

**RECUPERACION DEL SULFOXIDO DE
DIMETILO EMPLEADO EN UN PROCESO
PARA LA ELIMINACION DE LIGNINA
DE OYAMEL.**

OSCAR E. RUIZ CARMONA

MEXICO, D. F., 1964



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.

**RECUPERACION DEL SULFOXIDO DE DIMETILO
EMPLEADO EN UN PROCESO PARA LA
ELIMINACION DE LIGNINA DE OYAMEL**

TESIS

**QUE PRESENTA PARA SU EXAMEN PROFESIONAL
DE INGENIERO QUIMICO**

Oscar Edmundo Ruiz Carmona

ANTE LA

**ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES
TECNOLOGICAS, A.C.**

Sección de Ingeniería Experimental

México, D.F.

A mis padres

A mi hermano

A Mine

RECONOCIMIENTO

Deseo expresar mi reconocimiento a la Dirección y técnicos del Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas, A. C., y especialmente a la de Ingeniería Experimental, por la asistencia y facilidades que me fueron brindadas para la realización del presente trabajo.

C O N T E N I D O

Págs.

I. -	INTRODUCCION	1
II. -	ANTECEDENTES	
	A. - Eliminación de lignina con sulfóxido de dimetilo	3
	B. - Posibilidades de recuperación del sulfóxido de dimetilo	5
III. -	PARTE EXPERIMENTAL	
	A. - Programa de investigación a desarrollar	7
	B. - Estudio sobre la utilización de los licores residuales en nuevas digestiones	10
	C. - Precipitación de los sólidos disueltos en los licores residuales	14
	D. - Separación de los sólidos precipitados	21
	E. - Estudio sobre la concentración del disolvente a partir de la solución libre de sólidos en suspensión	30
	F. - Lavado de la pulpa	35
VI. -	DESCRIPCION DEL SISTEMA DE RECUPERACION PROPUESTO	41

	Págs.
V.- BALANCE DE MATERIA	47
VI.- CONCLUSIONES	59
VII.- BIBLIOGRAFIA	61
APENDICE	.
A.- Tablas y Gráficas	67
B.- Desarrollo de ecuaciones	123
C.- Métodos	133

I.- INTRODUCCION

El tratamiento de los materiales lignocelulósicos para la eliminación de lignina con disolventes orgánicos en presencia de pequeñas cantidades de reactivos inorgánicos, ofrece la perspectiva de obtener los constituyentes de dichos materiales en una forma menos degradada que la obtenida por los procedimientos comercialmente empleados, de ahí que estos productos puedan tener una aplicación más amplia en el ramo industrial y por consiguiente una mayor demanda. En recientes investigaciones se ha encontrado que uno de los disolventes más eficientes para la eliminación de la lignina es el sulfóxido de dimetilo. En un trabajo previo al presente se determinaron las condiciones más favorables del proceso (49).

Como los licores residuales que se obtienen en un tratamiento de esta naturaleza están constituidos fundamentalmente por el disolvente y los sólidos extraídos del material lignocelulósico se podrán utilizar en nuevas digestiones en la medida en que los sólidos disueltos en los mismos no alteran sensiblemente el poder de disolución del sulfóxido de dimetilo. Lo anterior es de interés para el mejoramiento de la economía del proceso ya que el consumo real unitario de disolvente se verá reducido. Sin embargo aunque sea factible la reutilización de los licores residuales, debido al enriquecimiento de sólidos en los mismos, se atenuará la acción del disolvente sobre los materiales llegándose a obtener una eliminación deficiente de

II. - ANTECEDENTES

la lignina y por consiguiente será necesario restituir el poder de disolución del disolvente.

Asimismo, como la pulpa obtenida en un proceso de digestión se encuentra impregnada con licor residual, aún después de haber empleado medios mecánicos de separación preliminar, será necesario recuperar el disolvente que queda absorbido en dicho material.

Para llevar a cabo la recuperación del sulfóxido de dimetilo contenido en los licores residuales, se puede llevar a cabo como sigue: los sólidos disueltos en los mismos, se pueden precipitar mediante la adición de agua; el precipitado se separa posteriormente por medios mecánicos y la solución, ya libre de sólidos en suspensión se sujeta a un proceso de destilación y evaporación con lo cual se recupera el disolvente.

Con base en los resultados obtenidos durante los estudios realizados se propuso un sistema de recuperación para el disolvente; se efectuó el cálculo correspondiente al balance de materia y se cuantificaron de ese modo las pérdidas del sulfóxido así como la eficiencia de la recuperación. Dentro de este trabajo no se estudió exhaustivamente ninguna de las operaciones que comprenden el proceso propuesto, por lo cual no se establecieron las condiciones óptimas de cada operación; en algunas de ellas se indica el equipo más apropiado para su realización.

II. - ANTECEDENTES

la lignina y por consiguiente será necesario restituir el poder de disolución del disolvente.

Asimismo, como la pulpa obtenida en un proceso de digestión se encuentra impregnada con licor residual, aún después de haber empleado medios mecánicos de separación preliminar, será necesario recuperar el disolvente que queda absorbido en dicho material.

Para llevar a cabo la recuperación del sulfóxido de dimetilo contenido en los licores residuales, se puede llevar a cabo como sigue: los sólidos disueltos en los mismos, se pueden precipitar mediante la adición de agua; el precipitado se separa posteriormente por medios mecánicos y la solución, ya libre de sólidos en suspensión se sujeta a un proceso de destilación y evaporación con lo cual se recupera el disolvente.

Con base en los resultados obtenidos durante los estudios realizados se propuso un sistema de recuperación para el disolvente; se efectuó el cálculo correspondiente al balance de materia y se cuantificaron de ese modo las pérdidas del sulfóxido así como la eficiencia de la recuperación. Dentro de este trabajo no se estudió exhaustivamente ninguna de las operaciones que comprenden el proceso propuesto, por lo cual no se establecieron las condiciones óptimas de cada operación; en algunas de ellas se indica el equipo más apropiado para su realización.

A. - Eliminación de lignina con sulfóxido de dimetilo.

Con el propósito de obtener los constituyentes de los materiales celulósicos en una forma poco degradada, se han utilizado procesos en los cuales los materiales se someten a un tratamiento benigno; entre estos procedimientos se pueden mencionar el empleo de ciertas soluciones conocidas bajo el nombre de hidrotropicas (22, 29) así como la utilización de disolventes orgánicos (5, 7, 20, 21, 30, 40, 46). Entre estos encontramos al sulfóxido de dimetilo (SODM) (9, 10, 19, 23, 24, 25, 34, 39) el cual es uno de los más eficientes en la eliminación de lignina de los materiales lignocelulósicos.

El comportamiento de este disolvente frente a dichos materiales, así como su propiedad de solubilizar muchos otros compuestos poco solubles en agua, tales como el yodo, anhídrido sulfuroso, benceno, tolueno, nitrobenzono, anilina, etc. (12) lo asemejan a las soluciones hidrotropicas, las cuales también poseen la propiedad de disolver sustancias como las citadas con anterioridad (29).

Al igual que todos los disolventes, el sulfóxido de dimetilo puro no tiene acción alguna sobre los materiales celulósicos, sino que es necesaria la presencia de pequeñas cantidades de un ácido mineral (18, 23, 24, 25, 34) o de algún otro agente químico de naturaleza inorgánica co-

mo anhídrido sulfuroso, cloro o dióxido de nitrógeno (9, 10, 49).

Entre las principales variables que influyen en la eliminación de lignina con sulfóxido de dimetilo encontramos el tiempo de reacción, la temperatura a que se realiza el proceso, el reactivo químico utilizado, la cantidad de agua presente y la relación de licor a madera. Con respecto a la temperatura, se puede decir que existe un límite inferior abajo del cual no se aprecia acción alguna sobre el material, aún con tiempos de digestión prolongados (10, 23, 24, 25, 49); al incrementarse la temperatura a partir de dicho valor, la eliminación de la lignina va siendo más efectiva y los tiempos de digestión se reducen, lográndose obtener una pulpa con bajo contenido de lignina (3%) cuando la temperatura es del orden de 140°C . Si el proceso se realiza en presencia de anhídrido sulfuroso (10%), el tiempo de reacción a la citada temperatura es de tres horas (49). De los agentes químicos utilizados, el dióxido de nitrógeno y el cloro han sido bastante efectivos (10, 49), pues los tiempos de reacción son cortos; sin embargo, el primero presenta el inconveniente de oxidar la celulosa (10) y el segundo de combinarse con el disolvente (12); mientras que con el anhídrido sulfuroso y los ácidos minerales, aún cuando los tiempos de digestión son más largos estos compuestos no muestran los inconvenientes mencionados anteriormente (9, 10, 23, 24, 25, 49). Cuando la digestión se efectúa con anhídrido sulfuroso, se ha encontrado que la cantidad de este reactivo influye en el tiempo de reacción (49), habiéndose estimado que el valor más apropiado es de 10% de dicho compuesto en base de madera. Un cierto contenido de agua en los licores de digestión favorece la reacción (10, 23, 24, 25, 49), obteniéndose un óptimo alrededor de 20% de agua en base del licor, si el proceso se realiza en pre

sencia de anhídrido sulfuroso (10, 49). De las diversas relaciones de licor a manera que se han utilizado en los tratamientos (9, 10, 23, 24, 25, 34, 49), se ha encontrado que los resultados más satisfactorios se obtienen con una relación de 5:1 (49).

La lignina eliminada durante el proceso de digestión se puede obtener por precipitación, mediante la adición de agua a los licores residuales (9, 10, 19, 23, 24, 25, 34, 49).

En los análisis de varias ligninas extraídas con sulfóxido de dimetilo en presencia de anhídrido sulfuroso o ácido sulfúrico y que se obtuvieron por el procedimiento anteriormente mencionado, se encontraron libres de azufre (9, 10, 34) concluyéndose por lo tanto que ni el agente químico ni el disolvente habían reaccionado con ella, por lo que se estima que el mecanismo de eliminación de la lignina se efectúa en dos pasos, el primero de hidrólisis de la misma y el segundo por su posterior disolución, ya sea de la lignina en sí o de sus productos de hidrólisis.

B. - Posibilidades de recuperación del sulfóxido de dimetilo.

En algunas de las investigaciones que se han realizado con el sulfóxido de dimetilo (9, 10, 24, 25, 34), se ha encontrado que es un disolvente sumamente estable ya que no reacciona ni con los constituyentes de los materiales lignocelulósicos, ni con algunos de los agentes químicos utilizados, por lo que al final de las digestiones realizadas con anhídrido sulfuroso o ácidos minerales, el sulfóxido se encuentra prácticamente sin alterarse. Por consiguiente, su recuperación a partir de los licores residua

les consistirá fundamentalmente en la eliminación de los sólidos orgánicos extraídos de los materiales celulósicos. Estos se podrá lograr basándose en la propiedad del disolvente semejante a la de las soluciones hidrotrópicas (22, 39), de disminuir su poder de solubilidad al aumentar el contenido de agua en los licores residuales, por lo que al diluirse éstos, los sólidos precipitarán (9, 10, 19, 23, 24, 25, 34, 49), para eliminarse posteriormente mediante una separación mecánica. La floculación de los sólidos suspendidos se puede favorecer por la adición de pequeñas cantidades de cloruro de bario, cuando la digestión se ha realizado en presencia de ácido sulfúrico (34).

Para obtener el disolvente en condiciones de ser utilizado en nuevas digestiones, será necesario eliminar el agua excedente de la solución resultante en la precipitación de los sólidos, lo cual se podrá efectuar sometiendo dicha solución a una destilación fraccionada. A este respecto, el sulfóxido de dimetilo posee algunas características que favorecerán su separación como son: que no forma una mezcla azeotrópica con el agua (24, 25) y su elevado punto de ebullición (189°C) (12); sin embargo debido a que este disolvente sufre descomposición por un calentamiento prolongado a su temperatura de ebullición (12), para llevar a cabo tal separación será indispensable efectuar la destilación al vacío.

III.- PARTE EXPERIMENTAL

A. - Programa de investigación desarrollado.

Con el propósito de disminuir la cantidad de disolvente necesario en la manufactura de pulpa y por consiguiente la del licor que se envía a recuperación, mejorándose en esta forma la economía del proceso, es necesario estudiar la posibilidad de reutilizar los licores residuales en nuevas digestiones. Esta posibilidad depende esencialmente de la influencia que tengan los sólidos disueltos en dichos licores sobre el poder de disolución del sulfóxido de dimetilo. Para determinar cuantitativamente esa influencia se realizaron una serie de digestiones en las cuales el material lignocelulósico se trató con licores cuyo contenido en sólidos se fue incrementando gradualmente. En cada uno de los productos obtenidos se determinó la cantidad residual de lignina, a fin de estimar la efectividad de la eliminación de este material. El límite para la recirculación de los licores residuales se fijó con el licor que dió origen a una pulpa cuyo contenido de lignina fue sensiblemente mayor al de las pulpas obtenidas en digestiones anteriores.

Una vez determinado el límite para la recirculación de los licores residuales, se procedió a calcular la cantidad y la composición del licor que se debe enviar a recuperación, así como la del que impregna la pulpa que posteriormente pasa a lavado.

La eliminación de los sólidos disueltos en los licores residuales, se llevó a cabo mediante su precipitación por adición de agua y su separación posterior. Por consiguiente, el estudio de la recuperación se inició con la precipitación de los sólidos extraídos de los materiales celulósicos, teniendo como meta el lograr una precipitación eficiente con la mínima cantidad de agua para así disminuir la capacidad del equipo utilizado tanto en esta operación como en las posteriores. Con relación a los estudios de precipitación se determinó la influencia del pH, cantidad coagulante y cantidad de sólidos disueltos en el licor original.

Para indicar los resultados de estas experiencias, se consideró que el modo más apropiado era relacionando el contenido de agua en el licor con la cantidad de sólidos precipitados, expresando la primera variable como la relación agua a sulfóxido de dimetilo y la segunda como aquel porcentaje de los sólidos disueltos que han precipitado.

Como se verá más adelante al referirnos a la operación de lavado de la pulpa, en ella el material se tratará con agua para recuperar el disolvente que acompaña a la pulpa, por lo que existe la posibilidad de que los sólidos disueltos en el licor que impregnan a la misma precipiten sobre la fibra impurificándola, por consiguiente para establecer el sistema de lavado más conveniente, es necesario entre otros datos, conocer las condiciones en las cuales se inicia la precipitación. Esta determinación se realizó dentro del estudio de la precipitación de los sólidos en los licores residuales.

Establecidas las condiciones bajo las cuales se debe llevar a cabo la precipitación de los sólidos, se estudiaron aquellas propiedades de los sólidos en suspen-

sión como son su tamaño de partícula, facilidad de asentamiento, compresibilidad, etc. eligiendo posteriormente el sistema más adecuado para su separación. Asimismo se determinaron aquellos otros datos adicionales que se estimaron necesarios para establecer el balance de materia en cada uno de los equipos utilizados en esta operación.

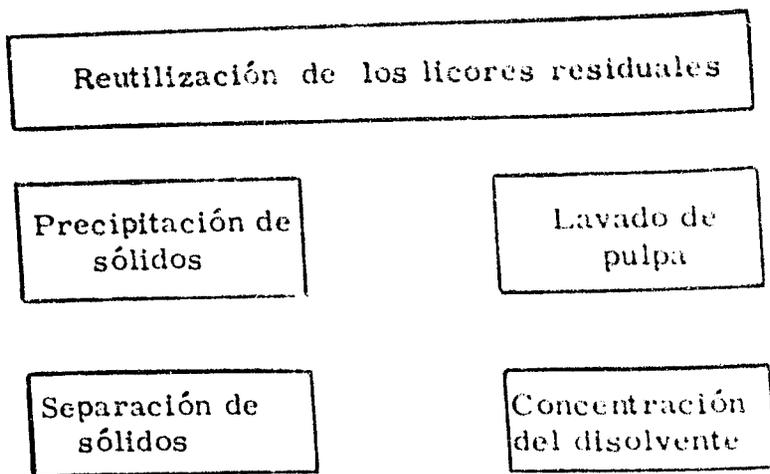
Una vez seleccionado el equipo más apropiado para la separación de los sólidos precipitados se procedió a investigar el sistema más adecuado para obtener el disolvente en condiciones de ser utilizado en nuevas digestiones. Como en los licores residuales se encuentran ciertas sustancias tipo azúcares que son solubles tanto en agua como en el disolvente, al agregar agua a dichos licores, precipitan únicamente aquellas sustancias que son insolubles en ella, mientras que las otras permanecen en solución. Por consiguiente para alcanzar la meta deseada, se estudiaron en primer término las características de la solución libre de sólidos en suspensión para realizar la separación del agua, continuando con el estudio del comportamiento de los sólidos disueltos en la solución residual para visualizar un método para su eliminación.

Por último, para terminar con el estudio de la recuperación se seleccionó el sistema más apropiado para recobrar el disolvente que acompaña a la pulpa estableciendo simultáneamente el balance de materia para el mismo. Para lograr estos objetivos nos basamos en algunos datos obtenidos en el estudio de la precipitación de sólidos y aplicando un sistema de ecuaciones se resolvió analíticamente el balance de materia. Estas ecuaciones se elaboraron considerando que el lavado de pulpa se reduce a una extracción del disolvente contenido en ella, empleando agua, o una solución de baja concentración en sulfóxido como lí-

quido lavador. Como los fundamentos en que se apoyó dicho estudio son de naturaleza teórica, se comprobaron experimentalmente realizando un lavado de la pulpa en el cual se reprodujeron las condiciones de operación fijadas por cálculo y se compararon los datos teóricos con los obtenidos vía experimental.

Con objeto de mostrar más explícitamente la secuencia en el desarrollo del trabajo experimental se expone a continuación una representación gráfica del mismo.

TRABAJO EXPERIMENTAL.



B. - Estudio sobre la utilización de los licores residuales en nuevas digestiones.

En el trabajo de investigación previo al presente, (49) se establecieron las condiciones para la eliminación de lignina del oyamel con el sulfóxido de dimetilo, utilizando como agentes químicos anhídrido sulfuroso o cloro; como este último reactivo presenta el inconveniente

de combinarse con el disolvente (12) se determinó limitar el presente estudio a la recuperación del disolvente a partir de aquellos licores residuales de las digestiones realizadas con el anhídrido sulfuroso, exceptuando el caso de una sola digestión con cloro.

Para estudiar el efecto de los sólidos disueltos en los licores de digestión sobre el poder de disolución del sulfóxido de dimetilo y de este modo determinar el límite para la recirculación de los licores, se realizó en primer término una serie de digestiones en las cuales el licor utilizado se encontraba libre de sólidos. La composición, del licor, al igual que las condiciones de digestión, se encuentran en la Tabla No. 1. Las pulpas obtenidas en estas digestiones, se sometieron a prensado, para extraer la máxima cantidad de licor, el cual se analizó. Utilizando cantidades variables del licor así como pequeñas porciones de anhídrido sulfuroso, disolvente y agua se prepararon nuevos licores para efectuar las digestiones posteriores en las cuales el contenido de sólidos se incrementó gradualmente, mientras que las cantidades de reactivos se mantuvieron constantes. Siguiendo este mismo procedimiento fue posible realizar digestiones con licores de un elevado contenido en sólidos. Finalmente para obtener un licor residual en el cual el agente químico utilizado durante la digestión fuese cloro y poder confrontar el comportamiento del mismo con el de los otros licores, se realizó una digestión con el reactivo citado. Las condiciones en que se ejecutaron todas las digestiones, al igual que la composición de los licores de digestión, se encuentran especificadas en la Tabla No. 1.

Las digestiones se realizaron en autoclaves de acero inoxidable con capacidades aproximadamente de medio litro, las cuales se montaron en unos soportes sumergidos

dentro de un baño de aceite. Los soportes se encontraban unidos a una flecha movida por un excéntrico de tal modo que las autoclaves estuvieron en constante agitación durante todo el proceso. La temperatura del baño se mantuvo constante por medio de un control automático de dos posiciones, con una diferencia de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Para la operación de extraer la máxima cantidad de licor de las pulpas obtenidas en las digestiones, se utilizó una prensa de tornillo y de placas paralelas operada manualmente. En los licores así obtenidos se efectuó en primer término un análisis de sus principales componentes o sea: sulfóxido de dimetilo, agua, sólidos y anhídrido sulfuroso. El método que se empleó en la determinación del primero se encuentra descrita en el apéndice (C-1). El agua se valoró siguiendo el método de Karl Fisher (1, 31), los sólidos se determinaron por evaporación a sequedad de una muestra de licor y el anhídrido sulfuroso se cuantificó mediante titulación yodométrica (27). En algunos de estos licores, también se determinaron pH, densidad y viscosidad, empleándose respectivamente un potenciómetro Beckman, el método del picnómetro y un viscosímetro de Saybolt. Los resultados de todas estas experiencias, están resumidas en la Tabla No. 1.

Como se ha mencionado de antemano, los licores de las primeras digestiones se emplearon en nuevos tratamientos, en los cuales se mantuvieron constantes las condiciones de operación, con excepción de la cantidad de sólidos disueltos en el licor. Esto se logró llevando el licor residual al volumen necesario para mantener la relación de licor a madera en el valor estipulado de 5:1, por la adición de una solución de alta concentración de anhídrido sulfuroso en sulfóxido de dimetilo que le permitiera alcanzar la cantidad prefijada de 10% en base de madera seca y agregando la cantidad de agua indispensable

para conservar el contenido de ella en un 20% del volumen del licor. En estas condiciones se podía determinar fácilmente la composición de este licor preparado para digestión.

Para estimar cuantitativamente la influencia de los sólidos disueltos en los licores de digestión sobre la pulpa obtenida, fue necesario determinar en ésta, el contenido de lignina. Esta determinación se realizó por el método de Saeman (35, 36) después de lavar la pulpa, primero con sulfóxido de dimetilo para eliminar el licor absorbido por la misma, evitando de este modo que la lignina disuelta en los licores precipitará al lavar la pulpa posteriormente con agua. Por último otra determinación que se llevó a cabo dentro de este inciso, fue el cálculo de los rendimientos de las digestiones. El procedimiento que se siguió en su valoración se explica en el apéndice (C-3), mientras que resultados al igual que los anteriores, se encuentran en la Tabla No. 1.

De los resultados obtenidos en las experiencias, se puede observar que al utilizar los licores residuales en nuevos tratamientos para la eliminación de lignina, el contenido de los sólidos disueltos en los mismos aumenta, habiéndose logrado obtener durante la experimentación hasta un licor con 24% de sólidos disueltos. De las propiedades estudiadas en los mismos se observa que su densidad permanece prácticamente constante, mientras que el pH y su viscosidad varían con el contenido de sólidos, el primero disminuyendo al aumentar los sólidos disueltos y la viscosidad incrementándose ligeramente.

