejía de Sulfito  
Para la Obtención de Celulosa

TESIS

que presenta el alumno  
RICARDO DELGADO CARMONA  
en su examen profesional de  
Ingeniero Químico

México, D. F.

1941.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres,  
con gratitud y cariño.

A mis maestros,  
con reconocimiento  
y estimación.

# SUMARIO

Introducción.

Antecedentes.

I.—Estudio de las Reacciones de Combustión.

II.—Quemadores.

III.—Gases de Combustión y Quemador.

IV.—Purificación y Enfriamiento de los Gases.

V.—Absorción del Anhídrido Sulfuroso.

A.—Sistema de Torres.

B.—Sistema de Lechada de Cal.

VI.—Proporción Gas Líquido en los Sistemas y Comparación de éstos.

VII.—Producto y Materia Prima.

VIII.—Economía y Control del Proceso.

## INTRODUCCION

Aun cuando el tema haya sido más o menos ampliamente expuesto en diferentes libros y enciclopedias industriales puede presentar interés al tratarlo desde un punto de vista más técnico, tal como su estudio a la luz de los Principios de la Ingeniería Química.

Los libros descriptivos de los procesos industriales no pueden considerarse explicativos de las industrias de que tratan, ya que hacen caso omiso de la Ingeniería Química.

Es mi objeto presentar una parte de una fábrica de papel, la fábrica de lejía de bisulfito, intentando aplicar a mis exposiciones las leyes aprendidas y el criterio formado en el estudio de la carrera.

## ANTECEDENTES

El bien conocido procedimiento de la obtención de celulosa de madera por tratamiento con solución de bisulfito de calcio se originó a fines del siglo XIX, habiendo trabajado en su invención, estudio y perfeccionamiento el químico norteamericano Tilghman, el sueco C. D. Eekman, el alemán A. Mitscherlich, así como E. Ritter, C. Kellner, A. Thiloany y otros que contribuyeron a hacer de él el éxito que tiene en la actualidad.

Hay ahora nuevas patentes para el tratamiento de la madera con inyección de anhídrido sulfuroso gaseoso y muchas otras variantes, pero no parece probable que el procedimiento de la lejía de sulfito sea substituído en poco tiempo.

La importancia que ha adquirido la producción de celulosa de madera al sulfito se comprende cuando se considera que ya hace seis años en los Estados Unidos llegó a ser de más de millón y medio de toneladas anuales con un valor de setenta y uno y medio millones de dólares. Se usan de ocho y medio a nueve metros cúbicos de lejía por tonelada de pulpa en cuya producción entran de noventa y cinco a ciento treinta kilos de azufre, variando según la madera, procedimiento y pulpa obtenida.

Comparado con esto, la producción en México es raquítica. En 1925 la industria papelera representaba en nuestro país una inversión calculada en quince millones de pesos, correspondiendo a la fábrica de San Rafael siete millones. Los datos más recientes que se tienen son los de 1937, año en que se produjeron mas cuarenta mil toneladas de papel por valor de cerca de dieciocho millones de pesos, cantidad que no alcanza a cubrir las necesidades de la nación. El gobierno admite en sus estadísticas una importación de dieciocho

mil toneladas de papel por valor de más de cinco millones de pesos, además de veintiocho toneladas de pasta de madera y celulosa por valor de cuatro millones de pesos, para usarse en el papel que aquí se fabrica.

Como veremos más adelante, la lejía o ácido de sulfito, como se le llama indistintamente, es el nombre comercial para un líquido de composición variable que contiene ácido sulfuroso, bisulfito de calcio y pequeñas cantidades de sulfato de calcio indeseable. La obtención industrial de dicha lejía se hace por reacción de anhídrido sulfuroso, agua y piedra caliza, o lechada de cal en sustitución de esta última. La producción de anhídrido sulfuroso se efectúa por tostación de pirita o por combustión de azufre.

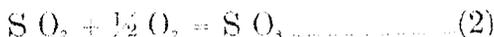
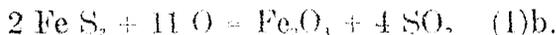
Para poder saber qué se debe exigir de los hornos de combustión o quemadores de piritas y de azufre, se estudiarán antes las reacciones de combustión.



QUIMICA

## CAPITULO I

### ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE COMBUSTION.



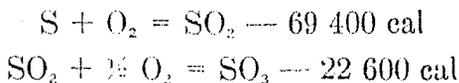
La reacción (1)a. se efectúa directamente en la combustión de azufre con aire. La reacción (1)b. al tostar las pirritas también con aire. La reacción (2) debe evitarse que proceda de izquierda a derecha porque el trióxido es indeseable debido a las razones que se expondrán más adelante.

Se exige de las reacciones que se efectúen en tal forma que den el rendimiento máximo de bióxido de azufre a concentración máxima.

Aquello que nos indica la posibilidad de que se pueda efectuar una reacción ha sido objeto de muchas de las investigaciones fundamentales de físicos y químicos. Así, en un principio, la afinidad entre los elementos o entre las sustancias reaccionantes se podía saber más o menos cualitativamente solamente por recopilación de datos y observaciones de reacciones naturales o provocadas. La clasificación periódica de los elementos y su significado ayudó mucho en este sentido. Hasta el siglo pasado se creía que la afinidad química podía medirse cuantitativamente ligándola con la cantidad de calor de una reacción. Debido a que en muchos casos no se pudo explicar la inconformidad entre la teoría y los hechos, hubo que con-

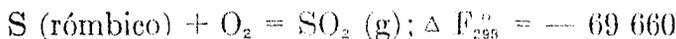
tentarse con abandonar la regla usada en el sentido estricto y con reconocer un paralelismo general entre la cantidad de calor desarrollada en una reacción y la facilidad con que se efectúa.

Desde este punto de vista podemos observar que las reacciones van acompañadas de los siguientes cambios de calor, según Berthelot:

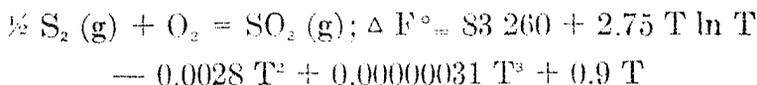


Más recientemente se ha visto la relación entre la afinidad de las sustancias reaccionantes y los cambios de energía que tienen lugar, hasta determinar que la medida correcta de la afinidad de una reacción es la disminución de la energía libre ---  $\Delta F$ .

Lewis y Randall por deducciones laboriosas han obtenido los valores para los cambios de la energía libre en las reacciones que nos interesan. Para

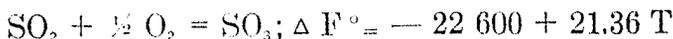


y para



Esta es la confirmación teórica del hecho que al calentar el azufre al aire puede quemarse.

Para la formación del trióxido a partir del bióxido de azufre, Lewis y Randall obtuvieron:



que da los siguientes valores:

| <u>t° c</u> | <u><math>\Delta F^{\circ}</math></u> |
|-------------|--------------------------------------|
| 500         | --- 6 089                            |
| 600         | --- 3 953                            |
| 700         | --- 1 817                            |
| 800         | + 319                                |

lo que indica que para presiones normales ya a los ochocientos grados no es posible la formación del trióxido. A muy altas temperaturas la reacción procede de derecha a izquierda tal como lo indica la ley del equilibrio móvil de Van't Hoff: Con un aumento de temperatura en un sistema en equilibrio, aquella reacción se efectuara, que ocurra con absorción de calor. La isócora de Van't Hoff está íntimamente ligada a la ecuación de la energía libre dependiente de la temperatura, pues:

$$\left(\frac{\delta \Delta F}{\delta T}\right)_P = \frac{\Delta F - \Delta H}{T} \text{ y } d \frac{\Delta F}{T} = - \frac{\Delta H}{T^2} d T$$

usando el valor de  $\Delta F = - R T \ln K$

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\Delta H}{R T^2} \text{ isocóra de V't Hoff}$$

En la práctica se ve que a novecientos grados centígrados casi no se forma trióxido, a setecientos hay un sesenta por ciento de conversión y a cuatrocientos se puede alcanzar un equilibrio en el que hay casi un cien por ciento de conversión, aunque después de mucho tiempo.

Naturalmente que la posibilidad de que una reacción se lleve a cabo, indicada por la disminución de la energía libre, no siempre se traduce en la verificación de dicha reacción en la práctica, cuando menos en una escala apreciable. Esto se debe a que a baja temperatura ciertas reacciones químicas que deberían de efectuarse porque corresponderían a la degradación de una energía no lo hacen, impedidas por un "frotamiento químico". Así, para quemar el azufre debemos alcanzar primero su temperatura de ignición (248° C.). Estas resistencias que impiden o retardan las reacciones son eliminadas o parcialmente vencidas en muchos casos por sustancias extrañas cuyo modo de actuar es objeto hasta el presente de hipótesis y discusiones. La reacción (2) puede proceder a la formación del trióxido en gran proporción cuando se hallan presentes catalizadores positivos (aceleradores de la reacción).

Otro de los factores que afectan la reacción es la importante con-

dición que cubre el término concentración. La forma en que influye queda expresada por la ley de acción de las masas enunciada por Guldberg y Wage después de numerosas investigaciones sobre la velocidad de las reacciones.

Considerando la reacción (2) de derecha a izquierda tenemos por dicha ley que

$$\frac{(S O_2) (O_2)^{1/2}}{(SO_3)} = K \cdot \frac{SO_2}{SO_3} = \frac{K}{V_{O_2}}$$

De donde se deduce que el rendimiento de anhídrido sulfuroso con respecto al sulfúrico es proporcional al inverso de la raíz cuadrada de la concentración de oxígeno.

Observando los volúmenes de los gases de la reacción notamos que los gases del miembro derecho guardan una relación con los gases del miembro izquierdo de dos a tres. La producción del trióxido va acompañada de una disminución de volumen. Según la ley de Le Chatelier: Si un esfuerzo se impone a un sistema en equilibrio ocurre una reacción que desplaza el equilibrio en la dirección que tiende a deshacer el efecto del esfuerzo. Por lo tanto, el disminuir la presión favorecerá la reacción deseada y se opondrá a la formación del trióxido.

En cuanto a la reacción (1)b. se tiene el dato térmico siguiente: Produce 419.8 cal.; pero en ausencia de datos de confianza acerca de la variación de la energía libre se hará bien en recurrir al dato experimental de que la pirita se inflama al aire entre los cuatrocientos y quinientos grados centígrados y arde sin necesidad de calor externo.

Se puede notar que la proporción de oxígeno necesario para producir un mol de anhídrido sulfuroso en la reacción (1)b. al necesario para producir la misma cantidad del mismo gas en la reacción (1)a. es de once a ocho, ya que parte del oxígeno se emplea en la oxidación del hierro.

Una vez revisadas someramente las bases teóricas de la producción del anhídrido sulfuroso se verá cómo justifican el empleo de la maquinaria de las características que se describirán.

## CAPITULO II

### Quemadores.

Como se dijo, los quemadores trabajando en condiciones ideales deben producir el anhídrido sulfuroso lo más puro posible. Para esto hay que quemar el azufre o las pirritas de manera que se introduzca la menor cantidad de materia extraña y que no se produzcan substancias indeseables. Las materias primas, pirritas y azufre, se requieren, pues, lo más puras dentro de la economía. La temperatura del horno ha de alejarse en lo posible de la favorable a la producción del trióxido. El aire suministrado para la combustión no debe de ser excesivo porque diluiría los gases además de aumentar las probabilidades de formación del trióxido. Puede preverse, sin embargo, que si se mantiene el aire en cantidades estrictamente teóricas y se permite que suba la temperatura, en el caso de la combustión del azufre habrá parte de éste que alcance altas temperaturas sin haber entrado en contacto con las cantidades limitadas de aire, y se evaporará al pasar los cuatrocientos cincuenta grados, ya que alrededor de esta temperatura hierve. Este azufre evaporado se puede condensar más tarde en las tuberías causando serias molestias al impedir el libre flujo, y aun tapando los conductos. Otra desventaja de una temperatura muy elevada de los gases es que se tendrá más trabajo en enfriarlos hasta la temperatura adecuada para su absorción posterior.

El combustible entrará mejor en contacto con el aire mientras más finamente dividido se encuentre, y la temperatura no subirá demasiado si se usan quemadores que radien gran parte del calor, o lo utilicen en alguna forma. Todos los diseños de hornos en esta industria han evolucionado de manera de favorecer estas dos condiciones.

