

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**ASPECTOS FISICOQUIMICOS EN EL ESTUDIO
DE LA CONTAMINACION DEL BIOXIDO
DE AZUFRE EN EL AIRE.**

T E S I S

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a n

JORGE AGUILAR GIL SAMANIEGO
LUIS MENDEZ BALLESTEROS

México, D. F.

1976



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.

CLAS Tesis
AÑO 1976
FECHA 1976
PROC M-1-10



QUÍMICAS

A mi Madre

Rafaela Gil S. Vda. de Aguilar
Con todo mi Amor

A mis Hermanos y Cuñados
Por su inapreciable ayuda



A Angel Miranda López
Con todo mi cariño y respeto

A Conde y Aurora
Como muestra de mi afecto

Al Lic. Carlos Salcido Salcido
Por el apoyo que me brindó en la elaboración de este trabajo

Al STAFF de la Dirección General de Control de la Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente

A Rodilando Martínez Gil S.
Como ejemplo de tenacidad

A mi Asesor

I.Q. M. Humberto Larios Velarde

Por su orientación en el desarrollo de
este trabajo

A mi Escuela, a mis Maestros, a mis Amigos

Jurado asignado
originalmente

PRESIDENTE	<u>OTHON CANALES VALVERDE</u>
VOCAL	<u>PABLO BARROETA GONZALEZ</u>
SECRETARIO	<u>MANUEL H. LARIOS VELARDE</u>
1er.SUPLENTE	<u>JORGE MENCARINI PENICHE</u>
2o. SUPLENTE	<u>CARLOS ROMO MEDRANO</u>

Sitio donde se desarrolló el tema: BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.; SUBSECRETARIA DE MEJORAMIENTO DEL AMBIENTE.

Sustentantes:

Luis Menz B

LUIS MENDEZ BALLESTEROS

Jorge Aguilar Gil

JORGE AGUILAR GIL SAMANIEGO

Nombre y firma del asesor del tema:

Manuel H. Larios Velarde

ING. MANUEL H. LARIOS VELARDE

C O N T E N I D O

	Pág.
1	INTRODUCCION..... 1
2	GENERALIDADES..... 3
2.1	El SO ₂ en la Atmósfera
2.2	Propiedades Físicas del SO ₂
3	GENERACION..... 8
3.1	Los Contaminantes y su Clasificación
3.2	Análisis Cuantitativo de las Principales Fuentes del SO ₂
3.2.1	Petróleo Combustible
3.2.2	Automóviles de Gasolina
3.2.3	Camiones Diesel
3.2.4	Incineración de Basuras
3.2.5	Manipulación de Gasolinas
3.3	Reacciones Atmosféricas
4	CAPTACION..... 15
4.1	Procesos de Captación
4.1.1	Hidrodesulfonación del Diesel
4.1.2	Proceso Cal-Sox
4.1.3	Proceso Cat-Ox
4.1.4	Proceso No-Sox
4.1.5	Adsorción con Carbón Activado
	a) Proceso Sulfacid
	b) Proceso Sulfreen
4.2	Equipo de Control
4.2.1	Lavadores Líquidos
4.2.1.1	Sistemas de Rocio
4.2.1.2	Torres de Absorción
	a) Torres Empacadas
	b) Torres de Burbujeo
	c) Torres de Platos Perforados
4.2.1.3	Sorción
4.2.1.4	Adsorbedores
4.2.1.5	Lavadores Venturi

	Pág.
5	MUESTREO, ANALISIS Y MONITOREO..... 51
5.1	Muestreo
5.2	Análisis
5.2.1	Método del Tetracloromercurato
5.3	Monitoreo
5.3.1	Clasificación
5.3.2	Analizador Fotométrico de Flama
5.3.3	El Autómetro
5.3.4	Analizador Electroconductimétrico
5.3.4.1	Calibración
6	LA FISICOQUIMICA EN LA CONTAMINACION..... 66
6.1	Difusión
6.2	Transferencia de Masa y la Teoría Interfacial
6.3	Absorción
6.4	Las Leyes de los Gases
6.5	Las Leyes de las Soluciones
6.6	El Equilibrio y la Fuerza Conductora
6.7	Adsorción
	CONCLUSIONES..... 90
	APENDICE..... 92
	BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

El incremento de conocimientos aplicados en el desarrollo tecnológico para modificar el medio ambiente con el objeto de lograr un mejor nivel de vida, trajo como consecuencia la degradación de los sistemas ecológicos y el deterioro del mismo medio.

La historia da muestras de la amenaza que presenta la contaminación por los efectos letales que lleva consigo tanto para el hombre como para los animales, plantas y el medio en sí.

Una vez comprendido el problema de la contaminación, el punto fundamental a tratar es su control, debido a que la necesidad de combatirla, abatirla y prevenirla, se hace cada vez más urgente. Para su control es necesario conocer su cualidad, cantidad y las fuentes que la originan.

Los elementos de fisicoquímica son indispensables en la solución de este problema ya que en estos principios están cimentadas todas las formas técnicas que existen para su control.

De la gran variedad de contaminantes que existe, uno de ellos, el SO_2 , (Bióxido de Azufre), por sus efectos dañinos

en la salud, estudiaremos sus fuentes de generación, su captación, su muestreo, análisis y monitoreo para hacer ver de que manera la relación fisicoquímica - contaminación es básica para su control.

CAPITULO II

GENERALIDADES

Los cambios ecológicos que se crean por la variación de las condiciones ambientales llevan a la mayoría de las especies vivientes y en especial a la humana a su extinción.

Este es un problema a nivel mundial que exige la participación del hombre en todas sus especialidades para plantear soluciones que traten de reducir en lo mas posible dichas variaciones y que vuelvan a establecer el equilibrio ecológico existente en la naturaleza.

En la actualidad existen diversos Organismos, Asociaciones, Sociedades, etc., en cada uno de los países que sufren este problema y estan avocados seriamente en la solución del mismo. Además, existe gran información por parte de los medios de comunicación que indican la importancia del problema y los caminos que se han establecido para disminuirlo.

En base a lo anterior y por tener una especialidad que puede ser utilizada en la solución del problema, el objetivo de nuestro trabajo es presentar una interrelación entre la fisicoquímica y la contaminación en todos los aspectos de la misma: generación o emisión, análisis y muestreo, y captación,

que llevará a establecernos la gran importancia del estudio de la fisicoquímica en la formación profesional.

La contaminación se presenta de diversas maneras y en todos los ámbitos del país. En especial refiriendonos a la ciudad de México, encontramos que sufre de la contaminación de gases emitida por diferentes procesos químicos: combustión, síntesis, etc.

2.1 El SO_2 en la Atmósfera.

Dentro de los cuatro tipos de emisiones de gases daremos mayor énfasis aquí a las creadas por industrias y por combustibles.

En las emisiones de gases por industrias y por combustibles se encuentran diferentes componentes, entre los cuales existe en diversas proporciones el bióxido o dióxido de azufre o anhídrido sulfuroso SO_2 y se seleccionará este componente como base del estudio ya que además de ser un contaminante primario, es un generador de contaminantes secundarios, y tiene entre otras características, efectos de gran toxicidad en el humano.

Antes de seguir adelante fijamos nuestro sistema de referencia por lo que a atmósfera en condiciones normales conocemos.

<u>GAS</u>	<u>Conc. en ppm</u>
N ₂	780,900
O ₂	209,400
Ar	315
CO ₂	18
Ne	5.2
CH ₄	1.0 - 1.2
Kr	1
NO	0.5
H ₂	0.5
Xe	0.08
NO ₂	0.02
O ₃	0.01 - 0.04

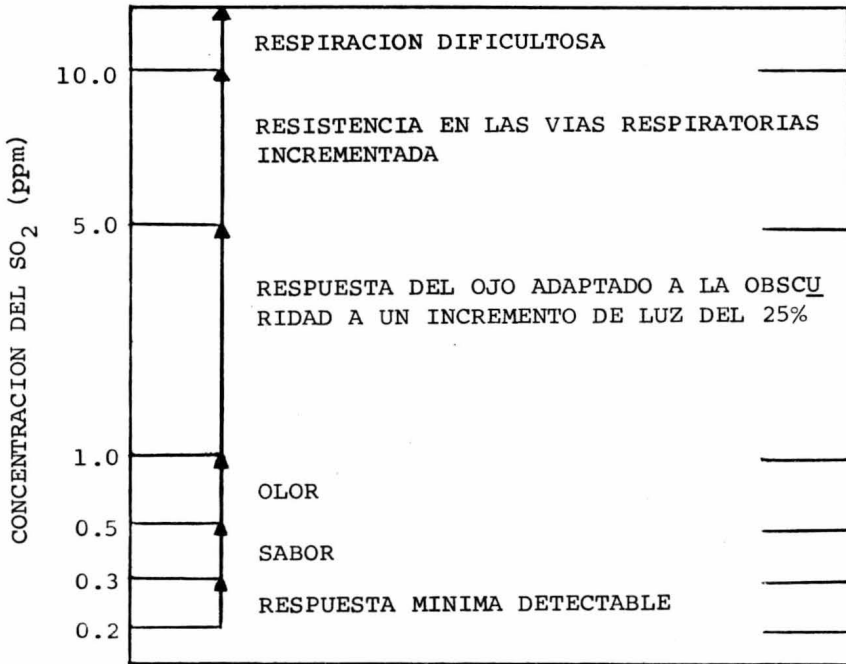
Dentro de los compuestos sulfurosos como el H₂S, SO₂ y SO₃ se tienen tristes pruebas de los daños que causan (33), - como el que ocurrió en Poza Rica en la que 22 personas murieron y 320 se hospitalizaron al ocurrir una fuga de gas de H₂S. En la tabla No. 1 se presentan (8) los efectos y daños que causa el SO₂ en relación a su concentración en el ambiente.

Una de las formas en que el SO₂ es arrojado a la atmósfera es en la que al contacto con la misma, forma nieblas de ácidos ó SO₃ y de otros compuestos.

2.2 Propiedades Físicas del Bióxido de Azufre (2).

<u>IDENTIFICACION</u>	<u>SO₂</u>
Estado (Cond. Est.)	Gas Incoloro
Peso Molecular	64.06
Punto de Ebullición, °C.	- 10.0
Punto de Fusión, °C	- 72.7
Temperatura Crítica, °C	157.6
Presión Crítica, atm.	78.1
Volúmen Crítico, cm ³ /gmol	122.0
Factor de Compresibi lidad Crítica	0.270

En el apéndice se pueden apreciar propiedades fisico-químicas como la tensión superficial, entalpía, capacidad calorífica, etc., que muestran el comportamiento del SO₂ a diferente temperatura, presión y concentración.



E F E C T O S

E F E C T O D E L S O ₂ E N E L H O M B R E

Tabla No. 1

CAPITULO III

GENERACION

En este capítulo, se estudiarán las fuentes que generan el SO_2 y se presentará una clasificación de las mismas. También se discutirá cuantitativamente la composición de las principales fuentes de generación de los compuestos del azufre.

3.1 Los Contaminantes y su Clasificación.

Las fuentes de contaminación atmosféricas en general se clasifican (33) en: Específicas y Múltiples. Las específicas son aquellas que tienen que ser estudiadas unitariamente, - las cuales son fijas porque ocupan un área determinada en la comunidad, un ejemplo de estas son las industrias.

Las fuentes múltiples son aquellas cuyo análisis no es unitario sino en conjunto y pueden ser fijas ó móviles, y se encuentran distribuidas en la comunidad.

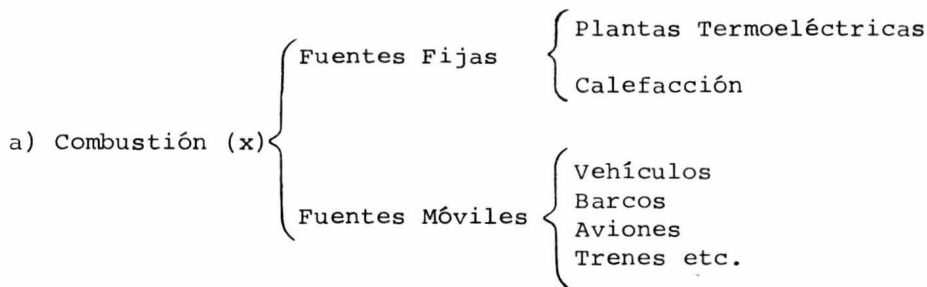
Las fuentes fijas más significativas son:

- a) Industria Petroquímica (x).
- b) Industria Metalúrgica (x).
- c) Industria del Papel, Cartón y Celulosa (x).
- d) Industria del Cemento, Yeso y Cal.

- e) Industria de Plásticos y Hules.
- f) Industria del Vidrio.
- g) Industria Ladrillera (x).
- h) Industria Minera.
- i) Industria de Fertilizantes.
- j) Industria Maderera.
- k) Industria de la Construcción.

(x) Industrias específicas productoras de SO₂.

Las fuentes múltiples más importantes son:



- b) Incineración (x).
- c) Evaporación de productos del petróleo (x).
- d) Actividades que producen olores.

(x) Industrias múltiples productoras de SO₂.

Todas las fuentes de emisión anteriormente clasificadas caen dentro de lo que se denomina fuentes "PRIMARIAS" de generación de contaminantes por generarse de una manera directa -

de las fuentes de emisión. Existen también las denominadas fuentes "SECUNDARIAS" que se generan de las fuentes primarias mediante reacciones derivadas de la interacción de los contaminantes primarios: Estas reacciones son las llamadas "REACCIONES FOTQUIMICAS" y juegan un papel muy importante en la contaminación del aire.

3.2 Análisis cuantitativo de las principales fuentes de -
(32) SO₂:

Entre las principales fuentes primarias estan:

- a) Petróleo Combustible.
- b) Automóviles de gasolina.
- c) Camiones diesel.
- d) Manipulación de gasolinas.
- e) Incineración de basuras.

Y su composición se presenta a continuación.

3.2.1 PETROLEO COMBUSTIBLE

	Kg. x 1000 L.
Hidrocarburos -----	0.10
Aldehídos y Cetonas -----	0.072
Otros gases Inorg. -----	0.33
NO _x -----	15
SO _x -----	1.900
CO -----	0.005
CO ₂ -----	2.980
Partículas -----	2.63

3.2.2 AUTOMOVILES DE GASOLINA

	Kg. x 1000 L.
CO ₂ -----	720
CO -----	360
Vap. Orgánicos -----	24-48
NO _x -----	6-18
Aldehídos -----	0.6
Comp. Azufre -----	0.6-1.2
NH ₃ -----	0.24
Part. de Pb y Zn -----	0.036

3.2.3 CAMIONES DIESEL

	Kg. x 1000 L.
Hidrocarburos C_6H_4 -----	29.4
CH_3COOH -----	6.3
Aldehídos -----	1.6
NO_x -----	16.7
SO_2 -----	7.1
Partículas -----	17.7

3.2.4 INCINERACION DE BASURAS

Fuego e Incineradores de una
sola cámara Kg. x Ton m.

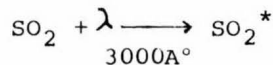
CO_2 -----	2000
CO -----	20
Hidrocarburos -----	3
Aldehídos y cetonas -----	5
Gases orgánicos -----	4
NO_x -----	2
SO_2 -----	1.5
Part. -----	11

3.2.5 MANIPULACION DE GASOLINAS

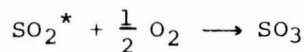
	Kg. x 1000 L.
Distribución -----	1.82
Llenado de depósitos de gasolineras -----	1.18
Llenado de tanques de automóviles -----	1.39
Evaporación del tanque y carburador del auto -----	<u>8.09</u>
	12.48

3.3 Reacciones Atmosféricas. ✓

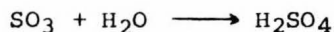
Willson (32) reporta que las reacciones atmosféricas con el SO₂ varían dependiendo de la presencia del smog fotoquímico. En ausencia de smog las reacciones del SO₂ dependen fundamentalmente en la cantidad de humedad presente. En aire seco no hay aparente transformación de SO₂ con ó sin presencia de luz solar. El SO₂ se activa (incremento de el nivel de energía de las moléculas) pero no aparenta disociarse o reaccionar.



Con la humedad relativa mayor del 30%, el SO₂ se activa y es oxidado a SO₃

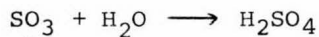


El SO₃ reacciona con el vapor de agua para formar niebla de ácido sulfúrico (mist)



La niebla ácida en la atmósfera se considera ser más tóxica a los humanos que el mismo SO₂. La velocidad de producción del ácido se incrementa con el incremento de humedad ó de concentración de SO₂ ó con ambos.

En presencia de smog fotoquímico, el SO₂ reacciona con el NO₂ y/o con la presencia de ozono y vapor de agua para formar niebla de ácido sulfúrico.



La velocidad de reacción del SO₂ medida por la desaparición del SO₂, es mucho mayor en presencia de ozono (O₃). Esta reacción, que además de eliminar el ozono, sirve para aminorar la velocidad de las reacciones del smog fotoquímico debido a que reduce la concentración del ozono (O₃) ya que el mayor oxidante para la formación del smog es éste compuesto.

La velocidad de reacción en la atmósfera en la transformación fotoquímica con ozono, es una velocidad de reacción de aproximadamente segundo orden. La velocidad de reacción de un componente dado en ppm/min es:

$$R_a = - \frac{dC_a}{dt} = KC_a^2$$

CAPITULO IV

CAPTACION DEL SO₂

En la eliminación del SO₂ de la atmósfera se pueden establecer dos formas de control siendo las siguientes: La primera consiste en que el SO₂ generado, se capta en colectores y se elimina del ambiente y la segunda es que en los procesos, la materia prima utilizada no contenga azufre ó que en ésta se pueda reducir al mínimo posible.

Se considerarán como fuentes fijas de emisión a la industria que en su proceso incluyó al azufre ó a cualquiera de sus compuestos y como fuentes móviles de generación a los vehículos de combustión interna como son: los Automóviles, Aviones, Barcos, etc.

4.1 Procesos de Captación.

Dentro de las emisiones del SO₂ por fuentes fijas, se pueden observar dos formas de eliminación de este compuesto, una de las cuales es captar el SO₂ generado por medio del equipo de control adecuado para reducirlo a los límites permisibles y la otra forma sería eliminar el azufre de los combustibles como son las gasolinas y otras fracciones del petróleo crudo.

Para la eliminación del azufre de los combustibles para vehículos de combustión interna, tenemos en México en práctica la deshidrosulfonación, proceso que estudiaremos en este capítulo como una unión de la Fisicoquímica con el control de la contaminación atmosférica.

Existen varios procesos químicos del endulzamiento -- que son los que se practican en las refinerías del país. Estos eliminan el azufre y otros compuestos que son los que dan las características de amargo al petróleo.

El fundamento de la hidrosulfuración consiste en hidrogenar catalíticamente la gasolina con catalizadores selectivos, para lo cuál el proceso requiere de calentadores de fuego directo para suministrar el calor requerido e iniciar la reacción, de una sección de reacción, de intercambiadores de calor, una sección de agotamiento y una sección de fraccionamiento.

4.1.1 Hidrosulfonación del Diesel. (3, 34)

Este combustible también es sometido a su hidrosulfuración, por contener azufre ya sea como mercaptanos, sulfuros, tiofenos, etc.