Con respecto al rendimiento de las digestiones se puede decir que es prácticamente constante, pues los valores varían entre 45 y 50% cuando la digestión ha sido

completa; por otra parte el contenido residual de lignina, permanece prácticamente constante e igual a 3.1%, cuando el contenido de sólidos en el licor es inferior a un 20%; sin embargo se incrementa sensiblemente el valor de la lignina residual llegando a ser de 6.5 y 7.3% cuando los sólidos en el licor son del orden de 22 y 24% respectivamente. Por consiguiente, se puede concluir que se vean afectados desfavorablemente ni el rendimiento de las digestiones, ni el contenido de lignina en la pulpa en tanto no se alcance al final de la digestión un valor de 20% de sólidos disueltos en el licor residual. Por lo mismo, se considera necesario enviar a recuperación los licores residuales cuando el contenido en sólidos sea del orden de 20%, para eliminar los sólidos en él disueltos, si se desea obtener una pulpa con bajo contenido en lignina.

C.- Precipitación de los sólidos disueltos en los licores residuales.

Como primer inciso dentro del estudio de la recuperación del disolvente, se enfocó el trabajo hacia la determinación del efecto de diversas variables que rigen el fenómeno de la precipitación, por dilución de los sólidos disueltos en los licores residuales.

Durante las pruebas preliminares de precipitación, cuyos resultados están en la Tabla No. 2, se encontró que para obtener una precipitación máxima, era necesario agregar al licor cuatro volúmenes de agua; y que era necesario dejar reposar el precipitado para obtener un filtrado claro a través de un papel filtro Whatman No. 42, de poro fino, se observó asimismo que al someter la suspensión a centrifugación durante 30 minutos a 2000 r. p. m. en una centrífuga de 30 cm de diámetro, la

fase líquida quedaba aún turbia. Por consiguiente con objeto de disminuir la cantidad de agua utilizada en la precipitación y de obtener un precipitado fácilmente separable, reduciendo así la capacidad de los equipos utilizados en la recuperación y simplificando las operaciones involucradas en el proceso, se consideró la adición de coagulantes para favorecer la precipitación. Como el cloruro de bario ha sido utilizado en la precipitación de una lignina extraída con sulfóxido de dimetilo (34), se decidió comenzar este estudio observando el efecto de ciertas sales inorgánicas. Así de modo cualitativo, se ensayó la precipitación de los sólidos de los licores utilizando soluciones de sales tales como el cloruro de calcio, cloruro de bario, sulfato de aluminio y fosfato de sodio. Para las tres primeras soluciones se obtuvo un precipitado fácilmente sedimentable por centrifugación observándose que se tenía una mayor cantidad de sólidos precipitados para aquel licor que se había tratado con la solución de cloruro de bario. En contraste con la solución de fosfato se obtuvo una pequeña cantidad de precipitado, difícil de separar por centrifugación. Basándose en estos datos, se determinó realizar las primeras pruebas cuantitativas con el cloruro de bario, ya que con éste se había obtenido la máxima cantidad de precipitado.

Otras de las variables que se consideran de importancia en la precipitación de los sólidos, son el pH a que se realiza, así como el contenido de sólidos disueltos en los licores residuales.

Con el propósito de analizar de un modo general el efecto de las variables mencionadas anteriormente en la precipitación de los sólidos, se estudió el fenómeno en tres licores de diferente contenido en sólidos, variándose en ellos la cantidad de agua, el pH y la cantidad de coagu-

lante utilizado. Las condiciones y resultados de dichas experiencias, se encuentran resumidos en la Tabla No. 2 y en las gráficas No. 1 y 2.

El método que se siguió para determinar los sólidos precipitados después de la adición de una determinada cantidad de agua y coagulante, se encuentra descrito en el apéndice.

De los resultados obtenidos en este grupo de experiencias se puede observar: 1o. Para una dilución determinada, el porcentaje de los sólidos disueltos que ha precipitado es una función creciente del contenido inicial de sólidos en el licor. 2o. Al efectuar las diluciones de los licores en presencia de cloruro de bario se incrementa el porcentaje de sólidos precipitados. 3o. Cuando la precipitación se efectúa en presencia de coagulante, los sólidos sedimentan fácilmente por centrifugación, de modo que el líquido sobrenadante es completamente transparente. 4o. Al aumentar el pH por la adición de una solución concentrada de hidróxido de sodio se observa una precipitación más abundante cuando el contenido de agua en los licores es del orden de 40%; sin embargo, a una dilución mayor, la cantidad de sólidos precipitados a un pH más elevado es menor que la que se tiene para un pH inferior. Este comportamiento es explicable debido a la presencia de grupos fenólicos en la lignina extraída con sulfóxido de dimetilo (9, 23, 24, 25, 34) ya que al aumentar la dilución se favorece la disociación de las sales formadas por la adición de hidróxido de sodio.

Como la cantidad de sólidos precipitados que se obtienen a un pH ligeramente alcalino es inferior a la lograda en un ácido, no se consideró conveniente seguir estudiando la solubilidad de los sólidos a un pH más ele

vado.

Lo anterior es indicativo de que la adición de cloruro de bario durante la precipitación es favorable, pues aumenta el porcentaje de sólidos precipitados, disminuye la cantidad de agua para lograr una precipitación máxima y mejora las propiedades de la suspensión para una posterior separación sólido-líquido. Por tanto, fue conveniente estudiar el efecto de otros coagulantes y de las cantidades utilizadas en la precipitación.

Para iniciar el estudio de ambos factores se trataron cantidades constantes de un licor con soluciones de cloruro de bario y sulfato de aluminio de concentración variable. De los resultados obtenidos en estas experiencias se observó que el sulfato de aluminio favorece exclusivamente la separación de los sólidos precipitados, ya que la cantidad de ellos es similar a la que se obtiene cuando la precipitación se efectúa en ausencia de coagulantes, mientras que al aumentar la concentración de las soluciones de cloruro de bario se incrementan los sólidos precipitados hasta alcanzar un valor para el cual un aumento en la cantidad de la sal ya no tiene efecto alguno.

Con objeto de encontrar la cantidad de cloruro de bario más apropiado para llevar a cabo la precipitación de los sólidos se estudió a continuación su efecto a otras diluciones. Los resultados de estas determinaciones efectuadas con cloruro de bario se encuentran en la Tabla No. 3 y en la gráfica No. 3.

De los datos obtenidos en esta experimentación se puede concluir que la precipitación de los sólidos se lleva a cabo por dos efectos simultáneos: por la adición de cloruro de bario y de agua, encontrándose que para bajas di-

luciones, la precipitación se realiza principalmente por la presencia de cloruro de bario. Así se puede observar en la gráfica No. 3 que al aumentar la cantidad de esta sal desde un valor de cero hasta el correspondiente para una relación de cloruro de bario a sólidos de 0.5, a una dilución aproximada de un volumen de agua por uno de licor, los sólidos precipitados se incrementan desde un 10% hasta un 50%; sin embargo, para diluciones más elevadas la influencia del cloruro de bario en la precipitación se disminuye, pudiéndose apreciar en la misma gráfica que para una relación de agua a sulfóxido de 4.5 los sólidos precipitados se incrementan desde un valor de 50% a un 67% para el incremento en el coagulante de 0 hasta el valor correspondiente para la relación de cloruro de bario a sólidos de 0.5.

Asimismo de estos resultados, se advierte que si la precipitación se lleva a cabo en presencia de pequeñas cantidades de cloruro de bario, un ligero incremento en la sal favorece considerablemente la precipitación, pues se aumentan los sólidos precipitados y se disminuye la cantidad de agua que es necesario adicionar para lograr una precipitación máxima. Así se puede ver en la gráfica No. 3 que al aumentar la cantidad de cloruro de bario desde cero a un valor de 0.28 para la relación de dicha sal a sólidos, la dilución necesaria para obtener una máxima precipitación se reduce desde un valor de 3.5 para la relación agua a sulfóxido hasta un valor de 2 y la cantidad de sólidos precipitados para esas condiciones es de 52% y 65% respectivamente.

Al mismo tiempo se puede estimar de los datos que se tienen en la gráfica No. 3, como en su tabla correspondiente, que la cantidad de cloruro de bario más apropiada para llevar a cabo la precipitación expresada

como la relación de dicha sal a sólidos, se encuentra entre 0.2 y 0.3; para valores superiores a éste tanto la disminución en la cantidad de agua necesaria para obtener una precipitación máxima, como el incremento en los sólidos precipitados, son prácticamente despreciables.

Como se determinó en las pruebas iniciales otra de las variables que influyen en la precipitación de los sólidos es la cantidad de los sólidos en el licor original. Con objeto de apreciar dicho factor se estudió la precipitación de los sólidos en cuatro licores diferentes, llevándose a cabo a una relación constante de cloruro de bario a sólidos e igual a 0.3. Los resultados de estas experiencias se hayan en la tabla y en la gráfica No. 4.

En esta gráfica se puede observar que para una dilución dada, el porcentaje de sólidos precipitados es mayor para un licor de más elevada concentración de tal forma que si un licor de 11% en sólidos se diluye con cuatro volúmenes de agua, los sólidos precipitados corresponden al 52% de los sólidos disueltos; mientras que si un licor con 23% de sólidos se lleva a la misma dilución, los sólidos precipitados se aumentan a un 75%.

De los resultados obtenidos en estas experiencias también se puede observar en la gráfica correspondiente que para precipitar la máxima cantidad de sólidos disueltos en los licores, la cantidad de agua que es indispensable adicionar va disminuyendo a medida que el contenido de sólidos en los licores aumenta de tal modo que para lograr una precipitación máxima en un licor de 11% de sólidos la dilución a que se debe llevar corresponde a un valor de 3.5 para la relación de agua a sulfóxido, mientras que dicha relación se reduce hasta 2 cuando el contenido de sólidos es de 23%.

Como vía de comparación con los resultados anteriores se incluyen en la tabla y en la gráfica No. 4 los valores encontrados para la precipitación de sólidos del licor obtenido en la digestión efectuada con cloro; como se puede observar el comportamiento de este licor durante la precipitación, es muy similar al de aquel licor obtenido con anhídrido sulfuroso y cuyo contenido en sólidos es del mismo orden, por lo cual se puede concluir que el agente químico empleado en la digestión no influye en la precipitación de sólidos, observándose además que el coagulante permanece en solución.

Finalmente dentro de este grupo de experiencias y con objeto de estimar el valor más apropiado para la relación de cloruro de bario a sólidos, se precipitaron los sólidos del licor de más alta concentración por dilución hasta un 75% de agua en presencia de una cantidad de cloruro de bario equivalente a un valor de 0.2 para la citada relación. Como se puede apreciar en la Tabla No. 4, el disminuir la relación de cloruro de bario a sólidos de 0.3 a 0.2 reduce la cantidad de sólidos precipitados de un 74% a 68%, por lo cual se puede establecer que el efecto producido por la disminución de la sal en la proporción mencionada es apreciable, considerándose que el valor más indicado para llevar a cabo la precipitación deberá determinarse por un balance técnico-económico.

De los resultados obtenidos a través de este estudio se puede observar que el punto en el cual se inicia la precipitación varía entre límites muy cercanos y depende de la cantidad de sólidos disueltos en el licor, pudiéndose tomar como valor medio el de 0.5 para la relación agua a sulfóxido. Por consiguiente, para evitar la precipitación de los sólidos sobre la fibra durante la etapa de lavado, la máxima dilución a la cual se puede llegar mien-

tras no se hayan eliminado los sólidos, corresponde al valor anteriormente citado.

A partir de los datos obtenidos en el estudio de la precipitación de los sólidos se puede concluir que conviene realizar la precipitación en un licor de elevado contenido en sólidos, de tal modo que la dilución que sea necesario llevar a cabo sea la menor posible y que la cantidad de sólidos precipitados sea la máxima; sin embargo como se estableció en el estudio sobre la reutilización de los licores residuales, si se desea obtener una pulpa con bajo contenido en lignina, el licor residual se deberá mandar a recuperación cuando los sólidos disueltos en el mismo, sean del orden del 20%. Asimismo, para aumentar los sólidos precipitados y disminuir hasta un 50% la cantidad de agua necesaria para efectuar una precipitación máxima, reduciendo por consiguiente las capacidades de los equipos utilizados en las operaciones subsecuentes, se estima que la precipitación se deba efectuar en presencia de cloruro de bario en una relación de 0.3 de dicha sal a los sólidos disueltos en el licor. Por tanto de la gráfica No. 4 se observa que para precipitar los sólidos de un licor de 20% en presencia de cloruro de bario a la relación anteriormente citada, la dilución a que se debe llevar corresponde a un valor de dos para la relación agua a sulfóxido.

D. - Separación de los sólidos precipitados.

Para poder efectuar las pruebas de separación en una suspensión que representara aproximadamente las condiciones de operación, las experiencias que a continuación se describen se realizaron, basándose en los datos obtenidos durante la primera parte del trabajo experimental. A este fin se emplearon licores residuales cuyo contenido en

sólidos era del orden del 20% y la precipitación se llevó a cabo en las condiciones más apropiadas determinadas en la sección anterior.

El estudio de la separación de los sólidos precipitados, se inició con las pruebas clásicas de sedimentación (2, 6, 11, 18, 37) y de filtración (9, 11, 37). En primer término se exploró la posibilidad de separar por sedimentación a temperatura ambiente los sólidos precipitados a esa misma temperatura; asimismo, se hicieron pruebas encaminadas a apreciar el comportamiento de la suspensión al filtrarse a través de un buchner con miras a explorar la filtración como otra alternativa de separación.

Para lograr estos propósitos, la suspensión formada al precipitar los sólidos de un licor residual a temperatura ambiente, se vertió en una probeta graduada de 1000 ml. y después de agitar la mezcla, perfectamente con objeto de homogeneizarla, se dejaron asentar los sólidos a temperatura ambiente y se tomaron a diferentes intervalos las lecturas correspondientes a la altura de la interfase sólidos-líquidos. Como se puede observar de los resultados de esta prueba que se encuentran resumidos en la Tabla No. 5, la velocidad de sedimentación de los sólidos en estas condiciones es relativamente lenta; puede asimismo apreciarse que el precipitado es sumamente voluminoso, pues cuando se ha logrado un asentamiento completo la interfase sólidos-líquido se encuentra a tres cuartas partes de la altura inicial. Posteriormente la suspensión se filtró en un filtro buchner y se apreció por esta prueba que los sólidos precipitados a temperatura ambiente son de partícula fina; pues atraviesan el medio filtrante, por lo que se obtiene un filtrado turbio y además, la

operación se lleva a cabo con lentitud. De estos resultados se puede establecer que este material es de difícil separación por sedimentación a las condiciones en que se efectuó la prueba y que la filtración no parece ser el método más indicado para su realización.

Con objeto de mejorar las características de la suspensión para llevar a cabo la separación de los sólidos, se consideró apropiado estudiar la influencia de la temperatura en la sedimentación, así como en el tipo de precipitado, con esta mira se realizaron dos pruebas en las cuales los sólidos disueltos en los licores residuales se precipitaron a la temperatura ambiente, calentándose posteriormente la suspensión hasta alcanzar la temperatura de 60°C en la primera experiencia y 80°C durante la segunda, para realizar a esos niveles de temperatura la prueba de sedimentación descrita en el párrafo anterior. Asimismo, una vez concluída, los sólidos asentados se filtraron empleando el mismo tipo de filtro utilizado en la experiencia preliminar. Los resultados de estas experiencias se encuentran compendiados en la Tabla No. 5.

En estas pruebas se observó que el incremento de la temperatura de sedimentación a 60°C favorece la operación, pues se aumenta considerablemente la velocidad de sedimentación y el precipitado se transforma a un material de tipo granular que se puede filtrar en un buchner con suma facilidad y rapidez, obteniéndose un filtrado claro.

Como se puede apreciar en dicha tabla, si la sedimentación se realiza a 80°C el precipitado desciende rápidamente, considerándose que esto se debe principalmente a que las características de los sólidos se han modificado por el calentamiento, produciendo un material bas-

tante compacto. Este precipitado se puede drenar fácilmente a través de un buchner, pero debido a su naturaleza no es posible efectuar un lavado eficiente del mismo.

De estas pruebas se puede concluir que el aumentar la temperatura de la suspensión favorece la sedimentación, pues incrementa sensiblemente la velocidad de asentamiento de los sólidos y transforma al precipitado en un material más compacto. Así, al efectuar la sedimentación de los sólidos precipitados a 60°C , el tiempo necesario para alcanzar un asentamiento completo se disminuye a la tercera parte del requerido a temperatura ambiente y el precipitado se transforma en un material de naturaleza granular y mucho más compacto del que se tiene a temperatura ambiente; pues su volumen se reduce en un 60%. Asimismo, este material presenta la ventaja de filtrarse con bastante facilidad. Aunque el tiempo de asentamiento se disminuye aún más si la sedimentación se lleva a cabo a 80°C , no es conveniente alcanzar esta temperatura durante la operación porque el precipitado se compacta a tal grado que dificulta considerablemente su manejo en operaciones posteriores, tal como el lavado del mismo.

Como en las pruebas anteriores la precipitación de los sólidos se efectuó a temperatura ambiente, se estimó conveniente investigar si la precipitación a otra temperatura influye en el tipo de precipitado, así como en la velocidad de sedimentación. Con este propósito se efectuó una serie de experiencias que consistió esencialmente en realizar la precipitación y sedimentación a tres niveles de temperatura correspondientes a 40, 60, y 80°C . Los resultados de estas pruebas están resumidos en la Tabla No. 5.

En ella se puede apreciar que si la precipitación de los sólidos se efectúa a una temperatura superior a la ambiente y se realiza inmediatamente la sedimentación a esa misma temperatura, el efecto de esta variable es más acentuado que el obtenido cuando la suspensión se calienta para llevar a cabo la sedimentación a esta temperatura. De tal modo que si la precipitación y sedimentación se efectúan a 60°C el asentamiento de los sólidos es más rápido que el logrado por precipitación a temperatura ambiente y posterior calentamiento hasta alcanzar el citado nivel térmico; sin embargo, a esas condiciones de precipitación se obtiene un precipitado bastante compacto que presenta los inconvenientes mencionados con anterioridad, por lo cual se estima conveniente que durante la precipitación no se debe alcanzar una temperatura de 60°C .

Con base en todas estas experiencias y con objeto de mejorar las características del precipitado para lograr así una separación más eficiente, se efectuó una última prueba en la cual los sólidos se precipitaron a 40°C calentándose posteriormente la suspensión hasta 60°C , para realizar la sedimentación a esta temperatura. De estos resultados, que se encuentran incluidos en la misma tabla, se puede apreciar que los valores obtenidos durante la sedimentación, así como el tipo de precipitado, son muy semejantes a los que tienen cuando la precipitación se efectúa a temperatura ambiente y la sedimentación a 60°C .

De los resultados obtenidos en estas pruebas se puede concluir que para obtener un precipitado fácilmente separable la precipitación de los sólidos se puede realizar a una temperatura entre la ambiente y 40°C ; estimándose conveniente calentar posteriormente la suspensión a 60°C . A su vez, la alternativa más apropiada para llevar a cabo la separación, parece consistir una concentración preli-

mínar de los sólidos por sedimentación a 60°C y efectuar a continuación un lavado del sedimento para recuperar el disolvente contenido en el mismo. Por las características de este material parece ser que esta operación se puede realizar en un filtro.

Durante el estudio de la precipitación de los sólidos no se trató la influencia de la temperatura en la solubilidad de los sólidos; sin embargo, como se ha visto que es conveniente aumentar la temperatura de la suspensión para obtener un precipitado fácilmente separable, se consideró necesario cuantificar el efecto de dicha variable en la cantidad de los sólidos precipitados. Con esa mira se realizaron dos pruebas de precipitación en un licor de 20% en sólidos utilizando las cantidades de agua y cloruro de bario más apropiadas y se determinaron los sólidos precipitados cuando la suspensión se encontraba a 40 y 60°C. Los resultados de estas experiencias se hayan incluidos en la Tabla No. 5.

De estos datos se puede concluir, como era de esperarse, que un aumento de la temperatura incrementa la solubilidad de los sólidos; sin embargo, la disminución en la cantidad de sólidos precipitados no es considerable, pues existe una reducción de un 7% en dicha cantidad cuando la temperatura se aumenta de 20° a 60°C, por lo que se puede inferir que esta pequeña disminución en la cantidad de sólidos precipitados que se presenta al calentar la suspensión a esa temperatura no es significativa debido a las ventajas que se obtienen para separar el precipitado.

Con la finalidad de obtener los datos básicos de sedimentación y de comprobar si el sedimento posee las características necesarias para llevar a cabo su lavado en un filtro, se precipitaron los sólidos de un licor resi-

dual siguiendo el método señalado con anterioridad. En esta experiencia se determinó la altura de la interfase sólidos-líquidos para diferentes tiempos así como la concentración del sedimentado cuando el asentamiento ha sido prácticamente total. Estos resultados se encuentran resumidos en la Tabla No. 6.

Como se ha mencionado con anterioridad, los sólidos que se obtienen por precipitación a temperatura ambiente y calentamiento posterior a 60°C , se pueden filtrar eficientemente utilizando un buchner, por lo cual se estima que no es necesario emplear una caída de presión elevada para llevar a cabo la operación de lavado de los sólidos sedimentados, si ésta se realiza en un filtro. Por consiguiente, se consideró apropiado efectuar las pruebas preliminares de filtración (8, 11, 37) utilizando aquellos filtros a escala de laboratorio que operan al vacío.

Con el propósito de ver las posibilidades que presenta este material para formar una torta por succión que permita efectuar el lavado del sedimentado, se llevó a cabo una prueba empleando un filtro de hojas al vacío. En esta experiencia el sedimentado se diluyó hasta que la suspensión adquirió la concentración adecuada para la operación de los filtros que operan bajo este principio (8): en seguida se introdujo el filtro en la suspensión, agitándose manualmente para mantener los sólidos en suspensión y aplicando un vacío correspondiente a una diferencia de presiones de 50 cm. de mercurio, se trató de formar la torta. Al transcurrir cinco minutos de esta operación, se extrajo el filtro de la suspensión y se midió el espesor de la torta formada, así como el volumen filtrado. Posteriormente se sumergió el filtro en un recipiente que contenía el agua de lavado, efectuándose el lavado con un volumen que correspondía aproximadamente a tres veces el peso

del sedimento se tomó el tiempo necesario para llevar a cabo esta operación. Los resultados de esta prueba es tan compendiosos en la Tabla No. 7.

