

REPUBLICA DE CUBA

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

INSTITUTO SUPERIOR MINERO - METALURGICO

FACULTAD: METALURGIA Y ELECTROMECHANICA

VII CONTINGENTE ESTUDIANTIL UNIVERSITARIO

"13 DE MARZO"

TRABAJO DE DIPLOMA

Producción de sulfito de calcio (CaSO_3) a partir de los gases residuales que se originan en la planta de H_2SO_4 en la Empresa "Comandante Pedro Sotelo Alba".

Autor: Carlos Alexis Labañino.

Tutores: Alberto Valdés Pérez.

Ramón Calderón Romero.

MOA - 1990

"AÑO 32 DE LA REVOLUCION"

Dedicatoria

Dedico este Trabajo de Diploma a mi abuela, mi esposa y demás familiares, a los héroes y mártires de la Revolución, a los hombres dignos y valerosos que con su valor y decisión contribuyeron a una sociedad más noble y justa, lo que con su postura intransigente y revolucionaria dan una respuesta viril a quienes amenazan la paz mundial y al 32 aniversario de la Revolución.

Carlos A. Labañino.

Agradecimiento

Agradezco a todos los que de una forma u otra hicieron posible la culminación exitosa de este trabajo, en especial al compañero Ing. Alberto Valdés Pérez Tutor del presente trabajo, y a los trabajadores del Laboratorio tecnológico del Centro de Investigaciones de las Lateritas, que con su cooperación y ayuda fue posible la ejecución de este trabajo.

Carlos A Labañino.

INDICE

	pág.
Resumen	3
Introducción	5
Capítulo I "ASPECTOS TEORICOS, ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	
1.1 - Descripción del proceso tecnológico de la producción de ácido sulfúrico. Fig No. 1.	8
1.2 - Vías para la eliminación del SO ₂ contami- nante de los gases residuales que lo con- tienen.	12
1.3 - Fundamento teórico de la obtención del sulfito de calcio.	19
1.4 - Condiciones de la precipitación de los hidróxidos y las sales básicas.	21
1.5 - Utilización del CaSO ₃ como agente oxidan- te en la industria metalúrgica.	27
Capítulo II "PARTE EXPERIMENTAL"	
2.1 - Metodología seguida para la realización de los experimentos. Descripción de la instalación experimental. Fig No. 2.	32
2.2 - Metodología para la obtención del sulfito de calcio a escala semi-industrial (piloto) empleando el SO ₂ de los gases de combustión de azufre. Fig No. 3.	34
2.3 - Breve análisis del método analítico de de- terminación de la concentración de SO ₂ .	36
2.4 - Resultados de análisis de los experimentos.	37

Capítulo III

<i>Conclusiones.</i>	42
<i>Recomendaciones.</i>	44
<i>Bibliografía.</i>	46
<i>Anexos.</i>	49

RESUMEN

El presente Trabajo de Diploma titulado, Producción de Sulfito de Calcio (CaSO_3) a partir de los gases residuales que se originan en la planta de H_2SO_4 en la Empresa "Comandante Pedro Sotto Alba"; muestra los resultados experimentales a escala de laboratorio de la eliminación del efecto contaminante que provoca el SO_2 que se emana en cantidades de 0.3 - 0.4 % a la atmósfera. Los resultados experimentales permitieron evaluar el método calizo como la vía útil para estos fines, permitiendo de esta forma producir sulfito de calcio, material que mezclado con aire, produce un agente oxidante para usos en la industria química y metalúrgica. Durante la realización del trabajo se consultaron investigaciones muy actuales que permitieron evaluar las diferentes vías empleadas para estos fines.

El producto de sulfito de calcio que resulta una mezcla de sulfito - sulfato de calcio fue empleado para la producción de carbonato básico de níquel activo, este último obtenido con la calidad necesaria para la producción de soluciones de níquel de elevada pureza, útil para la obtención de níquel electrolítico a partir del carbonato básico de níquel metalúrgico producido en la Empresa "Comandante Ernesto Che Guevara". De esta forma se brinda un aporte importante a la línea de la diversificación de los productos de la industria del níquel cubano y constituyen los primeros pasos hacia una integración de las clásicas tecnologías, Caron y lixiviación ácida.

Se demostró que con productos actualmente manipulados en nuestras industrias niquelíferas en el propio municipio de Moa, se puede resolver o disminuir el problema de la contaminación ambiental causao por el SO₂ contenido en los gases residuales y la posibilidad de emplear el producto obtenido con fines metalúrgicos.

INTRODUCCION

La industria metalúrgica constituye uno de los renglones más importantes del desarrollo económico-social de cualquier país.

Una de las instalaciones fundamentales en la industria metalúrgica de Cuba es la Fábrica "Cmdte Pedro Sotro Alba" (EPSA) donde se realizó el presente trabajo de diploma conjuntamente con el Centro de Investigaciones de las Lateritas como institución rectora del mismo.

La puesta en marcha de este complejo industrial inicia en 1961, una nueva etapa de exploraciones y trabajos geológicos en los yacimientos de minerales lateríticos ubicados en el municipio de Moa, la que por su tecnología presenta un proceso hidrometalúrgico basado en la lixiviación del níquel por vía ácida, única planta en el mundo en este proceso.

Este trabajo esencialmente fué desarrollado en la planta de ácido sulfúrico que constituye una de las plantas fundamentales para la realización del proceso productivo; pero que a la vez se convierte en una de las fuentes más perjudiciales en la contaminación del medio ambiente debido a los gases que se arrojan a la atmósfera.

Según nuestros cálculos ,conservadores, en la planta de ácido sulfúrico se estima que se expulsan a la atmósfera entre 6000 - 8000 toneladas de SO_2 cada año, lo que equivale a consumir entre 2000 - 3000 toneladas de azufre (S) elemental, que a un precio aproximadamente de 100 \$ dólares cada tonelada equivaldría a una pérdida anual de 200 000 - 300 000 \$ dólares. La concentración de SO_2 que

se emana en forma de gas alcanza valores por encima de las normas establecidas (0.001 %) y son del orden de 0.3 %. Es por esto, que la tarea para la purificación de los gases de SO_2 en un tema muy actual, sobre todo si se orienta hacia la reutilización de los mismos.

En el campo industrial para la purificación de los gases de SO_2 se emplean dos tecnologías fundamentales:

- La purificación con reactivos químicos.
- La purificación sin la utilización de reactivos químicos.

Los métodos más prospectivos de purificación con reactivos químicos son: método de purificación con amoníaco (cíclico), calizo-magnesita (no cíclico) y el cíclico sódico. Dentro de los métodos principales sin la utilización de reactivos químicos está el método zeolítico.

Todos estos métodos en su conjunto tienen como objetivo, la purificación del SO_2 residual con su posterior utilización.

A nuestro juicio el de mejores perspectivas económicas, por su sencillez, resulta el método calizo, el cual para su empleo no requiere la construcción de equipos complejos y la materia prima fundamental que se utiliza como reactivo está presente en suficientes cantidades en los yacimientos coralinos del propio municipio donde se encuentra ubicada la planta de ácido. Otro factor que fué tomado en cuenta para la selección de esta vía está relacionado con el hecho de que en la EPSA se utiliza esta materia prima como agente neutralizante en el proceso actual de lixiviación.

El principal inconveniente de la vía seleccionada consiste en la utilización posterior del sulfito de calcio (CaSO_3), que es el producto que se obtiene después del tratamiento, consideramos que este está resuelto debido a que en la actualidad el sulfito de calcio bajo determinadas condiciones en conjunto con el aire puede ser utilizado como un agente oxidante relativamente barato, al cual se le conocen varios usos:

- para la purificación de soluciones metálicas.
- para el tratamiento de residuales líquidos.

Los objetivos del presente trabajo de diploma consisten en:

- Disminuir el efecto contaminante del SO_2 que se vierten a la atmósfera a través de las chimeneas de la EPSA.