El tratamiento del diesel mejora al igual que en la gasolina otros aspectos que aumentan la eficiencia en la operación de los motores; así como en la gasolina mejora el índice -

de octáno, paralelamente en el diesel, se mejora el índice de cetáno. Dicha eficiencia aparte del incremento por eliminación de determinados compuestos también se incrementa al modificar sus propiedades físicas en el proceso.

Según el tipo de petróleo crudo de que se trate, será la cantidad de sustancias inconvenientes. Por supuesto se busca la menor cantidad de contaminantes por ser éste el interés, aunque además de eliminar el azufre y sus compuestos, se eliminan afortunadamente con éste mismo proceso otros metales y compuestos comunmente presentes en pequeñas proporciones en algunos petróleos crudos. Por otra parte satura hidrocarburos mejorando también, el índice de cetáno.

El proceso seleccionado para desulfuración es el de hidrogenación catalítica, ésto indudablemente origina gastos considerables en inversión inicial, costos de operación y mantenimiento, pero la calidad requerida lo hace necesario.

Químicamente el proceso consiste en una hidrogenación de diesel en presencia de un catalizador a alta temperatura y presión el cuál lleva a los constituyentes indeseables a compuestos que fácilmente pueden ser eliminados.

A las condiciones de reacción, las reacciones se verifican óptimamente en exceso de hidrógeno. Los compuestos de ni-

trógeno y oxígeno se transforman y se separan del producto fácilmente.

Por las características del catalizador, todas las pequeñas cantidades de metales presentes son eliminadas al quedar depositadas sobre éste, siendo estos metales los que envenenan con el tiempo al catalizador.

El proceso de deshidrosulfonación se inicia bombeando a presión alta el diesel almacenado del producto de destilación primario hacia la planta desulfuradora. Aquí, entra a unos cambiadores de calor aprovechando la temperatura alta de los productos del reactor, elevando así la temperatura al diesel alimentado a presión alta; después se pasa a un calentador de fuego directo para elevar más la temperatura y pasar de allí al reactor.

El hidrógeno de plantas reformadoras o desulfuradoras se mezcla con el hidrógeno de recirculación y se comprime para meterlo al reactor, previo calentamiento. Este se suministra en mucha mayor proporción que la requerida por la reacción estequiométrica, pero esto se hace necesario para una mejor desulfuración.

El reactor cuenta con una cama catalítica de tipo lecho fijo. Esta se sustituye cuando el envenenamiento es por metales, pero de ser por carbón se puede regenerar. El H_2 en ex-

so se recircula y hay que cuidar las presiones de operación por ser estas básicas en la eficiencia de la reacción, pues cambios sensibles provocan cambios muy grandes en el rendimiento.

Es importante mantener el exceso de H_2 a un límite mínimo, pues además de mejorar el rendimiento, ayuda a que no se formen hidrocarburos ligeros y carbón que se deposita sobre el propio catalizador. El diesel del separador de baja presión se pasa a una torre agotadora donde se opera a baja presión y los residuos que aún puede contener se separan, desprendiéndose como gases y mandándose a la red de combustibles, además en esta torre se afina la temperatura de inflamación. El diesel que sale del fondo de la torre agotadora se enfría y se almacena para transportarse ó bombearse al lugar de consumo. La reducción de azufre en plantas de este tipo es del 85%.

La otra forma de controlar las emisiones del SO_2 de los automóviles, pero que resulta limitada por su dificultad y elevado costo en comparación con el tratamiento que anteriormente expusimos, consiste en la captación del SO_2 y sus compuestos para transformarlos a otros productos. Sin embargo este tipo de captación es viable para otros contaminantes emitidos por los automóviles. (Fuentes Móviles).

Por lo que respecta a las fuentes de emisión de SO_2 por industrias, mostraremos las diversas operaciones comercia--

les, los procesos básicos en los cuales se fundamentan dichas operaciones y la importancia en determinadas etapas de los procesos para la captación ó eliminación del bióxido de azufre.

Aplicaremos un criterio de selección según la operación y de acuerdo a las condiciones y necesidades que determina da industria en México lo requiera, así como también modificaciones para optimizar nuestras operaciones en particular.

Una de las principales fuentes de emisión de SO_2 son las plantas productoras de ácido sulfúrico. Estas requieren de cuidado en el proceso de producción así como también en la captación de sus desechos.

Es importante resaltar a las plantas de H_2SO_4 como generadoras de contaminantes en el desarrollo de sus síntesis y así también como productora en algunos casos de materia prima consumible para otras industrias generadoras.

El proceso más utilizado para la elaboración de ácido sulfúrico (sistema de contacto) consta de etapas en las cuales es posible mantener los mínimos porcentos de emisiones considerando algunos factores como son el de mantener el convertidor operando a su máxima eficiencia, utilizar mucho aire de dilución o trabajar las plantas a muy baja capacidad, pero esto provoca altos costos de producción. Otra de las causas que originan aumentos de emisiones son las interrupciones eléctricas, --

pues un alto porcentaje de azufre que se quema durante ese tiempo saldrá por la chimenea como anhídrido sulfuroso. Además se tiene que si el catalizador no cumple las especificaciones requeridas se tendrá también aumento de emisiones. (3) Por otro lado si la torre de secado no opera con la eficiencia necesaria y al ponerse en contacto los gases del sistema con una determinada humedad, el azufre que esta en la torre, reacciona con el anhídrido sulfuroso para formarse ácido sulfúrico incondensable que no es captado en la torre de absorción, el cual sale a la atmósfera y con la humedad del medio ambiente producirá la niebla ó Mist. Se tienen una serie de factores que se pueden controlar para evitar emisiones en la operación, pero en lo que respecta únicamente al SO_2 se pueden mencionar los más importantes:

- 1.- La concentración de los gases que entran al convertidor.
- 2.- Eficiencia del catalizador.
- 3.- Uniformidad en la concentración de los gases.
- 4.- El control de las temperaturas de operación.

Un control absoluto significa incosteabilidad económica, sin embargo desde que existe preocupación por el ambiente, se busca optimizar estos dos factores conjuntamente con los niveles permisibles de seguridad para la salud.

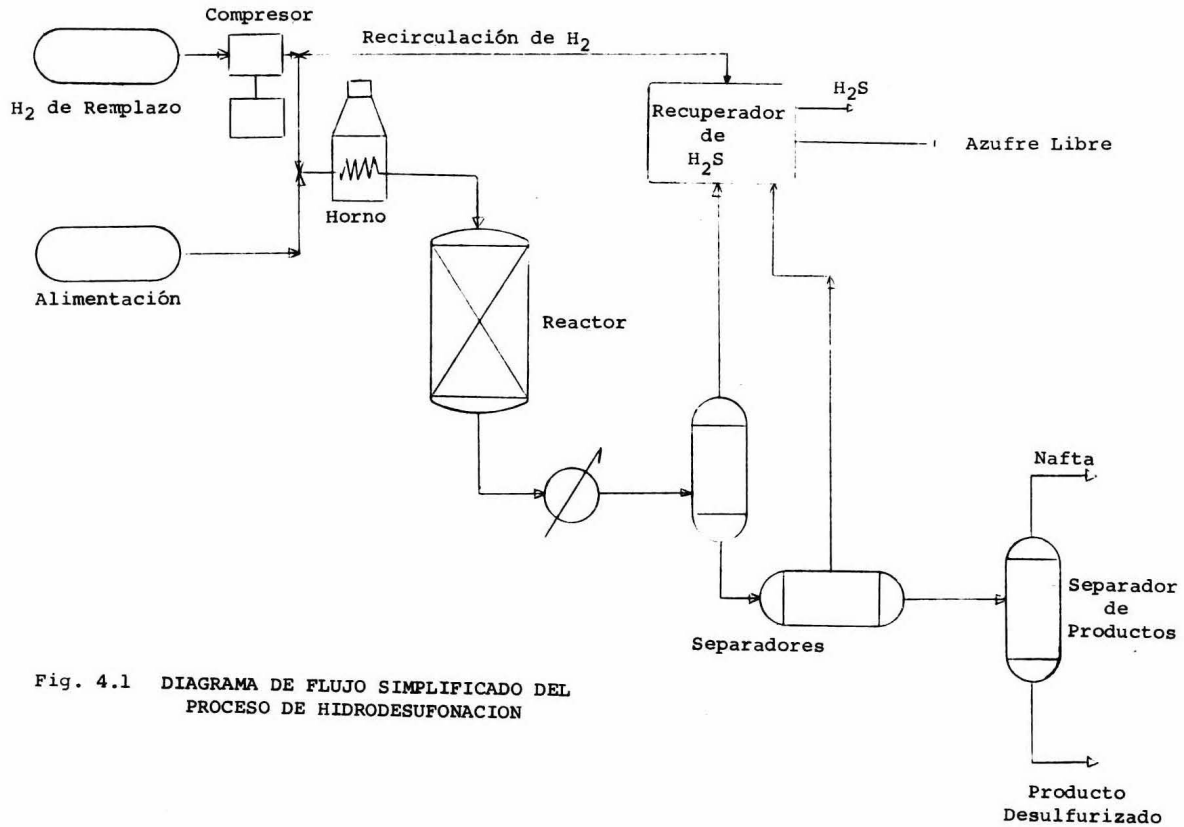


Fig. 4.1 DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DEL PROCESO DE HIDRODESUFONACION

Los procesos básicos que se utilizan hoy en día dan lugar a numerosas operaciones comerciales y de acuerdo a la bibliografía consultada se tienen los siguientes:

4.1.2 El Proceso de Alacali Doble. - CAL-SOX - (6).

Este implica una agitación húmeda en gases de chimenea con solución alcalina de amonio o solución de sodio para capturar al SO_2 como sulfitos o sulfatos de amonio ó de sodio. La solución resultante se hace reaccionar con cal o piedra caliza para formar sulfito y sulfato de calcio, y así regenerar la solución alcalina para la recirculación al gas de chimenea. La importancia de este proceso consiste en la solución orgánica de amonio que obtiene Monsanto que se utiliza para absorber los gases de azúfre en los gases de chimenea. Este proceso elimina un 99% de la ceniza fina y un 90% del SO_2 de las descargas de las instalaciones industriales y actualmente se desarrolla en una planta piloto en Pensilvania.

Los japoneses en el proceso equivalente al discutido anteriormente, lo han modificado, pues incluyen también un paso más para la oxidación y producir yeso seco, (CaSO_4). En cambio en los Estados Unidos de América obtienen una masa ($\text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$). Este proceso llamado "Chiyoda", incluye agitación húmeda de gases de chimenea con H_2SO_4 diluido en lugar de una solución alcalina y el yeso seco es producido después de la oxidación y reac-

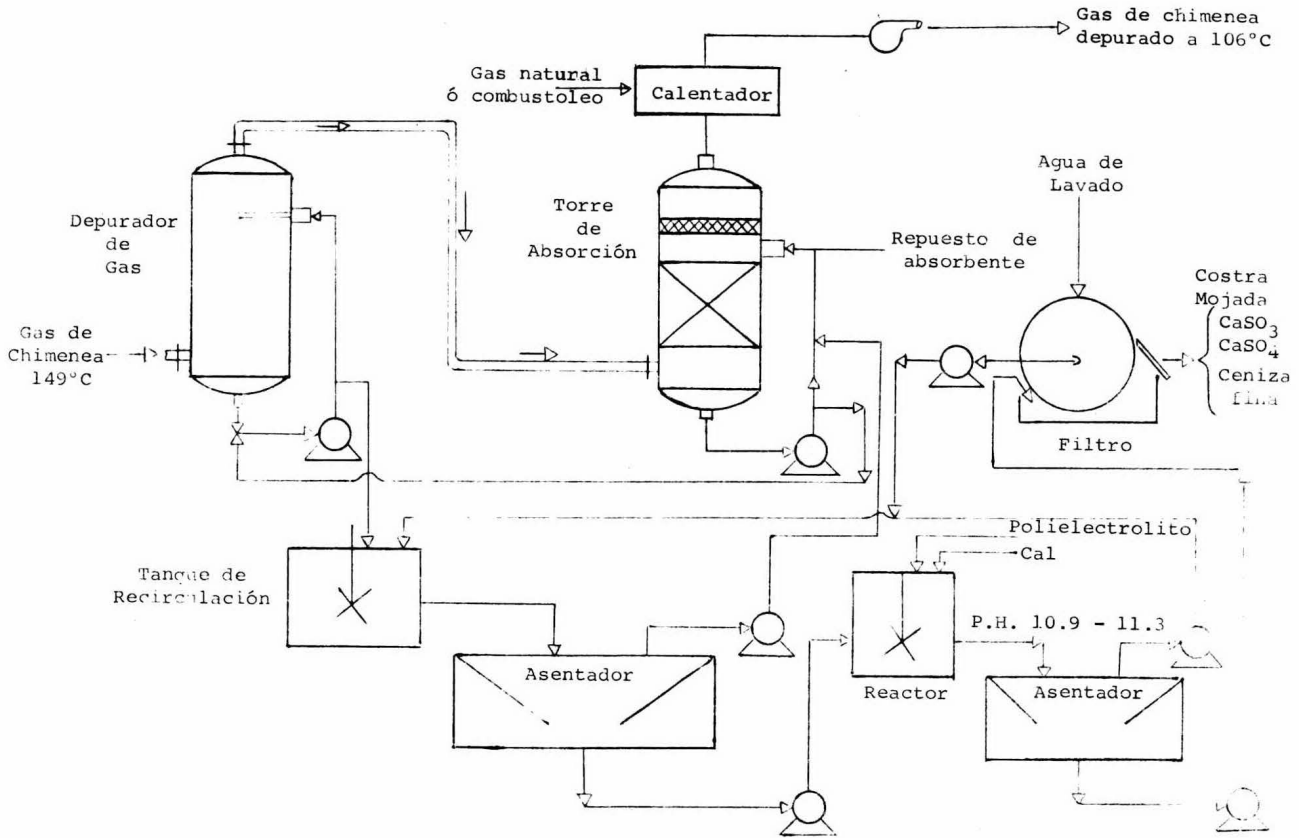


Fig. 4.2 PROCESO "CALSOX"

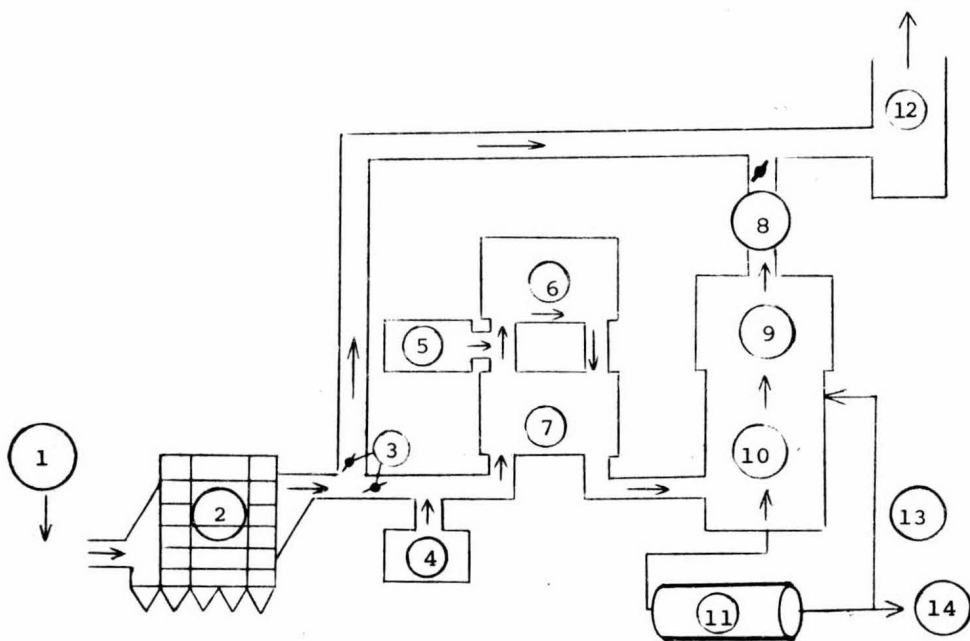
ción con piedra caliza y además tiene otra modificación que se utiliza para la captación simultanea de NO_x y SO_2 .

4.1.3 El Proceso CAT-OX.

Este proceso se basa en la oxidación catalítica y en los principios de absorción practicados en las plantas de ácido sulfúrico. El sistema CAT-OX fue operado positivamente en una unidad prototipo durante 3 años en Portland Filadelfia (6). Esta unidad trabajó con 24,000 pies cúbicos STD/min., de gas a -- 850 - 950°F de temperatura y el 78% de H_2SO_4 producido como subproducto, se vendió a productores de fertilizantes.

Los dos tipos de sistemas CAT-OX son similares en su operación. La principal diferencia esta en el ciclo calorífico. El sistema CAT-OX que recibe el gas a 850°F, y lo trata directamente se conoce como "Sistema Integrado". El ciclo calorífico de este sistema libera el calor a los alrededores ó bien se destina a otros usos. El ciclo calorífico para el otro sistema reutiliza el calor para minimizar el consumo de energía. Se requieren 100°F de calor sensible cuando la corriente gaseosa se recibe a 350°F ó más.

El sistema integrado CAT-OX elimina esencialmente cenizas y oxida catalíticamente el SO_2 de la corriente gaseosa a SO_3 . El SO_3 reacciona con vapor de agua en la corriente de gas y se condensa como ácido sulfúrico a una concentración promedio de 78%.



- 1 Gas de Chimenea
- 2 Precipitador
- 3 Compuerta de Tiro
- 4 Recalentador
- 5 Recalentador
- 6 Convertidor
- 7 Cambiador de Calor
- 8 Abanico
- 9 Eliminador de Neblina
- 10 Torre de Absorción
- 11 Enfriador de Acido
- 12 Chimenea
- 13 Recirculación
- 14 Almacenamiento

Fig. 4.4 EL SISTEMA CAT-OX DE RECALENTAMIENTO

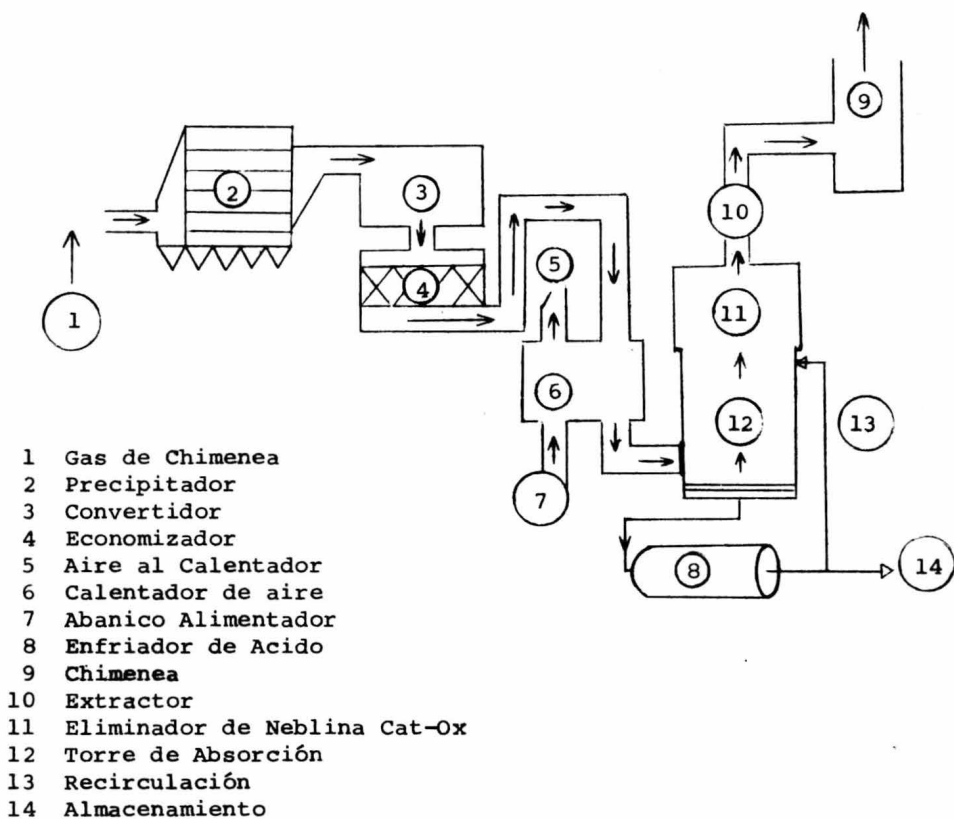


Fig. 4.3 SISTEMA INTEGRADO CAT-OX

La corriente gaseosa de la torre de absorción contiene cierta cantidad de ácido sulfúrico en forma de vapor (Mist)- el cual es captado con un eliminador CAT-OX (un colector de alta eficiencia empacado con elementos fibrosos). Al H_2SO_4 drenado del eliminador de vapor (Mist) se adiciona el ácido obtenido en la torre de absorción.