En dicha tabla se puede observar que el espesor de la torta formada en el transcurso de 5 minutos y bajo una diferencia de presiones de 50 cm. de mercurio, es aproximadamente de 2 mm.; esto se debe a que la mayor parte del material se sedimenta permaneciendo en suspensión las partículas más pequeñas que son las que se depositan sobre la lona filtrante, obteniéndose por consiguiente una velocidad de filtración lenta. De esta prueba se puede concluir que no se podrán utilizar para la operación de lavado aquellos filtros en los cuales la formación de la torta se lleva a cabo por succión.

La experiencia anterior, así como las observaciones mencionadas de antemano, parecen indicar que el filtro más apropiado para lavar este tipo de material es aquel en el cual tanto la formación de la torta como el lavado de la misma se lleve a cabo por una combinación de gravedad y vacío; los filtros que operan bajo este principio son los horizontales (8, 15, 41), los cuales poseen entre otras ventajas el de lograr un lavado muy eficiente, ya que en dicho equipo esta operación se puede realizar a contracorriente utilizando altas cantidades de solución lavadora (8, 15, 41).

Para comprobar experimentalmente esta predicción, se llevó a cabo una prueba utilizando un filtro buchner, cuya operación se basa en el mismo principio que el de los horizontales. Durante esta experiencia el sedimento se diluyó hasta que la suspensión adquirió la concentración necesaria para alimentarla al filtro (8); enseguida se filtró utilizando un vacío equivalente a una caída de

presión de 40 cm. de mercurio determinándose el tiempo de formación de la torta, su espesor así como el volumen filtrado.

Posteriormente se efectuó un primer lavado del material utilizando agua como solución lavadora en una cantidad equivalente a tres veces el peso de los sólidos filtrados y bajo una diferencia de presiones de 25 cm. de mercurio, determinándose en esta etapa el tiempo de drenado. Por último se lavó nuevamente la torta, con una cantidad de agua igual a la utilizada en el lavado anterior; pero disminuyendo el vacío aplicado de tal modo que la caída de presión se redujo a 8 cm. de mercurio, determinando la humedad de la torta una vez concluida la operación de lavado. Los resultados de esta experiencia se encuentran resumidos en la Tabla No. 7.

En ella se puede observar que el comportamiento de la suspensión en un filtro de esta naturaleza es muy satisfactorio, pues el tiempo de formación de una torta cuyo espesor es de 19 mm. es únicamente de medio minuto cuando la diferencia de presiones es de 40 cm. de mercurio. Asimismo, durante la primera etapa de lavado, aún con una caída de presión de 25 cm. de mercurio, la velocidad de drenado es del mismo orden que la que se tiene en la etapa de formación de la torta; sin embargo en el segundo lavado, al disminuir la caída de presión a 8 cm. de mercurio, la velocidad de filtración se reduce a una cuarta parte del que se tiene para las etapas anteriores.

De estos datos se puede concluir que es posible realizar el lavado del sedimento en un filtro horizontal, utilizando una pequeña caída de presión para la operación del mismo la cual se encuentra comprendida entre 8 y 25 cm. de mercurio, ya que para valores superiores a éste,

el incremento en la velocidad de filtración no es muy apreciable, estimándose que el precipitado se comporta como un material no comprensible en estas condiciones de operación.

E. - Estudio sobre la concentración del disolvente a partir de la solución libre de sólidos en suspensión.

El estudio del procedimiento a seguir para obtener el disolvente en condiciones de ser utilizado nuevamente en el proceso de digestión, se continúa a partir de la solución libre de sólidos en suspensión cuya corriente está constituida fundamentalmente de agua, sulfuro de dimetilo y pequeñas cantidades de sólidos disueltos. Para lograr la meta deseada, será necesario eliminar de la solución una cierta cantidad de agua hasta tener en ella el máximo permisible. Este aspecto se tratará en primer término y posteriormente el relativo al de los sólidos disueltos que corresponden a la fracción no precipitable de los licores residuales.

Debido a la diferencia que existe entre las temperaturas de ebullición de los componentes del sistema se pensó que la separación del agua se podría realizar eficientemente mediante una destilación de tipo instantáneo (11, 43). Para establecer si tal procedimiento es apropiado se realizó un análisis somero con base en la curva de equilibrio líquido-vapor para el sistema de agua-sulfuro de dimetilo. La curva se determinó por cálculo, suponiendo un comportamiento ideal del sistema y se emplearon los datos de presiones de vapor del sulfuro de dimetilo existentes en la literatura (12, 14).

De los resultados obtenidos en el cálculo anterior se concluyó que dicho procedimiento no es suficientemen-

te efectivo; pues aún bajo las condiciones más apropiadas, el destilado lleva cantidades apreciables de sulfóxido de dimetilo y el residuo a su vez posee un alto contenido en agua; por consiguiente, para llevar a cabo una separación eficaz de los componentes de la solución sería necesario someter tanto el residuo como el destilado a una serie de destilaciones de este tipo; sin embargo, como estas operaciones se pueden realizar utilizando únicamente una columna de destilación fraccionada, éste será indudablemente el sistema de separación indicado para este caso. Asimismo, en virtud de que el disolvente sufre descomposición por un calentamiento prolongado a su temperatura de ebullición (12), se tendrá que realizar la destilación al vacío.

Llevando posteriormente estos principios teóricos a la práctica, se sometió a destilación la solución libre de sólidos precipitados. Durante las experiencias que se llevaron a cabo se observó que la temperatura de los vapores permaneció prácticamente constante, hasta que la cantidad de destilado correspondía aproximadamente al contenido total de agua en la solución original. Por lo anterior y ya que esta solución no tiene un punto azeotrópico (24, 25) se comprobó que la separación se puede realizar eficientemente mediante el proceso previsto.

Como nos hemos referido con anterioridad, el licor que se somete a destilación contiene una pequeña cantidad de sólidos disueltos, por consiguiente la solución residual no se podrá enviar de inmediato al sistema de digestión, sino que será necesario someterla a un tratamiento previo para obtener el disolvente libre de dichos sólidos.

Al estudiar las propiedades de la solución residual de la destilación se encontró que ésta posee un comporta-

miento frente al agua similar al de los licores residuales de la digestión, o sea el de disminuir la solubilidad de los sólidos a medida que se aumenta el contenido de agua, llegándose a presentar el fenómeno de la precipitación de los sólidos. Esta propiedad dió la clave para visualizar un procedimiento que permitiera eliminar estos sólidos residuales y obtener el disolvente en condiciones de retornarlo al sistema de digestión. Este proceso consistiría esencialmente en evaporar parcialmente la solución residual, hasta obtener mediante esta operación el disolvente libre de sólidos que sería utilizado en nuevas digestiones; por otra parte el concentrado se enviaría a precipitación para eliminar los sólidos.

La similitud anteriormente descrita entre la solución residual y los licores residuales hace suponer que sea extensiva a las principales variables que afectan el fenómeno de la precipitación, por consiguiente, si esto se cumple en lo que respecta a la influencia del contenido de los sólidos disueltos, será por tanto conveniente concentrar a un máximo la solución residual para así obtener la mayor precipitación posible.

Para comprobar experimentalmente estos principios y determinar cuantitativamente la influencia de las diferentes variables en la precipitación de los sólidos, fue necesario obtener soluciones de concentración variable. Para lograr este propósito se evaporó parcialmente la solución residual de la destilación. Con objeto de evitar que el material sufriera descomposición térmica por un calentamiento excesivo, además de llevar la operación al vacío, se utilizó un evaporador a escala de laboratorio cuyo funcionamiento es semejante al de un evaporador de película. Dicho aparato está representado esquemáticamente en la figura No. 1.

Operando de este modo se obtuvieron dos soluciones de diferente contenido en sólidos y siguiendo los métodos utilizados durante los análisis de los licores de digestión, se llegó a determinar en estas soluciones su composición, pH y viscosidad. Los resultados de estas determinaciones se encuentran en la Tabla No. 8. Como se puede observar en ella, tanto el pH como la viscosidad, aumentan al incrementarse el contenido en sólidos.

Cabe mencionar que se efectuó igualmente un análisis de los condensados obtenidos durante las evaporaciones realizadas, determinándose que estaban constituidos prácticamente por el disolvente; se comprobó por consiguiente que el sulfóxido de dimetilo se puede recuperar por el proceso previsto.

Dado que las principales variables que influyen en la precipitación de los sólidos disueltos en los licores de digestión son: el contenido en sólidos, la cantidad de agua adicionada y el cloruro de bario presente, se trató de estudiar el efecto de estas variables en la precipitación de los sólidos contenidos en las soluciones concentradas. Con esta finalidad se realizaron una serie de pruebas que se pueden describir del modo siguiente: Precipitación de los sólidos disueltos en las dos soluciones concentradas mediante la adición de cantidades variables de agua en presencia de diferentes proporciones de cloruro de bario. Todas estas experiencias así como la determinación de los sólidos precipitados se efectuaron siguiendo las técnicas previamente establecidas durante los ensayos de precipitación realizados con los licores de digestión. Los resultados correspondientes a las pruebas anteriores los encontramos resumidos en la Tabla No. 8. En ella podemos observar varios efectos: 1o.) Un aumento en el contenido de sólidos disueltos en la solución incrementa como era de esperarse

el porcentaje de los sólidos disueltos que han precipitado. 2o) El cloruro de bario prácticamente no tiene efecto alguno en la precipitación, pues toda la sal adicionada permanece en solución; sin embargo una pequeña cantidad de dicho compuesto favorece la separación de los sólidos precipitados. 3o) La mínima cantidad de agua que es necesario adicionar para lograr una máxima precipitación corresponde a una relación de agua a sulfóxido de aproximadamente 2.5.

Por consiguiente, para lograr la máxima precipitación con la mínima cantidad de agua, esa operación se deberá llevar a cabo en una solución lo más concentrada posible, considerándose que un límite apropiado que fácilmente se podrá alcanzar, dadas las características de la solución, es el de una concentración de alrededor de 55% en sólidos.

Con base en los datos obtenidos en este inciso, se puede establecer que un sistema adecuada para lograr obtener el disolvente con las características necesarias para retornarlo al sistema de digestión, a partir de la solución proveniente del sistema de separación sólidos-líquido, consiste esencialmente en someterla a una destilación fraccionada y al vacío para separar aquel excedente de agua en dicha solución, mientras que el residuo de dicha destilación se enviará a concentrar a un sistema de evaporación al vacío; los vapores resultantes de dicha operación se condensarán retornándose el condensado al sistema de digestión y el concentrado se mandará al sistema de precipitación de sólidos, en donde se llevará a cabo la precipitación de los sólidos residuales simultáneamente con la de aquellos provenientes de los licores residuales, pasando posteriormente la suspensión resultante al sistema de separación anteriormente mencionado.

F. - Lavado de la pulpa

El lavado de la pulpa obtenida durante el proceso de digestión tiene como finalidad recuperar a un máximo el disolvente que acompaña a la pulpa, y eliminar los sólidos disueltos en el licor que la impregna. De momento, se podría pensar que el procedimiento más sencillo para alcanzar estos objetivos sería el comúnmente empleado en los procesos comercialmente utilizados para la obtención de pulpa, es decir, lavar este material con agua a contracorriente; sin embargo por el comportamiento de los sólidos disueltos en el licor frente al agua, dicho sistema presenta el inconveniente de obtener una pulpa impura debido a la precipitación de los sólidos sobre la misma. Por consiguiente, para conseguir los fines anteriormente mencionados se cree que el sistema más conveniente es el de realizar un lavado en dos etapas; una primera en la cual el material se trate con el disolvente libre de sólidos, tratando de eliminar la máxima cantidad de ellos y una segunda, en la cual la pulpa se lave con agua para extraer el disolvente en la fibra.

Para lograr extraer la máxima cantidad de disolvente en cada uno de los pasos que comprenden el lavado de la pulpa y obtener así una operación eficiente con el mínimo número de pasos, será necesario exprimir la pulpa hasta dejarla con la menor cantidad de licor posible. De tal modo que si se dispusiese de un equipo tal que permitiera obtener la pulpa completamente libre de licor, se habría logrado efectuar en un solo paso una extracción total de disolvente; sin embargo como esto no es factible, convendrá acercarse hasta donde sea posible a esa operación hipotética. El equipo que se ha venido utilizando con éxito en el lavado de la pulpa y que es el que más se aproxima a las condiciones deseadas es la prensa de tornillo (3,

44, 48); la cual consiste esencialmente de un gusano rotatorio de rosca variable, de modo que al acercarse hacia la descarga, la distancia entre cada uno de los pasos de disminuye gradualmente, lográndose en esta forma comprimir la pulpa para extraer el licor. Este gusano se encuentra cubierto por un cilindro con pequeñas ranuras que permiten el paso del licor a un recipiente colocado en el fondo del equipo. Estas prensas tienen la ventaja de trabajar de un modo continuo así como el de alimentar la pulpa a una consistencia que puede variar desde un 7 a un 18% (3, 44, 48) pudiéndola descargar a una consistencia del orden del 140% (3, 44, 48); mientras que en otros equipos como en los espesadores, (7, 38, 48), las consistencias a las cuales se deben alimentar la pulpa es menor y a su vez la amplitud en que puede variar es más estrecho. Asimismo, la eliminación de licor que se logra obtener con estos equipos es menor que la que se consigue con las prensas, ya que las consistencias de descarga son del orden del 17%.

Para determinar el número de unidades necesario para llevar a cabo el lavado de pulpa y establecer simultáneamente el balance de materia para este sistema, es conveniente considerar esta operación como una lixiviación (26, 42). Aunque este problema es bastante conocido y se ha estudiado para diversas condiciones (6, 11, 26), las ecuaciones desarrolladas no se pueden emplear directamente a nuestro caso debido principalmente a que son aplicables a la extracción de un solo constituyente, mientras que en el problema que nos ocupa, se presenta una extracción de dos componentes (sólidos y SODM). Más aún, no obstante que este punto se ha examinado específicamente para el lavado de la pulpa en prensas (42), sus resultados tampoco son apropiados a nuestro problema ya que en dicho trabajo se considera exclusivamente la eli-

minación de los sólidos contenidos en una pulpa obtenida por los procedimientos más usuales. Por consiguiente para su resolución fue necesario desarrollar una serie de ecuaciones basándose en principios y datos de operación del equipo mencionado (3, 44, 48). Los fundamentos así como la elaboración de dichas ecuaciones se encuentran en el apéndice B-1.

Con base en los resultados obtenidos durante la primera parte del trabajo experimental se efectuó un cálculo preliminar del sistema de digestión lográndose determinar tanto la cantidad, como la composición del licor que impregna a la pulpa que pasará al sistema de lavado. Con estos datos y las ecuaciones mencionadas con anterioridad, se pudo realizar un cálculo inicial para el sistema de lavado, considerando que la solución lavadora empleada durante la segunda estaba constituida únicamente por agua.

Con la finalidad de comprobar si las ecuaciones desarrolladas representan el comportamiento real del material, es necesario comparar los datos teóricos obtenidos en el cálculo anterior con los valores adquiridos vía experimental. Para llevar a término este propósito, el equipo que se seleccionó para realizar la experimentación a escala de laboratorio, fue una prensa de tipo de tornillo, con placas paralelas y operaba manualmente, con la cual la pulpa se puede someter a prensado hasta alcanzar consistencias similares a las obtenidas con las prensas de tipo industrial. La experimentación realizada consistió de un lavado de pulpa por pasos, representando cada uno de estos la unidad teórica correspondiente. Inicialmente la pulpa para lavar y con características semejantes a la teórica, se mezcló con un licor cuya composición y cantidad correspondían aproximadamente a los valores calculados para la primera etapa; enseguida, el material se sometió a expresión

utilizando para tal operación la prensa anteriormente mencionada. De la pulpa así tratada se tomó una pequeña cantidad para análisis posteriores, mientras que con la restante se continuó el lavado siguiendo en cada uno de los pasos subsecuentes el procedimiento seguido para el primero. La secuencia de las operaciones realizadas en esta experimentación se encuentran representadas esquemáticamente en el diagrama No. 1. La cantidad de licor adicionada en cada uno de los pasos se calculó multiplicando el peso de la pulpa por lavar en la etapa correspondiente por la cantidad de licor necesaria por unidad de pulpa y por su consistencia. Los valores de las dos últimas variables se obtuvieron del cálculo previamente efectuado para el sistema de lavado.

En los licores obtenidos en cada paso de lavado se determinó su composición siguiendo los métodos utilizados en los análisis de los licores de digestión y en las muestras de las pulpas correspondientes a cada una de las etapas de lavado se determinó su consistencia. Con los valores de esta última propiedad se calculó la cantidad de licor adicionada por unidad de pulpa. Los resultados de todas estas experiencias se encuentran compendiados en la Tabla No. 9, donde simultáneamente se comparan con los datos teóricos.

En esta tabla se puede observar que en los licores residuales que corresponden a los primeros pasos de lavado, el contenido de sulfóxido es un poco más elevado para los obtenidos durante la experimentación. Así en la primera etapa se tiene que el licor residual obtenido en la práctica contiene un 90% del disolvente; mientras que el valor teórico es de 81%. Esto se debe principalmente a que el licor original que impregnaba a la pulpa para lavar, tenía una mayor cantidad del disolvente que la teórica. Sin embargo los valores experimentales que se tienen para los

últimos pasos se acercan a los teóricos, de tal modo que para el sexto, la diferencia entre el valor teórico y el experimental del contenido del sulfóxido corresponden a un 0.7% .

Con respecto a la cantidad de sólidos en dichos licores, los valores experimentales son inferiores a los que se tienen por cálculo. Esto era de esperarse ya que los licores utilizados para lavar durante la experimentación no contenían sólidos, sino solamente una determinada proporción de agua y SODM.

De estos datos se puede concluir que las ecuaciones desarrolladas representan aproximadamente el comportamiento del material durante el lavado de la pulpa ya que aunque existieron ciertas condiciones que no se reprodujeron en la práctica como son: la composición de licor que impregnaba a la pulpa para lavar, la ausencia de sólidos en los licores de lavado y el tipo del equipo utilizado durante la experiencia, la cantidad residual de sulfóxido de dimetilo en la pulpa lavada, fue del mismo orden del previsto por cálculo.

IV.- DESCRIPCION DEL SISTEMA DE RECUPERACION PROPUESTO

Durante el trabajo experimental se han estudiado las operaciones que hemos considerado necesarias para lograr una recuperación eficiente del sulfóxido de dimetilo empleado en un proceso de obtención de pulpa, determinando en cada una de ellas los datos fundamentales para poder establecer en primer término un sistema mediante el cual se logre la reutilización de los licores residuales, así como la recuperación del disolvente a partir de dichos licores. Este sistema lo hemos dividido con objeto de facilitar los cálculos en cuatro secciones o unidades: La sección de digestión, la de lavado, la de precipitación y separación de sólidos y finalmente la unidad de destilación-evaporación. El diagrama de flujo del proceso está representado en la Figura No. 2, en el cual las secciones anteriormente mencionadas se encuentran separadas entre sí por medio de líneas gruesas y se pueden identificar por las letras A, B, C y D respectivamente. Para nombrar cualquier corriente del proceso se hará uso de la literal de la unidad a que pertenece seguida por el número que le corresponde dentro de la citada sección.

Unidad de digestión

Siguiendo la corriente principal correspondiente a la pulpa, la cual ha sido representada en el diagrama como una línea gruesa y discontinua, tenemos que del digester (I) pasa mediante la corriente (A-1) al tanque de so

plado (II) donde se diluye con licor residual (A-4) para que adquiera la consistencia adecuada para su transporte, enviándose en esas condiciones a través de la corriente (A-3) a un espesador (III) con objeto de disminuir su contenido de licor para que la corriente (A-5) que se alimenta a la primera prensa (IV) tenga la consistencia más elevada posible para lograr de ese modo una extracción eficiente de los licores residuales. Los licores (A-6) y (A-8) separados en el espesador (III) y en la prensa (IV) respectivamente se envían al tanque de almacenamiento (V) correspondiente para mandarse posteriormente a recirculación. La pulpa sometida a expresión en la prensa (IV) recibe al salir (A-7) la solución (A-10) con la que se lava y diluye a una consistencia del orden de 10%. La solución lavadora (A-10) está constituida en su mayor parte por la solución de SODM recuperada en el proceso (D-7) y de una pequeña cantidad del disolvente (A-9) adicionada para reponer las pérdidas que existen en el proceso. La pulpa diluida con la solución lavadora (A-11) se alimenta a la segunda prensa de la cual sale como la corriente (A-12) que será lavada a contracorriente en la unidad B. Por otra parte, el licor que se extrae de la segunda prensa, (A-13) como está constituida fundamentalmente por sulfóxido de dimetilo y pequeñas cantidades de sólidos y agua, se utilizará para preparar el licor de digestión (A-19).

Del licor residual extraído (A-14) en el espesador (III) y en la primera prensa (IV) se enviará una parte del mismo (A-15) al sistema de precipitación (Unidad C), eliminando así del sistema de digestión aquella cantidad de sólidos y de agua que impedirían mantener el proceso dentro de las condiciones de operación, mientras que del licor restante (A-16) una porción (A-4) se recirculará al tanque

de soplado para diluir la pulpa y facilitar su transporte al espesador; la otra fracción (A-17) se unirá con el licor extraído durante la primera etapa de lavado (A-13) el cual como está formado fundamentalmente por SODM, repondrá aquella cantidad de disolvente contenido en la corriente que se envía a recuperación (A-15) disminuyendo al mismo tiempo el porcentaje de sólidos y agua en la mezcla resultante para conservar el licor de digestión (A-19) entre los límites de operación. Finalmente para enviar al proceso el licor de digestión (A-19) se adiciona a la mezcla de los dos licores anteriores (A-13) y (A-17) el anhídrido sulfuroso (A-18) consumido durante el proceso.

Unidad de lavado

Después de lavar la pulpa con una solución de alto contenido en sulfóxido de dimetilo, para así eliminar la mayor parte de los sólidos disueltos en el licor que impregna a la pulpa, el material (A-12) pasa a la sección de lavado (Unidad B), en la cual se recupera la mayor parte del disolvente que acompaña a la pulpa utilizando cinco prensas operadas a contracorriente y empleando como solución lavadora parte del condensado de la columna de destilación (D-5), que lleva pequeñas cantidades del disolvente estableciendo así una recirculación para disminuir las pérdidas del SODM. El licor que contiene el disolvente extraído (B-3) está constituido fundamentalmente por agua, sulfóxido de dimetilo y una pequeña cantidad de sólidos disueltos; por consiguiente, si dicho licor se mezclara con el que se envía a precipitación (A-15), se obtendría una solución cuyo porcentaje en sólidos sería menor al del licor residual (A-15). Como se ha visto en el estudio de la precipitación, para llevar a cabo una operación eficiente conviene realizar la precipitación en un licor de alto porcentaje en sólidos, por lo que se considera que dicha alternativa no es

satisfactoria, estimándose más adecuado el enviar dicha corriente (B-3) al sistema de destilación-evaporación para mezclarla con el flujo del sedimentador (C-4) cuya composición es muy semejante a la de aquélla.