- Elaborar una propuesta de instalación semi-industrial para la aplicación de la vía acíclica de descontaminación del SO_2 con el uso del carbonato de calcio.

- La utilización del sulfito de calcio para la obtención del carbonato básico de níquel activo.

De esta forma con la realización del presente trabajo de diploma, pretendemos brindar un modesto aporte al proceso de integración necesario entre las dos clásicas tecnologías, ambas empleadas por primera vez en el mundo, en nuestro país.

CAPITULO I

« ASPECTOS TEORICOS. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS. »

I.1.- DESCRIPCION DEL PROCESO TECNOLÓGICO DE LA
PRODUCCION DE ACIDO SULFURICO (H_2SO_4).

Cuando el azufre líquido es la materia prima para la producción de H_2SO_4 , como es el caso de esta planta, el proceso consta de las siguientes etapas: [1,2]

a) Combustión del azufre para obtener el dióxido de azufre (SO_2).

b) Combinación del SO_2 con el O_2 para la obtención de trióxido de azufre (SO_3).

c) Combinación del trióxido de azufre con agua para la obtención de una solución que contiene aproximadamente un 98 % de ácido sulfúrico.

Las reacciones químicas que rigen estas etapas y a su vez las describen son:

- $S(l) + O_2(g) == SO_2(g)$
- $SO_2(g) + 1/2 O_2(g) == SO_3(g)$
- $SO_3(g) + H_2O(l) == H_2SO_4(l)$

Como se señaló anteriormente la primera etapa consiste en la combustión del azufre para obtener SO_2 , y en la práctica industrial esto se realiza bombeando azufre líquido a los hornos de combustión, a los cuales se le suministra aire por medio de compresores centrífugos de gran capacidad volumétrica (sopladores).

Antes de que el aire llegue a los hornos es necesario someterlo a un proceso de secado, para lo cual se le bombea ácido sulfúrico con una concentración de 98.3 %, a contracorriente con el aire, teniendo lugar la eliminación

de los vapores de agua o humedad de este último. La no eliminación de la humedad del aire provoca graves trastornos en el proceso posterior.

El aire así secado, contiene aproximadamente 21 % de $O_2(g)$ y 79 % $N_2(g)$. Dentro de los hornos solamente una parte del oxígeno del aire se utiliza en la combustión del azufre.

La composición del gas de salida de los hornos varía con la proporción de aire y azufre utilizados, por ejemplo si el gas de salida contiene un 8 % de SO_2 (en volumen) la composición restante será aproximadamente de un 13 % de O_2 y 79 % de N_2 . Si el gas contiene un 9 % de SO_2 entonces tendrá aproximadamente 12 % de O_2 y 79 % de N_2 .

La combustión del azufre en virtud de su carácter exotérmico libera una enorme cantidad de calor lo cual eleva sustancialmente la temperatura del gas de salida y esta última es, por esta razón una función de la fortaleza del gas, es decir, del % de SO_2 en el gas; aunque también depende en menor medida de la temperatura de entrada al horno, del azufre y del aire, de las pérdidas de calor por radiación y convección de los hornos.

En la segunda etapa del proceso, el SO_2 presente en el gas se combina con el oxígeno remanente del aire de combustión para formar SO_3 , pero se requiere que el gas tenga una temperatura menor que la de salida de los hornos. Por esta razón es necesario enfriar el gas previamente lo cual se logra haciéndolo pasar a través de las calderas recuperadoras de calor que se encuentran instalada a la salidas de los hornos. Esto permite que la

planta genere vapor de alta presión (44 atm) que se suministra al resto del proceso metalúrgico con una gran economía de combustible para la empresa.

El SO_2 se convierte en SO_3 en un reactor catalítico denominado convertidor, este posee varias capas o lechos catalíticos (4 en total), las cuales permiten que la reacción química de oxidación ocurra a una velocidad enormemente superior a la que ocurriría en el caso de que no se utilizara catalizador. Este último no se consume en el proceso.

Como la reacción de conversión del SO_2 en SO_3 es también exotérmica, se liberará dentro del convertidor una gran cantidad de calor y por ello se eleva la temperatura del gas a medida que fluye a través del catalizador.

El SO_2 puede convertirse parcialmente en SO_3 si la temperatura es demasiado alta y por esta razón los gases son enfriados en tres lugares, a medida que ellos atraviesan el convertidor. Después de pasar por la primera cama catalítica, los gases son enfriados en la segunda sección de calderas recuperadoras de calor y luego de atravesar la segunda cama de catalizador son enfriados por medio de un supercalentador de vapor, a continuación pasan la tercera cama catalítica y cuando salen de esta se enfrían nuevamente en el segundo supercalentador y finalmente atraviesan la cuarta caja catalítica antes de abandonar el convertidor.

La mayor parte del vapor generado en la sección de calderas pasa por los dos supercalentadores. Debido a que el vapor está a una temperatura mucho más baja que los

gases, sirve para enfriarlo. El calor obtenido de los gases sirve para elevar la temperatura del vapor supercalentado.

Después que los gases salen del convertidor pasan por un economizador el cual enfría el gas SO_3 y calienta el agua de alimentación de caldera. El SO_3 obtenido en el convertidor aun después de haberlo enfriado adecuadamente no se combinará directamente con el agua pero puede combinarse indirectamente absorbiéndolo en ácido sulfúrico al 98 % de concentración. Bajo esta condición el SO_3 se combina fácilmente con el agua en medio ácido. Esta operación se realiza en las torres de absorción donde los gases de SO_3 son lavados con ácidos al 98 % de concentración exactamente como el aire fué lavado en la torre de secado.

El anhídrido sulfuroso que producto de la reacción incompleta no es convertido en SO_3 pasará por la torre de absorción con H_2SO_4 concentrado al 98 % y no será absorbido por el mismo pasando este (SO_2) a formar parte del gas residual que es conducido por las chimeneas a la atmósfera contribuyendo así a la contaminación ambiental de ahí el objetivo de nuestro trabajo.

El ácido al 98 % suministrado a las dos torres se debilita en la torre de secado por el vapor de agua eliminado del aire; pero en cambio, se fortalece extraordinariamente en la torre de absorción por el SO_3 absorbido. Nunca la humedad del aire puede proporcionar toda el agua para la combinación con SO_3 para formar H_2SO_4 por esta razón el ácido que sale por el fondo de la torre

de secado después de mezclarse con el que sale de la torre de absorción, posee una mayor fortaleza (cerca de 0.3 - 0.5 %) que cuando entró a ambas torres, antes de que sea nuevamente bombeado a las dos torres se diluye con agua hasta alcanzar la fortaleza deseada para una nueva absorción eficiente del SO_3 .

Esta agua se añade en el tanque de bombeo.

La absorción del SO_3 y del vapor de agua, la adición de agua en el tanque de bombeo y el calor sensible contenido en SO_3 elevan grandemente la temperatura del ácido. Para que el ácido que entra en las torres pueda estar a la mejor temperatura para el secado y la absorción eficiente, se enfría después que sale del tanque de bombeo. La mejor temperatura se encuentra en el intervalo de 50 - 80°C debido a la transformación continua de ácido al 98 % de concentración, el volumen de ácido en circulación crece en la misma proporción de la cantidad de ácido producido. Es por ello que continuamente hay que sacar la cantidad de ácido suficiente del tanque de bombeo para mantener el nivel del mismo constante. Este ácido que se extrae constituye la producción de la planta.

1.2.-VIAS PARA LA ELIMINACION DEL SO_2 CONTAMINANTE DE LOS GASES RESIDUALES QUE LO CONTIENEN.

Los óxidos de azufre entran dentro del grupo de los contaminantes más peligrosos a la salud humana y son los que más daños causan a la ecología y a los materiales de construcción por su actividad corrosiva.

Estudios sobre contaminación ambiental [3] demuestran que determinadas concentraciones de SO_2 en los gases

residuales poseen una considerable incidencia en la salud humana produciendo enfermedades que influyen en los índices de mortalidad.