4.1.4 El Proceso NO-SOX. (6)

Este proceso consiste en la absorción del SO_2 por un absorbente orgánico acuoso entre un PH de 5-7. La absorción se lleva a cabo a la temperatura más baja posible con el fin de obtener una eliminación y capacidad máxima de retención de SO_2 . - Se bombea la solución a una columna de separación que opera a presión atmosférica y a $100^\circ C$ de temperatura. La presión de vapor del SO_2 es más alta que en el absorbedor, y el SO_2 se elimina junto con el vapor de agua por la parte superior. El vapor de agua se condensa y el SO_2 húmedo se colecta para su uso.

Puede ser requerido algún equipo para eliminar las partículas dependiendo de la carga de la corriente gaseosa que se va a tratar. La corriente gaseosa es saturada adiabáticamente con el agua de deshecho de la columna de condensación para disminuir su temperatura y para minimizar los efectos de calor y evaporación en el absorbedor.

El flujo de gas a 850°F se recibe directamente de la caldera y pasa a través de un sistema de colección diseñado para captar el 99.5% de partículas. El gas que sale de este sistema colector de partículas pasa al convertidor y esta unidad convierte catalíticamente más del 90% de SO_2 a SO_3 . Su diseño es para que la conversión se mantenga constante para un rango muy amplio de carga de gas.

El convertidor se diseña de tal manera que las camas catalíticas se pueden limpiar mientras estén en operación, mediante un sistema de acarreo. El catalizador se devuelve a la cama catalítica del convertidor y solamente se pierde 2.5% de catalizador en cada limpieza.

La corriente gaseosa relativamente rica en SO_3 sale del convertidor y se enfría en un economizador.

El ácido sulfúrico en la corriente gaseosa se condensa en una torre de absorción empacada que opera junto con una campana externa y un intercambiador de calor. El H_2SO_4 frío se recircula a la torre de absorción donde es puesto en contacto directo con el flujo ascendente del gas caliente. El gas sale por la parte superior de la torre a una temperatura de 225°F y el ácido caliente es constantemente eliminado de la parte inferior de la torre y enfriado con el cambiador de calor exterior.

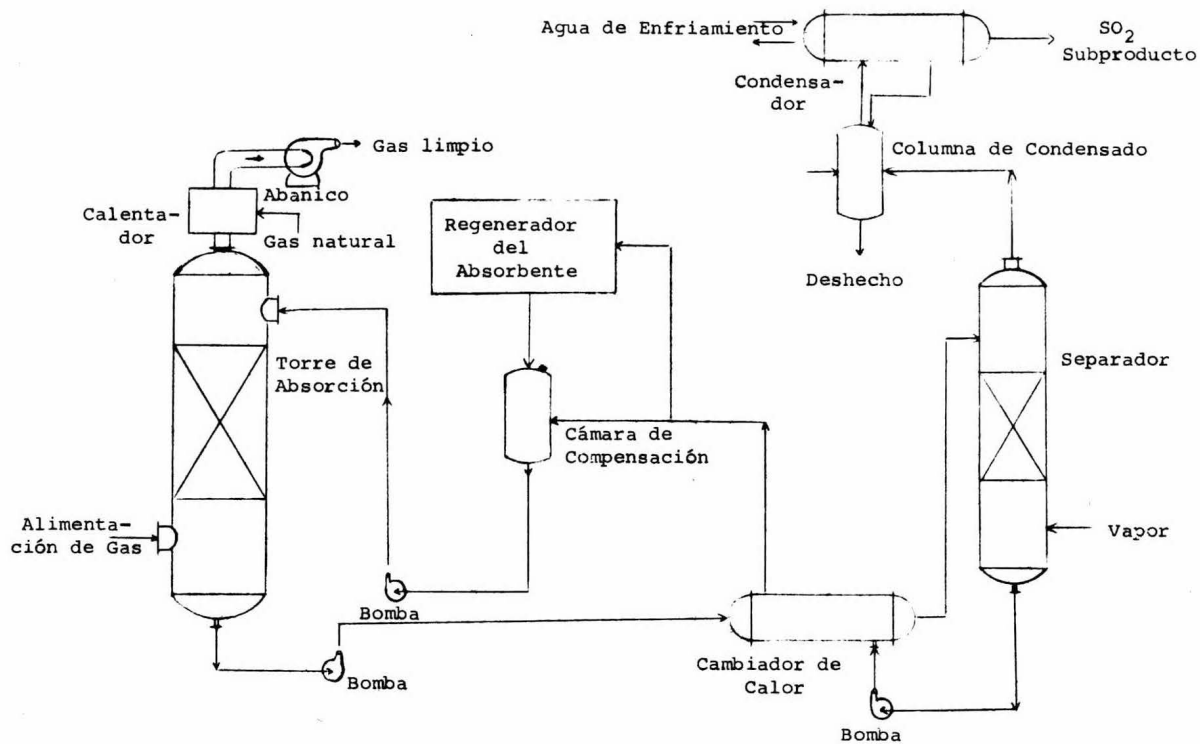


Fig. 4.5 PROCESO NO-SOX
(Eliminación de SO₂)

En el absorbedor la corriente de gas saturada se pone en contacto a contracorriente con una corriente de absorbente NO-SOX. El SO₂ de la corriente gaseosa se absorbe y reduce su contenido de SO₂ a 200 - 300 partes por millón. La corriente gaseosa se libera a la atmósfera y el absorbente rico en SO₂ se bombea al separador.

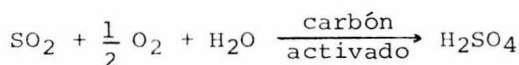
El separador elimina el SO₂ del absorbente mediante un flujo a contracorriente de vapor vivo. Los vapores SO₂, H₂O de esta unidad son pasados por una columna de condensación. La mayor parte del agua en la corriente SO₂ - H₂O se condensa y se recircula a la columna de condensación.

El condensado se devuelve a la columna de condensación y el SO₂ residual se separa con vapor vivo. El agua residual de la columna de condensación es deshechada. El nivel de SO₂ en la corriente de deshecho es de 0.15 Lb de SO₂/1000 Lbs. de condensado.

4.1.5 Adsorción con Carbón Activado.

a) Proceso Sulfacido:

En este proceso el bióxido de azufre se cataliza a trióxido de azufre y después, al contacto con agua se transforma en ácido sulfúrico. La reacción ocurre de la siguiente manera:



El ácido sulfúrico se queda en los poros del carbón - activado granulado y se remueve rociándolo con agua. El agua se hace pasar por la cama de carbón y se enriquece de ácido sulfúrico en 10 - 20% dependiente de la velocidad y cantidad de agua usada.

Brown y algunos otros reportaron (4) un proceso de - recuperación en seco y a baja temperatura, para captar el Bióxido de Azufre usando camas fluidizadas en secuencia y recirculando continuamente el carbón activado para eliminar el SO_2 de las chimeneas.

En éste proceso, el carbón cataliza la reacción entre el bióxido de azufre y el oxígeno que lleva el gas de chimenea para formar trióxido de azufre, que es subsecuentemente hidrolizado para formar ácido sulfúrico en los poros del carbón. Después con ácido sulfhídrico, el ácido sulfúrico se convierte en azufre elemental, el cual se volatiza en una cuarta parte recuperandose después. El ácido sulfhídrico se produce internamente en el carbón agregando hidrógeno ó gas natural reformado que reacciona con el azufre elemental remanente y con ésto se regenera un carbón altamente activo para continuar su uso.

El proceso químico global es: La captación del dióxido de azufre del gas de chimenea a expensas del consumo de hi--

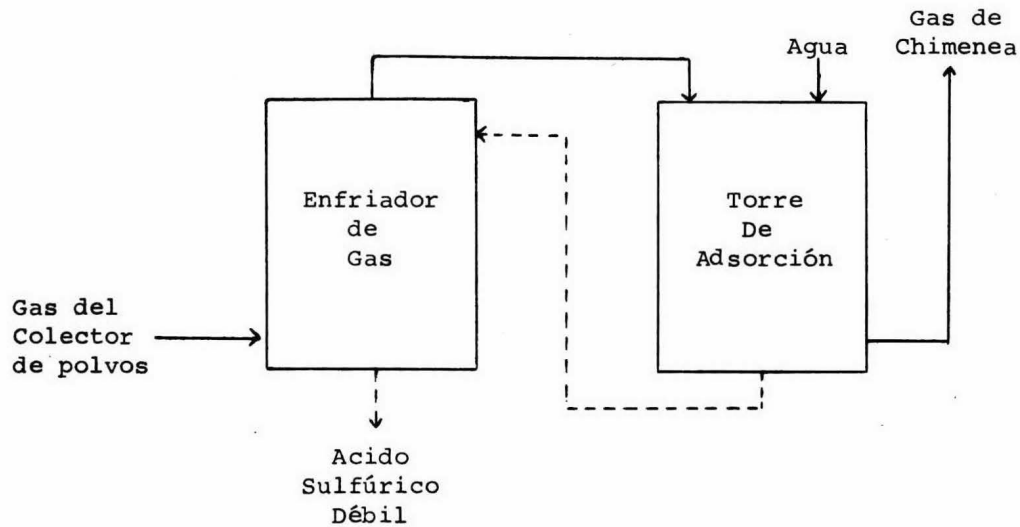
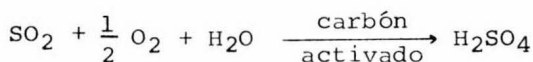


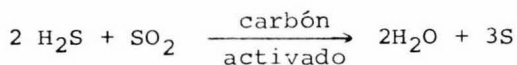
Fig. 4.6 **ADSORCION POR CARBON ACTIVADO**
(CAPTACION DE SO_2 Y H_2S)

drógeno con azufre elemental producido directamente como un sub producto útil. El proceso se describe por las siguientes reac-- ciones:



b) Proceso Sulfreen.

Este proceso fué desarrollado por Lurgi Apparate - - Technik y S.N.P.A. (4). Este proceso utiliza la capacidad catalítica del carbón activado para que se lleve a cabo una reac- - ción "CLAUS" de oxidación-reducción para producir azufre elemental en lugar de oxidar como en el proceso Sulfacid, el bióxido_ de azufre a trióxido de azufre. Se requiere el ácido Sulfhídrico (H₂S) y el bióxido de azufre (SO₂) en la corriente de alimentación para que ocurra la siguiente reacción:



El proceso Sulfreen trabaja con adsorción y desorción Batch, pero deberá de ser operado continuamente para tomar la - corriente constante de alimentación proveniente de la Unidad -- Claus.

Para desorber el azufre, la temperatura se lleva a - 750°F para vaporizar el azufre el cual es barrido con una purga de nitrógeno. La mayor parte del azufre se condensa y se recupet



Fig. 4.7 ADSORBEDOR DE CAMA MOVIBLE

ra. La eficiencia global del proceso Sulfreen es del 99% ó más.

4.2 Equipo de Control.

El Equipo de Control en la contaminación es una parte sumamente importante para mantener las condiciones apropiadas - al medio ambiente para el desarrollo de la vida y es un medio - de corrección de lo que el hombre con su tecnología ha creado.

Aqui se discutirá el equipo utilizado para el control de la contaminación del aire en cuanto a captación de gases, o sea, la otra alternativa que existe de control: La Eliminación y/o Captación de los contaminantes una vez emitidos.

4.2.1 Lavadores Líquidos. (1,14)

Estos dispositivos de control son utilizados para captar tanto partículas como gases contaminantes. Sin embargo esta sección, como se indicó anteriormente, se dedicará a los dispositivos cuya eficiencia de colección depende primordialmente en el lavado con líquidos y no a las otras variables como las fuerzas inercial, electrostática y gravitacional.

4.2.1.1 Sistemas de Rocío.

Este tipo de lavador opera como lluvia, eliminando -- partículas y contaminantes absorbibles. Estos sistemas consisten en unidades como torres de rocío y cámaras de rocío así co-

mo también simples cortinas de agua. Los sistemas de rocío utilizan boquillas de atomización y también discos centrífugos de rocío. Las cortinas de agua proveen una capa de agua a través de la cual pasan los gases y se pueden usar aditivos en la corriente líquida para promover reacciones químicas, reducir la espuma, dar mejores características de mojado o para que reaccionen químicamente con los contaminantes. El agua sola, es un líquido adecuado y económico para muchas instalaciones, pero se usan otros líquidos para obtener la absorción deseada y/o las reacciones químicas deseadas.

Los costos de operación de estos dispositivos dependerán del tipo de sistema así como también del líquido depurador o lavador usado. Las boquillas de rocío de alta presión, necesitan muchas veces de bombas para alcanzar la presión requerida. Los discos centrífugos de rocío necesitan bombas y medidores -- así como compresores de aire ó de otro gas. En la mayoría de estos dispositivos el líquido cae por gravedad y puede desecharse o utilizarse de nuevo. En el último caso es necesario limpiarlo o cuando menos mezclarlo con líquido nuevo.

Para limpiar el líquido depurador se pueden usar filtros y/o procesos químicos para evitar la contaminación del agua. Los agentes químicos que se agregan para producir la precipitación de los contaminantes disueltos, deberán también fil-

trarse y recuperarse. Podría ser necesario eliminar los contami-
nantes absorbidos por medio de un proceso de extracción. Los --
dispositivos de cortina se constituyen de solo un vertedor de -
agua. Sin embargo, estos dispositivos eliminan algo de las par-
tículas de la corriente gaseosa, estos son menos eficientes --
que los separadores inerciales que operan a una caída de pre- -
sión más alta.

4.2.1.2 Torres de Absorción.

Los dos tipos más comunes de torres son la de platos_
y la empacada y es equipo de extrema importancia en el control_
de la contaminación del aire. Su modo de operar es muy sencillo,
ya que proporcionan un buen contacto entre las fases líquida y_
gaseosa y además favorece la transferencia de masa. Las torres_
ó columnas han sido usadas industrialmente por muchos años en -
operaciones químicas como en la destilación, rectificación, ex-
tracción y absorción.

a) Torres Empacadas:

Estos son cilindros llenos con material de empaque, -
el cual puede ser ó estar constituido por pedazos de vidrio, pe-
dazos de carbón, cerámica, plástico, teflón, acero inoxidable y
otros metales. Algunos empaques comercialmente disponibles son:
Las Sillas Beryl, Los Anillos Rasching, Los Anillos Pall, Si- -
llas Intalox etc.

Los requerimientos de empaçado son:

- a) Dar una buena área superficial de contacto.
- b) Dar una caída de presión baja para el flujo del -- gas.
- c) Dar una buena distribución a ambas fases.
- d) Que no reaccionen con ninguna de las dos fases (a menos que se deseara alguna influencia catalítica o alguna reacción química).
- f) Tener resistencia a la abrasión para prevenir el - desgaste.
- g) Ser económico (Costo bajo, disponible y fácilmente manejable).

La fig. 4.8 es una torre empaçada operando con flujo contracorriente. El líquido entra por la parte superior y debe_ de ser distribuido por un sistema de rocío, un rebosadero ó por platos perforados de distribución. El líquido deberá pasar uniformemente a través del empaque donde se pondrá en contacto con el gas. Algunas veces es necesario poner soportes intermedios - cuando el empaque no es capaz de sostener el peso de la columna de líquido. Estos soportes pueden también ser usados como redistribuidores del líquido y tratar de evitar la canalización del_ líquido. Se necesita un soporte de empaque en la parte inferior

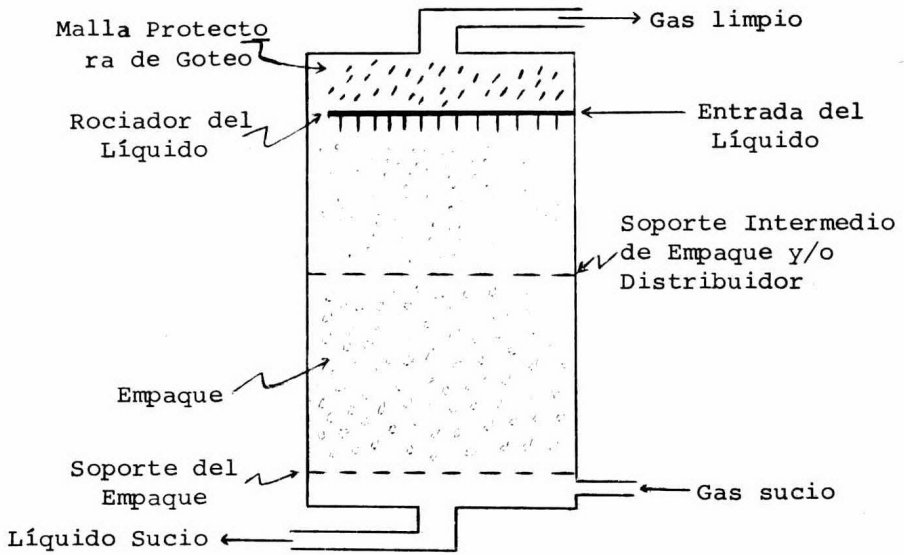


Fig. 4.8 ESQUEMA DE UNA TORRE EMPACADA
 (CONTRA-CORRIENTE)

de la torre. Esta pantalla ó plato hace las veces de un receptor para drenar el líquido sucio y también distribuir el gas antes de que comience su ascenso a través de la torre. Algunas veces es necesario usar cierto tipo de malla de alguna fibra ó metal para evitar el goteo en la salida del gas. Se deberá colocar con cuidado agregarse en pequeñas cantidades y distribuirse bien para evitar la canalización durante la operación. La torre que se muestra en la fig. 4.8 puede usarse también en paralelo cambiando la entrada del gas de la parte inferior a la parte superior.

b) Torres de Burbujeo.