**Quemadores de azufre.**—En los albores de la industria del ácido sulfúrico los primitivos hornos de combustión de azufre no eran sino cámaras abovedadas en cuyo suelo se disponían calderas cargadas de azufre que de vez en cuando se renovaba. Las primitivas disposiciones de refrigeración no eran bastantes para evitar la sublimación. El horno de H. Blair añadió un segundo recinto de combustión donde se incorporaba más aire para la combustión del azufre todavía existente. Un horno de bóveda cilíndrica para lograr el enfriamiento por aire fué construído por Hemptinne.

Modernamente, para la obtención de anhídrido sulfuroso a partir de azufre se usan hornos de hierro fundido a cuyo través es aspirado o inapelado el aire por fuelles o ventiladores, mas raramente por compresores.

La MASCHINENBAU A. G. VORMALS WAGNER & CO., Cöthen, construye un horno de hierro fundido de una tonelada de azufre en veinticuatro horas de capacidad; está provisto de tapa que gira en charnelas y permite fácilmente quitar las cenizas. Sobre esta tapa plana se han dispuesto recipientes para el agua de refrigeración. La introducción de azufre se puede regular por medio de una válvula.

Los hornos de la SACHENBURGER MASCHINENFABRIK están construídos de fundición resistente a los ácidos. En ellos se inflama el azufre, en un principio, por medio de un hierro candente, o de virutas de madera. El aire se introduce por un compresor o fuelle rotatorio. Hay un tubo para el desprendimiento de anhídrido sulfuroso y un embudo para introducir el azufre durante el funcionamiento. La parte superior del horno y el embudo, que es la zona más caliente, están enfriados por agua de refrigeración. Estos hornos se construyen en seis tipos de 0.14 a 1.72 metros cuadrados de base, para consumos de setenta y cinco a novecientos veinticinco kilos de azufre por hora.

La MASCHINENBAU A. G. HUMBOLDT, KALK (Colonia), construye en tamaños para consumos diarios de una a diez toneladas de azufre un horno moderno de gran potencialidad y sencillez. Consiste en un cilindro de plancha revestida de material refractario y provisto de varios platos de fundición superpuestos. El plato más elevado lleva una abertura que puede graduarse mediante una

aguja y recibe el azufre bruto. Por combustión de la porción contenida en los platos inferiores, funde el azufre del recipiente superior (ciento quince grados centígrados más o menos), gotea en el plato inmediato inferior, y de éste rebosando pasa al siguiente. El acceso del aire a los distintos platos se puede graduar mediante puertas, regulándose así la velocidad de combustión. Los gases salen por tubo lateral.

Uno de los tipos más populares construidos en los Estados Unidos es el que se muestra en el diagrama No. 1, de cilindros de hie-

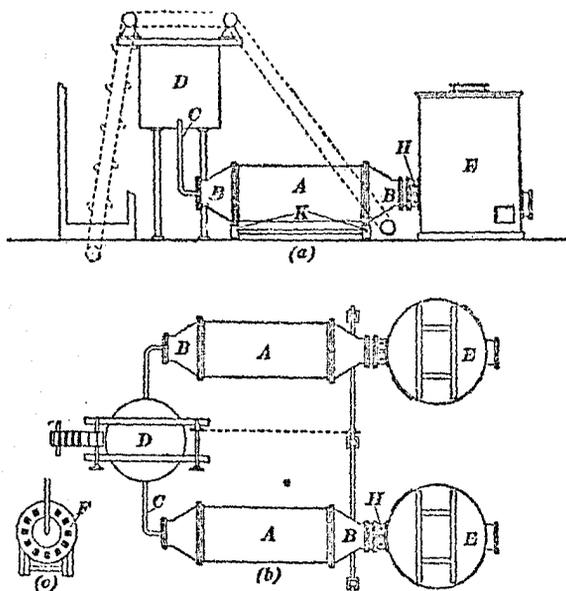


FIGURA No. 1.

ro fundido o de acero A, con extremos cónicos remachados B. Reposa sobre rodillos K que giran por medio de engranes, los cuales dan a los cilindros horizontales un movimiento lento de rotación de una y media revoluciones por minuto. Se construyen de muy distintos tamaños. Dos de cuatro pies de diámetro y quince pies de largo son suficientes para una fábrica de cien toneladas americanas de celulosa.

El cono anterior del horno tiene un regulador de tiro K, para regular la admisión de aire; también está equipado para recibir el azufre, ya sea en forma sólida por un gusano de metal, giratorio, colocado inmediatamente encima del quemador, o en forma fundida, por una tubería C que recorre el eje del horno. En este último caso, a menudo se funde el azufre en un tanque D, equipado con serpentín de vapor, del cual el azufre fundido fluye a los distintos quemadores. Pero muchas fábricas han colocado el tanque inmediatamente encima de cada quemador individual, o encima de la cámara de combustión, así utilizando el calor del quemador y disminuyendo mucho el consumo de vapor para este objeto.

Cuando gira el horno, el azufre fundido se adhiere a las paredes del cilindro y es arrastrado hacia arriba parte de la vuelta antes de caer, aumentando así la superficie expuesta de la masa de azufre. El cono posterior está conectado a un tubo corto que conduce a la cámara de combustión E, la que es una gran cámara de acero en la cual los gases de los quemadores se mezclan íntimamente con aire, para asegurar una combustión completa del azufre que haya podido evaporarse, pero no quemarse totalmente hasta aquí. Un regulador adicional de tiro H, permite al operador admitir y regular el aire extra, necesario para una combustión completa.

MARSDEN & PAUL de Lyon Falls, E. U., construyen hornos rotativos para esta industria, además de otras cosas.

Varias patentes cubren nuevos dispositivos para regulaciones automáticas y mayores rendimientos. Un nuevo quemador inyecta azufre fundido por medio de una bomba de pistón, o centrífuga a través de tuberías con camisa de vapor a una tobera atomizadora del tipo de los quemadores de petróleo. La tobera alargada se encuentra colocada en un extremo de una cámara de combustión, de acero, horizontal, estacionaria, cilíndrica.

Un arreglo novedoso para el enfriamiento parcial que se ha llegado a emplear con este tipo de quemador, es una caldera de calor de desperdicio, del tipo de tubos de agua, que reduce la temperatura de los gases de quemador rápidamente hasta unos cuatrocientos cincuenta grados Fahrenheit. En este proceso se genera vapor a razón de 2.3 libras por libra de azufre que se quema, a una presión de ciento ochenta a doscientas libras manométricas. Ade-

más de producir vapor, este arreglo reduce el trabajo requerido del enfriador ordinario que veremos más adelante, aumentando su vida y reduciendo los costos de mantenimiento apreciablemente.

Las ventajas del quemador de tipo de inyección de azufre son: Ponerse en marcha rápidamente y poderse parar casi instantáneamente; eliminación casi completa de trióxido en esta parte del sistema; habilidad para producir una alta concentración de anhídrido sulfuroso (diecinueve y medio a veinte por ciento).

**Quemadores de Piritas.**—Los hornos para quemar piritas son casi de los mismos tipos que los hornos mecánicos de tostación empleados en la industria del ácido sulfúrico; no obstante, correspondiendo al distinto objeto a que se destinan los gases, se conduce la combustión de manera que resulten más ricos en anhídrido sulfuroso y se cohiba la formación del trióxido de azufre.

El horno HERRESHOFF de la METALLBANK consume de tres a cuatro toneladas diarias y es de fácil reparación. El horno sistema MORITZ de SIEGFRIED BARTH, DESSELDORF-OBERKASSEL es de ocho a nueve toneladas diarias de capacidad, y los hornos KAUFFMANN de cinco a siete pisos de la ERZROST-GESELLSCHAFT son de alimentación automática y consumen de cinco a doce toneladas diarias. El WEDGE, muy usado en América, es parecido al HERRESHOFF.

En todos estos quemadores el mineral es removido por brazos con dientes. Un horno chico de tres y medio metros de diámetro requiere de uno a dos caballos y tostará de una y media a dos toneladas de pirita en veinticuatro horas.

El poner en marcha los hornos de pirita es más difícil que los hornos de azufre, así como el control de la admisión de aire.

Una nueva mejoría en estos hornos es el sistema usado en el Canadá, llamado "Nichols-Freeman Flash Roasting System", cuya característica sobresaliente consiste en pulverizar la pirita previamente en un molino de bolas. Aire, que puede estar precalentado, arrastra al polvo y se forza a través del horno. Después de pasar por cámaras donde se eliminan las cenizas y se quema por completo todo el azufre los gases pasan a una caldera de calor de desperdicio. Aquí se generan alrededor de una y media libras de vapor a

doscientos grados Fahrenheit por libra de piritas quemada. Las ventajas de este sistema, comparadas con otros métodos de quemar piritas son: combustión más completa y, por lo tanto, mayor eficiencia; mayor concentración de anhídrido sulfuroso en los gases producidos; utilización de calor de desperdicio para generación de vapor. Por este método se han quemado piritas de contenido de azufre muy bajo, variando entre treinta y cinco y cincuenta y uno por ciento, que son un subproducto de operaciones de minería. El precio de la piritas varía con la cantidad de azufre que contiene, siendo la teórica de 53.4%.

## CAPITULO III

### Gases de Combustión y Requemador.

De acuerdo con la estequiometría, aceptando para el aire una composición volumétrica de 21% de oxígeno y de 79% de nitrógeno, al quemar azufre la concentración máxima de anhídrido sulfuroso teóricamente obtenible sería de 21%, pero nunca se obtiene un gas de esta concentración en la práctica sino que fluctúa entre el 14% y el 18% dependiendo del control y del método de enfriamiento de los gases. De la regulación de la alimentación de aire depende el grado a que se oxide el azufre y que los gases se diluyan con exceso de aire.

En el caso de las piritas el gas más concentrado posible es de 16.2% de anhídrido sulfuroso. En la práctica se puede obtener una concentración de 12% a 14% con equipo moderno. Conociendo la temperatura del aire ambiente, un pequeño cálculo estequiométrico da los metros cúbicos de aire necesarios por kilo de azufre, variando en el caso de la pirita con la composición del mineral.

La cámara de combustión ya mencionada tiene por objeto principal impedir que pase el azufre sublimado completando la combustión del mismo. Está forrada por dentro de ladrillo refractario y tiene por dentro paredes intermedias para hacer que se depositen las partículas de polvo y asegurar un buen mezclado de los gases. El forro de la cámara sirve para mantener a los gases a una temperatura, superior a los mil grados centígrados, a que salen del horno, ya que de seiscientos a novecientos grados se encuentra que se produce el máximo de anhídrido sulfúrico, mientras que abajo de cuatrocientos y arriba de mil grados práctica-

mente no se forma, lo cual concuerda bastante bien con la parte teórica expuesta. En ella se vió que los catalizadores podían echar por tierra las predicciones hechas en ausencia de ellos, y en efecto el contenido de anhídrido sulfúrico de los gases es más grande de lo que se espera debido a que, desgraciadamente, el metal de los quemadores y de las tuberías actúa como catalizador positivo en el caso de la combustión de azufre. En el caso de las piritas el contenido de anhídrido sulfúrico es aún más alto debido a que el mineral mismo, las cenizas y las impurezas funcionan como sustancias de contacto y aceleran la formación de anhídrido sulfúrico aun a bajas temperaturas.