Unidad de precipitación y separación de sólidos

La sección de precipitación y separación de sólidos consta de un tanque de mezclado (V), donde se une la corriente de los licores residuales (A-15) con aquella solución concentrada por evaporación (D-8), constituida por sulfóxido de dimetilo y sólidos. La mezcla de estas dos soluciones (C-1) pasa a otro tanque (V) donde se lleva a cabo la precipitación parcial de los sólidos disueltos en dicho licor mediante la adición de una solución de cloruro de bario (C-2). Esta solución se prepara adicionando dicha sal (C-13) mediante una tolva (VIII) a una corriente de bajo contenido en SODM constituida por una fracción del condensado de la columna de destilación (D-6) y de las aguas de lavado de los sólidos sedimentados (C-8), logrando de este modo disminuir las pérdidas del disolvente. La suspensión formada durante la precipitación (C-3) se calienta a la temperatura adecuada para llevar a cabo el asentamiento de los sólidos precipitados en un sedimentador (VI). La solución libre ya de sólidos en suspensión (C-4) pasa a la sección de destilación-evaporación (Unidad D); mientras que el sedimentado (C-5) se somete a un lavado a contracorriente en un filtro horizontal continuo (VII) para recuperar el disolvente que lo acompaña. La solución lavadora (C-10) está constituida por agua (C-12) y por otra porción del condensado de la columna de destilación (D-4).

Unidad de destilación evaporación.

En esta última unidad, se mezcla la solución libre

V.- BALANCE DE MATERIA

A. - Balance de materia para el proceso de recuperación.

Fundamentándose en los resultados obtenidos durante el trabajo experimental, así como en datos de operación de los equipos utilizados en el proceso, se ha podido establecer un balance de materia para el sistema de recuperación descrito en el capítulo anterior llegando de este modo a determinar cuantitativamente las materias primas necesarias para producir una unidad de pulpa, al igual que la eficiencia de recuperación del proceso. Dicho balance de materiales se realizó por medio de balances parciales por cada sector o unidad del proceso.

Unidad de digestión.

La resolución del problema a que nos enfrentamos, se inició estableciendo el balance de materia en el sistema de digestión para las condiciones más adecuadas del proceso. El primer paso que se dió para alcanzar esta meta, fue el desarrollar las ecuaciones apropiadas para expresar las incógnitas del sistema como una función de las condiciones de operación del equipo y de la composición de los licores residuales. La elaboración de estas ecuaciones, así como los principios en que se fundamentó, se encuentran en el apéndice (B-2).

Los datos de operación del equipo son constantes cu

Los valores se pueden obtener fácilmente en la literatura (3, 38, 44, 48) sintetizándose los esenciales para nuestro cálculo en la Tabla No. 10; en cuanto a la composición del licor residual más conveniente para la operación del sistema, será necesario calcularla a partir de los resultados obtenidos por experimentación. Los datos esenciales para llevar a término dicho cálculo están resumidos en la Tabla No. 11; entre éstos encontramos los que nos dan las condiciones de operación bajo las cuales se obtiene una pulpa con pequeñas cantidades de sólidos.

Dado que las cantidades de reactivos están expresadas para un licor libre de sólidos, es conveniente utilizar en los cálculos aquellos valores que no se vean afectados por el incremento de ellos; estas cantidades son indudablemente las relaciones en peso entre los diferentes reactivos.

Como ya se ha citado anteriormente, para mejorar la economía del proceso es conveniente recircular a un máximo los licores de digestión; sin embargo, como se determinó en el primer inciso del trabajo experimental, la máxima cantidad de sólidos permisibles en los licores residuales, sin que se aumente sensiblemente el contenido de lignina en la pulpa, es del orden del 20% y por tanto la cantidad de sólidos en los licores residuales queda determinada por el límite anterior. Para obtener los valores correspondientes a los otros constituyentes de los licores residuales se determinaron analíticamente considerando una operación intermitente, la cual se inicia con un licor libre de sólidos y con objeto de aumentar el contenido de ellos, los licores residuales de cada digestión se recirculan para ser utilizados en nuevas digestiones. Debido a la naturaleza misma del proceso, el contenido de agua se irá

Incrementando a medida que se reutilicen los licores; por tanto, con objeto de mantenernos entre los límites de operación permisibles, en los cálculos se mantuvo constante la cantidad de disolvente e igual al límite inferior, y fijándonos como otro tope para la utilización de los licores la cantidad máxima de agua permitida en los mismos, cuyo valor como se ve en la Tabla No. 11, es de 0.3 para la relación agua a sulfóxido. Siguiendo este procedimiento se calculó la composición de los licores residuales con diferentes contenidos en sólidos, y los resultados se encuentran resumidos en la Tabla No. 12. Con estos datos se puede relacionar gráficamente el contenido de sólidos con el cociente agua a sulfóxido, encontrándose de este modo que para un licor de 20% de sólidos el cociente anterior posee un valor de 0.25. Asimismo en la tabla anterior se puede apreciar que la concentración de dióxido de azufre permanece prácticamente constante e igual a 0.25%; por tanto con este dato y los anteriores se determinó la composición del licor residual.

Con estos valores y los que encontramos en la Tabla No. 11, se resolvieron las ecuaciones citadas al principio de este capítulo, determinando que el licor que se debe alimentar a la primera etapa de lavado (A-10) debe ser una solución de 95% de sulfóxido; como esto implica que nuestras operaciones de lavado de pulpa y de destilación se realicen con un alto grado de eficiencia, es conveniente que dicha solución tenga un mayor contenido de agua. Analizando nuestro problema, se determinó que nuestro propósito lo podríamos llevar a cabo si se aumenta el agua en los licores residuales; sin embargo como se ha visto anteriormente, la cantidad máxima de agua está dada por el valor de 0.3 para el cociente agua sulfóxido; con este nuevo dato y los mismos valores para los otros componentes, se calculó la composición del licor residual para re-

resolver posteriormente las ecuaciones del sistema, llegando de este modo a establecer el balance de materia para la unidad de digestión el cual se encuentra compensado en la Tabla No. 13, en la cual podemos observar que la solución lavadora de la primera etapa de lavado debe ser de 90% de sulfóxido de dimetilo. Asimismo, con estos cálculos hemos determinado los datos necesarios para continuar el balance de materia en las unidades subsiguientes.

Unidad de lavado.

Para proseguir los cálculos en la unidad de lavado nos basamos en las ecuaciones desarrolladas para tal propósito y cuya validez se ha comprobado en la parte experimental referente al lavado de la pulpa. Para establecer el balance de materia en esta sección será necesario conocer las características del licor que impregna a la pulpa por lavar así como la composición del licor de lavado; este licor como se indicó en la descripción del proceso, está formado por el destilado obtenido en la última unidad. El primer grupo de variables se ha determinado en el cálculo del sistema de digestión, mientras que para determinar la segunda es necesario calcularla basándonos en la curva de equilibrio líquido-vapor para el sistema agua sulfóxido de dimetilo. Dado que no existen datos al respecto en la literatura, ni por considerarse esencial su determinación para nuestros fines, nos fundamentamos en las experiencias realizadas durante la destilación, en las cuales se observó que el destilado se puede obtener con un alto grado de pureza. Por lo anterior se estima razonable suponer que en el proceso se puede lograr una separación tal que el destilado contenga aproximadamente un 2% del disolvente. Con este dato y los anteriores que se encuentran en la Tabla No. 14 se resolvieron las ecuaciones pa-

ra el sistema de lavado; los resultados de estos cálculos se encuentran en la Tabla No. 15. En ella se observa que el licor que acompaña a la pulpa lavada (B-19), contiene un 4.7% del disolvente, lo cual hace que las pérdidas del mismo en esta corriente sean de 0.1 por unidad de pulpa. En estos cálculos se determinaron simultáneamente las características del licor de lavado (B-3) que se envía a recuperación y cuyos valores se utilizarán más adelante para continuar los cálculos en la última unidad.

Unidad de precipitación y separación de sólidos.

El siguiente punto que se resolvió en este capítulo fue el balance de materia para la sección de precipitación y separación de los sólidos. Los datos en que nos basamos para lograrlo se encuentran compendiados en la Tabla No. 16, en la cual adjunto a cada uno de ellos esta la referencia correspondiente.

El cálculo se inició con la determinación de la cantidad de licor residual de la evaporación (D-8), que se enviará a precipitación, para lo cual se realizó un balance total de sólidos comprendiendo las dos últimas unidades del proceso. Los datos necesarios para llevar a cabo este balance parcial y así determinar nuestra incógnita son: la cantidad de sólidos que provienen de la unidad de digestión y de lavado, así como el porcentaje de sólidos que precipitan de cada una de las corrientes que se mandan a precipitación. Los dos primeros valores los encontramos en las Tablas Nos. 13 y 15 y los últimos en la Tabla No. 16.

Una vez conocidas las cantidades y composición de los licores que se someten a precipitación (A-15), (D-8), podremos calcular las cantidades de agua y cloruro de bario necesarios para precipitar los sólidos así como la can-

tividad de los mismos que precipitan. Como se señaló en el capítulo anterior, la solución de cloruro de bario que se utilice en esta operación estará formada por el condensado de la columna de destilación (D-6) y de las aguas de lavado del sedimentado (C-8), luego el cálculo se tendrá que llevar a cabo teniendo en cuenta de que se trata de una solución diluida en sulfóxido de dimetilo; sin embargo, ya que se desconocen tanto la cantidad de ambas corrientes como la composición de la última, se efectuará primeramente un cálculo aproximativo considerando que la solución precipitante está constituida exclusivamente por agua y cloruro de bario y posteriormente con los datos que se obtengan se repetirán los cálculos hasta establecer definitivamente el balance para esta unidad.

En estos cálculos se determinó inicialmente las características de la suspensión formada durante la precipitación (C-3). Con estos datos y aquellos que nos dan las condiciones de operación del sedimentador (Tabla No. 16), se calcularon la composición y cantidad de la solución libre de sólidos en suspensión (C-4) y del sedimentado (C-5).

Para realizar el balance de materia concerniente al lavado de los sólidos sedimentados, considerando un filtro horizontal, nos basamos en los conceptos de lavado por desplazamiento (16, 33). Entre los datos esenciales para llevar a término este cálculo, aquellos referentes a las condiciones de operación del filtro (Tabla No. 16), se obtuvieron por experimentación o bien de valores existentes en la literatura; mientras que la composición de la solución lavadora, se obtuvo por cálculo efectuando un balance total de agua en las dos últimas unidades. Los valores necesarios para realizar este balance son: Cantidad de agua en los licorres residuales (A-15) y de lavado (B-3), en el licor recuperado (D-7), en la solución utilizada para lavar la pulpa (D-5) y la que acompaña a los sólidos lava

dos (C-11); mientras que nuestra incógnita será la cantidad de agua (C-12) que se añade al destilado (D-4), para formar la solución lavadora (C-10). Los valores anteriormente mencionados se han determinado en los balances previos y están en las Tablas Nos. 13 y 14, salvo el que nos da la cantidad de licor que acompaña a los sólidos lavados, el cual lo encontramos en la Tabla No. 15.

Realizado este balance, se determina la composición de la solución lavadora para estudiar más tarde el cálculo referente al lavado de los sólidos sedimentados. De este modo se determinarán las composiciones de las aguas de lavado y con estos datos se repiten los cálculos anteriores, teniendo presente que la precipitación de los sólidos se realiza con la solución formada a partir de las aguas de lavado (C-8), del destilado (D-4) y de cloruro de calcio (C-13). Regístrase a continuación en esta forma el balance completo para este estado.

El resumen de este balance lo encontramos en la Tabla No. 16 en la cual se ven las relaciones que la solución que acompaña a los sólidos lavados es bastante diluida, pues sólo contiene 1.08 de sólidos a una densidad que equivale a 1.03 por unidad de pulpa.

Balance de temperatura correspondiente.

Para finalizar se calculará, considerando el balance de materia en la última unidad correspondiente en dicho estado en condiciones anteriores, así como en aquellas que se han obtenido en balances precedentes. Para los valores más detallados para lavar a destilar este balance se ha calculado en la Tabla No. 17 mientras que los resultados están consignados en la Tabla No. 18.

De los resultados obtenidos a través de este balance de materia, se puede concluir que las materias primas necesarias para producir una tonelada de pulpa son: 2130 Kg de madera (B. S.), 130 Kg de sulfóxido de dimetilo para reponer las pérdidas del mismo que se tienen en la pulpa y en los sólidos lavados, 184 Kg de dióxido de azufre para restituir el consumido en el proceso y 280 Kg de cloruro de bario para realizar la precipitación de los sólidos. Asimismo se puede inferir que la eficiencia de la recuperación lograda mediante este proceso es del orden de 97%.

B. - Efecto de la temperatura y de la humedad de la madera en el proceso de recuperación.

El balance de materia para el sistema de recuperación propuesto ha sido resuelto para las condiciones de digestión que se indicaron en estudios previos (49) como más apropiadas y que se utilizaron en este trabajo en el cual, se consideró asimismo una humedad promedio de la madera. Como se ha mencionado en los antecedentes de este trabajo, entre las variables que mayor influencia tienen en el proceso de digestión de la madera de oyamel con anhídrido sulfuroso en sulfóxido de dimetilo se encuentran la temperatura a la cual se lleva a cabo y la cantidad de agua en los licores de digestión. Por tanto, se estimó conveniente visualizar el efecto de estos factores en el proceso de recuperación del sulfóxido de dimetilo.

Para alcanzar este objetivo se realizaron dos cálculos similares al que se efectuó para establecer el balance de materia, considerando en el primero la influencia del incremento a la temperatura de digestión y en el segundo el efecto que una mayor humedad en la madera puede causar en la recuperación del disolvente.

1. - Efecto de la temperatura.

En el trabajo previo al presente (49) se estudió el efecto que tiene un incremento en la temperatura de digestión en la eliminación de la lignina para las condiciones estipuladas y se observó una disminución notable en el tiempo de digestión para obtener una pulpa con cantidades de lignina similares a las que se tienen por los tratamientos utilizados en este trabajo. Con estos datos se puede suponer que un ascenso en la temperatura aumenta la solubilidad de los sólidos en el sulfóxido de dimetilo de tal manera que el número de veces que se podrían utilizar los licores residuales antes de enviarse al sistema de recuperación se vería posiblemente incrementada.

En vista de que no se disponen de los datos relativos al aumento de la solubilidad de estos materiales con respecto al incremento en la temperatura, se supuso, con fines solamente ilustrativos que al aumentar la temperatura de digestión hasta un cierto nivel, permitiría utilizar los licores residuales hasta que su concentración en sólidos sea de 30%. Con este valor, así como los datos utilizados en el cálculo inicial, se realizó el balance de materia para el sistema de recuperación.

De los resultados obtenidos mediante este cálculo se logró establecer que la recirculación de los licores residuales se aumenta aproximadamente al doble de la que se tenía para las condiciones anteriormente estudiadas, y por consiguiente la cantidad de licor residual a que se debe enviar a recuperación, (corriente A-15) se disminuye en un 40%. Esta reducción de volumen en dicha corriente, así como el aumento en su concentración de sólidos, favorece la precipitación de los sólidos pues la cantidad de agua necesaria para llevar a cabo esta operación se vera dis -

minuida, obteniéndose por consiguiente una suspensión más concentrada, ya que la cantidad de sólidos precipitados es de la misma magnitud que la que se tenía para las condiciones anteriores. Asimismo, al reducirse el flujo del sedimentador, se ven disminuidas las corrientes que se manejan en la unidad de destilación-evaporación, en una proporción cercana a un 35% del valor que se tenía para las condiciones anteriormente consideradas.

2. - Efecto de la humedad de la madera.

En trabajos anteriores (10, 49) se ha estudiado el efecto del contenido de agua de los licores de digestión en el tratamiento de los materiales lignocelulósicos con sulfóxido de dimetilo en presencia de anhídrido sulfuroso, y se estableció que una pequeña cantidad de agua favorece el proceso de eliminación de lignina, lográndose obtener una digestión más eficiente a medida que se incrementa el contenido de agua; el máximo corresponde a un valor comprendido entre un 20 y 25% de agua en base del volumen del licor. Asimismo, al estudiar dentro de este trabajo la precipitación de los sólidos disueltos en licores residuales se determinó que dicho fenómeno se inicia cuando la relación de agua a sulfóxido de dimetilo es ligeramente superior a un valor de 0.3, el cual corresponde aproximadamente a un 25% de agua en base de volumen del licor. Por consiguiente debido a estos dos motivos se consideró que la máxima cantidad de agua permisible en los licores de digestión esta dada por el valor anteriormente citado.

Como se ha mencionado con anticipación, el balance de materia para el sistema de recuperación propuesto, se resolvió considerando un valor medio de 25% para la humedad de la madera; sin embargo como este valor se puede incrementar por muy diferentes factores, se estimó con

veniente visualizar el efecto que se produce por esta causa en el sistema de recuperación. Con esta mira y con fines exclusivamente ilustrativos, se supuso que la unidad de la madera pudiera ser de un 50%. Con este valor y teniendo presente el principio establecido en el párrafo anterior se resolvió el balance de materia para el sistema de recuperación.

De los resultados obtenidos mediante este cálculo, se llegó a establecer que para mantener la composición de licor entre los límites requeridos para llevar a cabo una digestión eficiente, es necesario disminuir la cantidad de los licores residuales que se recirculan al digestor, de tal modo que su concentración en sólidos sea del orden de 12%, por lo que la cantidad de licores residuales que se envía a recuperación (corriente A-15) se ve incrementada en un 100% con respecto a la que se tenía en las condiciones inicialmente estudiadas. Este aumento en la cantidad de dicha corriente, así como su disminución en la concentración de sólidos son desfavorables para la precipitación, pues la cantidad de agua indispensable para llevar a cabo la operación se verá incrementada, de tal forma que el volumen de la suspensión resultante se aumentará aproximadamente al doble. Asimismo, por el incremento que se tiene en el flujo del sedimentador, la cantidad de las corrientes que se manejan en la sección de destilación-evaporación se verá incrementada en una proporción semejante a la que se tiene en la unidad anterior.

C. - Estimación de costos por concepto de materias primas.

Para tener una idea de los gastos en materias primas en este proceso y compararlos con los que se tienen en algunos de los procesos comercialmente empleados, se tomaron datos del consumo de las sustancias utilizadas pa

ra producir una tonelada de pulpa blanqueada por los procesos al sulfato y al sulfito (19), con eficiencias semejantes al nuestro y obteniendo el precio de los diferentes compuestos (32) se logró llevar a término nuestro propósito. El resumen de estos cálculos esta en la Tabla No. 20. En ella se puede apreciar que el costo en materias primas para el proceso al sulfóxido es aproximadamente unas siete veces superior al de los otros; por consiguiente, aunque la eficiencia de la recuperación es de 97%, este proceso no puede competir económicamente con los otros debido principalmente al alto costo del disolvente.

VI. - CONCLUSIONES

1. - Se estableció un proceso de recirculaciones múltiples para la recuperación del disolvente empleado en la digestión; que incluye un sistema de regeneración de los licores.

2. - Se determinó que para las condiciones empleadas durante la digestión, el poder de solubilidad del sulfóxido de dimetilo no se ve sensiblemente afectado mientras el contenido de sólidos en los licores residuales sea inferior a un valor del orden de 20%, por lo que un mismo licor de digestión se podrá utilizar durante 3.15 tratamientos consecutivos.

3. - Mediante el sistema de lavado en prensas a contracorriente, que utiliza como licor de lavado una solución diluída de sulfóxido proveniente de otra sección del proceso, se puede recuperar un 96% del disolvente absorbido por la pulpa.

4. - La solubilidad de los sólidos disueltos en los licores residuales disminuye al adicionar agua a los licores, y la precipitación se favorece si se realiza en presencia de cloruro de bario. Esta sal hace posible disminuir hasta un 50% la cantidad de agua necesaria para lograr una precipitación máxima. Se logra una precipitación más eficiente a medida que se incrementa la concentración de los sólidos disueltos en los licores, ya que se reducen la cantidad de agua para obtener una precipita -

ción máxima.

5. - La separación de los sólidos precipitados, se puede realizar mediante una concentración preliminar de sólidos en un sedimentador, seguida por un lavado a contracorriente del sedimentado en un filtro horizontal continuo.

6. - Para regenerar el disolvente se propone un sistema de destilación y evaporación al vacío que permite eliminar del licor tanto el agua adicionada durante la precipitación como aquella fracción de sólidos aún disueltos. El agua destilada que contiene pequeñas cantidades de sulfóxido se utiliza en otras operaciones del proceso de recuperación.

7. - El proceso de recuperación propuesto es un ciclo prácticamente cerrado para el disolvente; las únicas pérdidas están localizadas en las salidas de los productos del proceso. Aún cuando la eficiencia de recuperación total es de 97%, debido principalmente al alto costo del disolvente, este proceso no puede competir económicamente con los que emplean reactivos inorgánicos.

VII. - BIBLIOGRAFIA

- 1.- Almy E.G., Griffin W.C., and Wilcox C.S. FISHER VOLUMETRIC DETERMINATION OF WATER; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 392 (1940).
- 2.- Anderson and Sparkman; REVIEW SEDIMENTATION THEORY; Chem. Eng. 66 No. 22, 75 (1959)
- 3.- Apnew, Inc.; APNEW SCREW PRESS THICKENER; Correspondencia 1963.
- 4.- Bezinger N.N.; THE USE OF ACETIC ANHYDRIDE AS A DIFFERENTIATING SOLVENT FOR THE SELECTIVE ACIDIMETRIC TITRATION OF AMINES, SULFOXIDES AND AMIDES. Anal. Abs. 8-3333 (1961).
- 5.- Brauns F.E.; THE CHEMISTRY OF LIGNIN; Academic Press Inc. New York 1952
- 6.- Brown and Associates; UNIT OPERATIONS; John Wiley and Sons, Inc. New York 1950.
- 7.- Casey J. P.; PULP AND PAPER; Interscience Publishers. New York 1952.
- 8.- Chalmers J. M., Elledge L. R. and Porter H. F.; FILTERS; Chem. Eng. 62 No. 6, 191 (1955)

9. - Clermont L. P.; CHARACTERIZATION OF A LIGNIN ISOLATED BY THE ACTION OF SULPHUR DIOXIDE IN DIMETHYL SULFOXIDE ON SPRUCE WOOD; Pulp Paper Mag. Can 63 No. 8, T-402 (1962).
10. - Clermont L. P. and Bender F.; EFFECT OF SOLUTIONS OF NITROGEN DIOXIDE, SULPHUR DIOXIDE, HYDROGEN SULFIDE AND CHLORINE IN DIMETHYL FORMAMIDE AND DIMETHYL SULFOXIDE ON WOOD; Pulp Paper Mag. Can. 62 No. 1, T-28 (1961).
11. - Coulson and Richardson; CHEMICAL ENGINEERING Vol. 2, McGraw Hill Book Co. Inc. New York 1955.
12. - Crown Zellebach Corporation; TECHNICAL BULLETIN ON DIMETHYL SULFOXIDE, 1963.
13. - Douglas T. F.; HEATS OF FORMATION OF LIQUID METHYL SULFOXIDE AND CRISTALLINE METHYL SULFONE AT 18° J. Am. Chem. Soc. 68, 1072 (1946).
14. - Douglas T. B.; VAPOR PRESSURE OF DIMETHYL-SULFOXIDE; J. Am. Chem. Soc. 70, 2001 (1948)
15. - Filtration Engineers Division, American Machine and Metals Inc., HORIZONTAL ROTARY FILTERS Bulletin 202.
16. - Fitch B.; COUNTERCURRENT FILTRATION WASHING; Chem. Eng. 69, No. 2, 114 (1962).