Este tipo de dispositivo no lleva empaque, ni soportes, en su lugar lleva platos espaciados distribuidos uniformemente con tubos de ascenso y descenso especialmente diseñados - como se muestra en la fig.4.9 .Esta figura es una vista seccional que muestra los platos de una torre de burbujeo. Los gases entran a cada plato a través de los tubos ascendentes que están espaciados de acuerdo a un arreglo geométrico consistente. El gas forza su entrada a través del líquido y sale por las cachuchas de burbujeo. Esto causa una turbulencia, proporcionando -- una gran área superficial para el contacto de entre la fase líquida y la gaseosa.

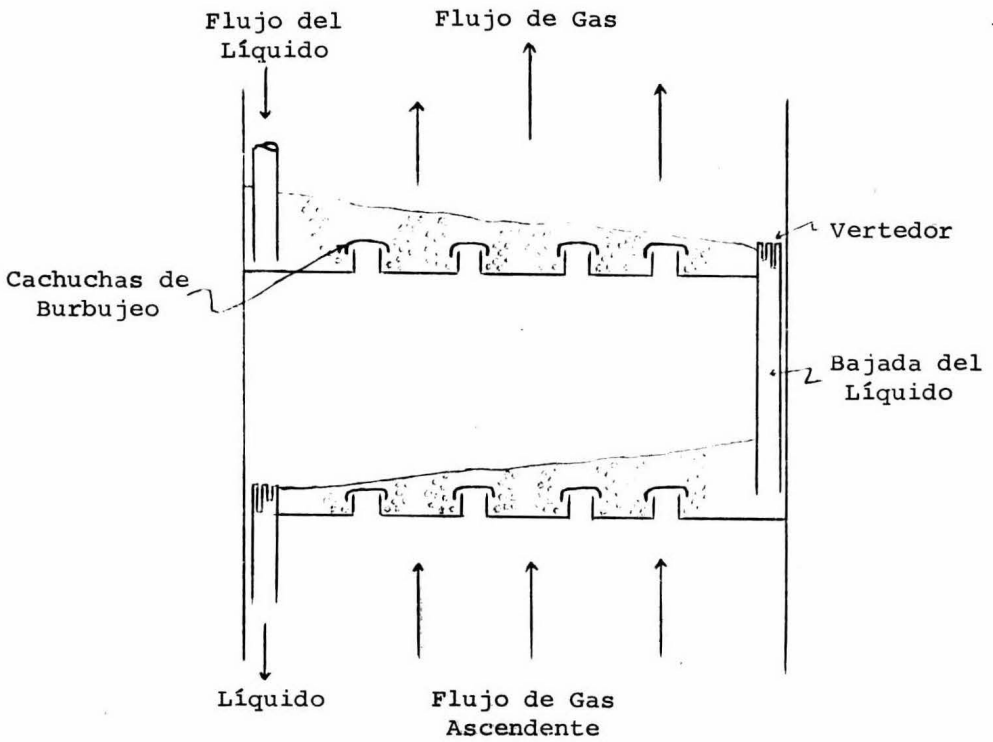
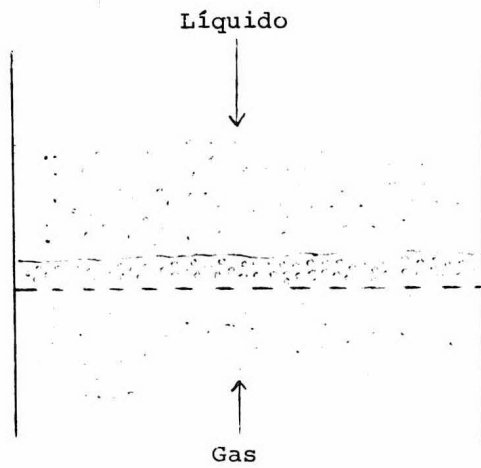


Fig. 4.9 SECCION TRANSVERSAL DE UNA TORRE DE BURBUJEO

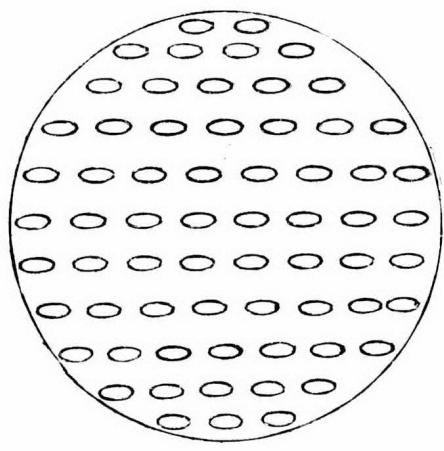
El líquido de cada plato fluye al plato inmediato inferior por los tubos descendentes que son tubos que contienen varios niveles de rebosaderos. La altura del nivel del líquido en cada plato depende de la altura y diseño de los rebosaderos así como también del líquido y de la velocidad de flujo. La caída de presión en cada plato se incrementa con la altura del líquido en el plato y con la velocidad de flujo.

c) Torres de Platos Perforados.

El diseño de estas torres es similar al de las Torres de Burbujeo con excepción de que en lugar de tener tubos ascendentes y descendentes, los platos simplemente tienen perforaciones. El número de perforaciones, su forma y su arreglo en los platos varían de columna a columna pero en general se usan perforaciones del 1/8" con arreglo triangular en platos de 1/4" de espesor. La fig.4.10 muestra una vista lateral y una vista superior de un plato de la torre. El gas ofrece una resistencia al flujo del líquido manteniendo cierta altura de nivel de líquido en cada plato. Las dos fases se ponen en contacto a medida de que las burbujas del gas suben por el líquido así como también cuando el líquido cae a través del gas. El nivel del líquido en cada plato es función de la velocidad de los flujos del gas y del líquido. Es necesario tener platos con arreglo y perforaciones consistentes con el fin de mantener un nivel de líquido pa-



a) Vista Lateral de una Torre de Platos



b) Vista Superior de un Plato Perforado

Fig. 4.10 SECCIONES TRANSVERSALES DE UNA TORRE DE PLATOS

rejo; si existe alguna irregularidad, dará lugar a la canalización o a que el gas pase a través de una sección donde haya menor resistencia a su flujo.

4.2.1.3 Sorción.

Este proceso se origina cuando se combina la adsorción con la absorción, puede ser muy efectivo en el control de la contaminación del aire. Se han hecho algunos estudios en la Universidad del Estado de Pensylvania y Luisiana donde se muestra que en sistemas como el agua con carbón mejora la eliminación del SO_2 del aire; este proceso consiste en:

- 1) Absorción.- Donde el gas es transportado a los límites de la masa gaseosa, las moléculas se difunden en los límites y después en la capa del líquido y finalmente se absorbe en la superficie del sólido.
- 2) Adsorción.- Donde el gas absorbido es eliminado del líquido cuando el gas pasa a los poros del sólido.

4.2.1.4 Adsorbedores.

Los adsorbedores comercialmente disponibles se forman de camas delgadas de material adsorbente y pueden manejar hasta $2000 \text{ ft}^3/\text{min}$ de gas. Pueden ser estacionarios ó de camas fluidiza

das, regenerativos ó no regenerativos. Los sistemas no regenerativos encuentran su uso cuando las concentraciones son extremadamente bajas (olores con menos 2ppm) o para instalaciones de tipo laboratorio. Los adsorbedores deberán de ser diseñados para llenar las siguientes características:

- 1) Retención de los gases para permitir un tiempo de contacto entre la fase líquida y gaseosa.
- 2) La capacidad del sistema deberá exceder el punto límite, que ocurre cuando una contaminación excesiva sale junto con la corriente gaseosa (esto ocurre cuando el adsorbente está casi saturado como a 75-85% de saturación, pero algunas veces ocurre a 15% de saturación dependiendo del material y de las condiciones de operación).
- 3) El sistema deberá dar una resistencia baja al flujo del gas.
- 4) Es necesario una buena distribución y empaque para evitar la canalización del gas.
- 5) Se necesitan pre-depuradores para eliminar las partículas en la corriente gaseosa y
- 6) Se requiere de un adsorbedor adicional en paralelo para una operación continua.

4.2.1.5 Lavador Venturi. (1,14)

Este dispositivo es un depurador de alta energía inercial de impacto de atomización usado para eliminar partículas y gases contaminantes. Tiene una eficiencia de 99.16% para captar partículas de 5 micrones de diámetro y es el más indicado para captar partículas pequeñas (0.5-5 micrones).

La construcción de este dispositivo es similar a la del medidor del flujo venturi, tiene una sección convergente de 25° y una divergente de 7° . El lavador venturi tiene una reducción de 4:1 entre las áreas de entrada y de garganta (la garganta es la parte más angosta del dispositivo - en un medidor de flujo la reducción guarda una proporción de 1/16 -). El venturi puede ser circular o rectangular.

El gas que entra al venturi es acelerado suavemente en la parte convergente hasta que alcanza su máxima velocidad de 150 a 600 ft/seg., en la garganta. Esto convierte la presión estática a energía cinética y requiere de 20 a 50 pulgadas de caída de presión de agua. El líquido depurador es atomizado por la corriente gaseosa a alta velocidad para producir un goteo -- que actúa como placas para un tipo de colección por impacto. -- Puede producirse una atomización con goteo ó bien como neblina.

Cuando el agua se utiliza como líquido depurador, el gasto varía de 5 a 40 galones de agua por mil ft^3 de gas. El lí

quido depurador puede introducirse por varios métodos y puntos. Los puntos de inyección más comunes del líquido depurador son a la entrada de la convergencia ó en la garganta (el punto recomendado).

El líquido inyectado en la garganta entra perpendicularmente al movimiento de la corriente gaseosa y parece ser la manera más eficiente y económica de hacerlo. En todas las demás formas de inyección no es posible asegurar una distribución uniforme del líquido en la garganta.

La energía de la corriente gaseosa es usada para atomizar el líquido. En la atomización por neblina se usa solamente el 6% de la energía disponible de la corriente gaseosa y el 5% en la atomización por goteo. Es aconsejable una buena atomización para producir suficientes placas inerciales de impacto para la colección de partículas y producir una área superficial aceptable para la absorción. Es también aconsejable mantener la velocidad del goteo tan baja como sea posible con el fin de tener la mayor diferencia de velocidades entre las partículas a ser colectadas y las placas (gotas) de colección.

Para llevar a cabo la atomización por neblina, se utilizan boquillas de diámetro interior mayor a 1 mm., se producen partículas extremadamente finas que aparentan tener una velocidad más baja que la normal. Este tipo de atomización hasta aho-

ra no se le ha encontrado ninguna ventaja, sin embargo parece - lógico que la adsorción gaseosa se verá incrementada en mayor - grado, y si las partículas son suficientemente pequeñas, se ten drá una eficiencia mayor en la colección de materia particulada usando este tipo de atomización.

La eficiencia de absorción gaseosa puede ser estimada usando la siguiente ecuación:

$$ra = (c - c^*) \frac{D'_{AB}}{d'} \quad (\text{sh})$$

Donde:

- c = Concentración en el gas, fracción mol.
- c* = Concentración si el gas estuviera en equilibrio con el líquido en el punto donde se toma c, - - fracción mol.
- D'_{AB} = Difusividad del gas lbmol/(ft hr)
- ra = Velocidad de absorción del gas, lbmol/(ft² - hr)
- sh = No. de Sherwood, adimensional.
= 2 + 0.6 (Sc) 1.3 (Re) 1/2.
= 2 a 10.
- Sc = No. de Schmith, adimensional.
- Rc = No. de Reynolds, adimensional.

Es muy difícil usar este tipo de ecuación porque el - rango de variación del diámetro de la gota depuradora es muy am plio y la concentración cambia en distancias cortas, la absor- ción del venturi es equivalente a 1 - 1 1/2 platos teóricos.

Las condiciones del venturi pueden resumirse como sigue:

Flujo del gas: 200 a 145,000 cfm.

Velocidad del gas en la garganta: de 150 a 160 ft/seg.

Velocidad del gas a velocidad líquida: de 5 a 40 galones de agua/1000 ft de gas.

Caída de presión: de 20 a 30 pulgadas de agua.

Temperatura del gas de entrada: Arriba de 500°F

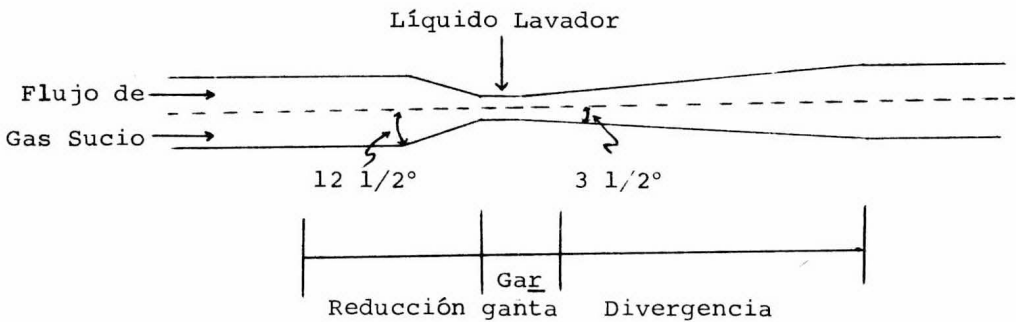


Fig. 4.11 LAVADOR VENTURI

CAPITULO V

MUESTREO, ANALISIS Y MONITOREO

5.1 Muestreo. (1,5)

La contaminación del aire y su control es un problema en las grandes áreas metropolitanas, así como en las grandes zonas industriales y en las áreas urbanas. Por tal motivo puede ser un problema en las áreas suburbanas ó rurales y es por consecuencia de gran urgencia controlarla. Para hacerlo debemos conocer la clase de contaminación, su grado, su extensión, si se está incrementando ó no y en todo caso si permanece constante, por eso es de gran importancia el análisis del aire.

En la medición de la contaminación atmosférica, la consideración principal debe dársele al muestreo, a la disposición de las estaciones de muestreo, a las técnicas de muestreo de campo, a la selección de los métodos de análisis y a los métodos instrumentales de análisis.

Con el propósito de hacer un análisis correcto y exacto, deberá de obtenerse una muestra adecuada ó sea una muestra representativa. Hay muchas determinaciones incorrectas que resultan de un muestreo inexacto, así como también de los errores combinados de manipulación, mediciones y cálculos. Un muestreo

inexacto hace que el análisis subsiguiente resulte inoperante.- Ningún análisis debe de ser mejor que el muestreo. Es necesario hacer notar que el muestreo es tan importante en el campo de la Química Analítica de los contaminantes del aire como en cualquier otro campo.

Al hacer las determinaciones cuantitativas de los contaminantes del aire nos encontramos con varias etapas como son: La colección de la muestra, la calidad de la muestra, el análisis y el cálculo de los resultados y al estar desarrollando estas etapas, se presentan algunos problemas tales como:

- 1) Tamaño de muestra.
- 2) Velocidad de muestreo.
- 3) Duración del muestreo.
- 4) Limitaciones de colección.
- 5) Limitaciones analíticas.
- 6) Alteración de los constituyentes.
- 7) Efectos de almacenamiento.
- 8) Unidades de expresión.
- 9) Exactitud y precisión requerida.
- 10) Cómputo de resultados.

Estos problemas deberán de ser salvados utilizando - la(s) técnica(s) adecuada(s) para el contaminante en cuestión.

Los métodos generales utilizados para muestrear los - contaminantes del aire, estan basados en principios fisicoquímicos tales como:

- a) Filtración.
- b) Absorción.
- c) Adhesión.
- d) Condensación.
- e) Adsorción.
- f) Deposición.
- g) Precipitación Térmica.
- h) Precipitación Eléctrica.

Los dispositivos utilizados para el muestreo van desde los más simples como un recipiente hasta los aparatos más -- complicados como son los monitores automáticos de muestreo continuo.

Debido al enfoque de éste trabajo no hablaremos del - equipo de muestreo.

5.2 Análisis. (1,5)

Los métodos de análisis existentes para bióxido de -- azufre son los siguientes:

- 1) Método del Peróxido de Hidrógeno.
- 2) Método Yodométrico.

- 3) Método del Yodo-Tiosulfato.
- 4) Método de Fuschin o de Rosanilina.
- 5) Método del Tetracloromercurato.
- 6) Método del Cilindro de Peróxido de Plomo.

El método del Tetracloromercurato ó de West and Gaeke modificado, (S.M.A*) será el que se discutirá por ser el usado en México para el análisis del bióxido de azufre, debido a lo específico para analizar el SO_2 , su sensibilidad, estabilidad de las soluciones y debido a la facilidad de comparación de resultados con otros países como los E.E.U.U., que también lo han adoptado.

5.2.1 Método del Tetracloromercurato. (1,31)

Este método se aplica para determinaciones atmosféricas en un rango de concentración de 0.005 - 5 ppm, efectuando la determinación mediante un espectrofotómetro ó un fotocolorímetro.

La muestra es absorbida en una solución de tetracloro mercurato de sodio 0.1 M, después del burbujeo se forma el ion no-valátil de diclorosulfitomercurato. Se adiciona cloruro de pararosanilina y formaldehido para que el ion no-volátil forme un ion complejo color rojo-púrpura (ácido metil sulfónico de pararosanilina); la determinación es colorimétrica.

* Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente.

Las interferencias producidas por los óxidos de nitrógeno son eliminadas adicionando a la solución absorbente, ácido sulfámico 0.06%, el cual destruye toda traza de óxidos de nitrógeno. La adición anterior no complica en nada el método original de West and Gaeke.

La velocidad de muestreo puede ser de 0.2 - 2.5 lts/min sin pérdida en la eficiencia de colección.

Para las condiciones de la ciudad de México, con flujo alto de (5.6 lts/min) muestreo, se evaporaría la solución de tetracloromercurato de sodio, por lo tanto se utiliza un flujo de ± 1 Lt/min para una muestra colectora de 75 ml. El tiempo de muestreo será de 24 hrs.

La reacción que ocurre en la etapa de toma de muestra es la siguiente:



Los reactivos utilizados en este método son los siguientes:

- 1) Tetracloromercurato de sodio 0.1 M
- 2) Cloruro de Pararosanilina al 0.04%
- 3) Formaldehído al 0.2%
- 4) Solución de Sulfito Estandar
- 5) Solución de Almidón al 0.25%
- 6) Solución Estandar de I_2 , 0.01 N

Antes de efectuar cualquier muestreo deben efectuarse todas las calibraciones de los aparatos necesarios, en este caso deberá calibrarse el fotocolorímetro usando la solución de sulfito de sodio estandar.

Con los resultados de la calibración se hará una curva de lectura en el aparato contra concentración en μg de SO_2 /ml.

Después de que la muestra de 75 ml. de tetracloromercurato de sodio haya sido burbujeada durante 24 hrs., se procede a hacer la determinación colorimétrica en la siguiente forma:

- 1) Se toman 10 ml. de la muestra.
- 2) Se le agrega 1 ml. de formaldehído al 0.2%
- 3) Se le agrega 1 ml. de cloruro de pararosanilina.
- 4) Debe prepararse un blanco de referencia con todos los reactivos, pero sin burbujear. Se deja reposar durante 30 min., para la difusión del color. Se lee en el fotocolorímetro el blanco y el problema, La diferencia entre las 2 lecturas, será el valor real.