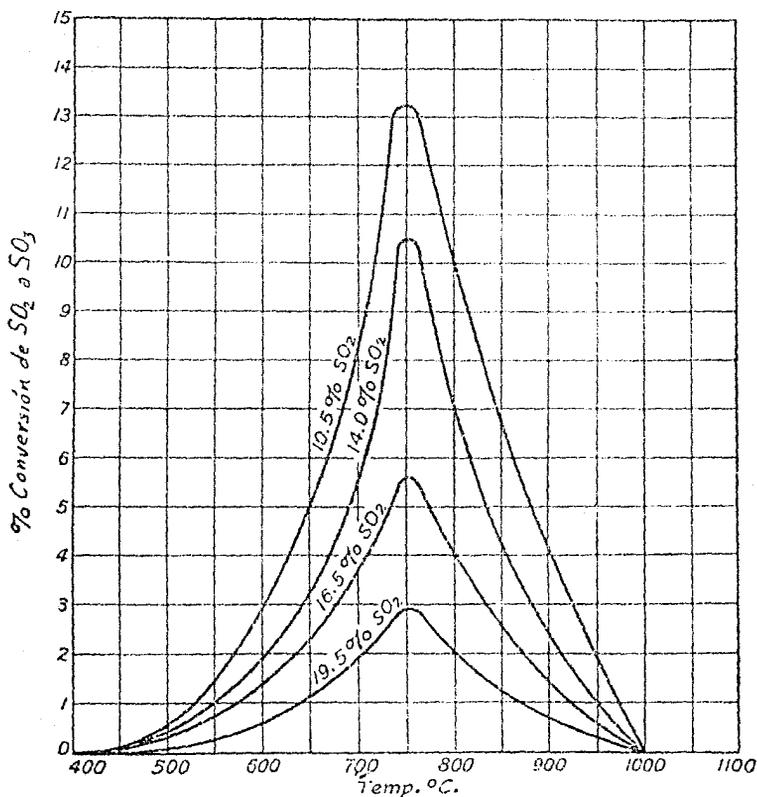


FIGURA II.

Las investigaciones a este respecto del "Institute of Paper Chemistry" se muestran en las figuras II y III, en las que se puede ver el efecto catalizador de tubería de hierro (figura II), y en contraste la conversión de anhídrido sulfuroso a sulfúrico cuando la única sustancia en contacto fué material refractario con 50% de alúmina (figura III).

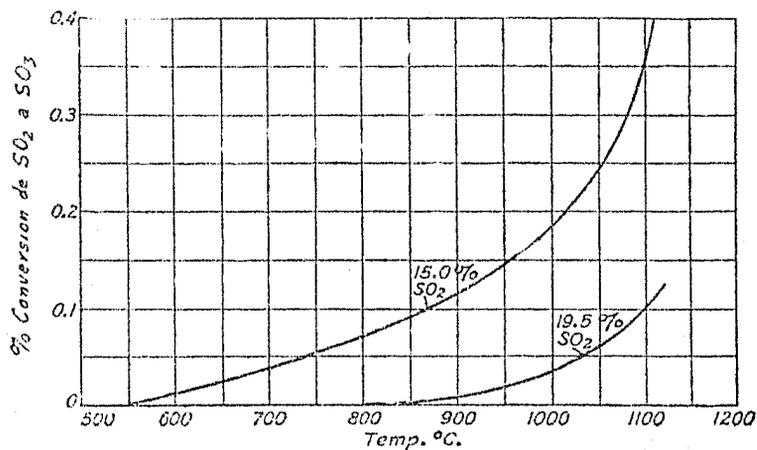


FIGURA III.

## CAPITULO IV

### Purificación y Enfriamiento de los Gases

Los gases que salen de la combustión alrededor de los mil grados centígrados tienen anhídrido sulfúrico, polvo y calor sensible que hay que eliminar antes de que entren a formar la lejía.

Se efectuará un sencillo cálculo general para darse idea de la cantidad de calor que sale con los gases, producido en la combustión.

Se usa como base de cálculo un átomo libra de azufre, sabiendo que éste al quemarse a 64.4°F. para producir anhídrido sulfuroso emite 127 700 B.T.U. Efectuando el cálculo correspondiente se obtienen 129 070 B.T.U. para esta misma reacción a 840°F.

Se supondrá que la materia prima entra a 80°F., que el azufre se quema a 480°F., su punto de ignición, y que los gases salen a 1800°F. Se tomará como capacidad media calorífica del azufre, entre las temperaturas en que existe como tal, 6.5 cal. por átomo gramo, ó 11.7 B.T.U. por átomo libra. Las capacidades caloríficas de los gases se toman de la figura 1 de la referencia 1.

Si se toma como concentración final de anhídrido sulfuroso el 16% en volumen, esto significa una proporción inicial de 6.25 mols. de nitrógeno más oxígeno por átomo de azufre.

Calor entre 80° y 480°

1 átomo de azufre  $11.7 (480-80) = \dots\dots\dots 4\ 680$  B.T.U.  
6.25 mols. nitrógeno y oxígeno  $6.25 \cdot 7 (480-(80)) = 17\ 500$  „

Entre 480° y 1800°

Por cada mol. de anhídrido sulfuroso hay 5.25 mols.  
de nitrógeno y oxígeno.

1 mol. de anhídrido sulfuroso

$$12 (1800-80) - 9.7 (480-80) = \dots\dots\dots 16\ 700$$

5.25 mols. de nitrógeno y oxígeno

$$5.25 (7.5(1800-80) - 7(480-80)) = \dots\dots\dots 52\ 500$$

---

91 380 B.T.U.

De aquí que los gases salen con un 70.8% del calor producido en la reacción que llega a unas 8,049,000 B.T.U. por tonelada de dos mil libras de azufre quemado.

En los quemadores en que se usa el calor de desperdicio para producir vapor, se deja que los gases suban a más altas temperaturas.

La eliminación del anhídrido sulfúrico se efectúa generalmente en lavadores de gas que no son otra cosa que cámaras de plomo en las cuales los gases se encuentran con una lluvia fina de agua. Para esto se aprovecha el hecho de que el anhídrido sulfuroso sea muy poco soluble a la temperatura a que se encuentran los gases, tal como puede verse en la figura IV.

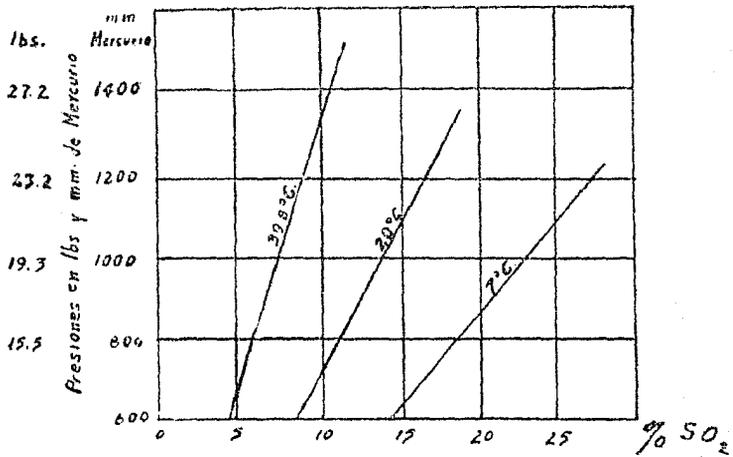


Fig. IV

En cambio el anhídrido sulfúrico y el polvo son fácilmente retenidos por el agua, enfriando un tanto los gases al mismo tiempo. Las cámaras de lavado son prácticamente indispensables en el caso de usar piritas, pues es mucho mayor el contenido de polvo y anhídrido sulfúrico. En los quemadores eficientes de azufre puede dispensarse el uso de dichas cámaras.

En seguida, los gases pasan a enfriadores que pueden ser de muy diversos tipos. En general, son cambiadores de calor en los que el medio frío es agua y el objeto es enfriar los gases lo más rápidamente posible para evitar una segunda formación de anhídrido sulfúrico, así como para llevar el anhídrido sulfuroso a una temperatura a la que se facilite su absorción en el agua.

JUNG & LIDIG construyen torres de enfriamiento y purificación en las que desemboca el tubo ascendente del horno de modo que los gases la recorren hacia abajo al mismo tiempo que una lluvia de agua a cincuenta grados centígrados. La torre es de planchas de plomo y está internamente refrigerada por tubos de agua transversales y externamente por una chaqueta de agua.

Analizando el proceso de difusión del anhídrido sulfúrico de la fase gaseosa a la líquida, vemos que, siendo un gas bastante

soluble, la resistencia principal a la difusión será  $\frac{1}{kg}$ , en donde

kg es el coeficiente de transmisión para la fase gaseosa. Esto es, el caso es uno en que la fase gaseosa controla. Cualquier factor que tienda a disminuir el grosor de la película de gas o a aumentar la turbulencia aumentará la velocidad de absorción.

Hay una cantidad mínima de agua para efectuar la absorción del anhídrido sulfúrico; si se usa menos de ella, se establecerá un equilibrio que requiere el uso de una torre de dimensiones infinitas para efectuar la absorción. Esta cantidad mínima de agua se verá al discutir la absorción del anhídrido sulfuroso.

Aunque el aparato descrito trabaja a corriente paralela, se hace deseable la operación a contracorriente porque la agitación de los gases es mayor, el agua evaporada se encuentra con la más fría y vuelve a condensarse, y por algunas ventajas mecánicas en la separación de los gases. Así trabajan las más modernas to-

res de refrigeración de la ERZROST-GESELLSCHAFT M.B.H., de Colonia. En lugar de rociadores que se tapan fácilmente, usa placas desparramadoras para la subdivisión del líquido. El agua de loción se recircula por una bomba que toma de la superficie del depósito al fondo de la torre para que queden depositadas las impurezas. El agua que penetra a la torre, de sesenta a setenta grados centígrados no absorbe ácido sulfuroso y en cambio retiene completamente el polvo arrastrado y el anhídrido sulfúrico. Así se consigue reducir a un mínimo de sólo unos metros cúbicos el consumo diario de agua a pesar de determinar una notable refrigeración de los gases. No se debe, sin embargo, exceder la recirculación del agua de absorción, pues no hay que olvidar que el proceso de difusión a través de las películas depende en su intensidad de las diferencias de concentraciones.

El enfriamiento de los gases se completa haciéndolos pasar por refrigerantes de tubos de plomo de seis pulgadas, arreglados en paralelo y acoplados a cabeceiras de plomo. Todo el sistema se encuentra sumergido en un tanque. El gas circula a contracorriente del agua que se está renovando en el tanque. Sin embargo, con este sistema, la circulación del agua nunca puede ser muy buena, lo que causa que se caliente alrededor de los tubos y poco en total, disminuyendo así el gradiente de temperatura entre gas y agua, desperdiciando agua y en general bajando la eficiencia.

En el enfriador JENSSEN se remedian esos inconvenientes alternando tubos verticales de plomo, conectados en su parte superior por codos en U. Se rocía agua sobre las tuberías desde arriba, y fluye formando una película delgada alrededor de los tubos. Se combina con el enfriador de tanque. Con este enfriador los gases pueden llevarse muy cerca de la temperatura del agua.

Se podía haber predicho la mayor eficiencia de este último enfriador analizando las ecuaciones que para transmisión de calor ha desarrollado la Ingeniería Química en estos casos.

De una comparación entre las relaciones entre el flujo de calor y la fricción, así como del concepto de coeficiente de película en relación con el flujo de flúidos se ha llegado a la ecuación.

$$\left( \frac{h}{C_p G} \right) \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{2/3} = \frac{f}{2}$$

En donde

$C_p$  = calor específico

$G$  = masa velocidad

$h$  = coeficiente de transmisión de calor

$k$  = conductividad térmica del fluido

$f$  = factor de fricción en la ecuación de Fanning

$\mu$  = viscosidad a la temperatura media aritmética entre pared y fluido

y si  $w$  = flujo en masa por tubo

$S$  = Sección transversal llena de fluido, en un plano normal a la dirección de flujo

$$\text{como } G = \frac{w}{S}$$

$$h = \frac{w}{S} C_p \frac{f}{2} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{2/3}$$

se ve inmediatamente que siendo la sección transversal  $S$  mucho menor cuando hay flujo en forma de película, el coeficiente de transmisión de calor entre la tubería y el fluido es mayor. Se llega a esta conclusión viendo que los otros factores permanecen invariables, en cuanto afecta al coeficiente de transmisión de calor. En efecto, si expresamos el Módulo de Reynolds en la forma:

$$Re = \frac{4 w}{p' \mu}$$

siendo  $p'$  el perímetro mojado, veremos que no varía dicho módulo por el simple hecho de que el flujo sea en forma de película, y si el flujo es turbulento, como en general deberá serlo cuando es agua la que fluye por gravedad, la relación entre el factor de

fricción y el número de Reynolds es aproximadamente la misma. Las propiedades físicas del fluido son las mismas, y por lo tanto  $C_p$ ,  $\mu$  y  $k$  no varían.