17. - Food and Agriculture Organization of the United Nations; RAW MATERIALS FOR MORE PAPER; Rome Italy, 1953.
18. - Grey W. B.; THICKENERS; Chem. Eng. 62 No. 6, 228 (1955).
19. - Glertz H. W. and Mc Pherson J.; PRELIMINARY REMARKS ON DIMETHYL SULFOXIDE AS AN AGENT FOR DELIGNIFICATION; Norsk Skogind 10 No. 10, 348 (1956). BIPC 27 No. 4, 337 (1956).
20. - Grant J.; CELLULOSE PULP AND ALLIED PRODUCTS Leonard Hill Limited, London 1958
21. - Grondal B. L. and Zenczak P., PROCESS OF PULPING CELLULOSIC MATERIALS AND PRODUCTS OBTAINED THEREBY; Can. Pat. 554 297 (1958).
22. - Hinrichs D. D., Knapp S. B., Milliken J. H. and Wetherthorn J. D.; SUGAR CANE BAGASSE AS A FIBROUS PAPERMAKING MATERIAL. IV. MODIFIED ALKALINE AND HYDROTROPIC PULPING OF BAGASSE; Tappl 40, No. 8, 626 (1958).
23. - Hossain S. U.; ACTION OF DIMETHYL SULFOXIDE ON WOOD AND SULFITE PULPS; Pulp Paper Mag. Can. 59, No. 8, 127 (1958).
24. - Hossain S. U.; PROCESS FOR PULPING LIGNOCELLULOSIC MATERIAL; Can. Pat. 573 329 (1959).
25. - Hossain S. U.; PROCESS FOR PULPING LIGNOCELLULOSIC MATERIALS; U. S. Pat. 2 901 329 (1959)

26. - Kirk R. F. and Othmer D. F.; **ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY**; Vol. 6. The Interscience Encyclopedia, Inc. New York 1951.
27. - Kolthoff I. M. and Sandell E. B.; **TEXTBOOK OF QUANTITATIVE INORGANIC ANALYSIS**; Third Edition. Mac Millan Co. New York 1959.
28. - Legault R. R. and Groves K.; **DETERMINATION OF SULFOXIDES**; *Anal. Chem.* 29, 1495 (1957).
29. - Mc Kee R. H.; **USE OF HYDROTROPIC SOLUTIONS IN INDUSTRY**; *Ind. Eng. Chem.* 38 No. 4, 382 (1946)
30. - Meyer F. J., Huminston C. G. and Moyle C.; **WOOD PULP PROCESS**; *Can. Pat.* 618 297 (1961).
31. - Mitchell J. Jr. and Smith D. M.; **CHEMICAL ANALYSIS, AQUAMETRY**, Vol. 5, Interscience Publishers Inc. New York 1948.
32. - **Oil, Paint and Drug Reporter; HI-LO CHEMICAL PRICE ISSUE**, 1962
33. - Perkins, J., Welsh H. and Mappus J., **BROWN STOCK WASHING EFFICIENCY**; *Tappi* 37 No. 3, 83 (1954).
34. - Robert A. and Doucet J.; **EXTRACTION OF LIGNIN FROM BRICH WOOD WITH DIMETHYL SULFOXIDE**; *A. T. I. P. Bull.* 15 No. 6, 455 (1961) *B. I. P. C.* 33 No. 4, 2743 (1962).
35. - Saeman J. F., Bubl J. L. and Harris E.; **QUANTITATIVE SACCHARIFICATION OF WOOD AND CE-**

CELLULOSE. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 35 (1945)

36. - Saeman J. F., Moore W. E., Raymond L. M. and Millet M. A. TECHNIQUES FOR THE DETERMINATION OF PULP CONSTITUENTS BY QUANTITATIVE PAPER CHROMATOGRAPHY; Tappi 39, 8 (1954)
37. - Smith J. C.; HOW TO APPROACH YOUR SEPARATION PROBLEMS; Chem. Eng. 62 No. 6, 177 (1955)
38. - Stephenson N.; PREPARATION AND TREATMENT OF WOOD PULP; Third Edition. McGraw Hill Book Co. Inc. 1950
39. - Streull C. A.; BASIC BEHAVIOR OF MOLECULES AND IONS IN ACETIC ANHYDRIDE. Anal. Chem. 30, 997 (1958).
40. - Sutermeister E.; CHEMISTRY OF PULP AND PAPER MAKING; Third Edition John Wiley and Sons. Inc. 1948.
41. - Tiller F. M. and Huang C. J.; FILTRATION EQUIPMENT THEORY. Ind. Eng. Chem. 53 No. 7, 529 (1961)
42. - Tirado A.; LAVADO DE PULPA, ATCP 2 No. 3, 168 (1962)
43. - Treybal R. W., MASS-TRANSFER OPERATIONS; McGraw Hill Book Co. New York 1955.
44. - Welterb J. D.; SCREW PRESS WASHING OF HARD WOOD PULP; Tappi 40 No. 8, 667 (1957)

45. - Wimer D.C.; TITRATION OF SULFOXIDES IN ACETIC ANHYDRIDE, Anal. Chem. 30, 2060 (1958).
46. - Wise L. F.; WOOD CHEMISTRY, Second Edition Reinhold Publishing Co. New York 1952.
47. - Young G.H., DETERMINATION OF ORGANIC SULFUR WITH SPECIAL REFERENCE TO SULFONES AND SULFOXIDES, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 686 (1938).
48. - Zimmerman E. and Vranian H.; PRESSURE WASHING OF KRAFT BROWN STOCK; Tappi 33, 561 (1950).
49. - Datos internos no publicados; Sección de Ingeniería Experimental, Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas, A.C. (1962).
50. - Hossain, S.U. Comunicación personal 1963.

APENDICE

TABLA No. 1

ELIMINACION DE LIGNINA DEL OYAMEL CON SULFOXIDO DE DIMETILO A 140°C Y ANALISIS DE LOS LICUROS

Relación licor madera: 5 a 1

Digestión				Licor original			Licor corregido					
No.	Reactivo Tipo	Tiempo Total h	Tiempo Total h	Agua en licor			SODM ^(b) %	Agua %	Sales		Anhidrido sulfuroso %	pH
				Volumen %	Peso %	Sólidos %			Totales %	Disueltos ^(c) %		
1	SO ₂	10	1.5	20	17.6	0.0	73.3	18.2	7.8	-	1.0	2.2
2	SO ₂	10	3.5	20	17.6	0.0	69.5	18.2	11.8	11.1	0.4	1.95
3-1	SO ₂	10	3.5	20	17.7	3.5	66.3	16.1	17.3	-	0.3	1.9
3-2	SO ₂	10	3.5	20	17.3	6.7	64.0	16.3	18.5	17.9	0.3	2.6
3-3	SO ₂	10	3.5	20	17.0	7.6	64.2	16.0	19.7	-	0.3	1.7
3-4	SO ₂	10	3.5	20	16.6	9.8	62.2	15.5	23.0	20.5	0.5	1.6
4-1	SO ₂	10	1.5	20	16.6	11.1	63.2	14.7	21.9	21.5	0.2	1.6
4-2	SO ₂	10	3.5	20	15.6	15.0	61.7	14.5	23.6	23.2	0.2	1.5
5-1	Cl ₂	3.5	1.5	15	12.4	0.0	76.2	11.1	10.7	10.3	-	3.0

(a) Base madera seca

(b) SODM = Sulfoxido de dimetilo

(c) Determinados despues de someter la muestra a centrifugación

(d) Determinada a la temperatura ambiente

(e) Libre de cenizas y en base seca

(f) Base lignina original

40°C Y ANÁLISIS DE LOS LICORES Y PULPAS RESULTANTES.

Adera: 5 a 1

L i q u o r					P u l p a			
dos Disueltos (c) %	Anhídrido sulfuroso %	pH	Densidad g/ml	Viscosidades (d) c.p.e.	Rendimiento %	Consistencia %	Lignina (e) %	Lignina (f) eliminada
-	1.0	2.2	1.13	5	65.6	23.8	24.8	45.0
11.1	0.4	1.95	1.14	7	50.9	25.5	4.3	92.5
-	0.3	1.0	1.14	8	40.9	27.5	3.1	94.5
17.0	0.3	1.6	1.14	9	46.3	27.6	3.0	94.5
-	0.3	1.7	1.14	10	47.0	27.8	3.1	94.5
30.5	0.3	1.6	1.15	11	52.2	28.9	3.1	94.5
21.5	0.2	1.6	-	-	46.7	24.3	6.5	89.2
23.2	0.2	1.5	-	-	47.6	21.9	7.3	88.0
10.3	-	3.0	-	-	54.0	28.1	13.3	75.5

TABLA No. 3

EFEECTO DE LA ADICION DE COAGULANTE Y DEL pH EN LA PRECIPITACION DE SOLIDOS MEDIANTE

Digestion No.	Composicion inicial del licor				pH	Solucion(c) de cloruro de bario g/l.licor.	Solidos disueltos que han precipitado (%A), y relacion agua a s		
	SODM(a) %	Agua %	Solidos Disueltos(b) %	Totales %			% S.P.	% A	A/S
1.2	73.7	18.1	7.32	-	2.2	2.3	0.0	0.2	1.0
							27	30	35
							0.37	0.43	0.56
2.2	69.6	18.1	11.67	11.95	1.9	0.0	0.5	4.3	15.8
							29	47	59
							0.40	0.82	1.47
2.2	69.6	18.1	11.67	11.95	1.9	2.1	0.5	0	1.0
							28	39	37
							0.39	0.45	0.57
2.2	69.6	18.1	11.67	11.95	4.5	0.5	7.3	47.9	
							35	85	
							0.54	5.6	
2.2	69.6	18.1	11.67	11.95	7.3	0.5	18.8	35.4	
							44	86	
							0.80	5.87	
3.2	64.9	16.3	17.91	18.51	1.9	0.0	0.7	3.6	34.0
							29	40	58
							0.40	0.70	1.40
3.2	64.9	16.3	17.91	18.51	1.9	2.1	0.6	0.4	5.7
							29	32	37
							0.41	0.46	0.56
3.2	64.9	16.3	17.91	18.51	4.3	0.5	27.2	41.0	
							43	79	
							0.75	3.70	
3.2	64.9	16.3	17.91	18.51	7.0	0.5	37.8	36.7	
							72	98	
							2.62	12.70	

(a) SODM - Sulfato de sodio

(b) Determinados despues de someter la muestra a centrifugacion

(c) Las diluciones se realizaron utilizando una solucion de concentracion igual a la que se usaba en cada grupo de experimentos.

Las pruebas de precipitacion se realizaron a la temperatura ambiente

TABLA No. 2

PH EN LA PRECIPITACION DE SOLIDOS MEDIANTE LA ADICION DE AGUA AL LICOR RESIDUAL.

Concentración (g/l)	Sólidos disueltos que han precipitado (%S.P.), contenido total de agua en el licor (%A), y relación agua a sulfóxido de dimetilo en el mismo (A/S).									
0.0	0.0	0.2	1.0	3.4	10.6	13.0	16.8	19.1	11.1	
	27	30	35	39	45	63	67	72	80	
	0.37	0.43	0.54	0.67	0.84	1.68	2.16	2.61	4.11	
0.5	0.5	4.3	19.8	30						
	29	47	59	74						
	0.40	0.88	1.47	2.92						
0.6	0.6	0	1.0	0.6	1.6	8.3	22.8	38.4	45.7	50.3
	28	32	37	38	42	47	56	64	67	73
	0.39	0.45	0.57	0.63	0.71	0.89	1.25	1.78	2.24	2.71
7.3	7.3	47.9								
	35	85								
	0.54	5.6								
10.8	10.8	35.4								
	44	86								
	0.80	5.07								
0.7	0.7	3.6	34.0	39.5	51.8	51.7				
	29	40	58	71	81	91				
	0.40	0.70	1.40	2.49	4.38	10.40				
0.6	0.6	0.4	5.7	9.5	17.0	38.0	50.7	66.5	69.7	
	29	32	37	40	43	57	71	81	82	
	0.41	0.46	0.56	0.67	0.72	1.31	2.46	4.33	11.30	
27.2	27.2	41.0								
	43	79								
	0.75	3.78								
37.8	37.8	36.7								
	72	89								
	2.02	12.70								

Concentración

Medio ambiente

TABLA No. 3

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE CLORURO DE BARIO EN LA PRECIPITACION DE LOS SÓLIDOS MEDIANTE LA ADICION DE AGUA EN UN LICOR RESIDUAL DE COMPOSICION DE FINIDA.

Composición inicial del licor

Condiciones de precipitación.

Sulfato de dimetilo % - - - 54.0
 Sólidos totales - - - % - - - 18.3
 Sólidos disueltos - - % - - - 17.0
 Agua - - - - - % - - - 16.3

Temperatura ambiente
 pH inicial - - - - - 1.0

Relación cloruro de bario a sólidos disueltos	Sólidos disueltos que han precipitado (% S. P.) contenido total de agua en el licor (% A) y relación agua a sulfato de dimetilo en mismo (A/S).						
	% S. P.	3.6	34.0	39.5	57.8	61.7	
0	% A	38.0	60.0	59.0	71.0	81.0	91.0
	A/S	0.40	0.70	1.00	2.40	4.88	10.40
	% S. P.	19.4	60.5	54.4	58.0	63.0	
0.004	% A	43.6	55.4	72.3	63.0		
	A/S	0.74	1.24	2.61	4.61		
	% S. P.	25.7	47.6	56.3	61.1		
0.185	% A	41.8	55.1	72.4	62.0		
	A/S	0.71	1.28	2.62	4.57		
	% S. P.	34.0	51.2	61.3	65.0		
0.292	% A	43.7	53.7	72.3	63.0		
	A/S	0.75	1.18	2.61	5.01		
	% S. P.	37.5	53.5	63.5	66.5		
0.377	% A	43.5	54.3	72.5	61.0		
	A/S	0.77	1.28	2.63	4.33		
	% S. P.	41.0	50.3	62.7	65.2		
0.485	% A	43.0	55.4	72.6	62.5		
	A/S	0.76	1.24	2.64	4.75		
	% S. P.	43.0	50.7	63.1	66.5		
0.605	% A	42.0	54.5	72.6	62.6		
	A/S	0.75	1.20	2.64	4.61		

TABLA No.

EFECTO DEL CONTENIDO DE LOS SÓLIDOS EN EL LICOR EN LA PRECIPITACION DE LOS SÓLIDOS EN UNA UNIDAD DE SÓLIDO

Digestion No.	Composición inicial del licor				pH		Sólidos disueltos relación agua a que se mantiene
	SODM (A) %	Agua %	Sólidos				
			Disueltos (B) %	Totales %			
3.1	75.3	11.1	10.25	10.70	3.0	% S.P. % A A/S % B.C.	5.3 28.8 0.41 100
2.5	60.3	18.3	11.01	11.80	1.9	% S.P. % A A/S % B.C.	10.6 31.1 0.45 -
3.2	64.0	18.3	17.01	18.57	1.9	% S.P. % A A/S % B.C.	34.0 42.7 0.75 12
3.4	62.6	15.5	20.5	21.9	1.6	% S.P. % A A/S % B.C.	29.0 32.4 0.48 9
4.2	61.7	14.4	21.2	23.6	1.5	% S.P. % A A/S % B.C.	37.6 35.9 0.56 2

(a) SODM - Sulfoxido de dimetilo

(b) Determinados después de someter la muestra a centrifugación

*La experiencia se realizó con una relación de 0.2 de BaCl_2 a sólidos

Las pruebas se llevaron a cabo a la temperatura ambiente.

TABLA No. 4

EN EL LICOR EN LA PRECIPITACION DE LOS MISMOS MEDIANTE LA ADICION DE AGUA Y 0.3 DE CLORURO DE BARIO POR UNIDAD DE SOLIDOS DISUELTOS.

pH	Sólidos disueltos que han precipitado (% S.P.), contenido total de agua en el licor (% A) relación agua a sulfato de amonio en el mismo (A/S) y cantidad de cloruro de bario que se mantiene disuelta (% B.C.).									
	% S.P.									
3.0	% S.P.	5.0	39.0	41.5	46.0	49.2	51.8			
	% A	28.8	52.2	60.5	65.0	70.0	78.5			
	A/S	0.41	1.10	1.53	1.86	2.37	3.65			
	% B.C.	100	100	100	100	100	100			
1.9	% S.P.	10.6	25.7	35.5	47.0	49.1	50.7	52.8		
	% A	31.1	47.0	55.3	64.9	69.4	71.2	81.0		
	A/S	0.45	0.89	1.23	1.75	2.25	2.48	4.20		
	% B.C.	-	11	10	9	10	13	19		
1.0	% S.P.	34.0	51.2	61.3	65.9					
	% A	42.7	53.7	72.3	83.0					
	A/S	0.75	1.16	2.61	5.01					
	% B.C.	12	14	17	21					
1.6	% S.P.	23.0	37.8	56.0	60.5	67.0	69.0	63.0	68.5	
	% A	32.4	35.9	49.0	56.7	65.5	70.9	75.0	83.0	
	A/S	0.48	0.56	0.97	1.31	1.80	2.43	3.00	4.90	
	% B.C.	9	11	14	10	13	11	19	23	
1.5	% S.P.	37.6	61.0	68.5	72.9	73.0	73.5	75.0	67.8*	
	% A	35.9	44.6	58.2	66.0	71.0	75.7	82.5	74.5	
	A/S	0.56	0.81	1.39	1.94	2.43	3.10	4.68	2.92	
	% B.C.	2	5	5	5	8	6	5	5	

Centrifugación
 a 10°C y a sólidos
 constante.

EXPERIENCIA DE LA VELOCIDAD DE LA FILTRACION DE LAS SOLUCIONES DE AGUA DE SODIO EN LOS LECHOS

Concentración de NaCl 400 g/l
 Solución de Alumbre 0.5 g/l
 Agua 1000 ml
 Solidos 0.5 g

Cloruro de Bario 100 mg para efectuar la precipitación
 Agua de SODIUM después de realizada la precipitación
 Solidos en suspensión 0.5 g

Temperatura de precipitación	30°C				40°C				60°C		80°C	
	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	0	1
Temperatura de sedimentación	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	0	1
Sedimentación	0	1200	2	1200	0	1200	0	1200	0	1000	0	1000
	5	600	1	600	5	600	4	600	5	500	1	500
	10	300	1	300	10	300	10	300	10	250	1	250
	15	150	1	150	15	150	15	150	15	150	1	150
	20	100	1	100	20	100	20	100	20	100	1	100
	25	75	1	75	25	75	25	75	25	75	1	75
	30	60	1	60	30	60	30	60	30	60	1	60
	35	45	1	45	35	45	35	45	35	45	1	45
	40	30	1	30	40	30	40	30	40	30	1	30
	45	15	1	15	45	15	45	15	15	15	1	15
50	50	10	10	50	10	10	10	50	10	10	10	10
	55	75	10	75	55	75	10	75	55	75	10	75
	60	60	10	60	60	60	10	60	60	60	10	60
	65	45	10	45	65	45	10	45	65	45	10	45
	70	30	10	30	70	30	10	30	70	30	10	30
	75	15	10	15	75	15	10	15	75	15	10	15
	80	10	10	10	80	10	10	10	80	10	10	10
	85	10	10	10	85	10	10	10	85	10	10	10
	90	10	10	10	90	10	10	10	90	10	10	10
	95	10	10	10	95	10	10	10	95	10	10	10
Sedimentación	100	10	10	100	10	10	10	100	10	10	10	10
	105	10	10	105	10	10	10	105	10	10	10	10
	110	10	10	110	10	10	10	110	10	10	10	10
	115	10	10	115	10	10	10	115	10	10	10	10
	120	10	10	120	10	10	10	120	10	10	10	10
	125	10	10	125	10	10	10	125	10	10	10	10
	130	10	10	130	10	10	10	130	10	10	10	10
	135	10	10	135	10	10	10	135	10	10	10	10
	140	10	10	140	10	10	10	140	10	10	10	10
	145	10	10	145	10	10	10	145	10	10	10	10
Tipo de precipitados	De partícula fina	Granular	Compacto	De partícula fina	Granular	Compacto	Compo					
	Velocidad de filtración	Lenta	Rápida	Rápida	Lenta	Rápida	Rápida					
Licor filtrado	Turbio	Claro	Claro	Turbio	Claro	Claro	Claro					
Porcentaje de sólidos precipitados	00	50	-	00	50	50	50					

0 = Tiempo.
 H = Altura de la capa de sólidos

TABLA No. 6

PRUEBAS DE ASENTAMIENTO DE SÓLIDOS PRECIPITADOS A PARTIR DE LICORES RESIDUALES PARA OBTENER DATOS BÁSICOS DE SEDIMENTACIÓN.