El SO_2 es un gas tóxico en comparación con el CO otro gas tóxico, este causa efecto a la salud solo cuando las concentraciones exceden el nueve ppm sin embargo el porcentaje de SO_2 y las partículas en suspensión hace que esta combinación cause más problemas de salud que cada uno de ellos individualmente, por estas razones surge el llamado control de fuentes de combustión que emiten SO_2 y polvo. Recientes evaluaciones de estos dos gases afirman su interrelación directa con la salud, su presencia indica también la presencia de otros contaminantes como sulfatos. Existen evidencias más reciente que estos últimos compuestos pueden ser los primeros en afectar la salud incluso con más severidad que el SO_2 .

Los sulfatos en la atmósfera especialmente el aerosol de ácido sulfúrico son producidos por emisiones de SO_2 , a través de varias reacciones químicas en las mismas condiciones ambientales. Por tanto la presencia del SO_2 en el medio ambiente indica la presencia de sulfatos, el cual es posible encontrarlo en alto contenido en el mismo medio en comparación con SO_2 , porque los sulfatos pueden trasladarse en el aire a través de largas distancias. Por ejemplo emisiones de SO_2 en lugares remotos (Campos) se pueden convertir en sulfatos que sean sopladados a lugares donde el contenido de SO_2 es bajo.

Entre otras posibles vías de disminución de la contaminación ambiental y el aprovechamiento de los gases

con la utilización de otras materias primas, está la de sulfuración de gases de combustión y producción de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) comercial. Este proceso esta basado en el empleo de óxido de calcio (CaO) pero incluye problemas de escurrimiento, costras comunes al sistema de lavado húmedo [4]. A diferencia del sistema convencional de CaO el proceso de desulfurización de gases de combustión de "DAVY S-M" emplea soluciones en lugar de pulpas para absorber el SO_2 .

Empleando un agente que produce un medio soluble, este proceso puede eliminar el problema del lavado húmedo, crear confiabilidad de producir un yeso que se pueda emplear como tabiques.

En E.E. U.U. este sistema es empleado por la compañía "DAVY POWERGAL INC." que tiene una licencia exclusiva de "SAARBERG-HOLTER". También esta vía produce un subproducto de yeso bueno para comercio o para utilizarlo como terraplén. Una cantidad de este yeso ha sido vendido en Francia en la industria de tabiques.

Otro trabajo interesante está relacionado con el lavado seco [5] el cual de acuerdo con las nuevas normas en la eliminación de SO_2 a partir de un nuevo servicio que favorece el uso del lavado seco, que en opinión de los especialistas tienen bajo costo de operación y no engendra problemas de desechos del lodo.

La tecnología basada en recuperar el SO_2 tanto sea por la inyección de un disolvente seco alcalino así como por una pulpa alcalina ha tenido pocos años de uso. Pero los usuarios potentes a pesar de la poca experiencia en estas

operaciones han sido lentos en cambiar a este método de lavado seco.

El lavado seco sin embargo tiene una limitante importante: puede ser económica solo cuando la concentración de SO_2 es baja. Esto se debe a que este método de lavado necesita absorbentes muy caros como el CaO , $CaCO_3$, etc.

El lavado húmedo (más empleado) necesita de piedras de CaO más baratas.

Dentro de las ventajas del lavado seco están:

- tratamiento de desechos: el sistema de lavado seco deja un desecho seco y no son necesario los equipos de tratamiento del horno.

- materiales de construcción: los lavadores húmedos necesitan aleación anticorrosiva mientras que los sistemas secos usan acero con bajo contenido de carbono como recipiente.

- mantenimiento: el gasto en mantenimiento de equipos secos es relativamente más bajo que los húmedos.

- Consumo de energía: el sistema seco usa de 25 - 50 % de la cantidad de energía que consume el húmedo.

Consumo de H_2O : es mucho menor en el lavado seco.

Otras de las vías poco difundidas es la utilización de una solución de citrato que absorbe el gas de SO_2 . [6]

Esta técnica de desulfurización del gas de combustión emplea vapor para regenerar un absorbente líquido y producir un flujo concentrado de SO_2 con 25 - 90 % de dicho gas y es utilizado directamente en la planta de ácido sulfúrico, reducido para formar azufre sólido o

licuado y almacenado para usos posteriores.

Esta nueva tecnología tiene las siguientes ventajas:

- no produce residuos.
- el absorbente es no tóxico.
- previene abrasividad como el resultado del lavado con pulpa.
- pequeña cantidad de reactivo ya que este se regenera.

De esta forma se puede observar la influencia del SO_2 disuelto donde la absorción del mismo en soluciones acuosas se determina por el pH, cuando aumenta el pH, aumenta la absorción. Pero la disolución del SO_2 forma ión bisulfito (HSO_3^-), este trae consigo una disminución del pH, este fenómeno limita la absorción del SO_2 .

El tratamiento de H_2S cuando el "Claus" no es suficiente [7] es otro de los métodos desarrollados conjuntamente con los anteriores, el cual incluye nuevos sistemas de limpieza del gas residual y ofrece una mejor economía.

Se puede hasta producir fertilizantes, en la planta de Claus ha sido una tradición de tratamiento de gases que contienen H_2S con SO_2 residual en presencia de un catalizador para formar azufre elemental con una elevada eficiencia de un 97 % lo que ha sido posible usarlo en múltiples etapas al igual que el agua.

Dentro de lo más перспекivo se encuentra el sistema de conversión del SO_2 empleando carbón [8]. El carbón actúa como reductor en un nuevo proceso; que produce azufre a partir del SO_2 de los gases salientes tanto en planta metalúrgicas como en plantas de procesos químicos.

El desarrollo ulterior de estos métodos han originado el surgimiento de otros dentro de los cuales se emplea el nuevo contenedor para la limpieza de SO_2 [9], el sistema de lavado húmedo con alcalis, y el proceso basado en el lavado con licor de fosfato de sodio, se ha integrado en la carrera de desulfurización de gases residuales.[3]

El lavado con carbonato de sodio es otros de los métodos de control de SO_2 . Incluye el lavado de gas de combustión con una solución de carbonato de sodio y bicarbonato para producir sulfito de sodio y sulfatos.

El lavado con óxido de magnesio difiere del resto mencionado anteriormente en que es regenerable y un producto comercial que no se puede botar, en otras palabras no produce material de desecho, el SO_2 eliminado del gas de combustión es concentrado y utilizado en la producción de H_2SO_4 y azufre elemental.

El sistema doble alcalino es el segundo método efectivo en el control del SO_2 en calderas industriales. Este proceso como el sistema de lavado con cal o caliza es generador de desechos sólidos y húmedos (usualmente sulfito y sulfato de calcio) como en el lavado con pulpa de cal.

Otra cuestión de mucho interés es que con el aumento de los precios de la cal junto con los costos de energía, la caliza sale como vía para el lavado húmedo alcalino y la mezcla de magnesio mejora la calidad de la caliza para la desulfurización.

Expertos han probado que la desulfurización de gas de combustión con alto contenido de azufre (más de 1000 ppm

de SO_2) la caliza y los compuestos de magnesio resultan baratos y eficientes en la eliminación del SO_2 . [10]

Recientes investigaciones sobre el lavado húmedo y alcalino indican que algunas sustancias químicas incluyendo iones de magnesio promueven la eliminación del SO_2 en la desulfurización de gas cuando se disuelve en la pulpa de caliza, una de las variantes que afecta la eliminación de SO_2 en el lavado, en torres de enfriamiento y en absorbedores de contacto turbulento es el ión de magnesio concentrado.