El número mínimo de libras de agua por hora necesarias para que el flujo sea turbulento se puede obtener despejando  $W$  del número de Reynolds y substituyendo éste por su valor crítico. Si tomamos éste como 2100, se tiene

$$W = \frac{2100}{4} \rho' \mu$$

para un tubo de seis pulgadas y agua a cien grados Fahrenheit se tendrá:

$$W = \frac{(2100)(3.14)(0.5)(0.684)(2.42)}{4}$$

lb

$$W = 1365 \text{ — de agua por tubo.}$$

hr.

El ventilador necesario para el flujo de los gases se puede calcular sabiendo la pérdida de presión que se origina a través de los distintos aparatos. El cálculo teórico en este caso tiene complejidades que pueden restarle exactitud en conformidad con la práctica, debido a los numerosos y grandes cambios de forma y sección del conducto y la variación de temperatura y presión de los gases. No por eso deja de dar indicios útiles y debe efectuarse en secciones, calculando la pérdida de presión debida a aumento de sección y a contracciones repentinas por las fórmulas conocidas para estos casos. La pérdida en los codos se añade a la longitud total de tubería recta en sus equivalentes, y la pérdida en dicha tubería puede calcularse de la ecuación de Bernoulli

$$-v dp = \frac{v dv}{g} + \int \frac{V^2 dN}{2g}$$

en la que  $\alpha = ca.1$  debido al flujo turbulento de los gases.

Substituyendo  $G$  por  $\frac{V}{v}$ , y dividiendo por  $v^2$

$$-\frac{dp}{v} = \frac{G^2 dv}{v g} + \int \frac{G^2 dN}{2 g m} \quad R'T$$

Usando una  $R'$  adecuada se puede substituir  $\frac{R'T}{p}$  por  $v$  de donde

$$-\frac{p dp}{R'T} = \frac{G^2 dv}{v g} + \int \frac{G^2 dN}{2 g m}$$

Para integrar, se puede usar una  $T$  calculada de la diferencia media con la  $t$  del agua de enfriamiento que tomada en promedio se puede considerar constante. La  $T$  tendrá que ser tomada promedio o integrada gráficamente contra  $N$ . En el primer caso quedaría

$$\frac{p_1^2 - p_2^2}{2(R'T_{m.})} = \frac{G^2}{g} \ln \frac{v_2}{v_1} + \int_{pr.} \frac{G^2 N}{2 g m}$$

Sin embargo, como el cambio de temperatura es tan fuerte, no puede efectuarse el cálculo directamente para todo el tubo, sino en secciones para las que sea válida la media usada.

El cálculo de la pérdida de presión por fricción en las torres de empaque se complica debido a la absorción de anhídrido sulfuroso, lo que reduce el volumen de los gases y al hecho de que el empaque en este caso son los trozos de piedra caliza que varían de tamaño conforme se van disolviendo, lo que causa variación en los factores de la ecuación modificada de Panning.

$$\frac{dF}{dN} = \frac{4 F F' V_o^2}{2 g D_p}$$

donde  $F$  representa la pérdida por fricción,  $N$  el espesor del empaque,  $D_p$  el diámetro del empaque y  $V_o$  la velocidad

superficial del gas basada en la sección transversal de la torre vacía.  $f'$  y  $f''$  son factores de fricción de empaque y pared. La velocidad del agua que se convierte en lejía en la torre influye en la fricción y debe tomarse como un porcentaje de los resultados dados por la gráfica que da A. M. White (Referencia 1, Pág. 96) basada en la ecuación expuesta, de los valores de  $f'$  y  $f''$  contra un módulo de Reynolds modificado.

Los investigadores recientes de la pérdida de energía que sufre un fluido que pasa a través de un empaque se pueden dividir en dos grupos. En el primero están Zeisberg y Furnas que han puesto en correlación sus datos prácticos y experimentales en una forma empírica. Burke y Plummer así como Chilton y Colburn del segundo grupo han deducido ecuaciones más o menos semejantes: los primeros de un análisis dimensional y la consideración de un factor  $f$  de fricción de espacio libre obtuvieron para un flujo turbulento

$$\frac{\Delta P}{L} = k \frac{\rho u^2 S}{f^3} \left( \frac{u S}{\rho u} \right)^{2-n}$$

donde  $k$  = constante

$u$  = velocidad lineal del fluido

$\rho$  = densidad del fluido

$\Delta P$  = pérdida de presión

$L$  = longitud de empaque

$S$  = superficie de la unidad de empaque

$n$  = exponente que varía con el tipo de flujo

$\mu$  = viscosidad del fluido.

El factor  $f$  se puede determinar pesando un volumen conocido de empaque y usando la relación:

$$f = \frac{\text{densidad de empaque} - \text{densidad aparente de empaque}}{\text{densidad de empaque}}$$

En cuanto a la determinación de  $S$ , Martin ha demostrado que la superficie de un agregado de partículas irregulares siempre es

menor que el determinado de los cálculos basados en un diámetro promedio suponiendo que sean esferas en cuyo caso para  $N$  partículas

$$S' = \pi d^2 N$$

mientras que para partículas de forma irregular

$$S = \beta d^2 N$$

donde  $\beta$  se define como factor de forma de superficie, siempre menor de  $\pi$ . El tamaño de las piedras de empaque en nuestro caso puede tomarse como constante según la consideración que se hará al discutir la absorción en las torres.

Chilton y Colburn consideraron el flujo de gas como si tuviera lugar a través de una serie de pequeños orificios e introdujeron una corrección para una porción de la pérdida de energía en términos de la expansión y contracción del fluido al pasar a través de ellos. La fórmula desarrollada contiene, sin embargo, factores indeterminables. La ecuación de Burke y Plummer parece ser más exacta y ha sido considerada en mayor detalle en conexión con los datos disponibles hasta la fecha.

**Ubicación del ventilador.**—El ventilador puede colocarse a la entrada del horno, antes de la absorción, o después de la absorción. Como la cantidad de gases que fluyen es la principal variable controlable que determina la cantidad y calidad de lejía producida, la posición y trabajo del ventilador tienen bastante importancia. Las mejores condiciones de trabajo se obtienen usando un ventilador con número de revoluciones variable, que trabaje por aspiración a través del horno. Así se pueden abrir o cerrar las entradas de aire al quemador para mejor control. El ventilador tiene más larga vida cuando los gases que circulan por él están fríos y poco cargados de anhídrido sulfuroso, por esto sería buena su colocación a la salida de los gases de desecho de las torres. Además, en esta forma, el volumen de los gases es más pequeño por su baja temperatura. Colocando el ventilador a la entrada del aparato de absorción, los gases ya están bastante fríos, hay mejor acceso a él, y hay mayor presión en el aparato de absorción.

El material económico más resistente al anhídrido sulfuroso es el plomo, por lo que se usa en la mayor parte de las tuberías y

conexiones. El ventilador resistente al anhídrido sulfuroso es fabricado en bronce u otras ligas especiales, por varias casas y su selección estriba en escoger una casa que reúna la confianza y la economía.

Transmisión de calor. La transmisión de calor en la tubería al enfriar los gases es calculable usando una U, coeficiente de transmisión de calor total, que comprende los términos adecuados. Se tiene en el caso de los enfriadores de agua en forma de película, que estos términos contienen la h de la película de gas que fluye dentro de la tubería, la k de la tubería de plomo y la h' de la película de agua fuera de la tubería.

La h puede determinarse por la ecuación dimensional

$$h = 0.0144 \frac{C_p G^{0.8}}{D^{0.2}}$$

y para h' tenemos

$$\frac{h'}{C_p \sqrt{2g\rho^2 z}} = \frac{1}{2} f^{0.3} \left( \frac{k}{C_p u} \right)^{0.3}$$

donde Z es la velocidad masa por pie de superficie mojada,

Sin embargo, como estas ecuaciones son recomendables con exactitud solamente para una sección de tubo, hay que tomar valores medios para cada tubo de enfriamiento o integrar gráficamente en la ecuación

$$dq = U dA \Delta$$

En el tanque enfriador surgen las complicaciones que se encuentran en los cambiadores de calor donde el enfriamiento no es ni paralelo ni a contracorriente, sino una mezcla de ambos. Para este caso se han desarrollado gráficas empíricamente, según la cantidad de tubos, etc. En el caso del tanque es tan grande la cantidad de agua enfriadora, que si se hace circular con rapidez sería posible considerar una diferencia de temperaturas media logarítmica con el gas.

La temperatura tan alta de los gases a la salida de la cámara de combustión debe causar una pérdida apreciable por radiación, especialmente en estos gases que tienen moléculas asimétricas, pero ha de evitarse que el trecho en que esto sucede sea muy grande, pues como ya se dijo, hay que bajar la temperatura súbitamente. En casos en que sea imposible la conexión corta entre quemador y enfriamiento debe llegarse al extremo de evitar la pérdida por radiación aislando la tubería.

La transmisión de calor en las torres purificadoras y enfriadoras se puede calcular por

$$dq = (Ua) (S dN) (\Delta T)$$

donde  $a$  son los pies de superficie de transmisión por pie cúbico de aparato y se determina junto con  $U$  en B.T.U. por ahora por pie cúbico por grado F.

## CAPITULO V

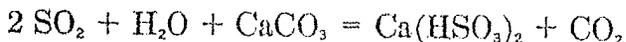
### Absorción del Anhídrido Sulfuroso

Una vez enfriados los gases, se debe de ponerlos en contacto con agua en presencia de compuestos de calcio y magnesio con los que se forman el bisulfito de calcio  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  y el de magnesio  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ . Aunque ha habido muchos sistemas de absorción en distintas fábricas, hoy en día se distinguen dos procedimientos principales:

A—El sistema de las torres en el cual los gases se introducen por el fondo de torres que se han cargado de piedra caliza o dolomita, sobre la que corre agua que cae de la parte superior de las torres.

B—El sistema de la lechada de cal en el cual los gases se hacen entrar en contacto con una suspensión de hidróxido de calcio en agua (lechada de cal). Ambos procesos han existido desde los primeros días del proceso al sulfito, y se han hecho una gran cantidad de modificaciones de los sistemas originales.

A—SISTEMA DE LAS TORRES.—Nos encontramos aquí con un caso típico de absorción en torres de empaque, complicado con una reacción secundaria, ya que, al pasar los gases, compuestos de anhídrido sulfuroso, nitrógeno y oxígeno proveniente del exceso de aire, se absorbe el anhídrido sulfuroso en el agua; el ácido sulfuroso resultante inmediatamente ataca al compuesto de calcio para formar monosulfito de calcio, sal que es prácticamente insoluble en el agua, pero se combina con un exceso de anhídrido sulfuroso para formar bisulfito de calcio soluble. La reacción química que tiene lugar puede expresarse como sigue:



Además del anhídrido sulfuroso que se combina con el calcio, el ácido producido siempre contiene una cantidad de anhídrido sulfuroso libre, o sea anhídrido sulfuroso combinado con el agua solamente, de manera que la fórmula del ácido puede expresarse como  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2$  (en  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Como la primera reacción que se efectúa es la del anhídrido con el agua, puede decirse que ésta controla el resto del proceso.

**Velocidad de absorción.**—Se ha demostrado que, bajo unas condiciones dadas, la velocidad instantánea de transmisión de una fase a otra es proporcional a la superficie de contacto entre las fases y al gradiente de concentración a través de cada una de las dos películas en cada lado de la interfase, estando ahí las dos fases en equilibrio.

Tomando  $\underline{k}_Y$  y  $\underline{k}_L$  a los coeficientes individuales de la película de gas y de la película de líquido respectivamente,  $\underline{N}$  a los moles de soluto absorbidos por hora,  $\underline{G}$  a los moles de gas libre de soluto por hora,  $\underline{L}$  a los moles de agua por hora,  $\underline{l}$  a la altura de la torre de empaque,  $\underline{S}$  al área de la sección transversal del aparato,  $\underline{a}$  a la superficie interfacial de contacto entre el gas y el líquido por unidad de volumen del aparato (siendo  $aSl = A$ ) y  $\underline{X}^*$  e  $\underline{Y}^*$  a las concentraciones de líquido y gas respectivamente en el equilibrio, y por lo tanto en la interfase, el transporte de materia puede expresarse como sigue:

$$dN = LdX = k_L a S (X^* - X) dl = GdY = k_Y a S (Y - Y^*) dl$$

En nuestro caso la resistencia de la película gaseosa es considerable debido a la solubilidad del anhídrido sulfuroso y podemos decir que la fase gaseosa controla gran parte del proceso. La fuerza impulsora que causa la transmisión a través de la película gaseosa es  $Y - Y^*$  y podemos escribir la ecuación de transmisión en la forma

$$\frac{dY}{Y - Y^*} = \frac{k_Y a S dl}{G}$$

y conociendo las constantes  $\underline{k}_v$ ,  $\underline{a}$  y  $\underline{S}$  se puede calcular la altura de la torre determinando la integral del primer término,  $\frac{1}{Y - Y^*}$  que se hace gráficamente dibujando  $\frac{1}{Y - Y^*}$  contra  $Y$ .