Composición inicial del licor:

Sulfato de dimetilo %	64.0
Sólidos %	17.6
Agua %	18.6

Condiciones de precipitación:

Temperatura ambiente	
pH	1.6
Cloruro de bario/sólidos	0.3
Agua/sulfato de dimetilo	2.0

Ø min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
li ml	860	800	740	680	610	540	480	390	330	280	250	235

Ø min	12	13	14	15	20	25	30	35	40	45	50	60
li ml	225	220	215	210	190	170	160	155	140	135	135	135

Temperatura de sedimentación °C - - - - - 60
 Altura equivalente en la probeta - - - 100 ml = 3.6 cm.
 Licor/sólidos en el sedimentado - - - - - 2

Ø = tiempo
 li = altura de la capa de sólidos

TABLA No. 7

PRUEBAS DE FILTRACION EN LOS SOLIDOS SEDIMENTA

		Filtro de hojas
Filtración	Concentración de la suspensión (% de sólidos)	10
	Caída de presión, cm. Hg.	50
	Tiempo de formación de la torta min.	5
	Espesor de la torta mm.	2
	Area filtrante cm ²	120
	Características del filtrado	Turbio
	Velocidad de filtración (promedio) ml/min cm ²	0.5
Etapa 1er. Lavado	Agua de lavado/sólidos	3
	Caída de presión cm Hg.	50
	Tiempo de lavado (min)	6.5
	Características del filtrado	Turbio
2o. Lavado	Agua de lavado/sólidos	-
	Caída de presión cm. Hg.	-
	Tiempo de lavado (min)	-
	Características del filtrado	-
	Humedad de la torta (Lícor/Sólidos)	-

TABLA No. 7

REBAS DE FILTRACION EN LOS SOLIDOS SEDIMENTADOS

	Filtro de hojas	Filtro buchner
de la suspensión		
cm. Hg.	10	20
	50	40
ración de la		
mls.	5	0.5
corta mm.	2	19.
cm ²	120	60
del filtrado	Turbio	Claro
filtración (promedio)		
	0.5	5.4
/solidos	3	3
on cm Hg.	50	25
do (min)	6.5	0.5
del filtrado	Turbio	Claro
solidos	-	3
cm. Hg.	-	8
do (min)	-	2
del filtrado	-	Claro
corta	-	1

TABLA No. 9

PRECIPITACION DE LOS SOLIDOS DISUELTOS EN LOS LICORES RESIDUALES DE LA DESTILACION MEDIANTE LA ADICION DE AGUA Y CLORURO DE BARIO.

Composicion inicial del licor		pH	Viscosidad ^(b) c. p. s.	Sólidos disueltos que han precipitado (% S. P.), contenido total de agua en el licor (% A), relación agua a sulfato de dimetilo en el mismo (A/S) y cantidad de bario que se mantiene disuelta (% B. C.)				
SODM ^(a) %	Sólidos %			% S. P.	% A	A/S	% B. C.	
90.2	0.6	2.7	3	0.0	6.9	27.5	21.5	33.1
				33	51	61	75	84
				0.40	1.03	1.00	3.05	5.2
				100	100	100	100	100
03.2	16.8	3.1	5	0.0	11.0	31.5	35.5	56.0
				33	51	68	79	85
				0.40	1.03	2.18	3.75	5.9
				100	100	100	100	100

(a) SODM - Sulfato de dimetilo.

(b) Determinada a temperatura ambiente.

Las pruebas de precipitación se realizaron a temperatura ambiente.

TABLA No. 9

LAVADO EXPERIMENTAL DE PULPA A CONTRACORRIENTE Y
CON LOS DATOS TEÓRICOS

Composición del licor que impregna Datos Experimentales
a la pulpa por lavar Datos Teóricos

SODM (%)
64
61

No. DE LAVADO		Co	Licor de Lavado			
			W	SODM (%)	Agua (%)	Sólidos (%)
1o. (Lavado con SODM)	Datos Experimentales	29.4	5.84	90.0	10.0	0.0
	Datos teóricos	26.0	5.84	91.0	9.0	0.0
2o.	Datos Experimentales	29.5	4.30	30.0	70.0	0.0
	Datos teóricos	25.0	4.29	29.0	69.0	2.0
3o.	Datos Experimentales	42.0	3.10	15.0	85.0	0.0
	Datos teóricos	28.0	4.03	14.9	64.0	1.1
4o.	Datos Experimentales	42.2	3.00	7.0	93.0	0.0
	Datos teóricos	30.3	3.89	6.6	92.5	0.7
5o.	Datos Experimentales	43.5	2.90	2.0	98.0	0.0
	Datos teóricos	31.6	3.82	2.0	97.8	0.4
6o.	Datos Experimentales	42.0	2.81	0.0	100.0	0.0
	Datos teóricos	32.4	3.80	0.0	100.0	0.0

SODM = Sulfoxido de dimetilo
 Co = Consistencia de la pulpa antes de lavado.
 C₁ = Consistencia de la pulpa antes de expresión.
 C₂ = Consistencia de la pulpa después de expresión.
 W = Cantidad de licor de lavado por unidad de pulpa.

TABLA No. 9

EXPERIMENTAL DE PULPA A CONTRACORRIENTE Y SU COMPARACION
CON LOS DATOS TEORICOS

Cantidad del licor que impregna la pulpa por lavar	Datos Experimentales	SODM	Agua	Sólidos
		(%)	(%)	(%)
	Datos Experimentales	64	15.6	20.5
	Datos Teóricos	61	19	20

C ₀	Licor de Lavado				C ₁	C ₂	Licor Residual		
	W	SODM (%)	Agua (%)	Sólidos (%)			SODM (%)	Agua (%)	Sólidos (%)
29.4	5.84	90.0	10.0	0.0	10.5	23.5	90.0	5.2	4.8
26.0	5.84	91.0	9.0	0.0	10.4	35.0	81.2	12.2	6.5
20.5	4.30	30.0	70.0	0.0	12.3	42.0	57.5	41.5	1.05
25.0	4.20	29.0	69.0	2.0	12.0	38.0	50.8	45.7	3.08
42.0	3.10	15.0	85.0	0.0	18.2	42.2	32.5	67.2	0.33
28.0	4.03	14.0	84.0	1.1	13.2	30.3	29.0	69.1	1.9
42.2	3.00	7.0	93.0	0.0	18.5	43.5	16.3	83.6	0.13
30.3	3.80	8.0	92.5	0.7	14.0	31.6	14.9	84.0	1.1
45.5	2.90	2.0	98.0	0.0	18.8	42.0	6.9	93.0	0.08
31.6	3.82	2.0	97.8	0.4	14.4	32.4	6.6	92.5	0.7
42.0	2.81	0.0	100.0	0.0	19.1	40.5	2.07	97.9	0.07
32.4	3.80	0.0	100.0	0.0	14.5	32.7	2.00	97.8	0.4

TABLA No. 10

CONDICIONES DE OPERACION EN LA UNIDAD DE DIGESTION
(UNIDAD "A")

Consistencia de la pulpa en el tanque de soplado (%)	4
Consistencia de la pulpa a la salida del espesador (%)	11
Consistencia de la pulpa al alimentarse a las prensas (%)	7-18
Relación de licor extraído a licor alimentado en las prensas (%)	0.65

TABLA No. 11

CONDICIONES DE OPERACION EN EL DIGESTOR DE LA SECCION DE INGESTION (UNIDAD "A")

A.- COMPOSICION DEL LICOR DE DIGESTION (libre de sólido):

		Límites ^(a)	
		Mínimo	Máximo
Licor: Madera (Volúmenes: Peso D.S.)		5:1	5:1
Agua en el licor (% en volumen del licor)		30	35
Anhidrido sulfuroso (% en peso de madera D.S.)		10	10
<u>Composición en peso del licor:</u>			
Sulfóxido de cincelle	%	79.18	75.27
Agua	%	18.2	22.6
Anhidrido sulfuroso	%	1.82	1.83
<u>Relaciones en peso:</u>			
Sulfóxido a madera *		4.4	4.12
Agua a sulfóxido *		0.227	0.303
Dóxido de azufre a sulfóxido :		0.023	0.024
B.- HUMEDAD DE LA MADERA D.S.	%	25	
C.- MAXIMA CANTIDAD DE SOLIDOS DISUELTOS EN EL LICOR DE DIGESTION	%	30	
D.- TEMPERATURA DE DIGESTION	°C	140	
E.- TIEMPO DE DIGESTION A 140°C	Horas	3	
F.- RENDIMIENTO	%	47	
G.- ANHIDRIDO SULFUROSO	%	80	

* Datos de la Tabla No. 1
 (a) Con respecto al contenido de agua en los licores.

FABLA No. 12

COMPOSICION DE LOS LICORES RESIDUALES PARA DIFERENTES CONTENIDOS EN SOLIDOS.

Sólidos (%)	SODM (a) (%)	Agua (%)	Achicrido Sulfuroso (%)	Agua / SODM
4.7	85.5	8.0	0.17	0.105
7.6	77.0	13.7	0.2	0.167
11.6	72.3	14.3	0.25	0.198
15.0	67.0	15.3	0.25	0.228
22.5	64.0	17.0	0.25	0.285

*Expresada como % en peso

(a) SODM - Sulfóxido de almetilo

TABLA No. 15

BALANCE DE MATERIA DEL SISTEMA DE LAVADO

BASE: UNA UNIDAD DE PULPA

Corriente No.	Número total de unidades de material	No. de unidades de licor	Unidades de los componentes del licor				Composición (%)	
			SODM	Agua	Sólidos			SODM
					Totales	Precipitados		
A-12	4.03	3.03	2.47	0.370	0.198	0.00	31.2	
H- 1	4.26	4.26	1.28	3.91	0.071	0.00	30.0	
H- 2	5.29	7.29	3.75	3.28	0.269	0.017	51.8	
H- 3	4.75	4.75	2.46	2.14	0.164	0.00	51.7	
H- 4	3.54	2.54	1.29	1.14	0.105	0.017	51.1	
H- 5	4.05	4.05	0.68	3.34	0.031	0.00	16.8	
H- 6	7.59	6.59	1.27	4.48	0.136	0.027	30.0	
H- 7	4.26	4.26	1.28	3.91	0.071	0.00	30.0	
H- 8	3.33	2.33	0.69	1.57	0.065	0.027	29.7	
H- 9	3.91	3.91	0.36	3.54	0.012	0.00	0.092	
H-10	7.24	1.24	1.05	5.11	0.077	0.027	16.8	
H-11	4.05	4.05	0.68	3.34	0.031	0.00	16.8	
H-12	3.19	2.19	0.37	1.77	0.044	0.027	16.9	
H-13	3.83	3.83	0.18	3.65	0.002	0.00	4.7	
H-14	7.02	6.02	0.55	5.42	0.046	0.027	9.1	
H-15	3.91	3.91		3.54	0.012	0.00	9.2	
H-16	3.11	2.11	0.19	1.88	0.034	0.027	9.0	
H- 5	3.82	3.82	0.09	3.73	0.00	0.00	2.3	
H-17	6.03	5.93	0.28	5.61	0.03	0.027	4.7	
H-18	3.83	3.83	0.18	3.65	0.002	0.00	4.7	
H-19	3.10	2.10	0.10	1.96	0.032	0.027	4.7	

TABLA No. 15

BALANCE DE MATERIA DEL SISTEMA DE LAVADO (UNIDAD "B")

BASE: UNA UNIDAD DE PULPA

Unidades de los componentes del licor				Composición del licor (%) en peso			Agua/SODM	Consistencia.
SODM	Agua	Sólidos		SODM	Agua	Sólidos		
		Total	Precipitados					
1.47	0.370	0.100	0.00	81.2	12.2	6.5	-	29
1.28	2.91	0.071	0.00	30.0	68.3	1.7	-	-
1.75	3.28	0.269	0.017	51.8	44.5	3.7	0.9	12
2.46	2.14	0.164	0.00	51.7	44.8	3.5	0.9	-
1.29	1.14	0.105	0.017	51.1	44.8	4.1	0.9	28
0.68	3.34	0.031	0.00	16.8	82.4	0.8	-	-
1.97	4.48	0.136	0.027	30.0	67.9	2.1	2.3	13.2
1.28	2.91	0.071	0.00	30.0	68.3	1.7	2.3	-
0.69	1.57	0.065	0.027	29.7	67.5	2.8	2.3	30.3
0.36	3.54	0.012	0.00	0.092	0.905	0.3	-	-
1.05	5.11	0.077	0.027	16.8	82.0	0.12	4.8	13.8
0.68	3.34	0.031	0.00	16.8	82.4	0.8	4.8	-
0.37	1.77	0.044	0.027	16.9	81.1	2.0	4.8	31.5
0.18	3.65	0.002	0.00	4.7	95.2	0.1	-	-
0.55	5.42	0.046	0.027	9.1	90.1	0.8	10	14.2
0.36	3.54	0.012	0.00	9.2	90.5	0.3	10	-
0.19	1.88	0.034	0.027	9.0	89.4	1.6	10	32.1
1.09	3.73	0.00	0.00	2.3	97.7	0.0	-	-
0.28	5.61	0.03	0.027	4.7	94.8	0.5	20	14.4
0.18	3.65	0.002	0.00	4.7	95.2	0.1	20	-
0.10	1.96	0.032	0.027	4.7	93.8	1.5	20	32.3

TABLA No. 14

CONDICIONES DE OPERACION EN LA SECCION DE PRECIPITACION Y SEPARACION DE LOS SOLIDOS (UNIDAD °C)

I. - COMPOSICION DE LOS LICORES A PRECIPITACION (%)

Licor	SOLIM	Agua	Sólidos	Referencia
Licor residual (A-15)	41.2	18.6	20.0	Tabla No. 13
Licor a la salida del evaporador (0-8)	43.0	0.0	35.0	Cap. III-E

II. - CONDICIONES DE PRECIPITACION DE LOS SOLIDOS

Temperatura de precipitación, °C 20 Tabla No. 5

A. - Para el licor residual (A-15):

Relación agua/SOLIM 2 Tabla No. 4, Gráfica No. 4
 Relación cloruro de bario/sólidos 0.2 Tabla No. 4, Gráfica No. 4
 Relación de sólidos precipitados a sólidos totalmente disueltos % 50 Tabla No. 5
 Relación del cloruro de bario que se mantiene disuelto después de la precipitación, al total % 10 Tabla No. 4

B. - Para el licor residual de la evaporación (0-8):

Relación Agua/SOLIM 2.5 Tabla No. 8
 Relación cloruro de bario/sólidos 0.0 Tabla No. 8
 Sólidos precipitados a sólidos totalmente disueltos, % 45.0 Tabla No. 8

III. - CONDICIONES DE OPERACION DEL SEDIMENTADOR

Temperatura de sedimentación °C 60 Tabla No. 8
 Licor en el sedimentado licor/sólidos 2 Tabla No. 8

IV. - CONDICIONES DE OPERACION EN EL FILTRO

Solución lavadora por unidad de sólido 4 (8, 15)
 Eficiencia de lavado por desplazamiento de la torta 70 (18)
 Licor desplazado por solución lavadora (promedio) % 1 Tabla No. 7
 Humedad en la torta, licor/sólidos

TABLA No. 17

BALANCE DE MATERIA DEL SISTEMA DE PRECIPITACION Y SEP

BASE: UNA UNIDAD DE PULPA

Corriente No.	Número total de unidades material	No. de unidades de las soluciones	Unidades de los componentes de las corrientes				C
			SODM	Agua	Sólidos solubles	Sólidos suspendidos	
A-15	4.66	4.66	2.86	0.87	0.93	-	61
D- 8	2.18	2.18	0.93	0.00	1.20	-	45
C- 1	6.84	6.84	3.84	0.87	2.13	-	58
D- 6	3.67	3.67	0.08	3.59	0.00	-	2
C- 8	6.30	6.30	0.75	5.37	0.18	-	11
C-13	0.28	-	-	-	0.28	-	-
C- 2	10.25	10.25	0.83	8.96	0.46	-	8
C- 3	17.09	15.83	4.67	9.83	1.23	1.26	23
C- 4	13.31	13.31	3.93	8.25	1.04	-	29
C- 5	3.78	2.52	0.74	1.58	0.19	1.26	23
C- 6	5.04	5.04	0.16	4.85	0.03	-	3
C- 7	8.82	7.56	0.90	6.44	0.22	1.26	11
C- 8	6.30	6.30	0.75	5.37	0.18	-	11
C- 9	5.04	5.04	0.09	4.94	0.01	-	1
C-10	5.04	5.04	0.06	4.98	0.00	-	1
C-11	2.52	1.26	0.03	1.22	0.004	1.26	2
C-12	2.49	2.49	-	2.49	-	-	-
D- 4	2.55	2.55	0.06	2.49	-	-	4

SODM - Sulfato de sodio.

TABLA No. 17

ERIA DEL SISTEMA DE PRECIPITACION Y SEPARACION DE SÓLIDOS (UNIDAD "C")

BASE: UNA UNIDAD DE PULPA

es de los componentes de las corrientes			Composición de la solución (%) en peso			Sólidos en suspensión (%)	Licor/Sólidos
Agua	Sólidos solubles	Sólidos suspendidos	SODM	Agua	Sólidos disueltos		
0.87	0.93	-	61.2	18.6	20.0	-	-
0.00	1.20	-	45.0	0.00	55.0	-	-
0.87	2.13	-	56.2	12.7	31.1	-	-
3.59	0.00	-	2.3	97.7	0.0	-	-
5.37	0.18	-	11.9	85.2	2.9	-	-
-	0.28	-	-	-	-	-	-
8.96	0.46	-	8.40	87.25	4.35	-	-
9.83	1.23	1.26	29.4	62.2	7.75	7.25	-
8.25	1.04	-	29.4	62.2	7.75	-	-
1.58	0.19	1.26	29.4	62.2	7.75	33	2
4.85	0.03	-	3.18	96.22	0.6	-	-
6.44	0.22	1.26	11.9	85.2	2.9	14.5	-
5.37	0.18	-	11.9	85.2	2.9	-	-
4.94	0.01	-	1.8	98.0	0.2	-	-
4.98	0.00	-	1.2	98.8	0.0	-	-
1.22	0.004	1.26	2.4	97.3	0.3	50	1
2.49	-	-	-	100.0	-	-	-
2.49	-	-	-	-	-	-	-

Tabla No. 16

CONDICIONES DE OPERACION EN LA SECCION DE
DESTILACION Y EVAPORACION (UNIDAD "D")

I. - COMPOSICION Y CANTIDAD DE LAS SOLUCIONES QUE SE ALIMENTAN AL
DESFILADOR

	Unidades	SODM (%)	Agua (%)	Sólidos (%)	REFERENCIA
	por unidad de pulpa				
Licor de lavado (B-3)	4.75	51.7	44.8	3.5	Tabla No. 15
Flujo del sedimentador (C-4)	13.31	29.4	62.2	7.75	Tabla No. 17

II. - CONDICIONES DE OPERACION EN LA COLUMNA DE DESFILACION .

Composicion del destilado:

Agua	%	97.7
SODM	%	2.3

Capítulo III-E
Capítulo V

Cantidad de agua en las colas (por unidad de pulpa) 0.53

Tabla No. 13

III. - CONDICIONES DE OPERACION DEL EVAPORADOR.

Composicion del concentrado:

SODM	%	45
Sólidos	%	55

Capítulo III-E

Cantidad de agua en el condensado (por unidad de pulpa) 0.53

Tabla No. 13

TABLA No. 10

BALANCE DE MATERIA DEL SISTEMA DE DESTILACION Y EVAPORACION
(UNIDAD "D")

BASE: UNA UNIDAD DE PULPA

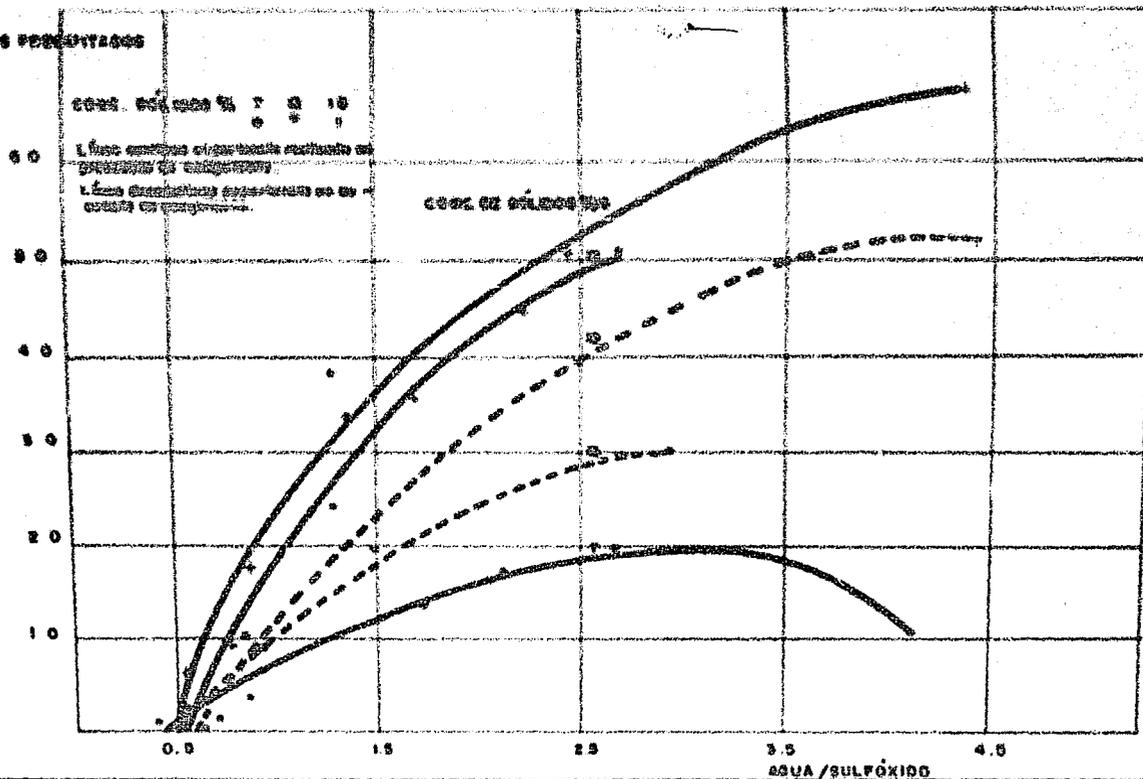
Corriente de las soluciones No.	No. de unidades de las soluciones	Unidades de los componentes de las soluciones			Composicion de las soluciones. (%) en peso		
		SODM	Agua	Sólidos (disueltos)	SODM	Agua	Sólidos
C-4	13.31	3.93	6.25	1.04	20.4	62.3	7.75
D-3	4.75	2.46	2.14	0.16	51.7	44.8	3.50
D-1	16.06	6.39	10.39	1.29	35.3	57.8	6.80
D-2	10.09	0.23	9.88	0.00	2.3	97.7	0.00
D-3	7.93	6.16	0.53	1.20	77.9	6.7	15.1
D-4	2.55	0.08	2.49	0.00	2.3	97.7	0.00
D-5	3.02	0.00	3.73	0.00	2.3	97.7	0.00
D-6	3.87	0.08	3.59	0.00	2.3	97.7	0.00
D-7	5.71	5.18	0.53	0.00	90.7	9.3	0.00
D-8	2.18	0.98	0.00	1.20	45.0	0.0	55.0

TABLA No. 20

COSTO COMPARATIVO DE MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN DIFERENTES PROCESOS POR TONELADA DE PULPA.