Mediante la curva de calibración se saca un factor, el cual multiplicado por la lectura del aparato y dividiéndolo por el volúmen de aire muestreado da directamente la concentra-

ción del SO₂.

$$C = F \frac{L}{V}$$

$$\frac{L_1}{C_1} = \frac{L_2}{C_2}$$

$$C_1 = \frac{C_2}{L_2} \cdot \frac{L_1}{V_1}$$

$$F = \frac{C_2}{L} \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{M}{A}$$

Donde:

N = Eficiencia

M = Muestra

A = Alicuota

L₁, C₁ = Condiciones desconocidas

L₁, C₂ = Condiciones conocidas

V = Volúmen de aire, (M³)

C₁ = Concentración, (Mg/M³)

Debe procurarse usar pararosanilina de las especificaciones recomendadas. Causa muchas dificultades trabajar con pararosanilina impura, debido a que las impurezas pueden envenenar la solución y alterar la medición.

Los metales pesados interfieren por oxidar el dicloro sulfitomercurato, pero pueden ser eliminados adicionando EDTA a la muestra.

5.3 Monitoreo. (1,5)

Se cuenta en la actualidad con un gran número de aparatos, dispositivos e instrumentos de medición para la detección de los contaminantes del aire, que sin duda han sido de gran ayuda para desglosar y atacar el problema con más precisión y efectividad, ya que estos aparatos proporcionan cualitativa o cuantitativamente la respuesta deseada en un período de tiempo corto.

La contaminación atmosférica esta presente las 24 hrs. del día. El nivel de intensidad de la contaminación del aire varía al azar, dependiendo del contaminante, de la estación, si es de día ó de noche y de la distancia que existe de una fuente de contaminantes, tal como el área metropolitana.

El grado de contaminación atmosférica, indudablemente esta influenciado marcadamente por las condiciones del tiempo, incluyendo la velocidad, dirección e inversión del aire, así como también de la topografía de la región; y en escala más pequeña de las construcciones y edificios, por la turbulencia mecánica causada por éstos, también por la turbulencia térmica debida

al calentamiento del aire por el sol, sin dejar de tomar en - -
cuenta la temperatura de la tierra.

Con el fin de seguir tales variaciones, es necesario_
monitorear dichos cambios, con la ayuda de instrumentos y dispo_
sitivos.

Los mecanismos empleados para monitorear ciertos ti--
pos de contaminantes, varían de los dispositivos más sencillos_
hasta los instrumentos más complejos.

5.3.1 Clasificación.

Stevenson (1) hizo una clasificación de estos dispo-
sitivos e instrumentos para monitorear la contaminación del - -
aire:

<u>Clase</u>	<u>Instrumento o Dispositivo</u>
I	Sin muestreo, sin reacción. (infrarojo, micro-ondas y otros métodos - que no afectan el aire a analizar).
II	Con muestreo, sin reacción; instrumentos_ de control tales como los empleados en me_ diciones físicas como analizar la muestra por absorción de I.R. ó U.V.
III	Instrumentos para muestrear el aire, pro- ducen una reacción, se mide el resultado_ y es registrado, como por Ejem.: Los ana- lizadores electroconductimétricos.
IV	Instrumentos empleados para muestrear, pa_ ra después analizar por algún método de - laboratorio.

Los compuestos del azufre (SO_3 , SO_2 , H_2S y mercaptanos) comprenden la mayor parte de los contaminantes del aire. Son generados durante la combustión, en la manufactura del papel y un amplio rango de otras operaciones Industriales. En estas situaciones, un analizador total de compuestos de azufre es preferible a una medición específica de SO_2 ó H_2S . La mayoría de los sistemas de laboratorio son análisis de compuestos totales del azufre, sin embargo existen instrumentos de monitoreo que están teniendo gran difusión, ya que miden parámetros específicos y sus respuestas son rápidas.

5.3.2 Analizador Fotométrico de Flama.

En este dispositivo la muestra de gas se quema con flama de hidrógeno, la intensidad de la línea de emisión de azufre se mide con un fotomultiplicador, siendo este dispositivo muy sensible y requiere poca preparación de la muestra.

5.3.3 El Autómetro.

Es otro instrumento que se usa para la medición del SO_2 , analiza continuamente y registra automáticamente el contenido de SO_2 en la atmósfera. El SO_2 en la muestra de aire a analizar, se pasa a través de una solución ligeramente acidulada de H_2O_2 y la conductividad eléctrica de la solución resultante de H_2SO_4 es continuamente registrada. Se estima capaz de medir

0.01 ppm., de SO_2 , dispuesto el autómetro en un rango de 3 a 10 ppm.

5.3.4 Analizador Electroconductimétrico.

Otro aparato usado para la detección del SO_2 es el Analizador Electroconductimétrico, el cual trataremos con más -- profundidad dada su gran aplicación. Este aparato opera bajo el principio de conductancia eléctrica. La conductividad de una so lución depende del número de iones en solución. La conductivi-- dad de un electrolito no se mide directamente, sino que es esti mada midiendo la resistencia de la solución entre 2 electrodos_ inmersos en ella en este instante, se complementa midiendo la - resistencia de la solución acuosa de la muestra obtenida, pasan do aire a través del ion libre en agua y pasando esta solución_ por un par de electrodos adecuados. Los errores atribuidos a la polarización, es decir, los errores atribuidos a los cambios en la composición de la solución adyacente a los electrodos, se -- eliminan usando corriente alterna.

Jacobs, Braverman y Hochhfer (5) adaptaron este aparato de registro electroconductimétrico y analizador-indicador, para la medición de SO_2 en aire en concentraciones del orden de 0 a 0.95 ppm. Este aparato se diseñó para un sistema de análisis continuo y es complementado por agua de recirculación de una --

fuelle central. El fluído de la celda analizadora es continuamente purgada a un cambiador iónico donde el fluído es desionizado. Se emplea una bomba para regular el flujo de la muestra y del ion libre en agua. La celda de conductividad es hecha de un plástico resistente y contiene los electrodos analizadores y -
chechadores de agua una unidad de intercambio iónico, un registro, una bomba y un sistema de control comprenden las otras unidades (ver fig.5.1).

El intercambiador iónico del analizador electroconductimétrico tiene 2 propósitos: como intercambiador iónico para -
quitar iones y como recipiente para el agua requerida por el -- sistema. La resina del intercambiador iónico es un grado analítico de amberlita MB - 3, esto es, una mezcla autoindicadora de Resina sintética de intercambio catiónico - aniónico. Como la vida útil de la resina decrece, el color del indicador cambia -
de verde a cafe, este cambio se lleva a cabo de arriba hacia --
abajo de la capa de resina de intercambio y nos da un aviso de la necesidad de reemplazar la resina.

El flujo de agua y de aire se controla por una bomba que sirve para 2 cosas: la de recircular el agua y la de jalar el aire de la muestra para analizarlo. El control de flujo total de aire varía de 0 a 7 LPM y el del agua de 0 a 20 ml. por min. Sin embargo, en la práctica, las velocidades de flujo fue-

ron ajustadas usando capilares para un flujo constante de 3 litros por minuto y el del agua a 10 ml. por minuto. El instrumento se coloca en el lugar escogido para la prueba y para evitar interferencias en la línea del aire, lo mejor es usar filtros de aire que consisten en un tubo adaptado lleno de algodón no absorbente, el cuál se cambiará de tiempo en tiempo.

5.2.4.1 Calibración.

El instrumento se requiere bajo especificaciones y es calibrado por el proveedor. Deberá ser calibrado pasando concentraciones conocidas de SO_2 a través de la celda.

El método más práctico de calibración, es correr el analizador electroconductimétrico en conexión con un muestrador de secuencia y calibrar el instrumento empíricamente ajustando la escala hasta dar la misma lectura que la encontrada por el método titulimétrico.

La sensibilidad de éste instrumento depende del número total y carga de los iones disueltos en la corriente de aire alimentada. Ajustando la velocidad de flujo del agua y del aire respectivamente, se puede controlar la concentración del flujo de la muestra que pasa por los electrodos. Incrementando la velocidad de flujo de agua, se pueden disolver más iones por unidad de volúmen de agua y por lo tanto la sensibilidad aparente

del aparato será incrementada. La sensibilidad del aparato también puede ser aumentada usando ajustes eléctricos; se encontró que se podría ajustar la sensibilidad del instrumento si se leyera en escala llena de 0.5 ppm y podrían ser registradas hasta 0.001 ppm.

Interferencias: Deberá ser recalcado que el método de electroconductividad mide no solo la conductividad de los iones formados por la solución de SO_2 , sino que también la conductividad que se atribuye a todos los iones solubles en el agua, ya que el SO_2 es el mayor contaminante formador de iones en el aire. En muchas comunidades, esta no es una deficiencia muy seria. Más aún, como fué demostrado por Jacobs y Greenburg (5) en las técnicas del impactor automático y del Grab-sample, los resultados obtenidos (New York) son para acidez total en lugar de SO_2 , pero el resultado total puede expresarse adecuadamente como SO_2 .

El método de titulación automática Bromométrica tiene un rango más amplio, pues además de emplearse para la determinación del SO_2 , se puede utilizar para la determinación de los -- compuestos oxidables del azufre en el aire. El instrumento en sí, no es tan preciso como el analizador electroconductimétrico ó el Autómetro. El método de titulación automática bromométrica se basa en una reacción de Ox-red, específicamente en una titulación automática Bromométrica.

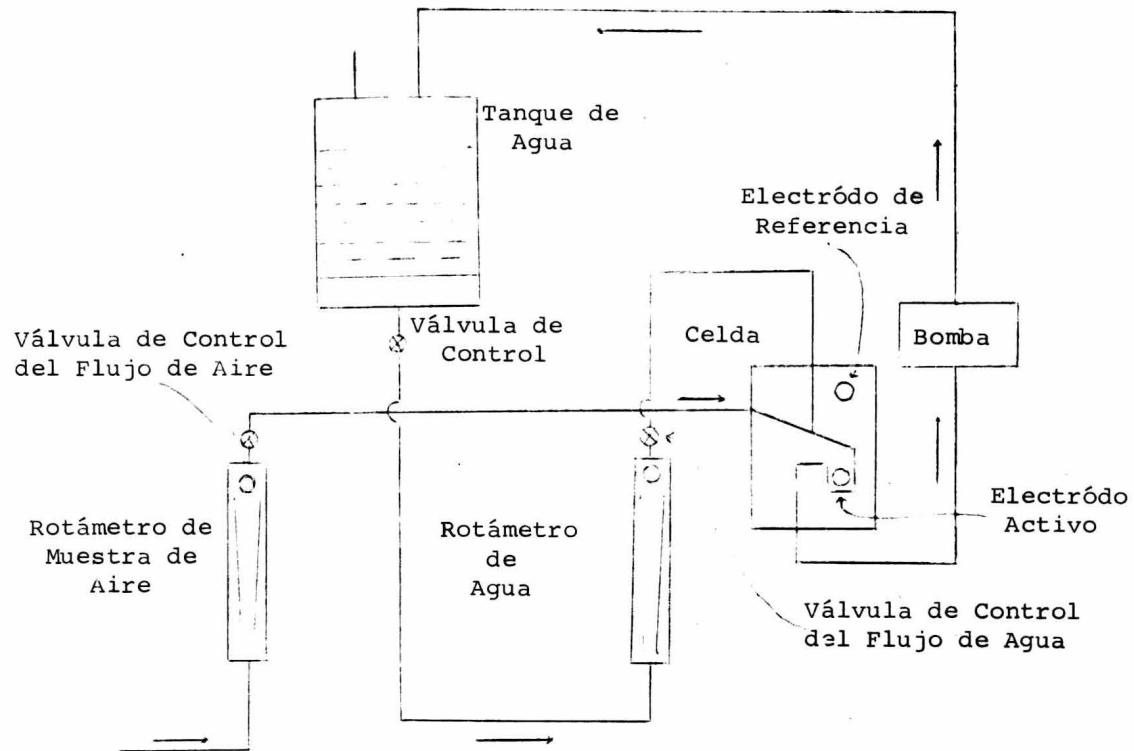


Fig. 5.1 ESQUEMA DE FLUJO DEL ANALIZADOR
 ELECTROCONDUCTIMETRICO

CAPITULO VI

LA FISICOQUIMICA EN LA CONTAMINACION

En el capítulo sobre Captación se analizaron varios procesos: El utilizado para tratar el Diesel con el fin de eliminar el azufre y evitar que en la utilización de este combustible, se produzcan emisiones de contaminantes gaseosos como el SO_2 , H_2S , etc. Procesos utilizados para captar el SO_2 y otros compuestos del azufre una vez generados y el equipo diseñado específicamente para controlar éstos y otro tipo de contaminantes.

Si analizamos detalladamente cada uno de los procesos y equipos de control anteriormente descritos, encontraremos que todos, en cada una de sus partes, se integran con operaciones que accionan los principios básicos de la Fisicoquímica como -- las condiciones óptimas para que se lleven a cabo estas operaciones considerando a las variables de movimiento como son los gradientes de concentración, presión y temperatura, englobados en las leyes que rigen el comportamiento de este tipo de fenómenos fisicoquímicos. Estos principios son: Difusión, Adsorción, Absorción, Equilibrio y la Fuerza Conductor, (Driving Force), los cuales al igual que las ecuaciones que los rigen, se expondrán a continuación. Se considerarán también los mecanismos de

transferencia de masa en que se basan estos principios.

6.1 Difusión de Gases.

La difusión de los gases depende de la naturaleza de los fluidos así como también de sus condiciones físicas, por --
ejem.: La densidad, viscosidad y también de la turbulencia del sistema. El perfil atmosférico de difusión depende casi total--
mente de las condiciones que causan la turbulencia mecánica y -
de factores como los gradientes de temperatura y presión.

El hombre ha hecho operaciones químicas utilizando --
dos perfiles de difusión (15): el creado por la turbulencia y -
flujo del sistema y la difusión molecular para asegurar una bue
na transferencia de masa. La turbulencia que provoca un perfil_
de difusión lleva las moléculas desde el cuerpo central del fluy
jo, a una posición cercana a los límites de la fase. Desde allí,
se lleva a cabo una difusión molecular más lenta hasta alcanzar
los límites de fase. La difusión molecular puede llevar a cabo_
una función muy importante: la de transportar las moléculas a -
través de las superficies estacionarias ó capas del fluido que_
no tienen perfil de movimiento, debido al impedimento que da -
la viscosidad.

La velocidad de la difusión lineal de las moléculas -
del fluido puede ser estimada por las siguientes ecuaciones:

Para la difusión de gases en condiciones atmosféricas (ó próximas a ellas), la difusividad de los gases puede ser calculada usando una forma modificada de la ecuación de Gilliland. (13,14)

$$D'_{AB} = 0.0325 \frac{(T)^{1/2}}{(\tilde{V}^{1/2} + v^{1/2})^2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (6.1)$$

Donde:

D'_{AB} = Difusividad del Gas, lb mol/ft hr
 T = Temperatura Absoluta, °R
 M = Peso molecular
 \tilde{V} = Volúmen molecular de un gas cuando líquido en el punto normal de ebullición, cm³/gmol

La difusividad del gas A en el gas B (D_{AB}) es igual a la difusividad de B en A (D_{BA}).

La difusión en líquidos puede ser estimada de la ecuación Stokes - Einstein. (10,11,12)

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\psi_B M_B)^{1/2} T}{\mu \tilde{V}_A 0.6} \quad (6.2)$$

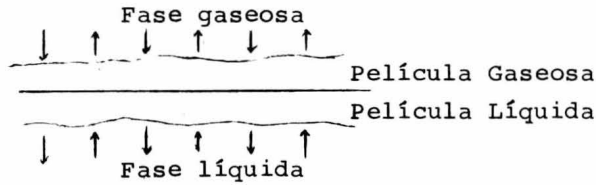
Donde:

D_{AB} = Difusividad del líquido, cm²/seg.
 A = Solute
 B = Solvente
 μ = Viscosidad de la solución, centipoise
 T = Temperatura absoluta, °K
 ψ_B = Constante para el solvente
 \tilde{V}_A = Volúmen molar del soluto como líquido en su punto normal de ebullición, cm³/g mol.

6.2 Transferencia de Masa y la Teoría Interfacial. (16,17,18)

Con el fin de transferir una cantidad dada (masa) de contaminantes gaseosos de un gas a un líquido, es necesario transferir las moléculas hacia una región que limita a ambas fases la cual es conocida como película monomolecular (Film). Las moléculas viajan en ambas direcciones por difusión a través de esta capa ó película limitante. La velocidad neta de transferencia estará influenciada por fuerzas conductoras como la temperatura, presión, concentración y solubilidad. La concentración de las moléculas del lado del gas esta afectada por el perfil de difusión y por la difusión molecular. Normalmente, el perfil de difusión se establece para mantener una concentración uniforme de moléculas en la fase gaseosa, la difusión molecular gaseosa provee los medios para que las moléculas del gas se transporten hacia la interfase. En el lado del líquido, existe una situación similar donde el perfil de difusión puede ser creado para mantener esencialmente una concentración constante en el líquido. La difusión del líquido transporta a las moléculas, hacia su seno ó hacia la interfase. Si las moléculas del gas que pasan por la interfase hacia el interior del líquido reaccionan químicamente o son físicamente arrastradas para evitar su reincidencia a la fase gaseosa por la interfase, entonces la velocidad de transferencia del gas hacia el líquido se incrementa.

Es conveniente considerar el límite que existe entre la fase gas y la fase líquida, compuesta de dos capas separadas, una es la capa gaseosa y la otra la capa del líquido. Esto es conocido como la teoría de interfase y se muestra a continuación:



La resistencia neta global se considera ser causada por la combinación de las dos capas y es igual al recíproco de la suma de los recíprocos de las resistencias individuales. Comúnmente, la resistencia de una de las capas es significativamente mayor. Es conveniente atribuir la resistencia total al transporte de las moléculas a través de la capa, a la capa con la mayor resistencia. Así, si la mayor resistencia está en la capa gaseosa, se denomina "Fase Gaseosa Controlante" y la resistencia debida a la capa líquida no se toma en cuenta.

La velocidad en la cual la masa se transfiere de una fase hacia otra, es proporcional a una constante de transferencia llamada coeficiente de transferencia de masa (K). Se tienen ecuaciones diferentes para ambas películas. La ecuación para la película de gas es la siguiente:

$$N_A = K_G A (P_{AG} - P_{Ai}) \quad (6.3)$$

y para la película de líquido:

$$N_A = K_L A (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (6.4)$$

Donde:

N_A = Velocidad de transferencia de A a través de la película, lb mol/hr.

K_G = Coeficiente de la película de gas, lb mol/hr ft² atm.

K_L = Coeficiente de la película de líquido, lb mol/(hr ft² lb mol/ft³)

A = Area de transferencia de masa, ft²

P_{AG} = Presión parcial de A en la fase gaseosa, atm.

P_{Ai} = Presión parcial de A en la interfase.
Vapor - líquido, atm.

C_{Ai} = Concentración de A en la interfase
Vapor - líquido, lb mol/ft³

C_{AL} = Concentración de A en la fase líquida lb mol/ft³

6.3 Absorción. (16,18,30)

La absorción gaseosa es la captación de un gas o vapor por un líquido e incluye, a la absorción física y a la absorción química. En la absorción la materia captada se distribuye totalmente en la fase absorbente. La absorción se diferencia de la adsorción en que éste último, es un fenómeno superficial en el cuál el material adsorbido, se distribuye sobre la superficie.