Como en las torres el área mojada por unidad de volumen de torre  $\underline{a}$  no se conoce generalmente, el dato se expresa como el producto  $\underline{k}_g \underline{a}$ ,  $\underline{k}_v$  es el coeficiente usado cuando la fuerza impulsora se expresa en relación de moles en la fase gaseosa, y  $\underline{k}_g$  cuando se expresa en término de las presiones parciales del anhídrido sulfuroso.

Generalmente, datos que varían entre límites amplios pueden relacionarse por medio de la ecuación

$$\underline{k}_g \underline{a} = \phi V^{0.8}$$

En el caso de la absorción de anhídrido sulfuroso en torres de empaque de tabloncillos de madera se ha determinado la siguiente ecuación empírica

$$\underline{k}_g = \frac{(6.7) (10^{-4})}{d_s^{0.4} d_g^{0.2}} \left( \frac{V(d_s + d)}{d_s} \right)^{0.8}$$

donde  $\underline{V}$  es la velocidad masa superficial del gas, es decir basada en la sección transversal de la torre vacía;  $d_s$  representa el claro entre los tabloncillos dado en pies,  $d_g$  representa la altura del tabloncillo y  $d$  el grosor.

Para la absorción de anhídrido sulfuroso en agua en torres de empaque llenas de coque de una pulgada se ha determinado la siguiente ecuación

$$\frac{1}{\underline{K}_g \underline{a}} = \frac{0.0022}{V^{0.8}} + 0.0047$$

y para una torre de empaque con coque de tres pulgadas

$$\frac{1}{K_g a} = \frac{0.00114}{V^{0.6}} + 0.00875$$

donde  $K_g$  es el coeficiente total.

Las ecuaciones de absorción y los valores numéricos que experimentalmente se han obtenido para coeficientes de transmisión aquí mencionados hacen esperar que la magnitud del coeficiente de película de gas será influenciado por casi las mismas variables que afectan la velocidad de flujo de calor a través de una resistencia de película. En efecto, en el caso de la transmisión de calor se sabe que el grosor de película, que es el segundo factor que determina el coeficiente de película, es esencialmente una función de la masa velocidad del fluido, de la viscosidad del fluido en la película y de la dirección de flujo de fluido con respecto a la película. Estas mismas variables determinan el grosor de la película en el caso del coeficiente de difusión. Desgraciadamente, en el caso que tratamos no se puede aumentar la temperatura para bajar la viscosidad, porque impediría la absorción y concentración del anhídrido sulfuroso, pero sí se puede usar una relativamente alta masa velocidad, y se usa el empaque para causar distintos ángulos de incidencia de fluido y líquido. En cuanto a la resistencia a la difusión en el cuerpo mismo del gas, es difícil predecir si será influenciada por la velocidad del mismo en un grado comparable a la resistencia de la película, porque los datos experimentales de transmisión de materia no son suficientes para valorar esto. Para unas condiciones dadas la proporción de la resistencia del cuerpo del gas al de la película depende del poder de difusión del sistema de que se trate. El sistema aire anhídrido sulfuroso con un poder de difusión 0.0542 gramos mol por centímetro por segundo, relativamente bajo, hace que aumente en importancia la resistencia de la película.

Los coeficientes que nos ocupan se han correlacionado por métodos semejantes a los usados en transmisión de calor, usando gru-

pos sin unidades. Así se ha encontrado que el grupo  $\frac{k_g D p}{D_m}$

(en el que D es el diámetro del aparato, p es presión parcial del gas,  $D_m$  es el poder de difusión del gas), es función del número de

Reynolds, y el grupo  $\frac{\mu}{MD_m}$  que es análogo al grupo de Prandtl

en transmisión de calor. Una ecuación que se ha determinado para la evaporación de varios líquidos a aire, pero que tiene analogías suficientes al caso que se está tratando, ya que el coeficiente de película es pequeño, es la siguiente:

$$\frac{1}{K_g a} = \left( 1080 + \frac{0.008}{D_m} \right) \left( \frac{\mu}{DV} \right)^{0.83}$$

El grado a que influye la película líquida puede verse como sigue: Representando por H la constante de la ley de Henry que se puede suponer válida para este caso se tiene

$$\frac{1}{K_g a} = \frac{1}{Hk_l a} + \frac{1}{k_g a} = \frac{1}{Hk_g a} + \frac{1}{\phi V^{0.6}}$$

La siguiente es una gráfica de  $\frac{1}{K_g a}$  contra  $\frac{1}{V^{0.6}}$  calculada

con un valor constante de k a. El valor cero del término de velocidad corresponde a un valor de 0.3 del término en que entra el coeficiente, lo cual es una indicación de que la resistencia de la fase líquida pudiera no ser totalmente despreciable. (Figura 5).

**Torres Mitscherlich.**—Las torres a menudo se llaman de Mitscherlich por haber sido usadas por Mitscherlich en sus primeros ensayos para obtener la pulpa al sulfito en escala comercial. En sus primeras instalaciones usó una sola torre que consistía de un

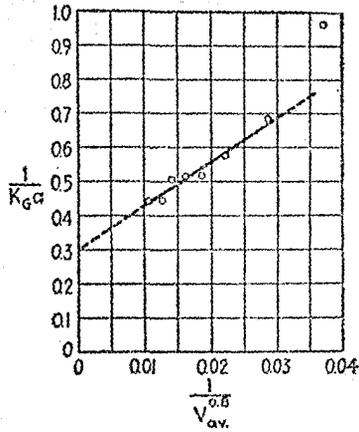


FIGURA 5.

tubo circular de madera de tres a cinco pies de diámetro y cien a ciento treinta y cinco pies de altura. Cerca del fondo se encontraba una pesada parrilla de madera que sostenía la piedra caliza la cual llenaba casi toda la torre que se encontraba abierta por su parte superior. Sobre la torre había un tanque del cual fluía agua a la torre, formando una película delgada sobre la superficie de la piedra. El gas de los quemadores pasaba por dos tuberías verticales conectadas a una cabecera arriba de la torre, y que alcanzaban hasta unas tres cuartas partes de la torre. Dichas tuberías servían de enfriador.

El tiro natural que se usaba en esta torre se obtenía por diferencia en el peso específico, y por la diferencia en la composición del gas. Más tarde se ayudaba al tiro con inyección de vapor. Pronto se substituyó el tiro natural por tiro forzado, ya que el clima afectaba mucho las condiciones. Así puede operarse mejor y se pueden usar varias torres.

**Otros sistemas.**—Kellner usó un sistema de seis torres más cortas. Cuando se usan varias torres todas están cerradas de arriba, excepto la última que permite el escape de los gases no absorbidos. Con estos sistemas no todo el anhídrido sulfuroso se absorbe en la primera torre, los gases por lo tanto se conducen por tu-

berías de plomo de la parte superior de la primera torre al fondo de la segunda y lo mismo sucede con las siguientes. El agua que desciende por la última torre absorbe el anhídrido sulfuroso restante formando un licor débil que se bombea arriba de la torre anterior. En esta forma, el líquido se vuelve gradualmente más concentrado mientras se va agotando el anhídrido sulfuroso.

Cuando se usan de seis a ocho torres, éstas son cortas, de unos veinte pies de altura. El sistema es fácil de cargar y permite regular la temperatura del gas entre las torres.

Con el sistema de una torre se sugirió la división de la torre en varios compartimentos lo cual evitaría que todo el peso de la piedra se concentrara sobre la parrilla inferior; también permitiría la alimentación de los compartimentos individuales a la vez que su inspección a distintas alturas. Otra ventaja que se le reputaba era que los compartimentos podrían cargarse con piedra de condición variable, y particularmente de contenido de magnesia variable (de importancia para la lejía resultante) regulando la solubilidad a las distintas alturas. En la construcción de torres modernas se ha abandonado esta idea y las torres se cargan únicamente por la parte superior, posiblemente porque el control es más fácil y los compartimentos restan capacidad a la torre. Para evitar que se atasque el empaque en los torres, se les da una forma ligeramente cónica, con la parte ancha hacia abajo. Además se usa ahora conereto, más bien que madera de pino, como material de construcción. Las paredes de las torres se forran de ladrillo ácido resistente vidriado, colocado en una mezela de litargirio, cemento y glicerina. La altura de las torres así como su número dependen de la capacidad descada tanto como de la calidad de la piedra caliza.

La figura seis muestra en planta y elevación una instalación en la que se ven dos quemadores de azufre A, una cámara de combustión B, una tubería C que conecta a la cámara de combustión con el enfriador D que consiste de tuberías de plomo, algunas sumergidas y otras regadas por agua. El ventilador de plomo E, movido por el motor F succiona el gas a través del enfriador y lo forza a través de la tubería de plomo G al fondo de una de las torres de conereto H, por N. La parrilla O se encuentra general-

Sistema de Torres JENSSSEN.

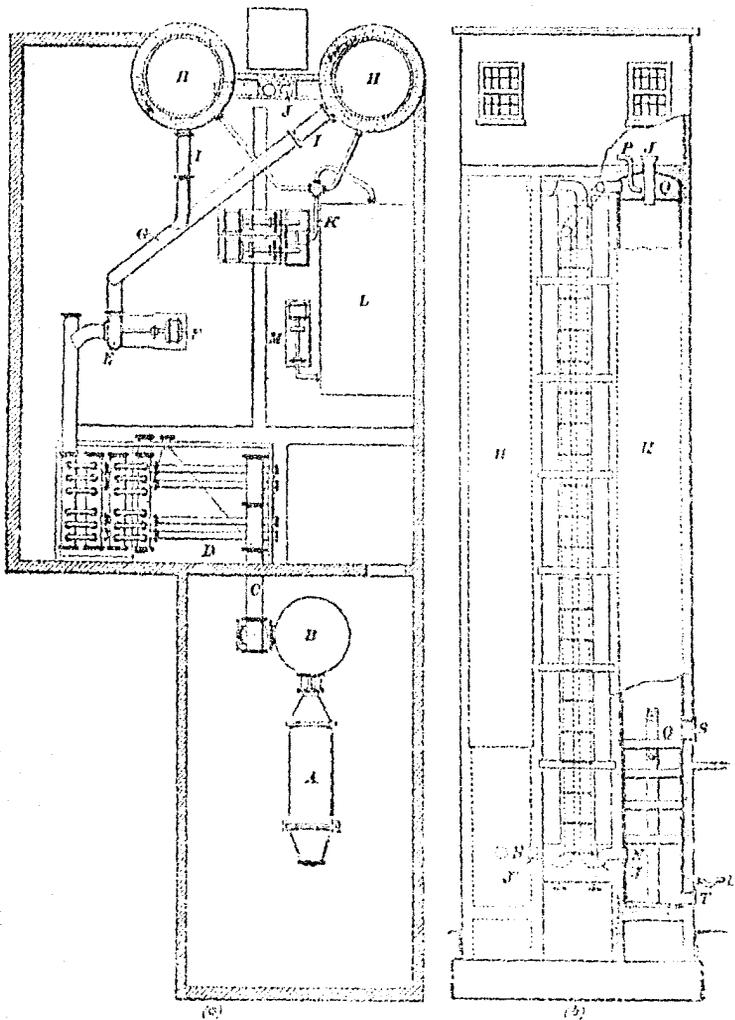


FIGURA 6.

mente diez y seis o veinte pies encima de la entrada de gas. El espacio entre la parrilla y la entrada está ocupado por un entretejido de madera, el que permite un contacto íntimo entre la mezcla de gas y ácido fuerte que desciende de la torre y sale por U.