Materia Prima	Costo (\$) Q/Kg	Al sulfato		Al sulfito		Al sulfuro	
		Cantidad (Kg)	Costo (\$)	Cantidad (Kg)	Costo (\$)	Cantidad (Kg)	Costo (\$)
Hidróxido de sodio	0.45	30	134.00	10	64.50		
Sulfato de sodio	0.35	100	35.00				
Carbonato de calcio	0.13	33	4.30	185	21.50		
Hidróxido de calcio	0.15	30	4.50	40	6.00		
Cloro	0.80	80	72.00	60	54.00		
Azufre	0.60			130	73.00	100	60.00
Cloruro de bario	1.92					280	538.00
Sulfuro de dimetilo.	10.00					130	1,300.00
			310.00		224.00		1,898.00

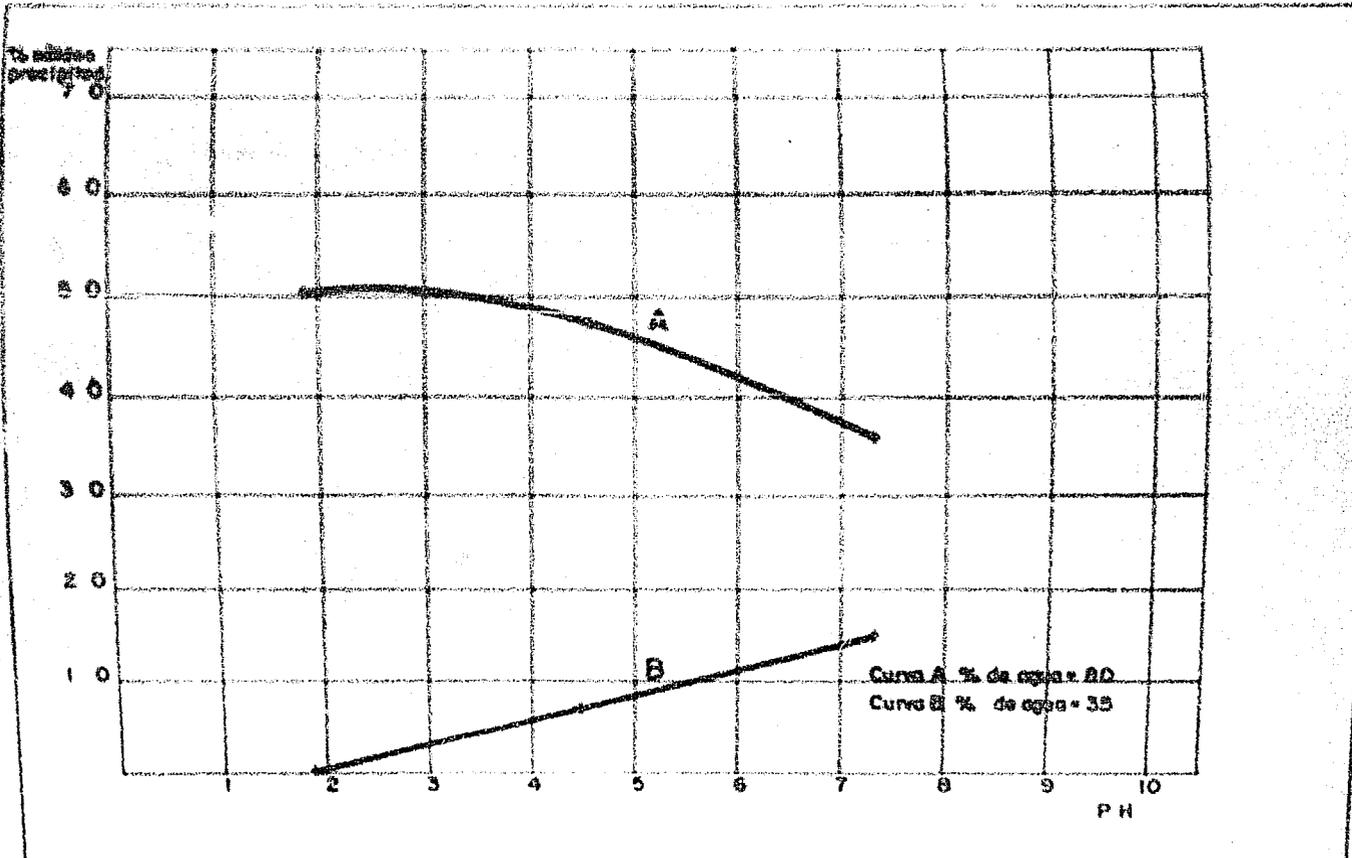
DE SÓLIDOS PRECIPITADOS



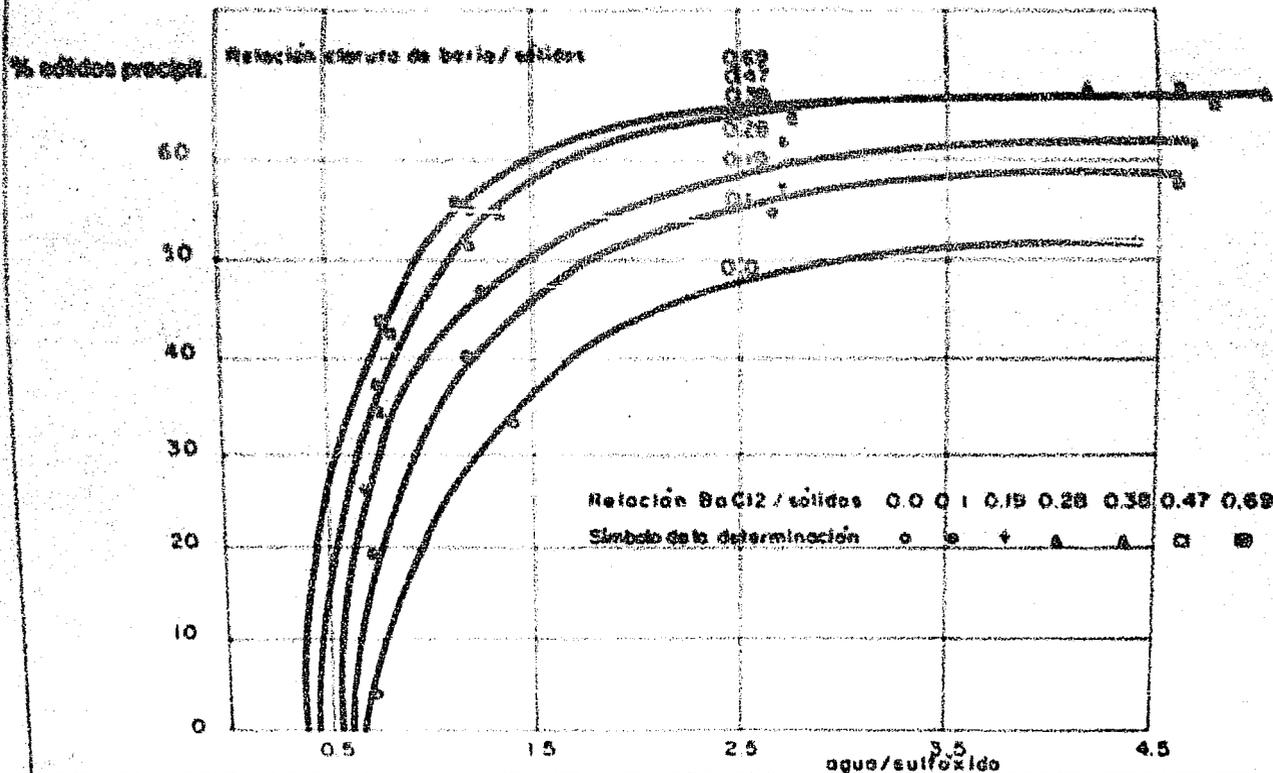
I.M.I.T. U.N.A.M.
 E.N.C.O.
 Oscar Ruiz C.

Precipitación de sólidos de diferentes
 Licores en presencia de $BaCl_2$.

TESIS PROFESIONAL.
 GRAFICA Nº 1
 MEXICO D. F. 1964



I.M.I.T.	U.N.A.M. E.N.C.Q. Oscar Rulz C.	Precipitación de los sólidos del licor D2-2 a diferentes pH	TESIS PROFESIONAL GRAFICA N° 2 MEXICO D. F. 1964
----------	---------------------------------------	--	--

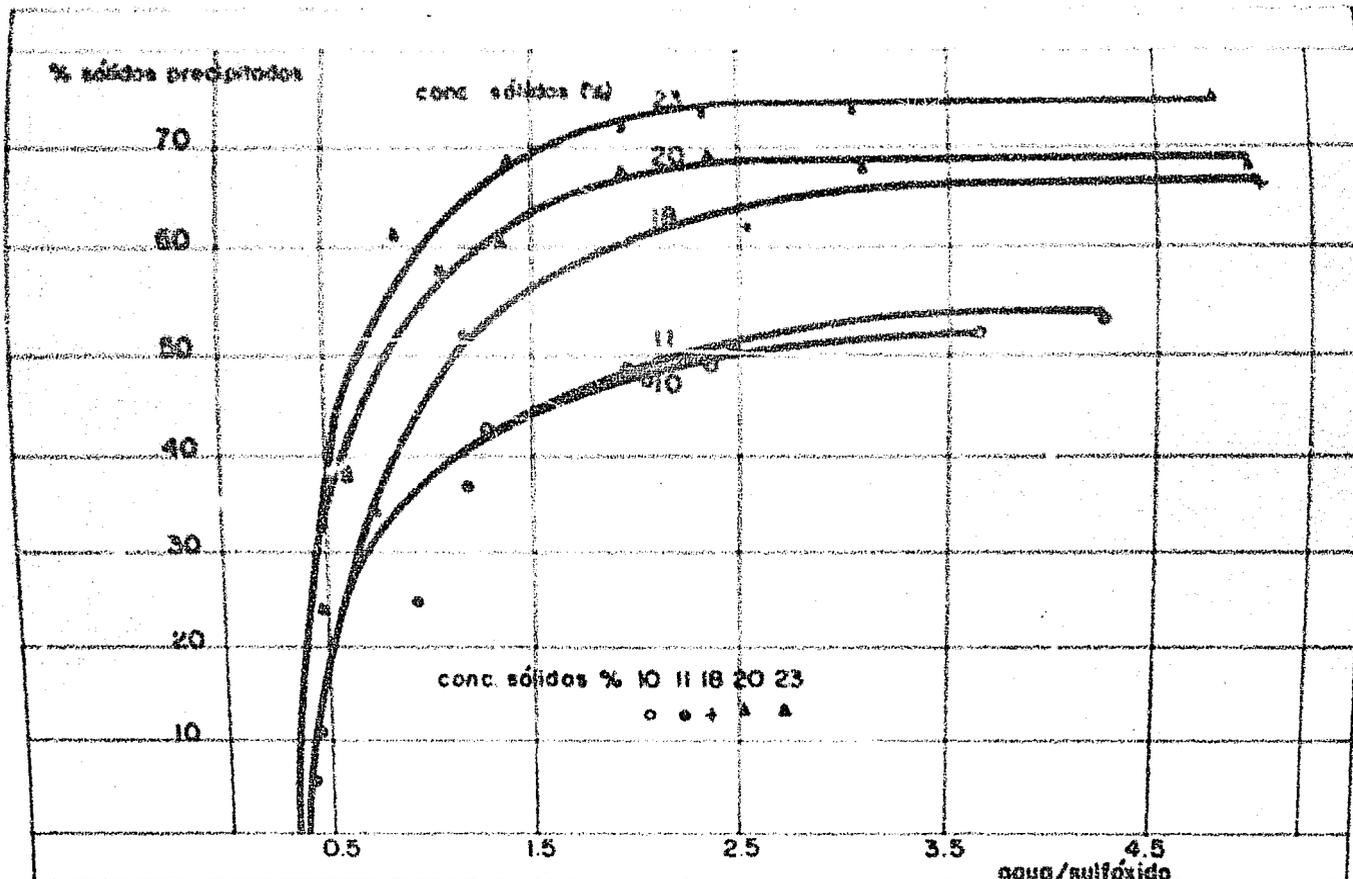


IM.I.T.

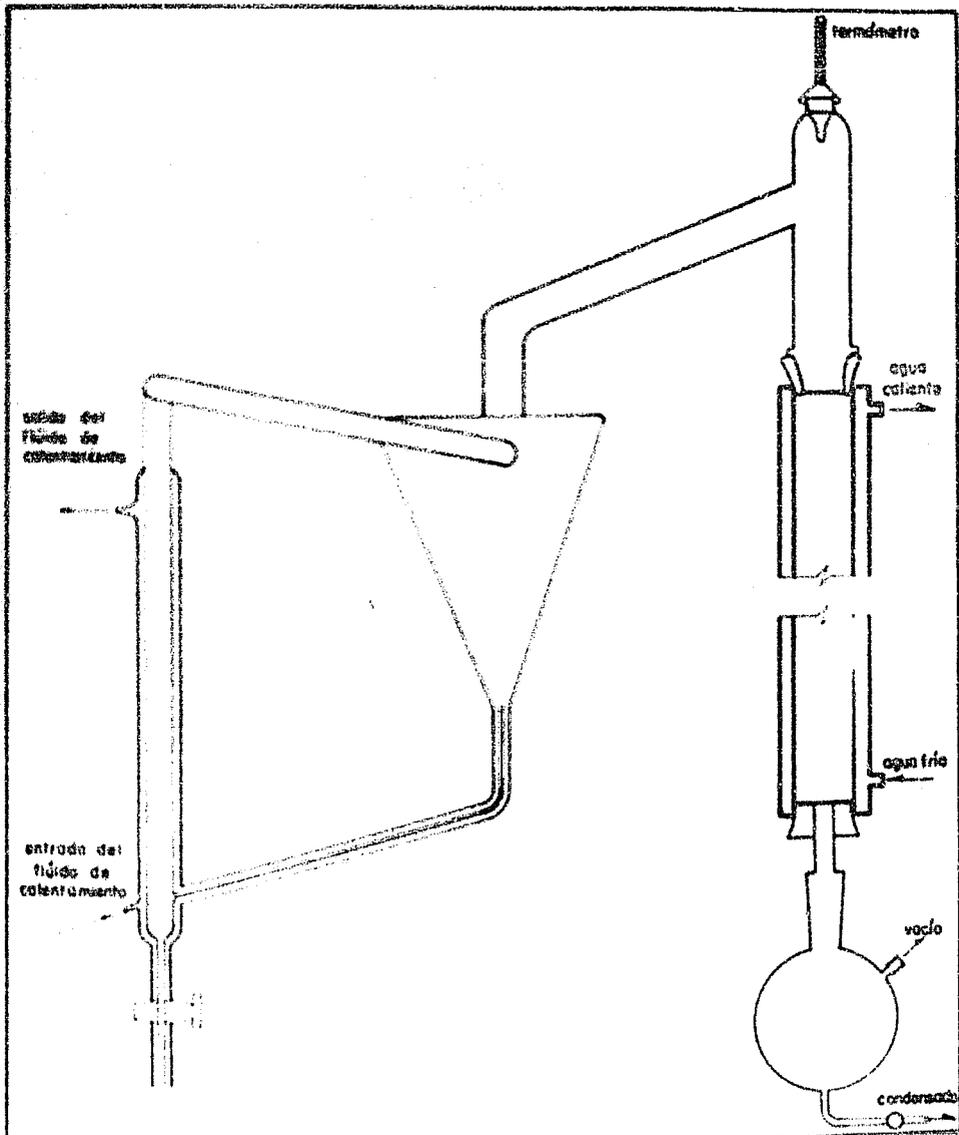
U. N. A. M.
E. N. C. Q.
D. Oscar Ruiz C.

Precipitación de sólidos del licor del 18% con
cantidades variables de $BaCl_2$.

TESIS PROFESIONAL
GRAFICA N° 3
MEXICO D. F. 1964



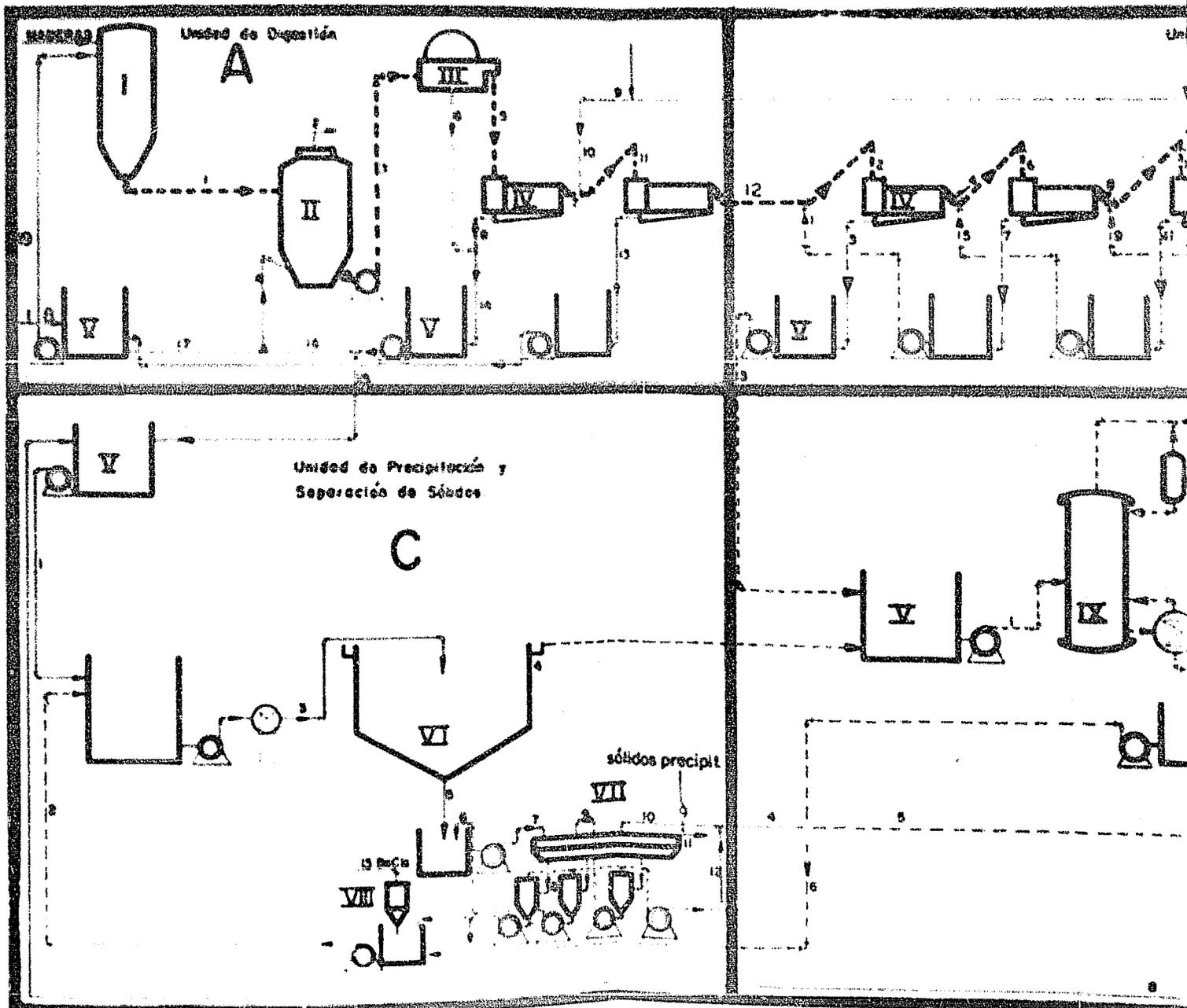
I.M.I.T.	U. N. A. M.	PRECIPITACION DE SOLIDOS EN	TESIS PROFESIONAL
	E. N. C. Q.	PRESENCIA DE BaCl_2 A UNA REL. 03	GRAFICA N° 4
	Oscar Ruiz C.		MEXICO D. F. 1964



U N A M
 I.M.I.T. E N C Q
 Oscar Ruiz C

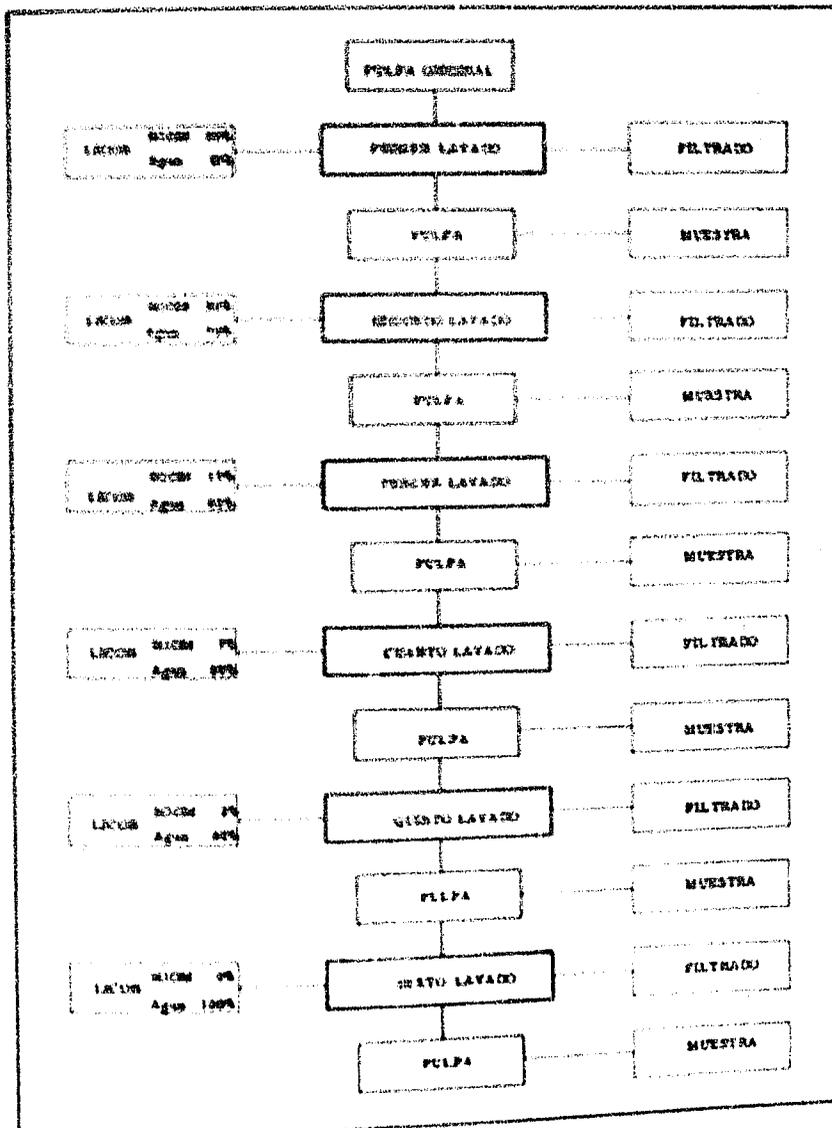
EVAPORADOR UTILIZADO
 EN LA CONCENTRACION
 DE SOLUCIONES SENSIBLES
 AL CALOR

TESIS PROFESIONAL
 FIGURA N°1
 MEXICO D. F. 1964.