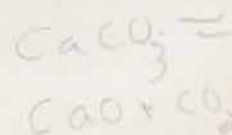
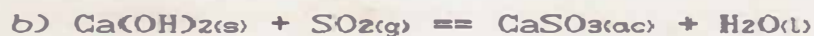
Dicen investigaciones que la cal es más o menos más soluble que la caliza, entonces hay bastantes alcalinidad para el lavado. La caliza no se disuelve fácilmente, añadiendo el magnesio aumenta la concentración de sulfito en el licor de lavado y esto mejora la eliminación del SO_2 . Hay que tener presente la precaución de controlar el pH y eliminar el cloro para no formar el cloruro de magnesio. El sistema de lavado puede soportar 0.1 y 0.2 % de cloruros pero los iones cloruro unen el magnesio y calcio lo que trae consigo el aumento de las incrustaciones y esto se debe a la presencia de yeso, el cual puede saturar al licor en sulfato de calcio.

Por todo lo observado anteriormente y teniendo en cuenta las condiciones propias de nuestro país y particularmente la zona de Moa en la que existen yacimientos coralinos se desprende la factibilidad del uso del método calizo en comparación con otros métodos de desulfurización del gas residual.

1.3.- FUNDAMENTO TEORICO DE LA OBTENCION DEL SULFITO DE CALCIO

Este proceso se fundamenta en la reacción química que ocurre entre el anhídrido sulfuroso contenido en el gas residual y las sales de calcio en cualquiera de sus formas, carbonato de calcio (CaCO_3 o coral) o el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2 o cal).

Donde las reacciones básicas del proceso según la estequiometría son:



A medida que ocurre el proceso de formación del CaSO_3 se modifica el pH de la suspensión desde valores de 11 hasta 6, precisamente este hecho permite realizar un control del proceso de una forma relativamente sencilla.

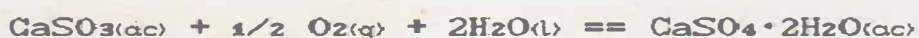
El proceso es realizable empleando, por ejemplo una suspensión de carbonato de calcio (lechada de cal) a la cual se le hace burbujear un gas que contenga SO_2 . El gas utilizado en este caso puede ser el residual de la chimenea de la EPSA que contiene como promedio 0.3 % de SO_2 .

La materia prima utilizada para la suspensión de cal fue el carbonato de calcio comercial con 95 % de contenido.

Igualmente es utilizable para la obtención de sulfito del calcio el gas producto de la combustión de los quemadores especiales de la propia planta de ácido que contiene como promedio 8 % de SO_2 . La reacción de obtener del CaSO_3 es exotérmica lo que un enfriamiento al sistema

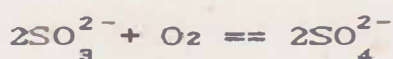
de obtención del sulfito es beneficiable.

Una vez comprobado que el pH de la suspensión está entre 6 - 8 se detiene el burbujeo del SO_2 y se le suministra a la suspensión de CaSO_3 formada, cal, Ca(OH)_2 adicional hasta alcanzar un valor de pH igual a 11 [11], esta operación evita que el sulfito de calcio pase a sulfato de calcio (yeso) la cual constituye una reacción secundaria indeseable:



$$\Delta G_{25^\circ\text{C}} = 98.9 \text{ kcal/mol}$$

El anión SO_3^{2-} es incoloro, básico, reductor e inestable, bastando el oxígeno atmosférico para oxidarlo a sulfato:



Por esta razón todas las reacciones de sulfito con el tiempo dan reacción de sulfato, el ácido sulfuroso procede de la disolución del anhídrido en agua; saturando agua con SO_2 , solamente un porcentaje muy pequeño de anhídrido se encuentra en forma de ácido.

Para la obtención del sulfito de calcio se pueden emplear dos formas de utilización de los gases de SO_2 , es decir la forma directa e indirecta; donde la primera forma consiste en el empleo del SO_2 producto de la combustión del azufre [17], lo que equivale a la necesidad de inversiones y gasto por concepto de utilización de materia prima como azufre elemental, así como otros equipamientos auxiliares dentro ellos, quemadores, lo que a diferencia de la forma indirecta para la obtención del sulfito de calcio está basado fundamentalmente en el aprovechamiento del gas residual de la chimenea por lo que se complementan

dos de los objetivos esenciales, disminución de la contaminación ambiental y obtención de dicha materia prima con costos muy bajos, de ahí el motivo por el cual nosotros nos apoyamos en esta forma y desarrollamos nuestro trabajo.

Después de lo descrito se pueden comprender las razones por las cuales para la eliminación del SO_2 contenido en los gases residuales se pueden emplear las sales carbonatadas, óxidos o hidróxidos de calcio que en su conjunto constituyen el método acíclico denominado calizo.

1.4.- CONDICIONES DE LA PRECIPITACION DE LOS HIDROXIDOS Y LAS SALES BASICAS.

Es fácil mostrar que los hidróxidos de los metales se separan para determinado pH, el valor del cual es función de la actividad y carga del ión del metal en la solución:

$$Me(OH)_n(s) \rightleftharpoons Me^{n+} + nOH^-$$

$$L = aMe^{n+} + a^n OH^- = \frac{aMe^{n+} + K_w^n}{a^n H^-}$$

de aquí:

$$aH^+ = \frac{a^{1/n} Me^{n+} + K_w}{L^{1/n}}$$

$$pH = -\log aH^+ = \frac{1}{n} \log L - \log K_w - \frac{1}{n} \log aMe^{n+} \quad (2)$$

Para $aMe^{n+} < 1$ el pH del comienzo de separación del hidróxido se desplaza a la zona de valores más alto y cuando $aMe^{n+} > 1$, hacia el lado de valores menores más altos, y cuando $aMe^{n+} > 1$ hacia el lado de los valores menores (es decir hacia la zona más ácida) en comparación con $aMe^{n+} = 1$.

Para el metal dado, al aumentar el grado de oxidación del metal (la carga del catión) el pH de separación del

hidróxido se desplaza hacia el lado de los valores menores (hacia la zona más ácida) en comparación con la $aMe^{n+} = 1$, ver tabla 6.

Haciendo uso de la ecuación (2) se puede calcular la concentración residual de metal en la solución para distintos valores de pH del medio, y también determinar el valor de pH para el cual comienza y finaliza la precipitación del hidróxido para las actividad inicial conocida y final dada del metal.

En la tabla (1) se dan los valores de pH del comienzo de la precipitación de los hidróxidos para $aMe^{n+} = 1$.

Durante la separación hidrolítica de algunos metales se forman precipitados de las sales básicas. A semejanza del caso anterior se puede deducir la dependencia para el pH de precipitación de la sal básica de la composición general $x[MeAz/n]$ y $[Me(OH)_2]$, donde: Me es un metal bivalente, A el anión con la carga n.

En el caso de equilibrio de precipitado con la solución:

$$pH_{\text{sal. bas.}} = \frac{1}{2y} L_{\text{sal. bas.}} - \log K_w - \frac{x+y}{2y} \log aMe^{2+} - \frac{x}{ny} \cdot \log aA^{n-} \quad (3)$$

De esta ecuación (3) se desprende que el $pH_{\text{sal. bas.}}$ depende no solo de la concentración de catión, sino también de la anión.

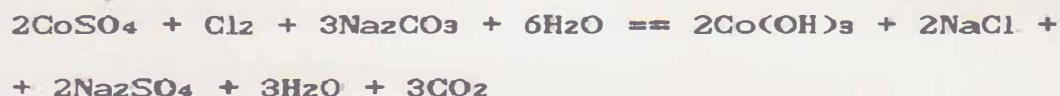
Los valores equivalentes de pH de formación de las sales básicas (según V. L. Jeifets y A. L. Rotinián) se aportan a continuación.

$Fe(SO_4)_3 \cdot 2Fe(OH)_3$	<0	$ZnCl_2 \cdot 2Zn(OH)_2$	5.1
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Fe(OH)_3$	<0	$3NiSO_4 \cdot 4Ni(OH)_2$	5.2

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	3.1	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	5.5
$2\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$	3.4	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_2$	5.5
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$	3.8	$\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$	5.8

Los datos de la tabla (1) muestran la posibilidad de la separación de los metales por precipitación de los hidróxidos o de las sales básicas.