Con el fin de ser absorbido, las moléculas del contaminante deberán difundirse en la capa gaseosa, pasar por ambas

películas ó capas, la del gas y la del líquido, y finalmente difundirse en el líquido. Esto significa que la transferencia neta de moléculas a través de cualesquiera de las dos películas, es la misma, por lo que pueden igualarse las ecuaciones (6.3) y (6.4)

$$N_A = K_G A (P_{AG} - P_{Ai}) = K_L A (c_{Ai} - c_{AL}) \quad (6.5)$$

No es muy común asignarle valores de presión y concentración a la interfase, por lo tanto los coeficientes globales de transferencia de masa se usan con valores de concentración y presión que reflejan el gradiente global ó total a través de ambas capas.

Las ecuaciones globales de transferencia de masa usando los coeficientes globales de absorción puede establecerse para ambas capas. En condiciones de equilibrio tenemos:

$$N_A = K_G A (P_{AG} - P_{AL}) = K_L A (c_{AG} - c_{AL}) \quad (6.6)$$

Donde:

- N_A = La velocidad de absorción de A., lb mol/hr
- A = Area superficial de absorción, ft²
- K_G = Coeficiente global de absorción del gas, lb mol/hr ft² atm
- K_L = Coeficiente global de absorción del líquido, lb mol/hr ft² lb mol/ft³
- P_{AL} = Presión parcial de A si estuviera en equilibrio con una solución líquida teniendo la concentración de A, atm.

Obviamente no hay presión parcial de A en el líquido, sin embargo, P_{AL} se refiere a la condición de vapor que puede existir en el líquido. Se notará que no existe nada definido para c_{AG} que se pueda pensar como ser la concentración de A en el gas (lb mol/ft^2). La ecuación (6.6) puede también utilizarse en un proceso de extracción cuando se desea conocer la velocidad de desorción (extracción) de un gas disuelto por un líquido. En este caso el signo del paréntesis deberá ser cambiado en ambas partes de la derecha de la ecuación (6.6).

6.4 Leyes de los Gases. (18,19,20,21)

Con el fin de obtener la cantidad P_{AL} , es necesario combinar algunas de las leyes básicas de los gases y de las soluciones.

De las leyes fundamentales de los gases, sabemos que la ley de Boyle (el producto de la presión y el volumen es constante a temperatura constante) y la ley de Charles (la presión dividida por la temperatura absoluta es una constante a volumen constante) resulta lo que nosotros conocemos como la ley de los gases ideales. Para un mol de material, el producto de la presión por el volumen dividido por la temperatura es una constante. El término de presión discutido anteriormente puede incluir uno ó mas gases dependiendo en que si el gas en consideración,

es puro ó es una mezcla.

La ley de Dalton, de las presiones parciales, establece que la mezcla de gases no reactivos entre si, ejercen presiones individuales, y la suma de éstas es la presión total del sistema. El aire se considera ser un sistema binario de gases no reactivos (nitrógeno y oxígeno). Para un sistema consistiendo de un componente A y otro B la ley de Dalton será:

$$P_{AG} + P_{BG} = P_T \quad (6.7)$$

Donde:

P_T = Presión total del sistema.

Si estos gases se consideran ser ideales, podemos sustituir la expresión de la ley ideal de los gases para cada uno de los componentes:

$$P_{AG}V = N_{AG}RT \quad (6.8)$$

Donde:

N = Número de moles del gas

V = Volúmen del gas

R = Cte. universal de los gases

ó en la ley de Dalton también:

$$(P_{AG} + P_{BG})V = n_{AG} = N_{BG})RT \quad (6.9)$$

Dividiendo la ecuación (6.8) entre (6.9) se muestra que para cada componente en un sistema de gas ideal, la razón de presión es igual a la razón mol.

La ley de AMAGAT establece que el volúmen total de un sistema de gases ideales no reactivos es igual a la suma de los volúmenes individuales del componente puro, éstas soluciones -- son extremadamente importantes y debe de ser recordado que la Razón de Volúmen = Razón de Presión = Razón Mol, para sistemas de Gases Ideales y para la mayoría de sistemas de gases diluidos.

$$(V_{AG}/V_T = P_{AG}/P_T = N_{AG}/N_T)$$

La manera más común de escribir la relación de la ley de Dalton y la ley de los gases ideales es:

$$P_{AG} = Y_A P_T \quad (6.10)$$

Donde:

$$Y_A = \text{Fracción mol de A en el gas} = \frac{\text{Moles de A}}{\text{Moles totales}}$$

6.5 Leyes de las Soluciones. (14, 22, 23, 24)

La conducta de las soluciones puede ser conocida por las leyes de RAOULT y de HENRY. La ley de RAOULT es para soluciones ideales concentradas donde los componentes no se interaccionan. En condiciones de equilibrio, esta ecuación es como sigue:

$$P_{AL} = x_A P_A^\circ \quad (6.11)$$

Donde:

$$x_A = \text{Fracción mol de A en solución} = \frac{\text{Moles de A}}{\text{Moles totales}}$$

P_A° = Presión de vapor de A puro a la misma temperatura y presión que la solución.

Las presiones de vapor de sustancias puras a varias temperaturas y presiones están en la Bibliografía.

La ley de Henry es para soluciones diluidas y en condiciones de equilibrio es:

$$P_{AL} = C_{AL} H \quad (6.12)$$

Donde:

P_{AL} = Presión de equilibrio de A sobre la solución; - atm.

C_{AL} = Concentración de A en la fase líquida lb mol/ft³

H = Constante de la ley de Henry, atm ft³/lb mol de A

Las constantes de Henry pueden solo ser calculadas empíricamente. Esta ley es una forma especial de la ley de Raoult.

La diferencia entre estas dos leyes es que la ley de Henry es para soluciones diluidas y la de Raoult para soluciones concentradas.

Los coeficientes de transferencia de masa pueden relacionarse entre sí, en condiciones de equilibrio:

$$K_L = K_G H \quad (6.13)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (6.14)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G} \quad (6.15)$$

La resistencia total por fracción, a la transferencia de masa debida a la capa gaseosa es:

$$\frac{\frac{1}{k_G}}{\frac{1}{K_G}} = \frac{k_L}{Hk_G} \quad (6.16)$$

y la ecuación correspondiente para la resistencia total por fracción, a la transferencia de masa debida a la capa líquida es:

$$\frac{\frac{1}{k_L}}{\frac{1}{K_L}} = \frac{HK_G}{k_L} \quad (6.17)$$

6.6 El Equilibrio y la Fuerza Conductor. (14, 21)

El equilibrio entre un gas y un líquido se obtiene cuando la velocidad de absorción del componente gaseoso de la fase gaseosa es igual que la velocidad de desorción del gas absorbido de la fase líquida. Teóricamente, el equilibrio solo es posible cuando las dos fases han estado en contacto un período de tiempo infinito, pero es posible aproximar tales condiciones de equilibrio en un tiempo razonable. La constante de equilibrio vapor-líquido se expresa como sigue:

$$K_i = \frac{Y_A}{x_A} \quad (6.18)$$

Donde:

- i = Velocidad de concentración individual específica a una temperatura y presión dada.
- x_A = Fracción mol de A en solución.
- Y_A = Fracción mol de A en el gas.

El valor de K_i cambia con la concentración, también con la temperatura y presión.

Los datos de equilibrio pueden ser usados para construir las curvas de equilibrio como la que se muestra en la fig. (6.1). La pendiente de la curva en cualquier punto es K_i .

Las curvas de equilibrio pueden ser aproximadas usando la ecuación generalizada expuesta anteriormente.

La ley de Dalton para gases ideales (6.10) y la ley de Raoult para soluciones ideales (6.11) son iguales en condiciones de equilibrio:

$$Y_A P_T = x_A P_A^\circ \quad (6.19)$$

Y pueden reareglarse para una ecuación de línea con intersección en el origen:

$$Y_A = \frac{P_A^\circ}{P_T} x_A \quad (6.20)$$

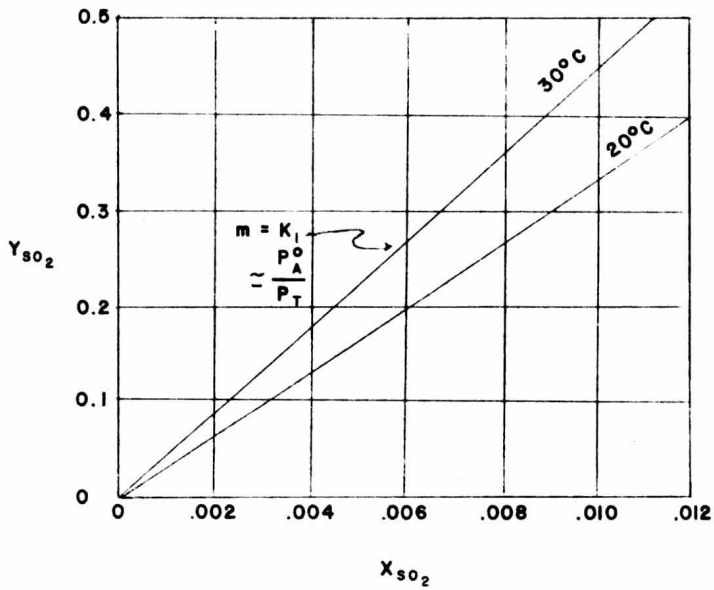


Fig. 6.1 CURVA DE EQUILIBRIO DEL SO₂ EN AGUA A 1 ATM.



QUIMICA

La relación de la presión de vapor de un componente puro a esa temperatura y presión considerando la presión total, es a veces igual a la pendiente de la curva de equilibrio. Sin embargo ésta es solo una aproximación y se derivó para gases ideales y condiciones ideales de una solución concentrada.

Para el caso especial, donde la ley de Henry se aplica, podemos obtener otra expresión aproximada para la pendiente de la curva de equilibrio:

$$Y_A = \frac{H}{P_T} c_A \quad (6.21)$$

Para una solución binaria diluida, la fracción molar de A puede expresarse:

$$x_A = \frac{c_A}{c_A + c_B} \approx \frac{c_A}{c_B} \quad (6.22)$$

Porque $c_A \ll 1$ y $c_B \approx 1$. Como resultado, $x_A \approx c_A$ y por lo tanto, para un caso especial de un sistema binario ideal muy diluido tenemos que:

$$Y_A \approx \frac{H}{P_T} x_A \quad (6.23)$$

Con respecto a la absorción física de un gas en un líquido, hay también posibilidad de que ocurra una reacción química. Esto se llama Quimisorción. Si hay reacción química suficiente, no es posible considerar la solución como ideal por la interacción de las moléculas. Por ejemplo cuando el SO_2 se ab--

sorbe en el agua, es principalmente un mecanismo de absorción física con algo de reacción química, sin embargo, cuando el SO_2 se absorbe con Hidróxido de Sodio, hay una reacción química (comprobada en este caso, por el calor de reacción). Cuando la Quimisorción ocurre, el componente absorbido ya no está presente para ejercer una presión parcial y la ecuación anterior no se puede usar. Es muy útil usar las reacciones químicas y la difusión para mejorar la colección de los gases.

El absorbedor contra-corriente es el dispositivo más usual en el control de la contaminación del aire. Fig. (6.2).

Para este tipo de dispositivos, el líquido que se va a burbujear entra por la parte de arriba del sistema. Cae por el recipiente por gravedad; la corriente gaseosa que contiene contaminantes a ser absorbidos entra por la parte inferior del dispositivo donde se distribuye y se fuerza a circular por el sistema.

La absorción ocurre a medida de que el gas se eleva y se pone en contacto con el líquido que va cayendo. Los gases limpios se sacan por arriba y el líquido conteniendo el material absorbido se saca por la parte inferior.

Las concentraciones en la parte inferior del absorbedor son x_1 , y_1 , y las condiciones en la parte superior son x_2 , y_2 . La distancia vertical de cualquiera de estos puntos a la

Alimentación del Líquido de Burbujeo

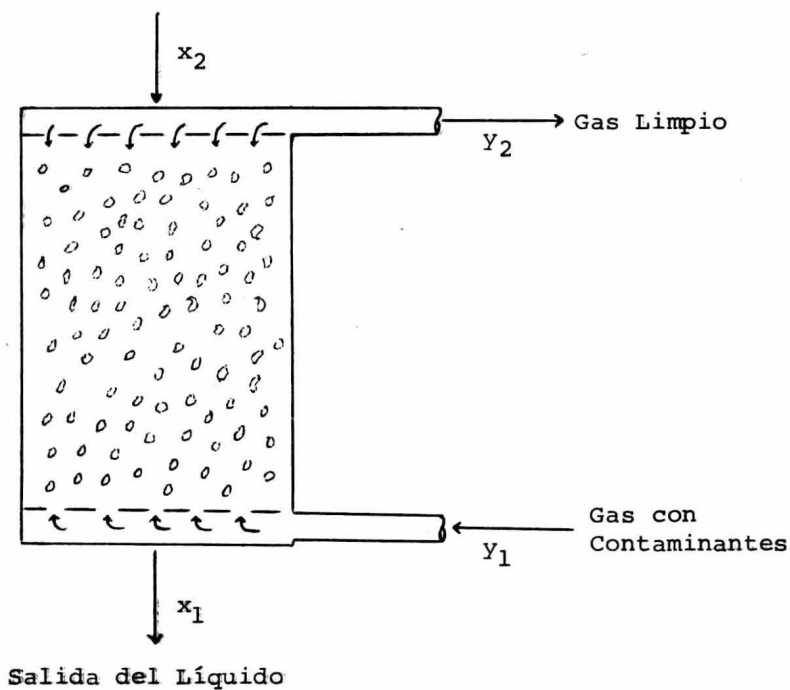


Fig. 6.2 ABSORBEDOR A CONTRA-CORRIENTE

curva de equilibrio representa la fuerza conductora de equilibrio. Teóricamente a mayor distancia, mayor será la fuerza conductora para producir la absorción. La concentración del material absorbido en el líquido y en la fase gaseosa en varias posiciones en el absorbedor, puede ser representada por una línea trazada entre los puntos x_1, y_1 , y x_2, y_2 y se llama la línea de operación (la que puede ser curva o recta).

La fig. (6.3) muestra la fuerza conductora promedio en el absorbedor como se representó por la distancia del punto medio de la línea de operación a la curva de equilibrio. Si hay suficiente solubilidad del gas contaminante a ser absorbido en el líquido, y si hay suficiente líquido para absorber el gas, será posible reducir la concentración del contaminante en la corriente gaseosa a una concentración de equilibrio. Esto es posible solo si el absorbedor permite un tiempo adecuado de contacto (el que puede ser un tiempo demasiado largo).

6.7 Adsorción. (12,14,27,28,29)

La adsorción es el fenómeno superficial, el cual se adsorbe un gas en la superficie de un sólido o un líquido. (La superficie de cualquier sólido, contiene algo de material adsorbente). Algunos sólidos como el carbón activado y la sílica gel, adsorben gran cantidad de materia dada su gran cantidad de área

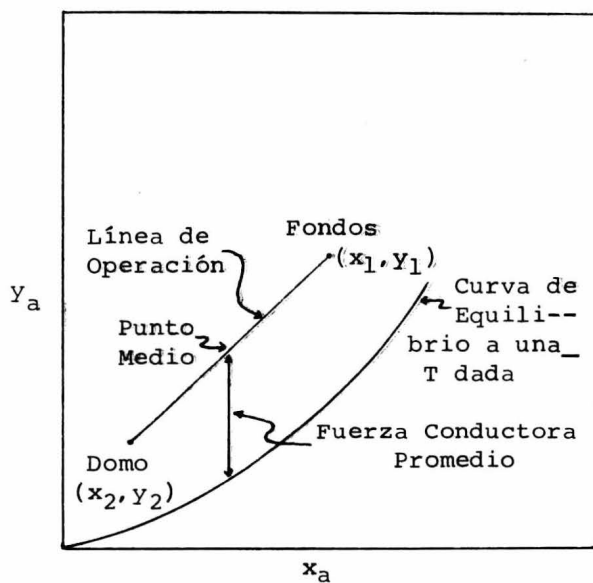


Fig. 6.3 CURVA DE EQUILIBRIO Y FUERZA CONDUCTORA PARA UN ABSORBEDOR A CONTRA CORRIENTE

superficial aprovechable y dadas las propiedades de su superficie. La atracción física y la reacción química puede llevarse a cabo durante la adsorción.

La adsorción física consiste en la atracción de las moléculas del gas, generalmente por fuerzas electrostáticas como resultado de la polaridad de las moléculas del gas y de los iones fuertemente cargados, negativos o positivos de la superficie del sólido adsorbente. La adsorción química generalmente consiste en adsorción física acompañada por una reacción química.

En la adsorción, el término "adsorbente" significa el sólido que va a adsorber. El adsorbato es el material adsorbido.

El proceso de adsorción se lleva a cabo poniendo en contacto el sólido con la mezcla de gases o viceversa para quitar algo o todo de olor, sabor, humedad, solventes u otros contaminantes que lleva el gas. El material adsorbente (o el adsorbido) puede ó no recuperarse, regenerando el adsorbente.

La ventaja de la adsorción gaseosa esta en que es económicamente posible purificar gases que contienen pequeñas cantidades, usando adsorbedores. Los gases capturados pueden recuperarse y/o el adsorbente puede reusarse si uno ó más de estos ciclos de recuperación se usa:

- 1) Gradiente de Temperatura.
- 2) Gradiente de Presión.
- 3) Gradiente de Concentración.

Estos ciclos requieren sistemas de operación del tipo semi-Batch. La corriente de gas de contaminantes se introduce en el sistema de adsorción con una ó mas condiciones favorables de temperatura baja, presión alta ó concentración alta. Los gases purificados pueden ser puestos en libertad hasta que el adsorbente este casi saturado. Cuando la corriente de gases con contaminantes entra en el sistema, la adsorción cesa, ya que alguna de las condiciones de temperatura baja, presión alta ó concentración alta, se ha modificado ya sea a temperatura alta, a presión baja o a concentración baja. El efluente recuperado de la corriente gaseosa, generalmente contiene una concentración alta de contaminantes, siendo imposible usarlos ó colectarlos por algún método, como la absorción. El proceso puede llevarse a cabo ya sea en sistema de camas fijas ó móviles (fluídos).

Las moléculas gaseosas, cuando son capturados por el adsorbente, liberan calor de adsorción haciendo el proceso exotérmico. El calor liberado varía dependiendo de la magnitud de las fuerzas electrostáticas de la atracción física (que depende de la polaridad del adsorbente y del adsorbato), así como también de las reacciones químicas que se puedan llevar a cabo. --

Un proceso de adsorción altamente exotérmico, indica que ha ocurrido una adsorción química. En estos casos, no podría ser posible desorber los gases para recuperar ya sea el gas ó el adsorbente.

En el fenómeno de adsorción se establecen ecuaciones_ como la de Henry, Langmuir, B.E.T. (Brunaver, Emmett y Teller) para la adsorción de gases sobre sólidos, que se pueden utilizar_ según las circunstancias, pero teniendo en cuenta las limitaciones que presentan cada una de ellas.