Los gases no absorbidos pasan la parrilla y el anhídrido sulfuroso es absorbido gradualmente por el agua que baja disolviendo la piedra y enriqueciendo el ácido. De un setenta y cinco a noventa y cinco por ciento del anhídrido sulfuroso del quemador se absorbe en esta torre que se llama torre fuerte. Los gases no absorbidos salen por arriba de esta torre y son conducidos a través de la tubería J al fondo de la segunda torre que es entonces la torre de ácido débil, de construcción idéntica a la primera torre. Se bombea agua que se rocía por arriba de la torre de ácido débil, absorbiendo en su transcurso el anhídrido sulfuroso débil y formando ácido sulfuroso que ataca la piedra formando una solución débil de bisulfito la cual se bombea del fondo de esta torre fuerte a través de la tubería P, y se distribuye por la placa Q. La operación de las torres se hace reversible por las llaves y desviadores L: en cuyo caso la torre de ácido débil se vuelve torre de ácido fuerte y viceversa. Debido a la buena absorción del gas en la torre fuerte, el gas que entra a la segunda torre es tan débil que esta torre puede cargarse con piedra caliza durante la operación. El ventilador E está directamente conectado a un motor de velocidad variable F, permitiendo una variación en el volumen del gas, y por lo tanto una variación en la capacidad del sistema. Al pasar de la torre débil a la fuerte, el ácido pasa por el tanque de asentamiento L, en el que se quedan la arena y otras impurezas. La limpieza se hace por S y T.

El anhídrido sulfuroso total que sale de la torre fuerte puede regularse ajustando el gas y el agua. El anhídrido sulfuroso combinado con el calcio y magnesio y que se llama simplemente anhídrido sulfuroso combinado, puede regularse cambiando la temperatura del agua, puesto que la reacción con la piedra es mayor a más alta temperatura. La temperatura del agua usada para la fabricación del ácido es de gran importancia y para obtener uniformidad en el producto muchas fábricas la refrigeran.

Hay sistemas de tres torres en los que una de ellas siempre está siendo reparada o limpiada mientras trabajan las otras dos. Todas son intercambiables.

Cuando se echa a andar el sistema de las torres, se circula el ácido dentro de ellas hasta alcanzar la concentración deseada.

Al principio es muy débil puesto que toma algún tiempo el llevar el quemador a su capacidad. Durante este tiempo el ventilador trabaja a baja velocidad.

Suponiendo que el ácido descado permitiera subir la velocidad del ventilador en alto grado, dadas las condiciones de la torre, hay una velocidad máxima permisible para el gas, pues la fricción ocasionada por su paso puede llegar a ser tan grande, en un caso exagerado, que se inundan las torres por el líquido retenido en ellas. Como ya se hizo notar con anterioridad, la fricción del gas corresponde a la conocida expresión

$$\frac{f l \rho_g u_g^2}{2 g m}$$

F,

y en este caso  $m$ , el radio hidráulico medio, es igual a  $\frac{F}{a}$  donde  $F$

son los espacios vacíos, es decir, pies cúbicos de volumen libre, por unidad de volumen de la sección de empaque, y  $a$  es el área específica de contacto, o sean los pies cuadrados por pie cúbico de torre. Sin embargo, la fricción efectiva que sostiene al líquido no es la fricción total, sino una fricción por unidad de longitud. El factor de fricción  $f$  es sin duda una función de las velocidades de ambos líquido y gas, y es posible que se encuentren en forma de una proporción. A la velocidad de inundación esta fracción puede considerarse como la altura hidrostática necesaria para sostener el líquido en la torre. Esta debe de ser proporcional a la densidad  $\rho_L$  del líquido que está siendo sostenido. Si se igualan las dos alturas hidrostáticas, tenemos al arreglar los términos

$$\frac{f l \rho_g u_g^2}{2 g m} = \rho^L L$$

$$\phi \left( \frac{u_g}{u_L} \right) \frac{\rho_g}{\rho_L} \frac{u_g^2}{2 g m} = 1$$

$$\frac{\rho_G u_G^2}{\rho_L 2gm} = \phi \left( \frac{u_G}{u_L} \right)$$

Una gráfica para varios casos de éstos se encuentra en la página 492 de la referencia 1. Rara vez se llega a estos casos de velocidad máxima. La densidad que debe tomarse para el líquido es la del agua pura, ya que si se tomara la de la leña podría, con la velocidad máxima calculada, quedar retenida el agua entrante por la parte superior.

#### B.—SISTEMA DE LECHADA DE CAL.

La lechada de cal que se usa en este proceso se prepara apagando cal calcinada, con alto contenido de magnesia, en agua tibia contenida en un tanque equipado con un aparato de agitación. La cal y la magnesia se combinan con el agua formando hidróxidos de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



La cal hidratada que es muy poco soluble en agua se tamiza y pasa a un tanque con agitador para mantenerla en suspensión; luego se añade agua suficiente para darle una densidad de alrededor de un grado Bé.

Los sistemas de absorción en lechada de cal han sido perfeccionados y tienen, de acuerdo con las patentes de los fabricantes, características que los diferencian entre sí y que les dan ventajas más o menos importantes que en la generalidad de los casos se compensan. Los hay de Dougal, Frank, Burgess, Stebbins, Barker, etc.

El aparato de Frank, que trabaja intermitentemente, se puede describir someramente como sigue: La batería de absorción consiste de tres recipientes dispuestos a diferentes alturas. El gas entra en la suspensión de cal ya generalmente saturada, pasa luego al segundo recipiente que contiene más cal y llega al tercer recipiente

de absorción, cargado con lechada fresca, que retiene el resto del anhídrido sulfúrico contenido en el gas. Los dos primeros recipientes están cerrados, pero el tercero se mantiene abierto. Cuando en el primer recipiente la toma de muestra revela que la lejía ha alcanzado su grado máximo de concentración, se paran horno y ventilador y se recoge la lejía, para volver a llenar este recipiente con la lechada del segundo que la contiene a medio saturar, con adición de agua. El líquido del tercero se pasa al segundo y el tercero se carga con nueva lechada de cal proveniente de un depósito superior en que se apaga la cal. La interrupción de estas operaciones se aprovecha para cargar nuevamente el horno de azufre. Frank prefiere este trabajo intermitente porque permite la más fácil comprobación de la concentración de la lejía. Usando azufre de 98% de pureza el rendimiento del método de Frank es de 95%.

SISTEMA BARKER.—De los sistemas modernos el mejor conocido es el que se muestra en la figura 7.

Consiste de un sistema de cuatro tanques con una torre de absorción, todo combinado en una camisa de acero protegida por un forro ácido resistente. La lechada se alimenta a través de la tubería A al compartimento superior M, del cual fluye continuamente por un tubo de desbordamiento de plomo duro B al siguiente compartimento N, vaciándose en la misma forma al tercero P y cuarto R. Estos compartimentos están formados por particiones de placas perforadas C, por las cuales pasa el gas de la torre. La torre está formada por la parte inferior del cilindro de acero y está separada de la parte superior por medio de una división sólida D. Una tubería E que pasa por el centro de esta división conecta el compartimento inferior con la torre, y la válvula F puede operarse de manera de ajustar la concentración del ácido que fluye de la torre, controlando la velocidad de flujo del líquido en proporción a la alimentación de gas.

El ácido que baja a la torre fluye a una placa de distribución G y de ésta se desliza por el empaque de piedra ácido resistente, exponiendo así una gran superficie líquida con lo que se absorben los gases concentrados que entran por el fondo de la torre, por el

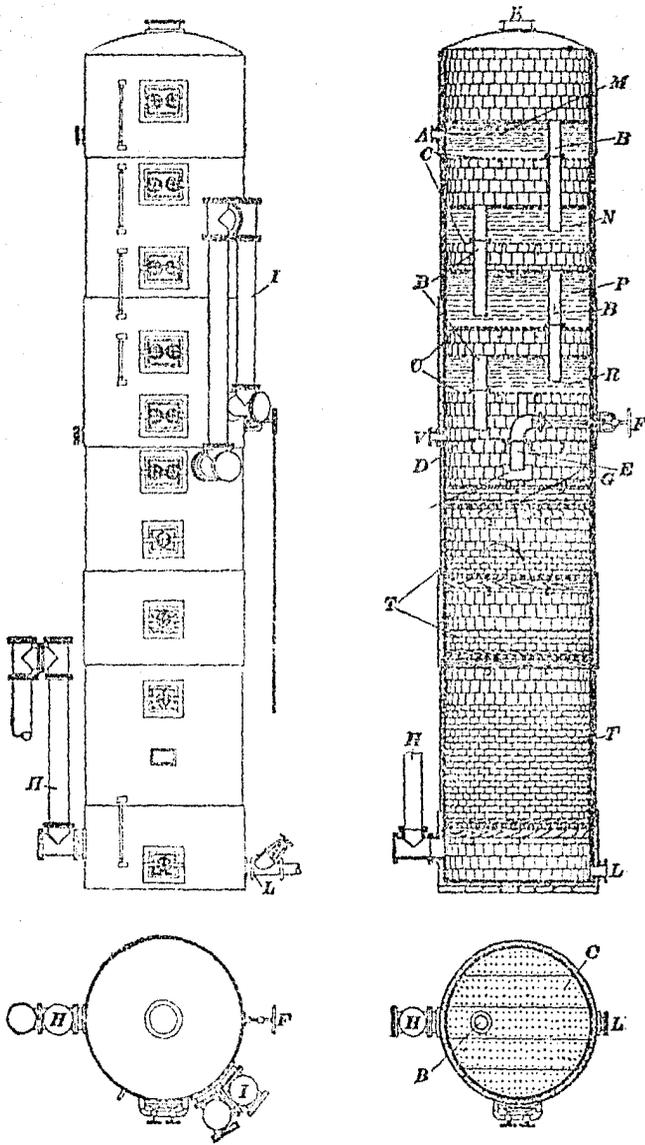


FIGURA 7.

tubo H. El gas que no es absorbido en la torre inferior pasa por la tubería I al fondo del compartimento inferior penetrando por la placa perforada. Los gases no absorbidos (nitrógeno y oxígeno) salen por la parte superior del último compartimento K.

Las perforaciones en las placas son muy pequeñas de manera de asegurar pequeñas burbujas obteniéndose una superficie mayor del gas expuesto y, por lo tanto, una absorción más eficiente, ya que las ecuaciones de absorción son básicamente las mismas que para el caso de las torres. El flujo de gas se regula de manera de impedir que el ácido pase a través de las perforaciones; esto es, que la presión del gas sea mayor que la del líquido. El gas puede forzarse a través del sistema por medio de succión con un vacío de unas nueve pulgadas de mercurio, o se forza a la entrada con una presión de cuatro y media libras por pulgada cuadrada.

El ácido producido sale del fondo de la torre a través de la tubería L. Los lodos de las impurezas de la cal se eliminan por V.

Para echar a andar el sistema, se introduce suficiente lechada para cubrir las placas y sellar el fondo del tubo B. Se pasa gas hasta que se alcanza ácido de la concentración deseada, después de lo que la entrada de lechada se abre un poco y el flujo gradualmente aumenta hasta obtenerse la uniformidad deseada en la calidad.

La capacidad de este sistema se regula por la cantidad de agua de cal admitida; y ya que debe haber cierta relación entre ésta y el gas admitido, el número o tamaño de las perforaciones debe de hacerse de manera de estar de acuerdo con estos requisitos.

El anhídrido sulfuroso combinado se controla por la concentración de la lechada de cal y la temperatura.

El diseño de las torres de platos o placas de acuerdo con la ingeniería química se hace en la forma más conveniente por una consideración de un plato teórico. El concepto del plato teórico supone que el contacto entre líquido y gas en un plato es lo suficientemente bueno para que el gas y el líquido que salgan del plato estén en equilibrio. El balance de materia para tal torre puede escribirse en términos generales del plato  $n$  en la forma:

$$G(Y_{n-1} - Y_1) = L(X_n - X_1)$$

Donde  $Y_f$  es la concentración de anhídrido sulfuroso final del gas que sale y  $X_f$  es la concentración de anhídrido sulfuroso en la lejía cuando se alimenta agua pura. La razón para usar  $Y_{n-1}$  y  $X_n$  es que el gas al entrar al plato  $n$  tiene una concentración  $Y_{n-1}$  y el líquido tiene una concentración  $X_n$  al salir de él.  $G$  son los moles del gas sin anhídrido sulfuroso que pasan por hora.  $L$  son los moles de agua pura que fluyen por hora. Si despejamos a  $Y_{n-1}$  de la ecuación anterior tenemos

$$X_{n-1} = \frac{L}{G} X_n + Y_f - \frac{L}{G} X_f$$

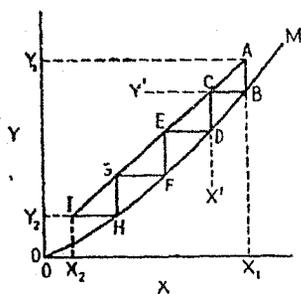


FIGURA 8.

y si hacemos una gráfica de esta ecuación en  $Y$  contra  $X$  da la línea recta  $AI$  en la figura 8.