Con frecuencia para aumentar las diferencias en las condiciones de separación se oxida el ión de metal hasta la valencia superior, por ejemplo el Fe^{2+} hasta Fe^{3+} , el Co^{2+} hasta Co^{3+} . En calidad de ejemplo se da el método de separación del cobalto del níquel, utilizado en la práctica industrial, basado en la oxidación del Co^{2+} hasta Co^{3+} con cloro, con la precipitación del hidróxido de cobalto $\text{Co}(\text{OH})_3$. El proceso se lleva a cabo en medio ligeramente ácido, añadiendo soya para la neutralización del ácido que se forma:



Dado que en medio ácido el potencial del par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ es igual a +1.84 v, y el del par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ a +1.77 v (sistema europeo de signos), en primer lugar se oxida Co^{2+} . Los hidróxidos de $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en estas condiciones no se precipitan. El níquel parcialmente se coprecipita junto con el cobalto a causa de su cierta oxidación hasta Ni^{3+} mediante la reprecipitación se obtiene el hidróxido de cobalto con un contenido de impurezas de níquel de un 0.2 - 0.3 %. La separación lo suficiente completa se dificulta por los fenómenos de coprecipitación y sorción de los iones de impurezas por el precipitado

finamente dividido por la fase sólida que se separa.

La separación de los metales por precipitación en los compuestos difícilmente solubles. Ley de la coprecipitación isomorfa.

Consiste en distinciones de solubilidad con compuestos de metales, así como la dependencia de la solubilidad del pH y de la composición salina en la solución permiten en una serie de casos realizar la precipitación selectiva del metal básico dejando los metales acompañantes en la solución o depurar la solución, precipitando los compuestos ligeramente solubles de los elementos de las impurezas.

Bajo el término de coprecipitación debe comprenderse la captura de las impurezas por el precipitado de las soluciones no saturadas con impurezas, donde la misma puede formar soluciones sólidas surgiendo así la coprecipitación isomorfa; estas soluciones sólidas entre $Me_I A$ y $Me_{II} A$ hacen posible dos tipos de distribuciones de la mezcla que se coprecipita en la fase sólida:

- distribución homogénea..
- distribución heterogénea.

La distribución homogénea se observa durante la cristalización rápida de una solución fuertemente sobresaturada del precipitado finamente cristalino o durante la rápida precipitación del precipitado con sal ligeramente soluble con la ulterior temporización del precipitado bajo la capa de solución madre en el proceso de mezclado. En este caso se establece un equilibrio verdadero de la distribución de las impurezas entre toda

la masa de la fase sólida, que es una solución homogénea y la solución en el curso de la cristalización se observa la ley de distribución de Jlopin.

Conforme a la ley de acción de las masas, para cada una de las sales que se precipitan se puede escribir la condición de equilibrio:

$$\frac{(aMe_I)(aA)}{[aMe_I A]} = K_1 \quad \text{y} \quad \frac{(aMe_{II})(aA)}{[aMe_{II} A]} = K_2$$

Con paréntesis se han designado las actividades de las sustancias en la solución acuosa y con corchetes en la solución sólida.

En el caso de precipitación de una sal pura (en ausencia de otra sal) la actividad de la fase sólida es igual a la unidad.

Entonces $K_1 = L_1$ y $K_2 = L_2$.

Cuando se forma la solución sólida las actividades de la fase sólida son menores que la unidad de esto se desprende:

$$(aMe_I)(aA) = L_1 [aMe_I A] \quad \text{y} \quad (aMe_{II})(aA) = L_2 [aMe_{II} A]$$

$$\frac{(aMe_I)}{(aMe_{II})} = \frac{L_1 [aMe_I A]}{L_2 [aMe_{II} A]} \quad (I)$$

De acuerdo con la ecuación (I), la relación de las actividades de dos compuestos que se coprecipitan en una solución sólida es proporcional a la relación de las actividades de estas sustancias en la solución acuosa. La relación $\frac{L_2}{L_1} = \lambda$ se llama coeficiente de separación o coeficiente de cristalización. La ecuación (I) se expresa frecuentemente en una forma algo diferente:

$$\frac{X}{a - X} = \lambda \frac{Y}{b - Y}$$

donde:

a , cantidad inicial de sal $Me_I A$

X , la cantidad de sal $Me_I A$ que se separa en el tiempo τ

b , la cantidad inicial de sal $Me_{II} A$

Y , la cantidad de sal $Me_{II} A$ que se separa en el tiempo τ .

Siendo $\lambda > 1$ tiene lugar el enriquecimiento de la fase sólida con la sal del $Me_I A$, puesto que $\frac{X}{a - X} > \frac{Y}{b - Y}$; cuanto mayor es el valor del coeficiente de separación λ , tanto más favorable es la condición para la separación de dos metales. La ley de distribución homogénea (Ley de Jlopin) ha sido confirmada experimentalmente para una serie de sistemas al observar las condiciones que aseguran la distribución homogénea de la impureza en la fase sólida. No obstante en la práctica en la mayoría de los casos el estado verdadero de equilibrio no se alcanza debido a la lentitud de la difusión en la fase sólida.

La distribución heterogénea de las impurezas que se coprecipitan en la fase sólida es en este caso no uniforme; en cada instante solo las capas superficiales se encuentran en equilibrio cuya composición varía con el tiempo. Esta distribución se explica por la lentitud de la difusión de la fase sólida, a causa de lo cual los cristales que se precipitaron antes no son equivalentes con respecto a la solución madre final, por tanto se observa solo para la capa elemental exterior del cristal, cosa que se puede expresar por medio de la ecuación diferencial:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \frac{a - X}{b - Y}$$

$$\frac{dx}{a - X} = \lambda \frac{dY}{b - Y}$$

donde:

dx y dy son respectivamente la cantidades de sales $Me_I A$ y $Me_{II} A$ que han pasado a la capa elemental de los cristales en el lapso de tiempo desde τ hasta $\tau + d\tau$.

Por integración de la ecuación para las condiciones iniciales $\tau = 0$, $X = 0$, $Y = 0$, obtenemos:

$$\ln \frac{a}{a - X} = \lambda \ln \frac{b}{b - Y}$$

Esta ecuación expresa la ley de distribución de DERNER-GOSKINS.

Si $\lambda > 1$ la fase sólida se enriquece con la sal $Me_I A$, dado que $\frac{a}{a - X} > \frac{b}{b - Y}$.

La ley de DERNER-GOSKINS se observa al establecerse lentamente el equilibrio (homogenización lenta) en la fase sólida. De ejemplo puede servir la coprecipitación del sulfato de plomo con el sulfato de bario o la cristalización de las sales, realizada mediante la lenta evaporación de la solución; no obstante debe tenerse en cuenta que las leyes de Jlopin y de DERNER-GOSKINS se difieren a los casos extremos. En la práctica con frecuencia se realiza el estado intermedio de distribución de la impureza en la fase sólida.

1.5.-UTILIZACION DEL $CaSO_3$ COMO AGENTE OXIDANTE EN LA INDUSTRIA METALURGICA.

Indiscutiblemente, que se puede apreciar a través del tiempo la vinculación existente entre la industria química y la industria metalúrgica. Para alcanzar éxitos en la producción de metales cada vez más puros y exigidos por la industria electrónica, habrá que recurrir a los

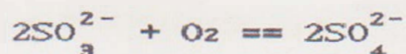
procedimientos clásicos de la química analítica. De esta rama de la química se han tomado los principales fundamentos para la obtención de soluciones puras de metales que pueden servir para obtener otros productos metálicos, sales, etc. Las operaciones hidrolíticas, la precipitación de sales insolubles, el intercambio iónico con el uso de resinas y/o extrayentes orgánicos son ejemplos de operaciones comenzadas en los laboratorio analíticos y que hoy son tan comunes en la plantas metalúrgicas.