Existen otros factores, además de los ya mencionados_ que pueden mejorar el fenómeno de adsorción:

a) Buena distribución, que es necesaria para proveer_ una concentración alta del adsorbato en las proximidades del adsorbente.

b) Incrementar el área superficial del adsorbente con el fin de proveer ó facilitar los sitios para que se efectue la deposición del gas.

c) Una selección apropiada del adsorbente para captar los compuestos deseados y dejar libres los compuestos que no se necesitan adsorber (los cuales interferirían al sistema de adsorción).

d) Un tratamiento previo para bajar la concentración_ del gas que se desea tratar con un proceso más efectivo con el_

fin de prevenir una sobresaturación del sistema de adsorción.

e) Incrementar el tiempo de "Permanencia del Sistema" para proveer un tiempo adecuado de contacto del adsorbato con el adsorbente; y

f) Hacer un reemplazamiento continuo del adsorbente para incrementar la eficiencia de la adsorción.

Los tipos más comunes de adsorbentes son los carbones, los óxidos no metálicos, los óxidos metálicos y la combinación de éstos. El carbón es uno de los adsorbentes de más uso debido a su versatilidad, economía y viabilidad. El carbón adsorbente se conoce con los nombres de carbón activado ó carbón activo.

La tabla 6.1 muestra las propiedades típicas de los adsorbentes mas usados.

ADSORBENTE	FORMA	AREA SUPERFICIAL* EXTERNA, ft ² /lb	VOLUMEN DE PORO, ft ³ /lb	TEMP. DE REACTIVA- CION, °F	FLUJO MAX. DE GAS cfh/lb	CALOR ESP, Cp BTU (lb·R)	ADSORBATOS TIPICOS
CARBON ACTIVO	ESFERAS	10.5 - 21.5	0.10 - 0.013	200-1000	/	0.25	CH ₄ HASTA nC ₅ H ₁₂ , CO ₂ , H ₂ S
	BOTON (G)	15.0 - 24.0					
SILICA GEL	BOTON (G)	5.0 - 16.0	0.007	250-450	75	0.22	CH ₄ HASTA C ₄ H ₁₀ C ₂ H ₄ HASTA C ₄ H ₆ , H ₂ O, SO ₂ , H ₂ S
	BOTON (E)	6.0		300-450	75	0.25	
ALUMINA ACTIVADA	BOTON (G)	7.0 - 18.5	0.006	350-600	50	0.22	H ₂ O, H ₂ S VAPORES DE PETROLEO
	BOTON (E)	4.0 - 8.0		350-1000	50	0.22	
BALLAS MOLECULARES	ESFERAS	9.0 - 14.5	/	300-600	/	0.23	H ₂ O ETANOL, H ₂ S, SO ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , nC ₄ H ₁₀ , OH nC ₄ H ₁₀ , C ₃ H ₈ HASTA C ₂₂ H ₄₆ , ISOPARAFINAS OLEFINAS, C ₆ H ₆
	BOTON (G)	32.0	/	300-600	/	0.23	
	BOTON (E)	7.5 - 12.5	/	300-600	/	0.23	

(G) GRANULOS
(E) ESFEROIDES

*NO SE INCLUYE EL AREA SUPERFICIAL INTERNA DEL PORO
LA CUAL ES LA SUPERFICIE ACTIVA MAYOR

TABLA 6.1 PROPIEDADES TÍPICAS DE LOS ADSORBENTES

CONCLUSIONES

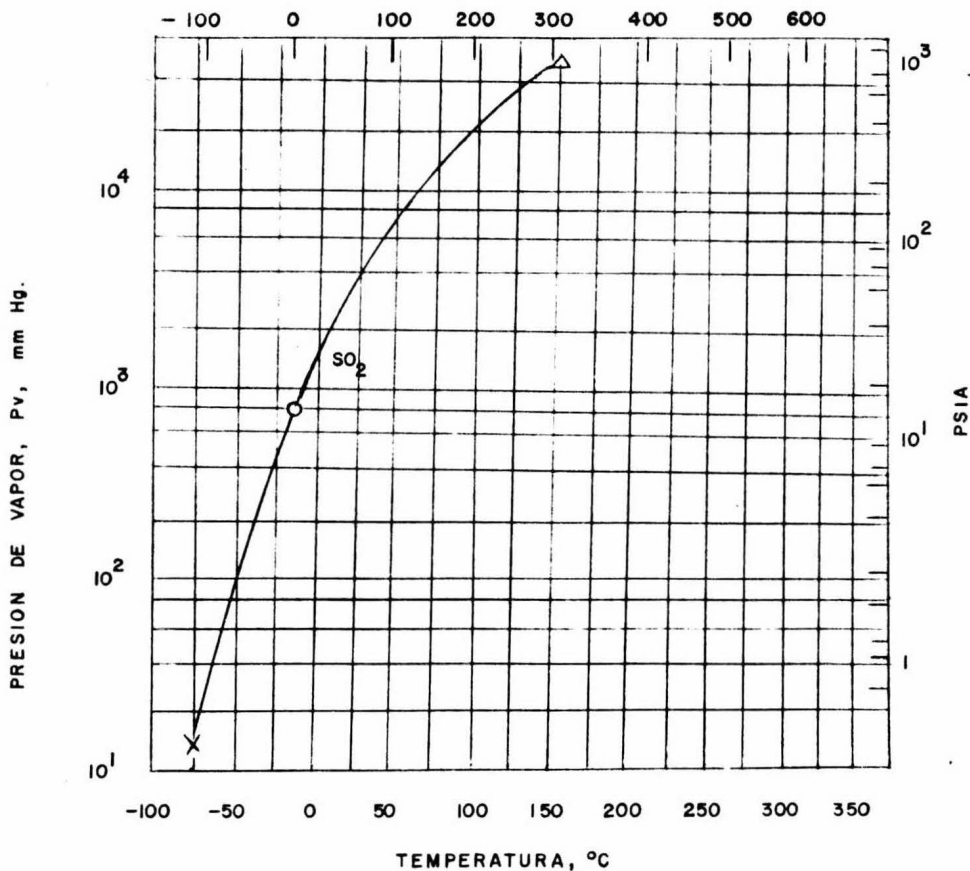
La contaminación por sus efectos dañinos en el ambiente, debe de ser considerada como un problema agudo el cual urge tomar las medidas necesarias para llevar a cabo su prevención, control y abatimiento. Es por ello que el estudio de la Fisicoquímica a nivel Licenciatura, es de vital importancia en la formación de los egresados en la Facultad de Química, pues como se analiza en las diversas etapas que incluye desde la generación hasta el control, se necesitan bases sólidas para el entendimiento de los fenómenos que se involucran en dichas etapas antes mencionadas.

Además, es necesario adquirir la responsabilidad de que las alternativas que se presentan para disminuir el problema de la contaminación siempre deberán estar cimentadas en un alto nivel Académico, en primer lugar por tener un área de estudio que nos permite presentar dichas soluciones y en segundo lugar por ser partes integrantes de la creación del problema multicitado.

La contaminación en si es un problema complejo, que necesitaría de una exposición interminable, de aquí la selección de un solo contaminante en uno de los aspectos de la contaminación, que es el del aire.

El propósito es el de presentar un panorama en el - -
cual no importa cual sea o sean dichos contaminantes, sino es -
de que cualesquiera que sea el problema y en el lugar que sea, -
la persona ó personas interesadas en la solución del mismo debeu
rán tener o adquirir ciertos conocimientos básicos que en este_
caso solo los proporcionaría o se utilizarían por parte de la -
Fisicoquímica.

(I) PRESION DE VAPOR
TEMPERATURA, °F

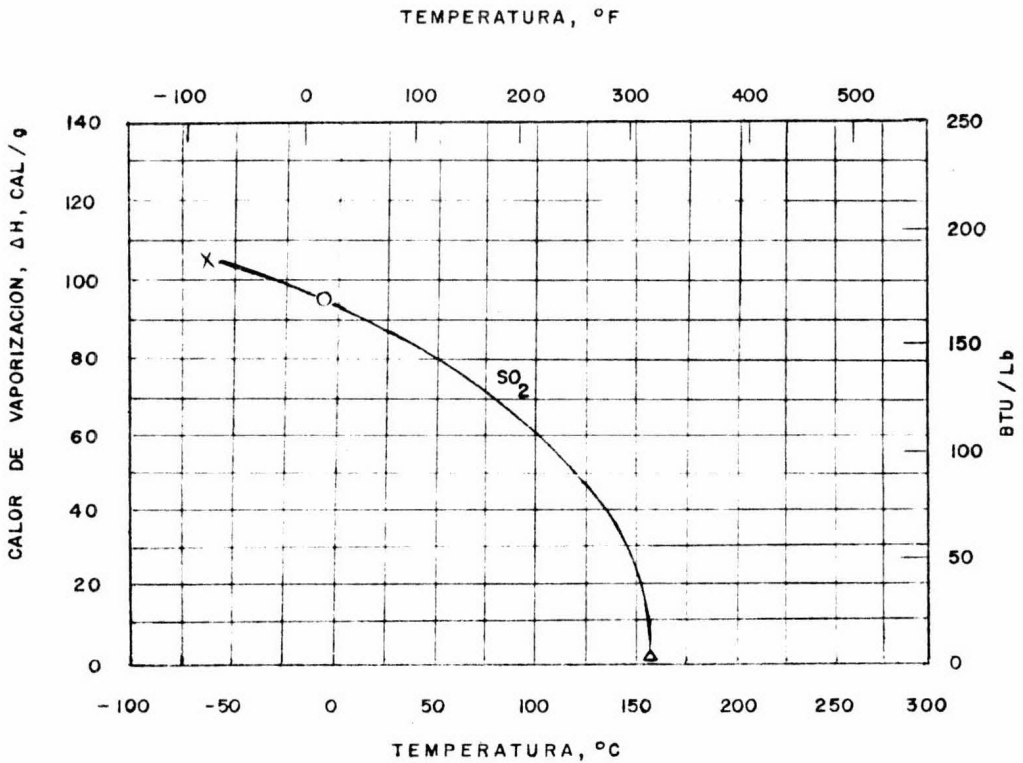


X - PF
O - PE
Δ - PC

FIG. 1	RANGO DE TEMP.	
	PF - PE	PE - PC
SO_2	■	■

■ DATOS DE LABORATORIO
 ▣ LABORATORIO Y CORRELACIONES
 □ CORRELACIONES

(J) CALOR DE VAPORIZACION



X - PF
 O - PE
 Δ - PC

FIG. 2	RANGO DE TEMP.	
	PF - PE	PE - PC
SO ₂	■	■

■ DATOS DE LABORATORIO
 ▨ LABORATORIO Y CORRELACIONES
 □ CORRELACIONES

(K) CAPACIDAD CALORIFICA DE VAPOR

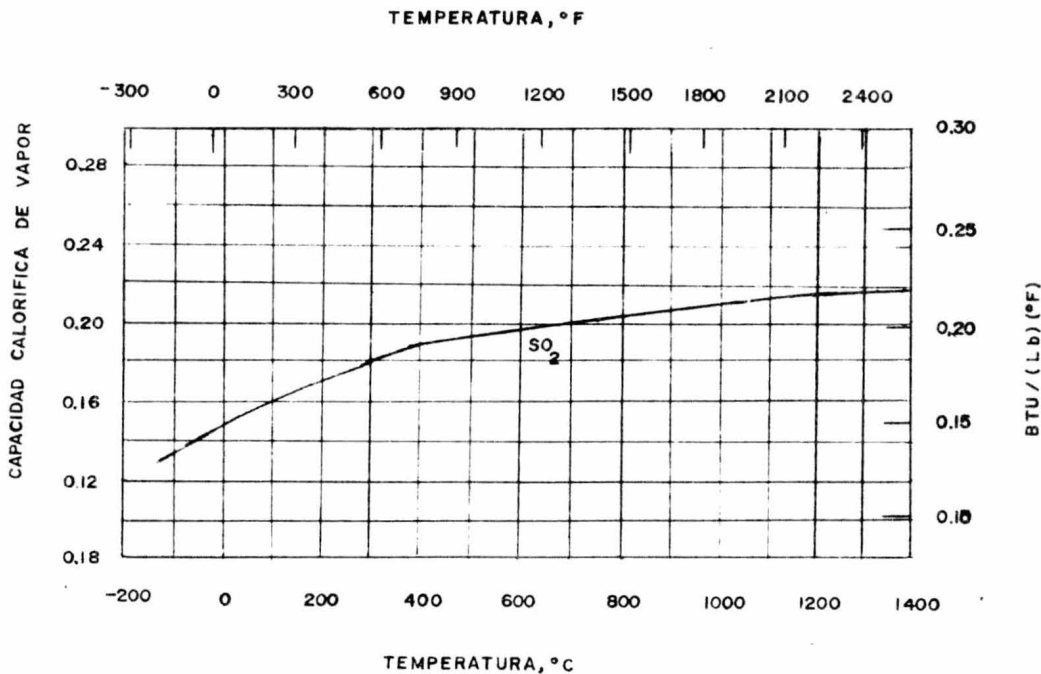
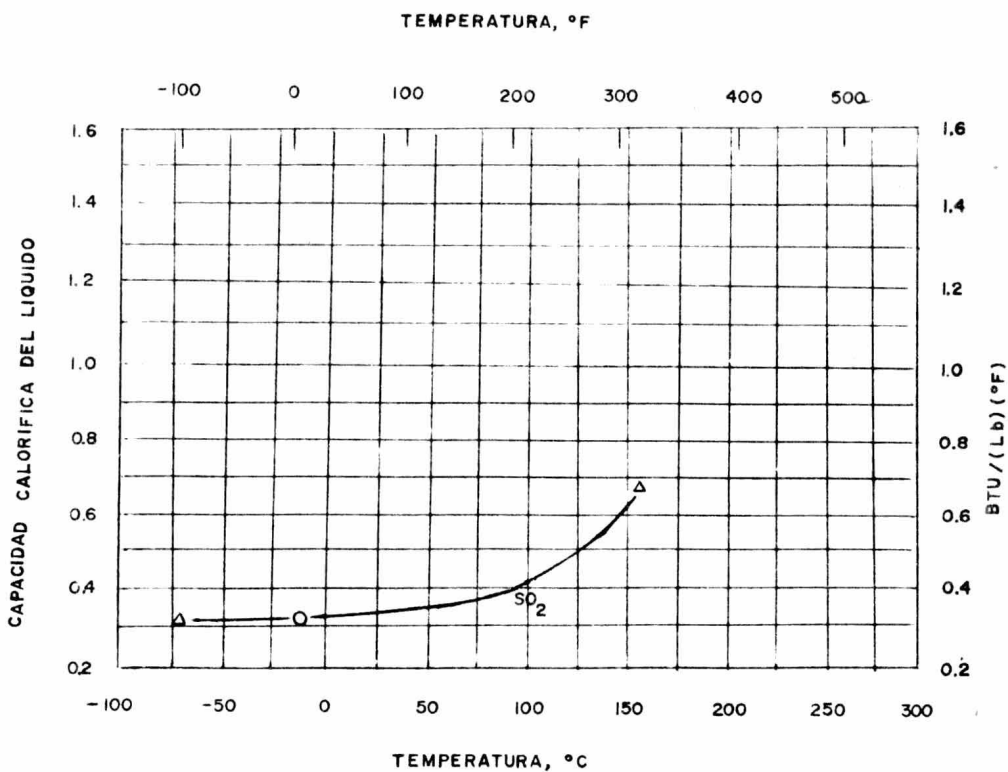


FIG. 3	RANGO DE TEMP.		
	0 - 500	500-1000	1000 A 1800
SO ₂	■	■	■

- DATOS DE LABORATORIO
- ▣ LABORATORIO Y CORRELACIONES
- CORRELACIONES

(H) CAPACIDAD CALORIFICA DEL LIQUIDO

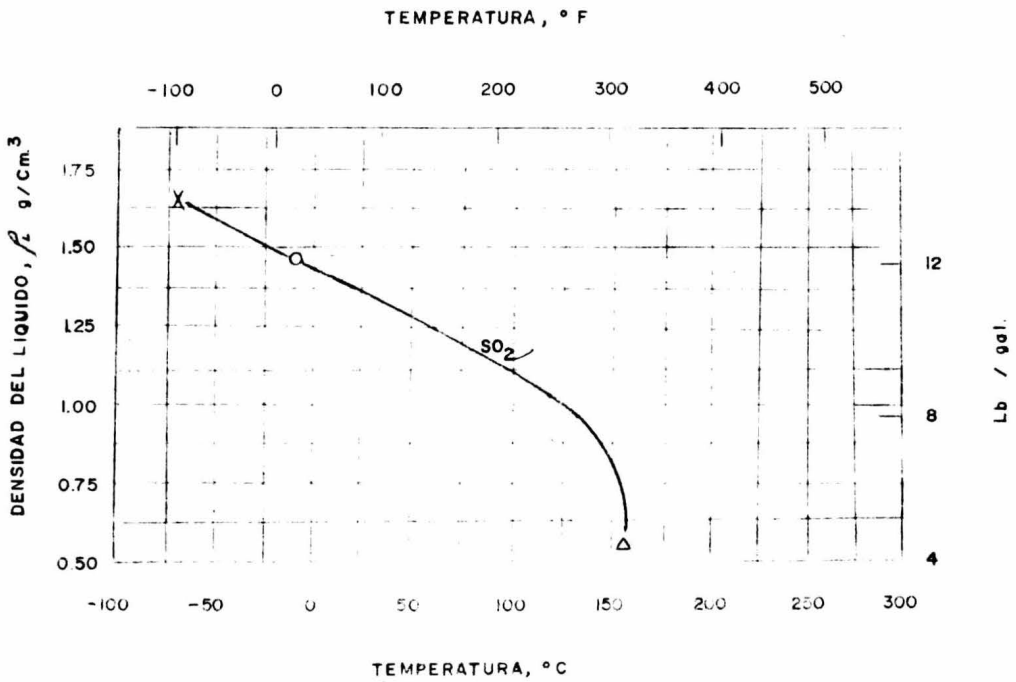


△ - P.C.
○ - P.E.