$L$

Esta línea tiene la pendiente  $\frac{L}{G}$  a través de las coordenadas

$G$

de las condiciones finales. La línea  $OM$  representa la curva de equilibrio arbitrariamente dibujada para el ejemplo. Comenzando por el fondo de la columna, la composición del gas que entra y la del líquido que sale del plato inferior está representada por el punto  $A$ . Ahora bien, usando el concepto del plato teórico, el gas que sale

de este plato debe de estar en equilibrio con el líquido que sale del plato, esto es en equilibrio con  $X_1$ . Esta condición está representada por el punto B en la curva de equilibrio correspondiente a una composición de vapor Y, que a su vez está relacionada a la composición del líquido en el plato superior por la ecuación de la línea de operación en el punto C', que nos da  $X'$  para la composición del líquido. En esta forma es posible llegar al punto I; Tal procedimiento escalonado nos da el número de platos teóricos, cuatro en este caso.

En general, el número de platos de una columna real es mayor que el número de platos teóricos aunque puede en algunos casos ser menor. Esto se debe a que el gas que pasa por el líquido y sale de él no llega a quedar en equilibrio con éste. Esto está compensado en parte por el gradiente de concentración a través del plato que no se toma en consideración en la definición del plato teórico y que ayuda a la operación haciéndola más verdaderamente a contracorriente. Algunas gotas de líquido son aventadas al espacio de gas sobre el líquido por el gas que emerge; esto aumenta la superficie de contacto entre líquido y vapor y hace que se acerque más al equilibrio, pero aumenta la posibilidad de que pasen gotas de un plato a otro lo que tiende a destruir el efecto a contracorriente de la torre.

La eficiencia total de los platos se define como la proporción del número de platos teóricos al número de platos actuales que se necesita para la operación.

En el caso de la columna de lechada de cal, es difícil que el líquido de cualquiera de los platos llegue a estar en equilibrio con el gas que sale, debido a que además de la absorción del anhídrido sulfuroso debe efectuarse la reacción con la cal apagada.

En los cálculos de diseño, para unas condiciones dadas de operación, la curva de equilibrio y la línea de operación serían idénticas para las torres de platos y las torres de empaque si el material de operación fuera el mismo. Hay un método de diseñar torres de empaque en el que con la misma curva de equilibrio y de operación se determina el número de platos teóricos que se requeriría y luego se convierte la altura a torre de empaque multiplicando el

número de platos teóricos por la altura de empaque equivalente a un plato teórico, llamado H. E. T. P. (Height Equivalent to one Theoretical Plate). En otras palabras, es la altura de empaque que dé el mismo efecto que un plato teórico. Los valores H. E. T. P. se determinan experimentalmente calculando el número de platos teóricos que sean equivalentes a alguna torre real de empaque, en cuyo caso entraría un factor correspondiente a la diferencia entre operación con lechada de cal y con piedra caliza.

## CAPITULO VI

### Proporción gas líquido en los sistemas y comparación de éstos.

La proporción que debe haber entre el gas y el líquido es uno de los factores principales que controlan la producción de un ácido uniforme y de buena calidad. Como la operación permite la variación del volumen de gas o de líquido alimentado, se puede de una manera práctica, regular dicha proporción hasta obtener el resultado deseado; de manera que una vez establecida una rutina de proceso en la fábrica se sigue siempre dicha norma, pero todo el proceso está regido por los principios vistos.

Se puede despreciar para el cálculo la pérdida de anhídrido sulfuroso en los gases de escape que puede llegar a ser muy pequeña, y considerar que se absorbe todo. Conociendo el porcentaje de anhídrido sulfuroso en los gases del horno y la ecuación de absorción del mismo deducida para el aparato ya instalado, un balance de materia indica inmediatamente la proporción gas líquido que daría una composición deseada de lejía.

La línea de operación en una gráfica X, Y no debe tocar ni cruzar la curva de equilibrio lo cual exigiría un aparato de dimensiones infinitas para la absorción del gas; tampoco debe de separarse la primera curva de la segunda mucho, pues con esto resultaría una lejía muy diluída. El mínimo teórico de líquido resulta cuando la proporción gas líquido o sea la pendiente de la línea hace que ésta se acerque a la línea de equilibrio hasta tocarla o cruzarla. El mínimo de gas debe ser el que impida la formación del monosulfito.

En una comparación de los dos sistemas, esto es el de torres con piedra caliza y el de lechada de cal, haciendo caso omiso de

Los costos de compra de cada uno de ellos, surgen las siguientes consideraciones: Menor potencia se requiere en el sistema de las torres, y también se dice que requiere menos mano de obra que la operación del sistema con lechada de cal. Hay una diferencia en el producto, debido a que la cal con alto contenido de magnesia es ventajosa en el sistema lechada de cal, y por lo tanto se emplea en él. Como resultado, el ácido fabricado por el sistema de lechada tiene un contenido más alto de magnesia y se le han atribuido algunas ventajas para el proceso de la hervida de la madera. Las sales de magnesio son más solubles que las correspondientes de calcio, y por lo tanto no precipitan con tanta facilidad el monosulfito. El bisulfito de magnesio no se descompone con tanta facilidad y por lo tanto hay una liberación gradual del anhídrido en el proceso de la hervida cuando se usa un alto contenido de magnesia. Se pretende que esto permite una temperatura más alta en el proceso de la hervida. No hay duda de que la pulpa resultante de una hervida con un ácido de alto contenido de magnesia tiene una fibra más flexible que la resultante de un licor con puro bisulfito de calcio, y tiene tendencia a ser más blanca antes del blanqueo.

## CAPITULO VII

### Producto y materia prima.

Producto.—El producto llamado indistintamente lejía o ácido se enriquece con anhídrido sulfuroso, que sale de los hervidores con una pureza de 98%, en una torre de recuperación de madera o concreto, semejante a las torres de ácido, pero con un entretejido de madera o de mosaico. Los gases de los hervidores después de enfriados entran por abajo mientras que el ácido producido entra por arriba. El ácido que no es absorbido en esta torre sale por arriba y se conduce por una tubería de plomo a la planta de ácido donde se mezcla con el gas de horno que entra a la primera torre. Hay muchas patentes para la recuperación del anhídrido sulfuroso.

La ERSTROSTGESELLSCHAFT, de Colonia, vende aparatos productores de lejía de la siguiente composición:

|  |       |
|--|-------|
| Acido sulfuroso total, en $\text{SO}_2$ .....    | 3.20% |
| Acido sulfuroso combinado en $\text{SO}_2$ ..... | 1.09% |
| Acido sulfuroso libre, en $\text{SO}$ .....      | 2.11% |
| Cal, $\text{CaO}$ .....                          | 0.94% |
| Acido sulfúrico .....                            | 0.03% |
| Sulfato cálcico correspondiente .....            | 0.05% |

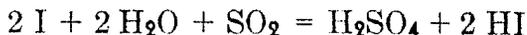
Un ácido después de enriquecido con anhídrido sulfuroso de hervidor dió la siguiente composición:

|   |              |
|---|--------------|
| Acido sulfuroso combinado, en $\text{SO}_2$ ..... | 1.06%        |
| Acido sulfuroso libre, en $\text{SO}_2$ .....     | 3.70 — 4.40% |
| Acido sulfuroso total, en $\text{SO}_2$ .....     | 4.76 — 5.46% |
| Acido sulfúrico, en $\text{SO}$ .....             | 0.02%        |

El análisis de anhídrido sulfuroso en los gases puede efectuar-

se rápidamente por el aparato de Orsat, pero para un control más permanente hay dos aparatos que trabajan por conductividad eléctrica. Uno de una solución que se forma continuamente tomando volúmenes iguales de agua y gas y que está fluyendo por una pila cuya corriente queda marcada por un ohmetro. Así trabaja el llamado Superior SO<sub>2</sub> Recorder. El registrador Leeds-Northrup es un aparato que usa una pila analizadora de gas que opera por el principio de la resistencia eléctrica. El anhídrido sulfuroso seco pasa afectando a la resistencia de un alambre de platino. El desequilibrio de voltaje queda marcado por un registrador potenciométrico en una gráfica calibrada en forma adecuada para leer directamente los porcentajes de anhídrido sulfuroso de cero a veinte por ciento. Aunque las conductividades de agua y aire pueden cambiar, no afectan a los aparatos al grado que lo hace el anhídrido sulfuroso, y la exactitud no varía mucho.

La determinación de anhídrido sulfúrico en el gas puede hacerse como prueba de rutina en el aparato de Reich que consiste de dos botellas, una de unos doscientos c. c. y la segunda de un litro, unidas por tubos de vidrio y hule. El tubo que sale de la botella chica tiene un tapón que puede ajustarse a la tubería de gas. El tubo que sale de la botella grande es largo y se introduce en una probeta graduada de un litro. Se opera llenando la botella chica con cincuenta c. c. de agua destilada, unos centímetros cúbicos de solución de carbonato de sodio, solución de almidón, y un poco de solución de yodo que dé un tinte azulado al contenido. La botella grande se llena de agua. Los tubos se cierran con pinzas de Mohr y se conecta a la tubería de gas. Se permite que pase gas abriendo ambas pinzas hasta que se decolore la solución azul. Se cierra la pinza del tubo de la probeta. Se añaden diez c. c. de solución decímo normal de yodo a la botella chica y se cierra. Se tira el agua de la probeta y se coloca nuevamente en su lugar. Se vuelven a abrir las dos pinzas y se agita el frasco chico para que se absorba bien el gas. Luego que desaparece el color, se suspende la operación y se mide el agua de la probeta, que corresponde al volumen no absorbido del gas que se ha tomado. La reacción efectuada es



Los diez c. c. de yodo décimo normal usado, corresponden a 10.95 c. c. de anhídrido sulfuroso a condiciones standard. Si se pasaron sesenta centímetros cúbicos de gas, el porcentaje de anhídri-

$$\text{do sulfuroso es de } \frac{10.95}{70.95} (100) = 15.4\%.$$

Después se repite la operación usando sosa en lugar de solución de yodo y así se encuentra el ácido total, es decir, el anhídrido sulfuroso más el anhídrido sulfúrico. El anhídrido sulfuroso se determina por diferencia.

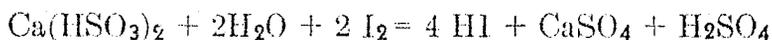
Los gases de escape de las torres se pueden analizar con este mismo aparato. Así efectuó el autor en compañía del Sr. Héctor Carpy el análisis de unos gases de escape de torres de piedra caliza, con cinco c. c. de solución centésimo normal de yodo, cuando dichos gases se encontraban a once grados centígrados y quinientos sesenta y cinco milímetros de presión. Las pruebas fueron cuatro:

|               |           |
|---------------|-----------|
| Primera ..... | 451 c. c. |
| Segunda ..... | 449 c. c. |
| Tercera ..... | 490 c. c. |
| Cuarta .....  | 450 c. c. |

Descartando la tercera en la cual debe haber habido algún error, se tiene un promedio de 450 c. c. que corresponde a un porcentaje de 0.17% en volumen. Este escape es un poco más fuerte que el normal. El análisis con sosa no dió resultados distintos, por lo que se puede suponer que si acaso había anhídrido sulfúrico eran solamente trazas. La presencia de anhídrido sulfúrico en los gases de quemador es mala porque además de ser una pérdida de azufre afecta a la fibra durante la hervida.