Muy recientemente ha comenzado a tener interés el uso del SO_2 o sus sales, como agentes oxidantes en la industria, entre ellas la metalúrgica y los procesos de descontaminación. El SO_2 y sus sales que normalmente son agentes reductores por excelencia en mezcla con oxígeno en exceso puede originar reacciones de oxidación.

Veamos lo que refieren Burril, Lucena y Arribas [12]:

" El hidróxido níqueloso ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) verde no es oxidado por el aire, sino que necesita la acción de agentes oxidantes enérgicos (halógenos, persulfatos); pero en presencia de cantidades mínimas de SO_3^{2-} , el oxígeno atmosférico le transforma en hidróxido níquelico $\text{Ni}(\text{OH})_3$ negro, lo que permite la identificación de muy pequeñas cantidades de sulfito.

La reacción inductora es:



y la reacción inducida:



Al reactivo común, el oxígeno, en este caso se le llama

"actor", al reactivo que al reaccionar con el "actor" induce la segunda reacción, se le denomina "inductor" (SO_3^{2-}) y a la sustancia que al reaccionar con el actor es inducida se le llama "acceptor" ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)."

Con fines metalúrgicos se ha intentado utilizar las propiedades oxidantes del SO_2 + aire en diferentes trabajos.

Investigadores de la INCO, conocida compañía metalúrgica muy especializada en los procesos extractivos de níquel y otros metales, desarrollaron una patente [13] en la cual aparece un proceso para la oxidación del hidróxido níqueloso verde hasta hidróxido níquelico negro empleando como agente oxidante una mezcla de sulfito de calcio más aire. La idea fue desarrollada para lograr una vía más barata, más atractiva económicamente, de obtención del hidróxido níquelico como agente de separación de cobalto. ETTEL y colaboradores explican que el proceso resulta más económico que los más tradicionales existentes (uso de cloro, ozono, y electrólisis) y muestran una tabla donde se aprecian en cifras sus aseveraciones. (Vea tabla # 7).

Según ellos, la razón por la cual se puede producir el hidróxido níquelico por la acción del sulfito de calcio (CaSO_3) + aire esta relacionada con la formación del CaSO_5 , peroxisulfato de calcio, producto intermedio que se forma antes que el sulfito sea oxidado a sulfato:



Recientemente este procedimiento fue estudiado por investigadores en la EPSA [14]. Los resultados obtenidos confirman la posibilidad de emplear el CaSO_3 + aire en nuestras industrias metalúrgicas, toda vez que se cuenta con coral en suficientes cantidades en los yacimientos marinos (+ 90 % CaSO_3) y una planta de ácido sulfúrico que produce SO_2 , además de las posibilidades del uso del SO_2 contenido en gases residuales, objetivo fundamental del presente trabajo de diploma.

Más reciente aún, resultan de interés los trabajos desarrollados por investigadores de la Empresa "Cmdte Ernesto Che Guevara", los cuales han empleado el CaSO_3 + aire para la obtención de carbonato básico de níquel III.[15] El carbonato de níquel negro posee un interés particular, ya que el mismo se obtiene con un mínimo consumo de reactivos y resulta útil para la preparación de soluciones puras de níquel y como agente de separación de cobalto.

Otro de los trabajos recientes trata sobre el uso de compuestos de azufre de valencia IV para la dechlorinación de aguas naturales [16]. KijaK y Helz estudiaron el efecto de los sedimentos en suspensión durante la eliminación del cloro de las aguas utilizando estos compuestos. Se explica que el dióxido de azufre y los productos de su hidrólisis no son inocuos para organismos y compuestos biológico. El SO_2 ha sido empleado durante décadas para el control de alimentos y vinos (desinfectante). La oxidación de azufre IV catalizada con metales ha sido demostrada para causar la destrucción de aminoácidos y DNA. La oxidación de

azufre IV, sulfito, bisulfitos y dióxido de azufre a elevados valores de pH produce SO_5^{2-} en aplicaciones significativas [19]. Mezclas de SO_5^{2-} y bromo, el cuál es un importante componente de las sales marinas han sido patentadas como desinfectantes. Debido a que los compuestos de azufre IV, especialmente en presencia de oxígeno pueden tener efectos biológicos, es necesario conocer algo sobre sus tiempos de vida y rangos químicos en medios acuáticos.

Los compuestos de azufre IV como agente de dechlorinación son esperados que se destruyan en las aguas naturales por los procesos de oxidación encabezados por la formación de sulfatos termodinámicamente estables. Sobre la base de su abundancia geoquímica, el oxígeno disuelto o particularmente los hidróxidos de hierro y manganeso de valencia superior (oxihidróxidos) son problamente los únicos agentes oxidantes de potencial significado. Otras especies oxidantes, tales como Fe^{3+} , Cu^{2+} , HAcO_4^{2-} , CuO_4^{2-} , IO_3^- , etc, estarían normalmente en las aguas de ríos a concentraciones que son prácticamente insignificantes con relación a los compuestos de azufre IV, los cuáles típicamente son 10^{-5} - 10^{-7} en efluentes dechlorinados.

Termodinámicamente las partículas de los oxihidróxidos de hierro/manganeso son capaces de oxidar los compuestos de azufre IV a sulfatos desde medio ácido hasta valores de pH neutros y este proceso ha sido en el acto observado bajos condiciones ácidas. La reacción conlleva a la disolución reductiva de hierro y manganeso.

CAPITULO II

« PARTE EXPERIMENTAL »

2.1.- METODOLOGIA SEGUIDA PARA LA REALIZACION DE LOS
EXPERIMENTOS. DESCRIPCION DE LA INSTALACION
EXPERIMENTAL.

Teniendo en cuenta que en la actualidad en el laboratorio de análisis químico de la planta de ácido, existe una instalación diseñada para la toma de muestras de los gases residuales que son emanados por las chimeneas de cada uno de los trenes a la atmósfera, para el control de su contenido de SO_2 como se refleja en el esquema de la fig. # 2.

Por lo práctica de esta instalación para la realización de una serie de experimentos, que nos pudieran permitir evaluar la purificación de los gases residuales con ayuda de una suspensión de cal, que era en esencia el objetivo fundamental del trabajo, nos decidimos a que solo con algunas modificaciones se pudieran alcanzar los resultados deseados. En la fig. 2 se presenta el esquema completo de la instalación utilizada con las modificaciones realizadas, además del esquema de la instalación utilizada para realizar las determinaciones del contenido de SO_2 por el método iodométrico.

Una pequeña parte del flujo de gas de salida de las chimeneas por ejemplo del tren # 3, fue obligada a pasar a través del conducto común (4) por la línea T3 hasta el elermeyer (12) que contiene la solución de yodo, debido al vacío producido por el enrarecimiento que se produce dentro del recipiente (13), el cual estaba lleno de agua y

herméticamente cerrado, cuando se abre la válvula 15, el volumen de la cantidad de agua extraída del recipiente (13) coincide entonces con el volumen de gas que se ha hecho pasar a través del elermeyer (12), cuando se produce el cambio de coloración (método iodométrico establecido para el control del contenido de SO_2 normalmente en la planta). De esta forma en todos los casos fue determinado el porciento de SO_2 en los gases de desechos.

Para lograr que el gas de salida llegue hasta la cámara común (4) se ha instalado un inyector que trabaja por el efecto del flujo de agua de la válvula del fregadero en el propio laboratorio, con la cual se produce el vacío necesario (11). Para utilizar el propio gas así como su tratamiento con un lavado de una suspensión de carbonato de calcio en agua, se cierra la válvula (2) y se interconecta entre el vacío producido por el eyector y el conducto (5) a la salida de la cámara común (4), en primer lugar un filtro para la eliminación del SO_3 el cual es obligado a pasar a través de lana de vidrio impregnadas en H_2SO_4 , a continuación del filtro se instaló un flujómetro (7) para controlar el flujo de gas, a la salida del mismo se instaló nuestro reactor lavador (8) (un elermeyer de 300 ml con cien ml de una lechada de cal a diferentes concentraciones), de la salida del lavador se interconecta un tubo de vidrio en "Y" (9), una de la salida del tubo es la conectada al eyector y a la otra se le colocó una válvula, de manera tal que a través del control de la misma se pudiera analizar el contenido de SO_2 en los gases

después de lavados empleando la instalación existente para este fin y que ya fue descrita. Fig 2.