U N A M
 I. M. I. T. E N C Q
 Oscar Ruiz C

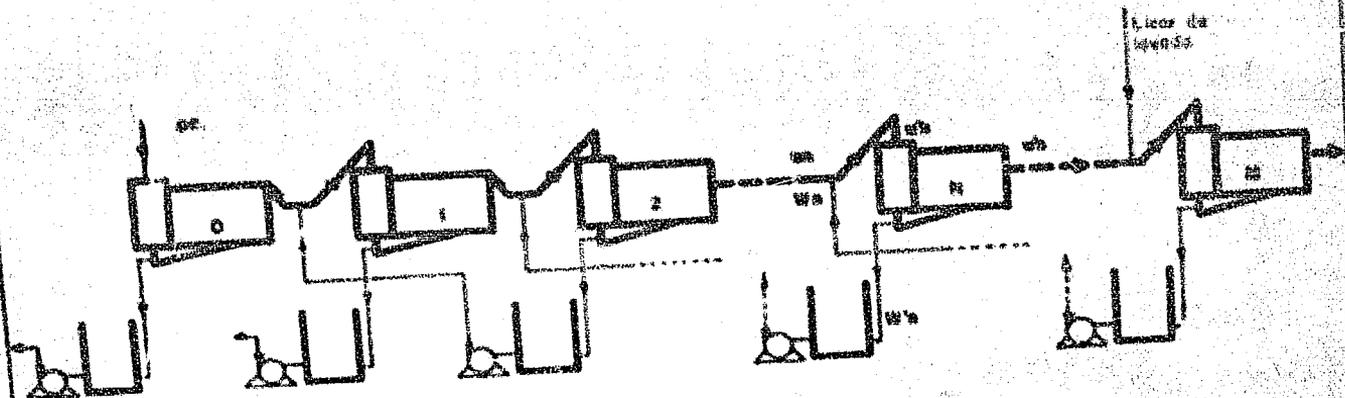
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE REACCIÓN DEL SULFOXIDO DE DIMETILO EMPLEADO PARA LA ELIMINACION DE LIGNINA DEL OYAME



IMIT
 UNAM
 ENCO
 Oscar Ruiz

PROGRAMA DE INGENIERIA DE LAVADO DE

TESIS PROFESIONAL
 DIAGRAMA N°1
 MEXICO DF 1964



I.M.I.T

U. N. A. M

E. N. C. Q.

Oscar Ruiz C.

DIAGRAMA DE UN SISTEMA DE
LAVADO DE PULPA EN PRESAS.

TESIS PROFESIONAL.
DIAGRAMA Nº 2
MEXICO D. F. 1964.

B. - DESARROLLO DE ECUACIONES.

1. - Desarrollo de ecuaciones para el lavado de pulpa en un sistema de prensas.

Los principios en que se fundamentan las ecuaciones para establecer el balance de materia en un sistema de lavado en prensas son los siguientes:

- 1o. Como se ha determinado experimentalmente (44), en un sistema de prensas operadas a contracorriente en cada una de las unidades se puede suponer que se alcanzan las condiciones de equilibrio, de tal modo que la composición del licor que se extrae de cualquier unidad es igual a la del licor residual que permanece en la pulpa.
- 2o. Debido al diseño mismo de las prensas la cantidad de líquido eliminado es igual a un porcentaje del que se alimenta a la prensa, siendo independiente de la consistencia a la cual se introduce el material, siempre y cuando la consistencia a que se alimente esté entre los límites de operación 7-18% (3, 44). Teóricamente la cantidad de licor en la pulpa debería disminuir en una relación igual a la reducción del volumen entre la entrada y la salida de la prensa y que corresponde a un 80% (3, 44); sin embargo debido principalmente a cierta cantidad de aire ocluido en la pulpa, esta disminución es menor obteniéndose en la práctica que la cantidad de líquido eliminado representa entre el 60 y 70% del licor que entra a la prensa (44).

Cualquier tipo de lavado en prensas se puede representar esquemáticamente como el que se tiene en el diagrama No. 2.

Nomenclatura empleada para las unidades de lavado:

- w = Licor alimentado con la pulpa para lavar
- a = Sulfóxido de dimetilo en el licor alimentado
- b = Agua en el licor alimentado
- c = Sólidos en el licor alimentado
- W = Licor de lavado
- A = Sulfóxido de dimetilo en el licor de lavado
- B = Agua en el licor de lavado
- C = Sólidos en el licor de lavado
- w' = Licor en la pulpa lavada
- a' = Sulfóxido de dimetilo en el licor de la pulpa lavada.
- b' = Agua en el licor de la pulpa lavada
- c' = Sólidos en el licor de la pulpa lavada
- W' = Licor extraído
- A' = Sulfóxido de dimetilo en el licor extraído
- B' = Agua en el licor extraído
- C' = Sólidos en el licor extraído
- w'' = Licor alimentado a la prensa = $W + w$
- X = Concentración de sulfóxido de dimetilo
- Y = Concentración de agua
- Z = Concentración de sólidos
- r = Relación de líquido eliminado a alimentado en las prensas.

BALANCE DE MATERIALES.

Base: Una unidad de pulpa

a) Balance en la primera prensa (No 0) en que se

elimina licor sin adicionar ninguna corriente de lavado.

Licor: $w_0 = W_0' + w_0' \dots \dots \dots (1)$

SODM: $a_0 = A_0' + a_0' \dots \dots \dots (2)$

Sólidos: $c_0 = C_0' + c_0' \dots \dots \dots (3)$

Como $r = W_0' / w_0$; $W_0' = r w_0 \dots \dots \dots (4)$

Sustituyendo (4) en (1): $w_0' = (1-r) w_0 \dots \dots \dots (5)$

Como se estableció anteriormente en este sistema se puede suponer que se alcanza el equilibrio por lo que la relación de licor eliminado a alimentado será igual a cada una de dichas relaciones aplicadas a cada uno de sus componentes

Por tanto: $C_0' / c_0 = W_0' / w_0 = r$; $C_0' = r c_0 \dots \dots \dots (6)$

Sustituyendo (6) en (3): $c_0' = (1-r) c_0 \dots \dots \dots (7)$

Asimismo, $A_0' = r a_0 \dots \dots \dots (8)$

Sustituyendo (8) en (2): $a_0' = (1-r) a_0 \dots \dots \dots (9)$

y $b_0 = w_0' - a_0' - c_0' \dots \dots \dots (10)$

b) Balance en el sistema de prensas a contracorriente de la prensa (No. 1) a la prensa final (No. n).

Licor: $w_1 + W_n = w_n + W_1 \dots \dots \dots (11)$

En esta ecuación se tienen como incógnitas a W_n , w_n y W_1 , las cuales dependerán del valor de (r) y de la consistencia a la cual se alimenta a la primera prensa o sea de w_1 , por consiguiente será necesario calcularlas a partir de estos valores antes continuar con el balance total.

Balance a la entrada de la prensa (No. 1)

$w_1' = W_1' + w_1$; $W_1' = W_1 = w_1' - w_1 \dots \dots \dots (12)$

Balance en la prensa (No. 1)

$$W'_1 = r w'_1 \quad \text{--- (13)}$$

$$w'_1 = (1-r) w''_1 \quad \text{--- (14)}$$

Balance a la entrada de la prensa (No. 2)

$$W'_3 = W_2 = w''_2 - w'_1 = w''_2 - w_2 \quad \text{--- (15)}$$

Balance en la prensa (No. 2)

$$W'_2 = r w''_2; w''_2 = W'_2/r \quad \text{--- (16)}$$

$$w'_2 = (1-r) w''_2 \quad \text{--- (17)}$$

Sustituyendo (16) en (15) $W'_3 = W_2 = W'_2/r - w_2 \quad \text{(18)}$

Sustituyendo (16) en (17) $w'_2 = \frac{(1-r)}{r} W'_2 \quad \text{(19)}$

De este modo para la prensa (n):

$$w'_n = \frac{(1-r)}{r} W'_n \quad \text{--- (20)}$$

$$W_n = W'_n/r - w_n \quad \text{--- (21)}$$

Para la última prensa (m):

$$w'_m = \frac{1-r}{r} W'_m \quad \text{--- (22)}$$

$$W_m = W'_m/r - w_m \quad \text{--- (23)}$$

Suponiendo inicialmente el número de prensas necesarias y mediante las ecuaciones (12) a (23) se habrán calculado los valores de W_1 , W_m y w'_m que deberán satisfacer la ecuación (11).

Continuando el balance total:

$$\text{SODM: } a_1 + Am = a'_m + A_1 \quad \text{--- (24)}$$

$$\text{Sólidos: } c_1 = c'_m + C'_1 \quad \text{--- (25)}$$

c) Balance entre la prensa (No. 1) y la prensa (No. n)

$$\text{Licor: } w_1 + W_n = w'_n + W'_1 \quad \text{--- (26)}$$

$$\text{SODM: } a_1 + An = a'_n + A'_1 \quad \text{--- (27)}$$

$$\text{Sólidos: } c_1 + Cn = c'_n + C'_1 \quad \text{--- (28)}$$

De la ecuación (24)
$$X_1 = \frac{A'_1}{W_1} - \frac{a_1 + Am - a'_m}{W'_1} \quad \text{(29)}$$

$$Am = Wm X_m \quad \text{--- (30)}$$

El valor de a'_m se supone comprobándose al finalizar los cálculos.

De la ecuación (25)
$$Z_1 = \frac{C'_1}{W'_1} - \frac{c_1 - c'_m}{W'_1} \quad \text{(31)}$$

y
$$Y_1 = 1 - X_1 - Z_1 \quad \text{--- (32)}$$

El valor de c'_m se supone comprobándose posteriormente al terminar los cálculos.

De las ecuaciones (25) y (28) aplicadas a la prensa (No. 1)

$$Z_2 = \frac{C'_1 + c'_1 - c_1}{W'_2} \quad \text{--- (33)}$$

De acuerdo con el primer principio:

$$Z_1 = c'_1/w'_1; c'_1 = Z_1 w'_1 \quad (34)$$

De las ecuaciones (26) y (27) aplicadas a la prensa (No. 1)

$$X_2 = \frac{A'_1 + a'_1 - a_1}{W'_2} \quad (35)$$

Asimismo: $X_2 = a'_1/w'_1; a'_1 = X_2 w'_1 \quad (36)$

y $b'_1 = w'_1 - a'_1 - c'_1 \quad (37)$

$$Y_2 = 1 - X_2 - Z_2 \quad (38)$$

Cálculo de la corriente 1'

$$a'_1 = (Xa)_1 w'_1 \quad (39)$$

$$b'_1 = (Xb)_1 w'_1 \quad (40)$$

$$c'_1 = (Xc)_1 w'_1 \quad (41)$$

Siguiendo este mismo procedimiento utilizado para el cálculo en la primera prensa, se puede establecer el balance para todo el sistema, comprobando al finalizarlo las suposiciones efectuadas.

2.- Desarrollo de ecuaciones para establecer el balance de materia en la unidad de digestión.

Nomenclatura:

R = Relación SODM a madera (B. S.)

En la corriente i:

- a_i = Cantidad de SODM
- b_i = Cantidad de agua
- c_i = Cantidad de sólidos
- d_i = Cantidad de dióxido de azufre
- V_i = Concentración de SODM
- X_i = Concentración de agua
- Y_i = Concentración de sólidos
- Z_i = Concentración de dióxido de azufre
- L_i = Cantidad de licor
- C_i = Consistencia
- k = Relación de anhídrido sulfuroso gastado por unidad alimentada
- H = Humedad de la madera como cantidad de agua por unidad de madera
- n = Eficiencia de la digestión
- r = Relación de líquido eliminado a alimentado en las prensas

Los subíndices de cada una de las corrientes son los correspondientes a las representadas en el diagrama de flujo del proceso, el cual se encuentra en la figura No. 2.

Base: una unidad de pulpa

Balance total:

$$\text{SODM: } a_{10} = a_{12} + a_{15} \text{ - - - - - (1)}$$

$$\text{Agua: } H/n + b_{10} = b_{12} + b_{15} \text{ - - - - (2)}$$

$$\text{Sólidos: } (1/n-1) = c_{12} + c_{15} \text{ - - - - (3)}$$

$$\text{SO}_2: \quad d_{18} = d_{12} + d_{15} + d_2 \text{ - - - - (4)}$$

Determinación de c_{12} :

$$c_{12} = L_{12} Y_{12} \text{ ----- (5)}$$

$$Y_{12} = Y_{11} = \frac{c_{11}}{L_{11}} \text{ ----- (6)}$$

$$L_{11} = \frac{(1 - C_{11})}{C_{11}} \text{ ----- (7)}$$

$$c_{11} = c_7 = L_7 Y_7 = L_7 Y_3 = \frac{(1 - C_5)}{C_5} (1-r) Y_3 \text{ (8)}$$

$$L_{12} = (1-r) L_{11} \text{ (9)}$$

Combinando las ecuaciones anteriores:

$$c_{12} = (1-r)^2 \frac{(1-C_5)}{C_5} Y_3 \text{ ----- (10)}$$

Sustituyendo (10) en (3) se obtiene c_{15}

$$\text{Por tanto } L_{15} = \frac{c_{15}}{Y_{15}} = \frac{c_{15}}{Y_3} \text{ (11)}$$

Determinación de b_{10} :

$$b_{12} = L_{12} X_{12} \text{ ----- (12)}$$

$$X_{12} = X_{11} = \frac{b_{11}}{L_{11}} \text{ ----- (13)}$$

$$b_{11} = b_7 + b_{10} \text{ ----- (14)}$$

$$b_7 = L_7 X_7 = L_7 X_3 = \frac{(1-C_5)(1-r)X_3}{C_5} \text{ (15)}$$

$$L_{12} = (1-r) L_{11} \text{ - - - - - (16)}$$

Combinando las ecuaciones (12-15)

$$b_{12} = \frac{(1-C_5)}{C_5} (1-r)^2 X_3 + (1-r) b_{10} \text{ - (17)}$$

$$b_{15} = L_{15} X_3 \text{ - - - - - (18)}$$

Sustituyendo (17) y (18) en (2)

$$b_{10} = \frac{\left(\frac{1-C_5}{C_5}\right) (1-r)^2 X_3 + b_{15} - H/n}{r} \text{ (19)}$$

Determinación de a_{10} :

$$a_{12} = \frac{(1-C_5)}{C_5} (1-r)^2 V_3 + (1-r) a_{10} \text{ - - - (20)}$$

$$a_{15} = L_{15} V_3 \text{ - - - - - (21)}$$

Sustituyendo (20) y (21) en (1)

$$a_{10} = \frac{\left(\frac{1-C_5}{C_5}\right) (1-r)^2 V_3 + L_{15} V_3}{r} \text{ (22)}$$

Determinación de d_{18}

$$d_{15} = L_{15} Z_3 \text{ - - - - - (23)}$$

$$d_2 = k d_{19} \text{ - - - - - (24)}$$

$$d_{12} = (1-r)^2 \frac{(1-C_5)}{C_5} Z_3 \text{ - - - - - (25)}$$

Sustituyendo estos valores en (4) se encuentra

d₁₈

Balance en la primera etapa de lavado:

$$L_{11} = L_{10} + L_7 = L_{10} + \frac{(1-C_5)(1-r)}{C_5} \quad (26)$$

$$L_{13} = r L_{10} \quad (27)$$

$$(a, b, c, d)_{13} = \frac{r}{1-r} (a, b, c, d)_{12} \quad (28)$$

Balance en el digestor y corrientes de recirculación:

$$\text{SODM: } a_1 = a_{19} = R \cdot 1/n \quad (29)$$

$$\frac{V_1}{V_3} = \frac{V_4}{V_4} \text{ o sea } \frac{a_3}{L_3} = \frac{a_4}{L_4} \quad (30)$$

$$a_3 = a_4 + a_1 \quad (31)$$

$$L_3 = L_4 + L_1 - L_2 \quad (32)$$

Substituyendo (31) y (32) en (30)

$$a_4 L_4 + a_1 L_4 = a_4 L_4 + a_4 (L_1 - L_2) \quad (33)$$

$$a_1 L_4 = a_4 (L_3 - L_4) = V_4 L_4 (L_3 - L_4)$$

$$L_4 = L_3 - \frac{a_1}{V_3} = 1 - \frac{C_3}{C_3} - \frac{a_{19}}{V_3} \quad (34)$$

$$\text{Agua: } \frac{b_3}{L_3} = \frac{b_4}{L_4} \quad (35)$$

$$b_3 = b_4 + b_1 \quad (36)$$

$$b_4 \cdot b_1 = b_4 L_3/L_4 \text{ - - - - - (37)}$$

$$b_4 = b_4 \frac{(L_3-1)}{L_4} = X_4 L_4 \frac{(L_3-1)}{L_4} = X_3 L_4 \frac{(L_3-1)}{L_4} \text{ (38)}$$

$$b_{19} = b_1 - H/n \text{ - - - - - (39)}$$

Sólidos:

$$c_1 = Y_3 (L_3 - L_4) \text{ - - - - - (40)}$$

$$c_{19} = c_1 - (1/n-1) \text{ - - - - - (41)}$$

$$L_{14} = L_3 - L_7 = \frac{(1-C_3)}{C_3} - \frac{(1-C_5)(1-r)}{C_5} \text{ (42)}$$

$$L_{16} = L_{14} - L_{15} \text{ - - - - - (43)}$$

$$L_{17} = L_{16} - L_4 \text{ - - - - - (44)}$$

C. - Métodos.

1. - Análisis de sulfóxido de dimetilo en los licores de digestión.

Entre los principales métodos para la determinación analítica de los sulfóxidos, se encuentran aquéllos que se basan en la reducción del sulfóxido por medio de tricloruro de titanio (28), el que tiene como fundamento la oxidación del sulfóxido a sulfona por medio de permanganato de potasio (13), otros en los cuales el análisis se

lleva a cabo por medio de una titulación potenciométrica en anhídrido acético (4, 39, 45), y finalmente el basado en un método de combustión (47).

Como todos estos métodos descritos en la literatura, se emplean en la determinación de sustancias puras o en mezclas de compuestos similares, no son aplicables directamente para la valoración del disolvente en presencia de los demás constituyentes de los licores, por lo cual es necesario un tratamiento previo de éstos para evitar la interferencia de esas sustancias. Este procedimiento (50), consistió en precipitar los sólidos por adición de agua y su separación posterior por filtración, de terminando el sulfóxido en las aguas del filtrado por el método del permanganato (13).

2. - Determinación de la consistencia de la pulpa.

Para llevar a cabo esta determinación se pesa en una cápsula tarada una cantidad de muestra, la cual se lava inicialmente con sulfóxido de dimetilo y posteriormente con agua; la pulpa ya lavada se seca en la estufa hasta peso constante a una temperatura de 100-105°C. El cociente de la pulpa seca y de la muestra original nos dará consistencia de la pulpa.

3. - Determinación del rendimiento de una digestión.

Antes de iniciar una digestión, se determina la humedad de la madera y se pesa la cantidad utilizada en el proceso. Concluido éste, se separa la pulpa de los licores utilizando la prensa manual descrita, pesándose la cantidad de pulpa obtenida y en una muestra de ella se determina la consistencia de la misma por el procedimiento explicado con anterioridad. Multiplicando el peso total de

la pulpa obtenida por su consistencia, se tendrá la cantidad de pulpa base seca y al dividir este valor entre el peso de madera seca se obtiene el rendimiento de la digestión.

4. - Determinación de los sólidos precipitados en función de la composición del licor.

La determinación que a continuación se describe corresponde a las experiencias de precipitación realizadas en presencia de cloruro de bario. El método que se siguió durante las pruebas efectuadas en ausencia de esa sal, es similar al que se describe, omitiendo en la determinación, así como en los cálculos, aquellos pasos exclusivos a la adición de la sal.

Se pesa una determinada cantidad de licor (cuya composición se conoce por análisis previos) en tubos de ensaye de fondo cónico y graduados. Enseguida se adiciona una solución de cloruro de bario cuyo contenido se conoce por anticipado, pesándose nuevamente el tubo. A continuación, se agita y se centrifuga a 2000 r.p.m. en una centrífuga de 30 cm. de diámetro durante 10 minutos. Más tarde se toma una muestra del licor sobrenadante pesándose en una cápsula tarada y llevándose primero a sequedad para determinar los sólidos totales y posteriormente se somete a combustión para determinar en el residuo las cenizas, que incluyen el cloruro de bario adicionado que permaneció disuelto.

La composición final del licor se puede calcular fácilmente ya que se conoce la del licor original y se ha determinado por pesada la cantidad de agua adicionada. El cálculo de la cantidad de sólidos precipitados, se efectúa utilizando las ecuaciones siguientes establecidas por balan

ce de materia.

$$P_o = \frac{S - (L_f - P_i) X''_{co}}{1 - X''_{co}} \quad (1)$$

$$S' = L_m X'_c \quad (2)$$

$$L_f = L'_m + A \quad (3)$$

Nomenclatura de las ecuaciones (1 a 3):

P_o = Sólidos orgánicos precipitados

P_i = Sólidos inorgánicos precipitados

S' = Sólidos en el licor original

L_m = Licor de muestra

L_f = Licor final

A = Solución añadida

X'_c = Concentración inicial de sólidos

X''_{co} = Concentración final de sólidos orgánicos

En la ecuación (1) X''_{co} y P_i son incógnitas, pero se pueden calcular del modo siguiente:

Determinación de X''_{co} :

$$X''_{co} = \frac{S_o}{L} \quad (4)$$

$$S_o = \frac{S_q}{(1-C)} \quad (5)$$

$$S_q = S_t - R \quad (6)$$

Nomenclatura de las ecuaciones (4 a 6):

L = Muestra del licor sobrenadante

S_o = Sólidos orgánicos en dicho licor

S_t = Sólidos totales en dicho licor

S_q = Sólidos quemados

R = Residuo después de la combustión

C : Porcentaje de cenizas en los sólidos

Determinación de PI:

$$PI = \frac{B - LfXI''}{1.57} \text{ - - - - - (7)}$$

$$XI'' = Xt'' - Xco'' \text{ - - - - - (8)}$$

Nomenclatura de las ecuaciones (7 y 8):

B = Cloruro de bario adicionado

XI'' = Concentración final de sólidos inorgánicos

Xt'' = Concentración final de sólidos totales