FIG. 4	RANGO DE TEMP	
	PF - PE	PE - PC
SO ₂	■	◼

■ DATOS DE LABORATORIO
◼ LABORATORIO Y CORRELACIONES
□ CORRELACIONES

(G) DENSIDAD DEL LIQUIDO

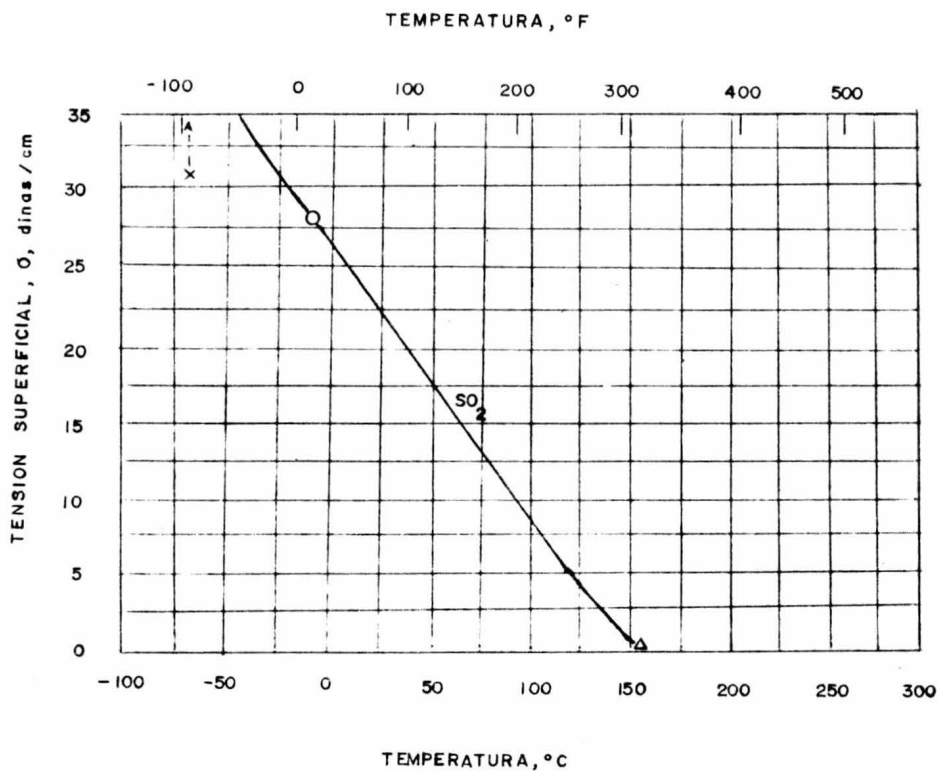


- X - PF
- O - PE
- Δ - PC

FIG. 5	RANGO DE TEMP.	
	PF - PE	PE - PC
SO ₂	□	■

- DATOS DE LABORATORIO
- ▣ LABORATORIO Y CORRELACIONES
- CORRELACIONES

(F) TENSION SUPERFICIAL



x - PF
 o - PE
 Δ - PC

FIG. 6	RANGO DE TEMP.	
	PF - PE	PE - PC
SO ₂	■	■

■ DATOS DE LABORATORIO
 ■ LABORATORIO Y CORRELACIONES
 □ CORRELACIONES

(E) VISCOSIDAD DEL SO₂

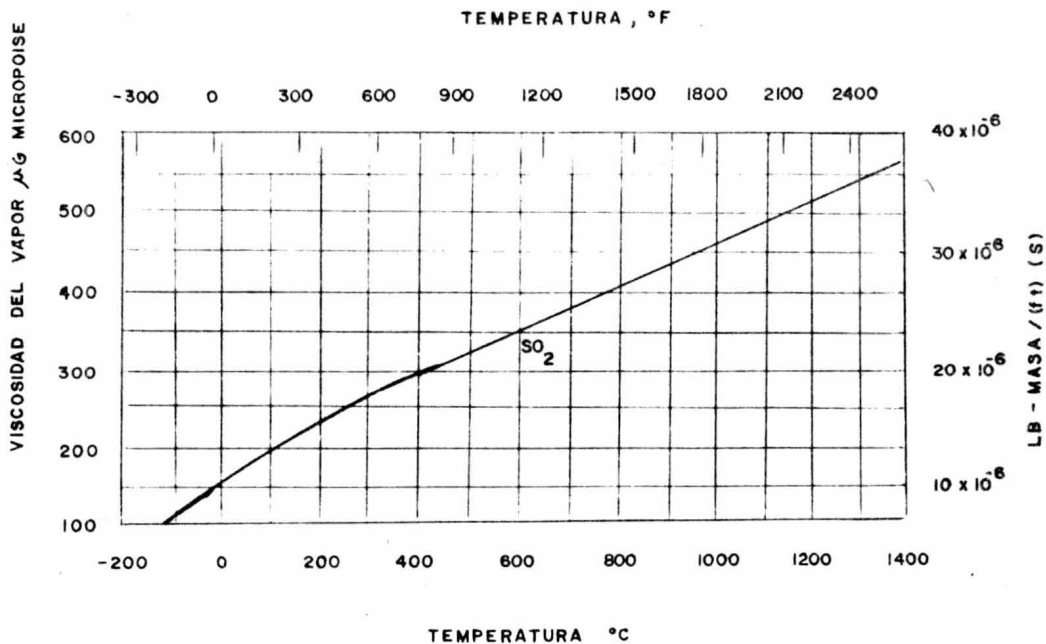
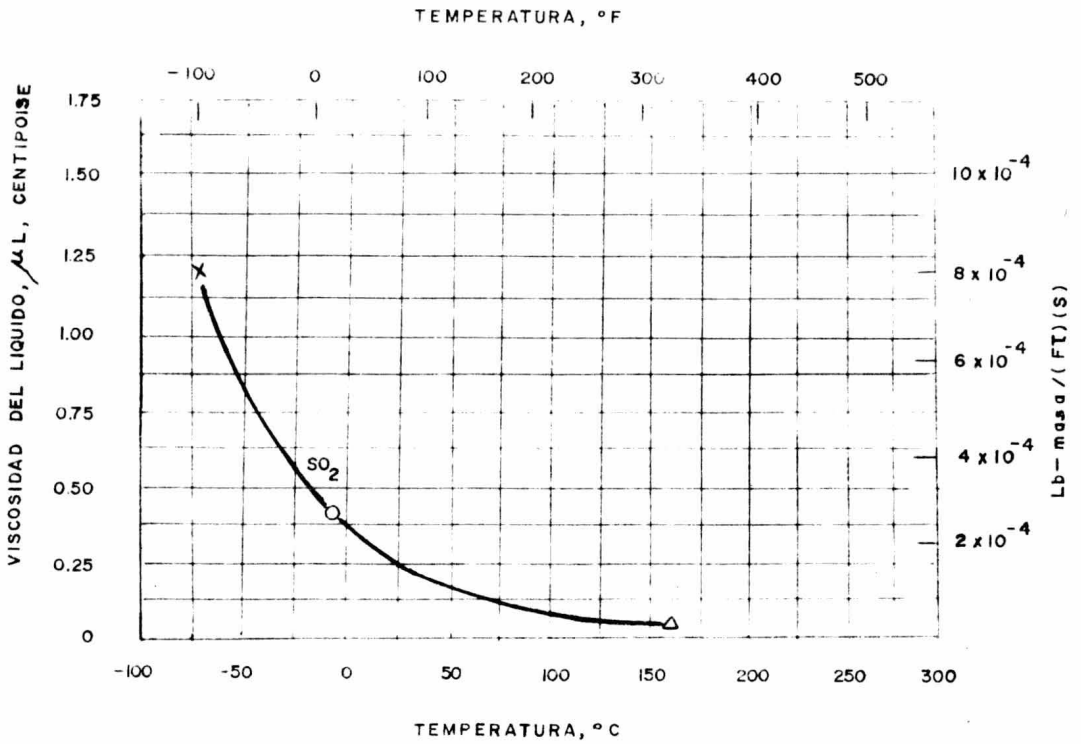


FIG. 7	RANGO DE TEMP., °C		
	0-500	500-1000	1000-1500
SO ₂	■	▣	□

- DATOS DE LABORATORIO
- ▣ LABORATORIO Y CORRELACIONES
- CORRELACIONES

(D) VISCOSIDAD DEL LIQUIDO



- X - PF
- - PE
- △ - PC

FIG. 8	RANGO DE TEMP.	
	PF - PE	PE - PC
SO ₂	■	■

- DATOS DE LABORATORIO
- ▣ LABORATORIO Y CORRELACIONES
- CORRELACIONES

(c) CONDUCTIVIDAD TERMICA DEL SO₂

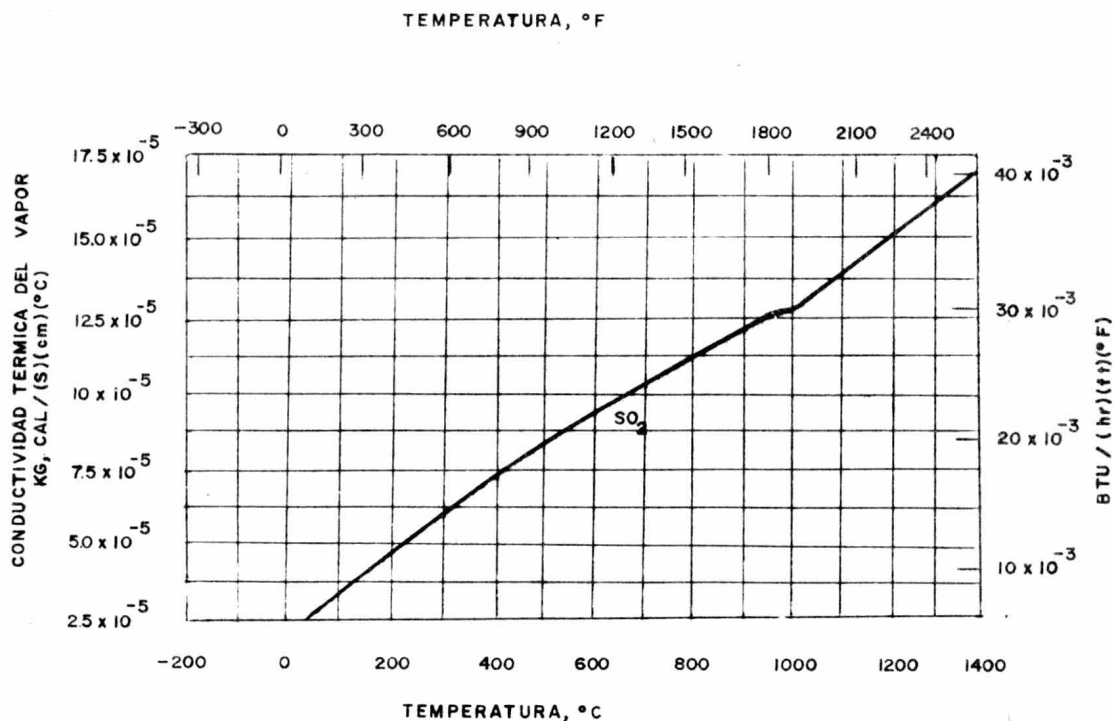


FIG. 9	RANGO DE TEMP. °C		
	0-500	500-1000	1000-1800
SO₂			

- DATOS DE LABORATORIO
- LABORATORIO Y CORRELACIONES
- CORRELACIONES

(B) CALOR DE FORMACION DEL GAS

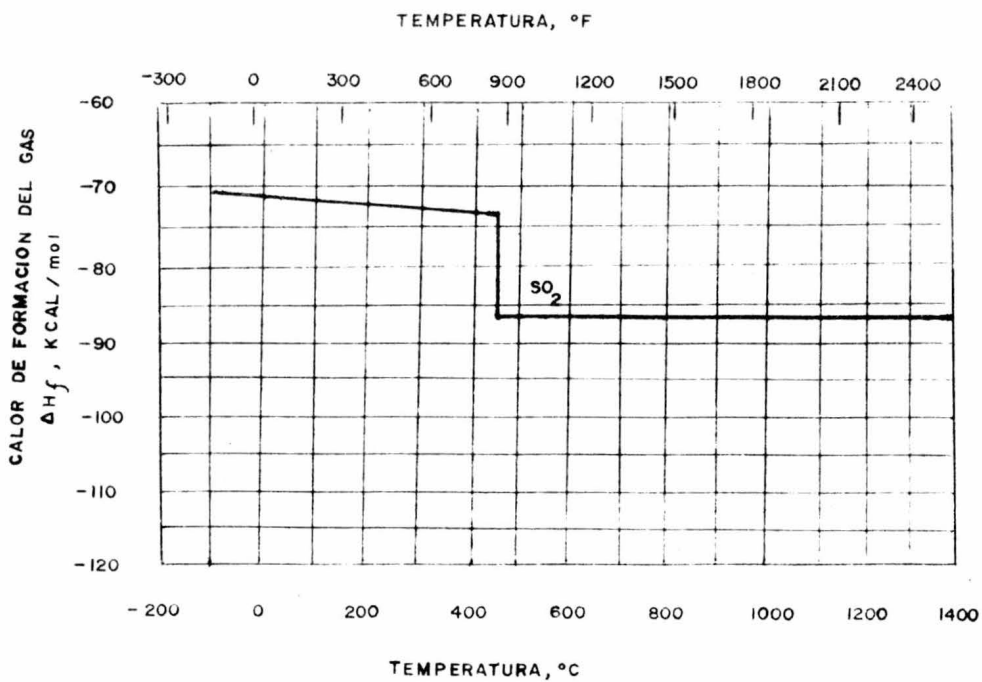


FIG. 10	RANGO DE TEMP. °C		
	0-500	500-1000	1000-1800
SO ₂	■	■	■

- DATOS DE LABORATORIO
- ▣ LABORATORIO Y CORRELACIONES
- CORRELACIONES

(A) ENERGIA LIBRE DE FORMACION DEL SO₂

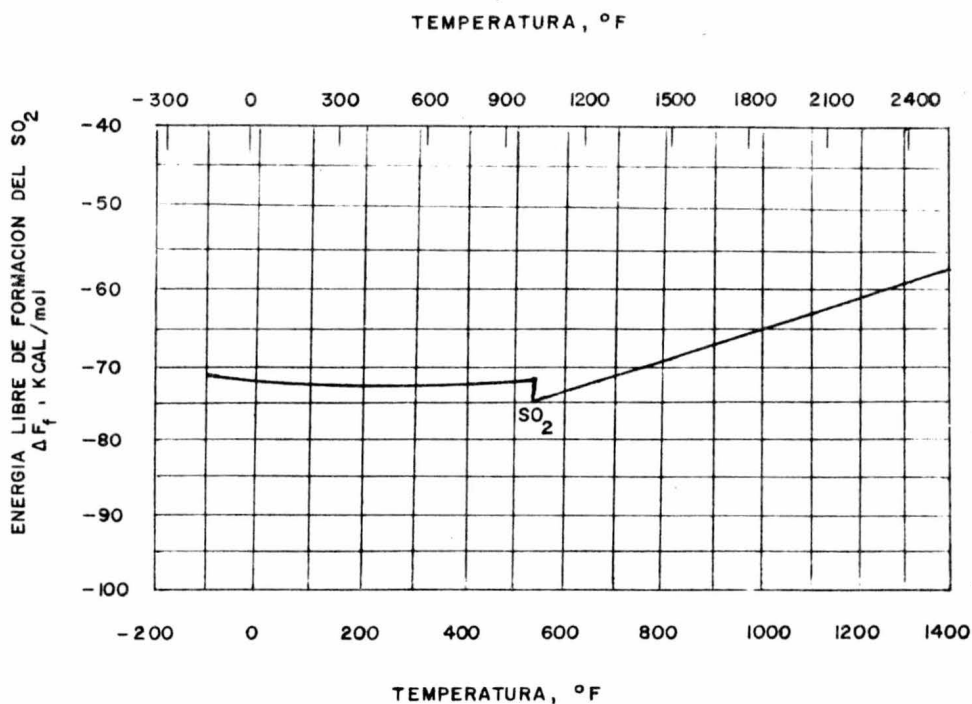


FIG. 11	RANGO DE TEMP. °C		
	0-500	500-1000	1000-1400
SO ₂	■	■	■

- DATOS DE LABORATORIO
- ▣ LABORATORIO Y CORRELACIONES
- CORRELACIONES

B I B L I O G R A F I A

- 1 STERN, A.C.
"Air Pollution"
2a. Edición
Academic Press, New York, (1968)
- 2 YAWS, K.L., KUO, C.H. Y LI, K.Y.
Chem. Eng., 81, 14, 85 - 92, (1971)
- 3 MORITZ, K.H., SAVAGE, TRAFICANTE, WEISSMAN Y YOUNG
Chem. Eng. Prog., 67, 8, 63 - 70, (1971)
- 4 LOVETT, W.D. Y CUNNIF, F.T.
Chem. Eng. Prog., 70, 5, 43 - 47, (1974)
- 5 JACOBS, M.B.
"The Chemical Analysis of air Pollutants" Volúmen X
Interscience Publishers, Inc., New York (1960)
- 6 HORLACHER, W.R., BARNARD, TEAGE Y HAYDEN
Chem. Eng. Prog., 68, 8, 43 - 50, (1972)
- 7 BATTAN, L.J.
"The Unclean Sky"
Anchor Books Doubleday & Co., Garden City, New York,
(1960)
- 8 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
"Guide For Pollution Episode Avoidance"
AP - 76, (1971)
- 9 OROZCO, C.W.
I.M.I.Q., XVI, 3, (1975)

- 10 FOUST, A.S., WENZEL, L.A., CLAMP, C.W., MAUS, L. Y ANDERSEN, L.B.
"Principles of Unit Operations"
2a. Edición
John Wiley And Suns, Inc., New York (1960)
- 11 MOORE, W.J.
"Physical Chemistry"
4a. Edición
Prentice Hall, New Jersey, (1972)
- 12 SHAW, D.J.
"Introduction To Colloid and Surface Chemistry"
2a. Edición
Butterworths, England, (1970)
- 13 GILLILAND, E.R.
"Industrial and Engineering Chemistry., 26, 68, (1934)
- 14 HESKETH, H.E.
"Understanding & Controlling Air Pollution"
Ann Arbor Science Publisher, Mich., (1973)
- 15 IDEM 10, CAP. 9
- 16 IDEM 10, CAP. 14
- 17 DAVIES, J.P. Y RIDEAL
"Interfacial Phenomena"
2a. Edición
Academic Press, London, (1970)
- 18 IDEM 14, CAP. 10

- 19 CASTELLAN G.W.
"Physical Chemistry"
2a. Edición
Addison - Wesley Publishing Company., Mass., (1971)
- 20 IDEM 11
- 21 HOUGEN, O.A., WATSON, K.M. Y RAGATZ, R.A.
"Chemical Process Principles", Volúmen II
Wiley, New York, (1959)
- 22 LEWIS, G.N. Y RANDALL, M.
"Thermodynamics", Revisado por Brewer, L. y Pitzer.
McCrow - Hill, New York, (1961)
- 23 DENBINGH, K.
"The Principles of Chemical Equilibrium"
3a. Edición
University Press, Cambridge, (1971)
- 24 IDEM 19
- 25 IDEM 23
- 26 IDEM 12
- 27 ADAMSON, A.W.
"Physical Chemistry of Sufaces"
2a. Edición
Interscience, (1967)
- 28 ADAM, N.K.
"The Physics and Chemistry of Surfaces"
Dover Publications Inc., New York, (1968)

- 29 AVEYARD, R. Y HAYDEN, D.A.
"An Introduction to the Principles of Surface Chemistry"
University Press, Cambridge, (1973)
- 30 McCABE, W.L., SMITH, J.C.
"Operaciones Básicas de Ingeniería Química" Volúmen II
Editorial Reverté S.A. Barcelona, (1968)
- 31 COMUNICACION PERSONAL
Ing. José R. Mora
Dirección General de Investigación, (S.M.A.)
- 32 GONZALEZ, L.I., MURILLO, L.J., DE LA PARRA, C.A., OLVERA,
F. DE M.
"Proyecto para la Elaboración de un Programa de la Ma-
teria Optativa: Contaminación. Tomo I, Tesis, (1975)
U.N.A.M.
- 33 APUNTES: "CONTAMINACION AMBIENTAL"
Ing. David Barrón Orozco
Dirección General de Investigación, (S.M.A.)
- 34 GARCIA RAMOS, M.M.
"Selección de un Desulfurizador" Tesis, (1975) U.N.A.M.