2.2.- METODOLOGIA PARA LA OBTENCION DEL SULFITO DE CALCIO A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL (PILOTO) EMPLEANDO EL SO_2 DE LOS GASES DE COMBUSTION DE AZUFRE.

Teniendo en cuenta que actualmente existe en la planta de ácido una instalación semi-industrial (piloto) fig 3, diseñada con el objetivo de abastecer la demanda de la planta de microproducciones ubicadas en el "Centro de Investigación de las lateriras", nos apoyamos sobre esta base para su utilización aunque con algunas limitaciones para realizar nuestros ensayos a esta escala.

Esta instalación cuenta con un reactor mezclador (1) que tiene un volumen de 120 l y está destinado para homogenizar el carbonato de calcio con agua destilada, estos compuestos se dosifican en dos etapas en cantidades de 80 l de agua y 10 kg de carbonato de calcio, con la finalidad de que sea efectiva la agitación por recirculación y así contribuir al ahorro de metal sin la necesidad de un reactor de elevada capacidad, esto es posible con la utilización de la bomba (2) y las válvulas V-1, V-3 abiertas así como la V-5 cerrada, esta suspensión una vez homogenizada en una de sus etapas se cierra la V-3, con el funcionamiento de la bomba (2) y con la abertura de la V-1, V-5 a través de la tubería (5) es impulsada al reactor lavador (3) con volumen de 350 l este procedimiento se hace de forma consecutiva en las etapas, hasta tener en el reactor un volumen de suspensión igual

160 l de agua y 20 kg CaCO_3 , posteriormente se procede a abrir la válvula V-6 que permite el paso del gas producto de la combustión por la tubería (7) hasta el dispositivo de vacío (6), el cual tiene la finalidad de difundir el gas en la parte inferior del eyector lo que crea una caída de presión que aumenta la absorción del gas, esto es solo posible con la utilización eficiente y oportuna de los diferentes dispositivos mecánicos que actúan de forma directa en la recirculación de esta suspensión, dentro los cuales se encuentra el cierre de V-1, la abertura de las válvulas V-2, V-5 y como dispositivo determinante el funcionamiento continuo de la bomba como elemento propulsor de esta recirculación hacia el interior del reactor (3), este proceso se caracteriza como ya hemos mencionado por la variación del pH a medida que pasa el tiempo, pero a diferencia de la instalación experimental por sus volúmenes de producción este proceso se destaca por la existencia de reacciones exotérmicas que elevan la temperatura de la suspensión hasta 55-65 °C la cual es transmitida por contacto directo al cuerpo o coraza del reactor, de ahí la necesidad de una camisa de agua al mismo, una vez alcanzado el pH entre 7 y 8 después del tiempo de agitación constante de 9 horas aproximadamente, podemos concluir convencido de la obtención del sulfito de calcio con un porcentaje de sólido de 11% y con un porcentaje de sulfitación sujeto a análisis en el laboratorio como se muestra en la tabla # 5.

2.3.- BREVE ANALISIS DEL METODO ANALITICO DE
DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE SO₂.

Todos los métodos de determinación de SO₂ se basan en el mismo principio, en su acción reductora en solución acuosa, para ello se sigue el método de Raeich o de Iodometría, el cual consiste en burbujear un cierto volumen de gas a través de una solución de Iodo-almidón, con 400 ml de agua destilada y 5 ml de H₂SO₄ al (1:1) hasta que esta cambie de color a transparente.



El volumen de gas se mide por el agua desplazada del aspirador, a este volumen se le hacen las correcciones necesarias por la temperatura, presión y presión de vapor del agua.

La instalación se representa en la figura 2, el % de SO₂ se calcula de la siguiente forma:

$$\% \text{ SO}_2 = \frac{1.095 \cdot 100}{V_o + 1.095}$$

donde:

V_o - volumen de gas llegado al aspirador en condiciones normales; cm³

1.095 - volumen de SO₂; cm³ correspondiente a los 10 cm³ de solución de iodo a 0.1 normal.

Para el análisis después del contacto catalítico, los cálculos se realizan de forma similar cambiando únicamente el volumen de condiciones normales correspondiente a la solución de iodo decolorada que es la de concentración diferente.

2.4.- RESULTADOS Y ANALISIS DE LOS EXPERIMENTOS.

En las tablas 1 y 2 se exponen los valores obtenidos después de un análisis riguroso, que incluyó ensayos preliminares y varias series de experimentación, las cuales constituyen muestras representativas de todas las variaciones ocurridas en el proceso con diferentes cantidades de carbonato de calcio, donde el tiempo demorado en formarse el sulfito de calcio estuvo en dependencia de la disminución del pH a 6, el cual fue neutralizado a pH 11 con una pizca de carbonato de calcio; el tren utilizado para estos análisis fue el tren # 3, debido a que los trenes 1 y 2 estaban parados por reparaciones.

Ensayo # 1

Se realizaron con una cantidad de CaCO_3 de 4 g y 100 ml de agua destilada, lo cual en ese lapso de tiempo las condiciones reales de producción de la planta estaban alteradas debido a roturas en los quemadores, esto conllevó a deficiencias en el proceso productivo, por lo que se emanaban por concepto de gas residual a la atmósfera más de lo establecido en el orden de $0.52 \div 0.89$ % esto trajo consigo relativas mejoras a nuestra instalación ya que provocó la disminución no significativa del tiempo en el cual se formó el sulfito de calcio, lo anterior está fundamentado por la existencia de limitaciones en la abertura completa de la válvula de agua que trabaja bajo el principio de un eyector en el fregadero del propio laboratorio, la cual produce el vacío necesario para absorber mayor cantidad de gas proveniente

de la chimenea donde se obtuvieron % de sulfitación de 14.29 hasta 16 %. No obstante teniendo presente la factibilidad del proceso al aumentar el flujo de agua que provoca el vacío, nos propusimos en condiciones especiales a diferencias de las ya existentes en la planta realizar este ensayo (muestra 3), donde los resultados fueron totalmente satisfactorio con un % de sulfitación de 20.56 %, esto provocó la penetración efectiva en la suspensión de un flujo de gas superior a 150 l/h y una disminución apreciable del tiempo en el que se formó el CaSO_3 .

Ensayo # 2

Se realizaron con 2 g de CaCO_3 y 100 ml de agua destilada, donde las condiciones desde el punto de vista productivo de la planta ya no eran las mismas, puesto que existía estabilidad en la producción del tren, esto mejoró la experimentación ya que obtuvimos resultados más representativos, teniendo siempre presente el efecto que podría provocar la existencia de una "tubería madre" de agua que le suministra agua a la planta completa y que en momentos determinados llegaba en déficit a nuestra instalación por exigencias de la producción, lo que disminuyó sensiblemente en ocasiones la cantidad de gas que paso a la suspensión y trajo consigo un aumento del tiempo de formación del CaSO_3 (muestra 6); la (muestra 8) se realizó en las mismas condiciones especiales que la (muestra 3) del ensayo # 1 con un porciento de sulfitación de 21.47 %.

Ensayo # 3

Se realizaron con 6 g de CaCO_3 y 100 ml de agua destilada, con estas muestras se observó un aumento lógico del tiempo de formación del sulfito de calcio en correspondencia de la cantidad de la materia prima, aunque los resultados del porciento de sulfitación consideramos que debían haber alcanzado valores superiores, la temperatura de la suspensión se comportó entre 27 y 30°C, decir la temperatura existente en el panel de la pizarra de control por roturas en la consola.