El análisis del producto se puede hacer de varias maneras, siendo una de las más rápidas la siguiente. Para determinar el anhídrido sulfuroso total se toma un c. c. del ácido en una pipeta y se diluye con cien c. c. de agua destilada, titulando luego con solución de yodo décimo normal en presencia de solución de almidón. El número de centímetros cúbicos de solución de yodo décimo nor-

mal usados multiplicado por 0.3204 nos dará el anhídrido sulfuroso total del licor, expresado en por ciento. La reacción debe ser la misma que se mencionó al hablar del aparato de Reich, y además se efectúa también la siguiente:



Para determinar el anhídrido sulfuroso libre, se titula una muestra separada de un c. c. del ácido con solución décimo normal de sosa, usando fenolftaleína como indicador. El número de c. c. de sosa se multiplica por 0.3204 para dar el por ciento de anhídrido libre.

El anhídrido combinado se obtiene de la resta del libre al total.

**Cal.**—El valor del anhídrido combinado multiplicado por 0.875 nos da este valor, si se usó piedra caliza pura o cal pura en la fabricación. El calcio y el magnesio pueden sin embargo determinarse con gran exactitud por los métodos gravimétricos.

Un control sencillo del licor puede llevarse a cabo por lecturas de la densidad, con ayuda de tablas que dan concentración de una lejía de una densidad dada a temperatura ambiente.

Esta prueba es útil en las fábricas donde no hay mucha variación en el ácido, pero debe recordarse que en la densidad influyen tanto el anhídrido como el bisulfito.

En una prueba efectuada por el autor en compañía del Sr. H. Carpy sobre el licor de una doble torre de sulfitación se obtuvo la siguiente composición:

|                       |          |
|-----------------------|----------|
| Yodo empleado .....   | 15 c. c. |
| Sosa empleada .....   | 8 c. c.  |
| Acido total .....     | 4.806%   |
| Acido libre .....     | 2.563%   |
| Acido combinado ..... | 2.243%   |
| Cal .....             | 1.963%   |

La densidad de esta lejía fluctuaba entre seis y medio y siete grados Baumé.

Recientes investigaciones parecen indicar que el efecto de un

alto porcentaje de anhídrido sulfuroso en el ácido es producir una hervida más rápida de la madera y facilitar la circulación. La ventaja también es que hay mayor penetración del ácido en la madera. Un contenido de ácido libre de cuatro y medio a cinco por ciento es satisfactorio por lo común.

El ácido se guarda en grandes tanques cerrados, de madera de pino, de cupo de cincuenta mil galones o más. Es importante que la madera no tenga savia porque sería atacada. Las conexiones son todas de tubo de plomo.

**Materia Prima.—Azufre.**—En México, los criaderos de azufre industrialmente explotados son los de origen sedimentario o los formados por fenómenos de precipitación. Hay unos criaderos que provienen de la sublimación de azufre en las sulfataras, como los depósitos de azufre en el Popocatepetl. La principal producción se obtiene de los distritos de Cerritos y Venado en San Luis Potosí, y de Mapimí, en Durango. En general la producción es irregular y no se ha desarrollado en México debido a que se encuentran grandes depósitos de azufre bastante puro en Texas y Luisiana, E. U. A., que están en plena explotación.

Las piritas o sulfuro de hierro  $FeS_2$  de acuerdo con la fórmula contiene 53.46% de azufre, pero como casi siempre va acompañada de otros sulfuros e impurezas se usa con menores porcentajes. El selenio es la impureza que aún en pequeñas cantidades causa mayores molestias en las fábricas de sulfito.

**Carbonatos de calcio.**—La piedra caliza y el mármol se encuentran bastante diseminados en México. La apariencia de la piedra caliza depende de la pureza de la misma. En su forma más pura es blanca y cristalina y consiste de puro carbonato de calcio, como por ejemplo el mármol. Pero la piedra por lo general contiene impurezas, tales como óxido de hierro y aluminio y sílice insoluble que hacen variar a la piedra desde la clase altamente cristalina hasta la amorfa, porosa. La dolomita es un carbonato de calcio con otro de magnesio que contiene generalmente, en números redondos, un 54% del de calcio y 46% del de magnesio.

La clase de piedra para torres preferida en las fábricas Europeas es una suave, baja en contenido de magnesia y libre de hie-

ro y sílice. El mármol resulta muy satisfactorio. Un análisis típico de una buena piedra es el siguiente:

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| Pérdida por ignición ..... | 46.63% |
| Hierro y alúmina .....     | 0.74%  |
| Oxido de calcio .....      | 54.10% |
| Oxido de magnesio .....    | 0.82%  |
| Sílice .....               | 0.59%  |

La calidad de la cal usada en la lechada es de gran importancia y su valor aumenta con el contenido de magnesia. Debe estar bien calcinada, apagarse con facilidad y estar tan libre como sea posible de sílice y hierro. El siguiente es un análisis de cal abundante:

|   |        |
|---|--------|
| Oxido de calcio .....                             | 55.96% |
| Oxido de magnesio .....                           | 37.98% |
| Alúmina y óxido férrico .....                     | 1.23%  |
| Anhídrido sulfúrico .....                         | 0.16%  |
| Insolubles en ácido clorhídrico, arena, etc. .... | 1.51%  |
| Sílice soluble en ácido .....                     | 1.81%  |
| Pérdida por ignición, agua, etc. ....             | 1.00%  |

Los métodos de análisis para la materia prima son los comúnmente indicados en los libros referentes a la materia.

## CAPITULO VIII

### Economía y control del proceso.

De acuerdo con el lineamiento de este trabajo que está hecho en una forma cualitativa y general, ya que su extensión no permite la consideración de casos particulares, se hará una consideración de la economía del proceso ajustándose al mismo criterio.

Como se dijo en otra parte, de los dos procesos de producir anhídrido sulfuroso, por tostación de piritas y por combustión de azufre, se pueden obtener buenos resultados, operando en forma adecuada. El problema de elección es más bien económico que técnico y depende más que nada de condiciones locales. El costo de la materia prima y la posibilidad de disponer del óxido que queda de las piritas tiene que efectuar una economía que resulte superior al mayor costo de compra del horno de tostación, que puede llegar a ser de varias veces del de un horno quemador de azufre de la misma capacidad productora de anhídrido sulfuroso. Las reparaciones y mantenimiento del tostador son mayores también debido a su mayor complejidad. El manejo de las piritas y del óxido es otro aumento a la producción en comparación al manejo relativamente sencillo del azufre. La operación del tostador requiere mayor potencia porque las aspas mueven la pirita y la resistencia opuesta es mayor que la que opone el quemador de azufre al girar sobre chumaceras. Se requiere un ventilador de mayor capacidad porque las piritas requieren más oxígeno. Por regla general, cuando se quema azufre, un dos a tres por ciento se convierte en trióxido, mientras que con la pirita hasta el trece por ciento puede perderse en esta forma. Esta mayor producción de trióxido y de polvo arrastrado, además de la pérdida de azufre que representa, exige un mejor lavado y purificación de los gases y gasto adicional para ello. El ma-

por espacio que ocupa la planta de tostación en la fábrica, junto con la materia prima y el subproducto mineral, es también de tomarse en cuenta.

A pesar de todo esto, resulta costeable la producción por tostación en muchos lugares cercanos a minas y fundiciones de hierro. Algunas personas han propuesto aún la producción de anhídrido sulfuroso en dichos lugares y su transporte en forma licuada, en cilindros, a las fábricas que forzosamente se tengan que situar en lugares alejados, pero parece que la economía del proceso no garantiza el llegar a tales extremos. De todos modos, puede verse que los balances económicos en este renglón deben llevarse a cabo con minuciosidad por la cantidad de variables que los afectan.

El control de la combustión se debe llevar a cabo, según lo expuesto, en estricta relación con la admisión de aire, que se gradúa con la velocidad variable del ventilador, así como con las aberturas de admisión de aire al horno.

Las condiciones bajo las que está trabajando un quemador de azufre pueden juzgarse de la apariencia de la flama. Cuando está operando satisfactoriamente es azul, a veces de punta blanquecina; si muestra humos café, hay vapor de azufre sin consumir, el horno puede estar demasiado caliente, y hay peligro de sublimación. Una prueba sencilla para la sublimación de azufre consiste en poner una varilla fría en contacto con los gases calientes que depositarán el azufre sobre ella. Para corregir esto debe admitirse más aire. Asimismo debe usarse un pirómetro para determinar la temperatura del gas antes del enfriamiento, generalmente con un registrador automático. Después del enfriamiento la temperatura se determina con un termómetro común. Antes del ventilador se mide el vacío con un manómetro. El Orsat puede colocarse después del ventilador, o de preferencia los registradores automáticos ya descritos.

La elección del sistema de absorción, desde el punto de vista económico, no da mucho que pensar. Obermann asegura que las torres requieren de cincuenta a sesenta H. P. comparado a doscientos veinticinco que emplea un sistema de lechada de cal de tres tanques. Además dice que el consumo de azufre es de doscientas cuarenta libras comparado a trescientas para el sistema de la le-

chada. Si se tiene en cuenta que la dolomita usada para la lechada es más cara, y que hay que calcinarla, resulta que para una fábrica de cien toneladas los ahorros con el sistema de torres llegarían a alrededor de doscientos mil pesos anuales. No hay que olvidar que el costo inicial del aparato para lechada de cal es casi siempre mayor también.

En cuanto a usar dos o más torres, la desventaja principal de aumentar el número, reduciendo el tamaño, estriba en el gran número de bombas para ácido requeridas y su mayor costo en reparaciones y mantenimiento lo que hace que el sistema de torres altas se use casi exclusivamente en las nuevas plantas.

Se escoge el sistema de la lechada entonces, solamente al juzgar que la ventaja obtenida en la calidad del producto es suficiente para justificar la diferencia en el costo inicial y de operación de los dos sistemas.

El control de la absorción se lleva deduciendo, de los análisis o midiendo directamente con anemómetro u otro medidor, el gas que entra al aparato, su composición y temperatura; teniendo en cuenta la cantidad de agua alimentada y su temperatura y efectuando el análisis de los gases de escape y de la lejía producida en las formas ya indicadas.

Para terminar, se expone una tabla de duración de equipo y costo anual de reparaciones en por ciento, dada por Sutermeister, que debe tomarse en cuenta para la economía del proceso.

Duración probable en años. Costo anual de reparaciones en por ciento.

**EQUIPO.**

|   |       |     |
|---|-------|-----|
| Quemadores de azufre .....                                | 20    | 4   |
| Cámaras de combustión .....                               | 12    | 10  |
| Forros para cámaras de combustión .....                   | 6     |     |
| Tubería de fierro colado entre quemador y enfriador ..... | 10    |     |
| Enfriadores de gas de quemador.                           | 15—20 | 5   |
| Torres de concreto .....                                  | 50    | 1   |
| Forros para torres de concreto ..                         | 7—10  | 8   |
| Tanques de almacenamiento (Madera) .....                  | 8—12  | 5—7 |
| Tanques de almacenamiento, concreto y mosaico .....       | 28    | 1   |
| Tubería para ácido (plomo) ....                           | 6     | 8   |
| Bombas para ácido .....                                   | 3—10  | 20  |
| Bombas de bronce para torres Jeussen .....                | 5     |     |
| Bombas para ácido concentrado .                           | 2     |     |

No pueden haber conclusiones propiamente dichas en un trabajo de esta índole, pero sí se puede deducir de él que el desarrollo de esta industria, que en un principio era casi empírica, se ha efectuado con gran aumento de eficiencia de acuerdo con lo indicado por los principios de la Ingeniería Química. Todavía hay campo para mejoras que se autoja deben afectar principalmente los materiales de construcción que han de dar mayor vida a los equipos, evitar catálisis donde no se desean y permitirán usar materia prima de calidad inferior. Asimismo, de los exigüos datos expuestos se puede colegir que hay lugar para el desarrollo de la industria papelera en México, en cuanto se refiere a la fabricación de la lejía bisulfitica, y que este desarrollo no sólo es posible sino también deseable.

## Bibliografía y Referencias

- 1—Principles of Chemical Eng.  
Walker, Lewis & McAdams.
- 2—The manufacture of Pulp & Paper.  
Joint Executive Committee of the Pulp & Paper Industry of  
the U. S. and Canada.
- 3—Chemistry of Pulp and Paper Making.  
Edwin Sutermeister.
- 4—Enciclopedia Industrial Ullman.
- 5—Chemical & Metallurgical Eng.  
Vol. 45, No. 12, Págs. 688-691.
- 6—Elements of Chemical Eng.  
Badger & Mc Cabe.
- 7—México Exportador, 1938.
- 8—Thermodynamics & the Free Energy of Chemical Substances.  
Lewis & Randall.