Ensayo # 4

En las tablas 3 y 4 se reflejan los valores obtenidos para otras series de experimentos tomando como base las muestras de 2 g, las cuales por determinaciones estadísticas consideramos que fueron las muestras más representativas y que más se acercaron a los valores óptimos de nuestro proceso, al igual que los ensayos anteriores estas tenían pH 11 al inicio del experimento, y a diferencia de las anteriores estas fueron llevadas solamente hasta pH 8 al finalizar el experimento y no fueron neutralizadas a pH 11, con la finalidad de no aumentar la estabilidad de la suspensión, las mismas fueron realizadas en el tren # 3 después de su reparación.

Al alcanzarse el tiempo necesario para la formación del sulfito de calcio a pH 8 y desmontarse de la instalación, se observó que al cabo de 1 hora y 30 minutos el pH de la muestra había variado espontáneamente hasta pH 11, lo cual este fenómeno químico está producido por la no inmersión del SO_2 en el seno de la partícula de CaCO_3 , por lo que

solo este se deposita o reacciona con la capa superficial donde a medida que pasa el tiempo nos percatamos de la difusión del núcleo de la partícula hacia todo el volumen de la suspensión, lo que trae consigo un CaCO_3 adicional que aumenta el pH a 11. Esto nos da una medida de la necesidad de perfeccionar la agitación de forma tal que sea más homogénea y estable.

Ensayo # 5

De las muestras de las tablas 1 y 2 se conservaron algunas cerradas herméticamente por un lapso de tiempo de un mes y 45 días, y se observó que las mismas de un % de sulfitación de 14.29 % (muestra 2) alcanzó un % de sulfitación de 26.09 %, así como la (muestra 13) con un % de sulfitación de 5.70 % alcanzó un % de sulfitación de 30.21 %. Estas muestras consideramos que al neutralizarse a pH 11 con la adición de la pizca de CaCO_3 una vez terminada la formación del sulfito de calcio, trae consigo la existencia de una pequeña cantidad de carbonato de calcio adicional a ese pH, que reacciona con el SO_2 libre en la suspensión lo que conlleva al aumento del % de sulfitación.

Ensayo # 6

Estas muestras fueron realizadas en la instalación semi-industrial (piloto) existente en la misma planta de ácido correspondiente a los valores de la tabla # 5. Este experimento consistió en la utilización de 20 kg de CaCO_3 y 160 l de agua destilada donde el gas utilizado es producto de la combustión, posteriormente al formarse el sulfito de calcio en un tiempo de 9 horas aproximadamente

a pH entre 7 y 8 obtuvimos 180 l de dicho producto (CaSO_3). Estas muestras tuvieron % de sulfitación desde 5.52 hasta 15.36 % lo que reafirma lo expuesto anteriormente en el (ensayo # 4), la necesidad de aumentar el porciento de sulfitación mediante la utilización de una agitación más efectiva independientemente de que estas muestras fueron neutralizadas a pH 11.

CAPITULO III

CONCLUSIONES

1.- Según el estudio bibliográfico, así como los resultados de los experimentos realizados en el laboratorio de la planta de ácido de la EPSA, se comprobó que la vía de purificación de gases residuales con alto contenido de SO_2 , empleando cal, caliza o coral o hidratos de calcio resulta atractiva para su aplicación en nuestras condiciones.

2.- Lo atractivo de la vía del uso de la lechada de cal para la eliminación del SO_2 de gases de desechos de la planta de ácido, se fundamenta en los siguientes criterios:

a) En el municipio Moa, donde está ubicada la planta existen yacimientos coralinos muy importantes que pueden suministrar la cantidades necesarias para este fin (aproximadamente 17 500 t de coral cada año). Además de existir en la actualidad una planta de procesamiento del coral en las propias instalaciones de la fábrica Comandante Pedro Sotto Alba, la que procesa cada año 47 mil toneladas de coral.

b) El sulfito de calcio obtenido puede ser utilizado posteriormente como un reactivo útil en conjunto con el aire, para producir un agente oxidante que puede sustituir a otros de costos más elevados.

c) El sulfito de calcio obtenido puede ser oxidado a sulfato para producir un yeso útil para la industria de los materiales de construcción para la producción de cemento, muebles sanitarios, paneles especiales, etc.

d) Costos de inversión más bajos que el resto de las variantes conocidas y aplicadas a escala industrial, así como costos ínfimos de operación.

3.- Se comprobó que el sulfito de calcio obtenido por ambas vías, lavado de gases residuales que contienen SO_2 o uso de los gases a la salida de las cámaras de combustión de azufre resulta útil para la obtención de carbonato básico de níquel activo, producto utilizado como materia prima para la obtención de soluciones puras de níquel y producción de cátodos de níquel de 99.9 %.

- Se alcanzó entre 5 y 20 % de sulfitación (estos valores pueden mejorar aún)

- Se produjo carbonato básico de níquel de 18 a 30 % de actividad.

4.- Se comprobó que la instalación semi-industrial (piloto) para la producción de sulfito de calcio elaborada por los diseñadores del Centro de Investigaciones de la Lateritas funciona con baja efectividad, lo que nos permitió efectuar las recomendaciones adecuadas.

RECOMENDACIONES

1.- La búsqueda de métodos efectivos ,para el control de la contaminación de SO_2 en los gases residuales producidos en los distintos focos contaminantes, resulta una tarea que debe ser priorizada dentro de los trabajos investigativos de la industria del níquel de Cuba.

2.- Resulta necesario efectuar un estudio profundo para la elaboración de métodos analíticos que nos permitan evaluar la calidad de las materias primas empleadas en la producción de sulfito de calcio, para elaborar las normas pertinentes de control de calidad.

3.- Recomendamos elevar el grado de agitación de la pulpa en el reactor lavador para elevar la eficiencia de sulfitación en la instalación existente, así como introducir los tomamuestras necesarios, para emplear dicha instalación en pruebas pilotos de utilización del SO_2 de los gases residuales para la producción de sulfito de calcio.

4.- Efectuar ensayos de corrosión para la selección de los materiales de construcción efectivos para elaboración del equipamiento de la instalación destinada a producir sulfito de calcio.

5.- Recomendamos profundizar en los estudios del método "Lavado seco" de purificación de gases que contienen SO_2 , con vistas a establecer una comparación económica que defina cual de estas dos vías es más efectiva para los objetivos propuestos.

6.- Continuar el estudio sobre la utilización del hidróxido de calcio de la empresa mecánica del níquel "Comandante Gustavo Machin", que constituye un residual de la planta de acetileno para la búsqueda de métodos eficientes de control que contribuyan a la obtención del sulfato de calcio con mayor calidad.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Molina, K. M., "Manual para la producción de ácidos sulfúrico", Moscú 1971.
- 2.- Rey Durán, Yolanda. Modelación matemática y simulación de un convertidor de SO_2 en planta de ácido". Trabajo de Diploma, ISMM Julio 1987.
- 3.- Norman Kaplan and Michel A. Maxwell, "Removal of SO_2 from industrial wastegases", Process Technology and Flowsheets, Chemical engineering magazine, Mc Graw-Hill. Publishing Co., New York. N. Y. año 1979 páginas 264-265.
- 4.- D. R Kirkby, "Fluy-gas desulfurization produces salable gypsum".Process technology and Flowsheets, Chemical engineering magazine, Mc Graw-Hill. Publishing Co., New York. N. Y. año 1979 páginas 253-254.
- 5.- Miller Irene, "Dry scrubbing looms large in SO_2 cleanup plans",Process Technology and Flowsheets, volumen II. Chemical engineering magazine, originally published august 27, año 1979 páginas 193-194.
- 6.- Nissen, W. I., ET AL., "Citrate Process for flue gas desulfurization-A status report",EPA report No. EPA - 600/2 - 76 - 136b (PB - 262 - 722/AS), may 1976. pp 843-864
- 7.- "Cleaning up claus offgas". Process technology and Flowsheets, chemical engineering magazine, Mc Graw - Hill. Publishing Co., New York. N. Y. año 1979 página 249 -250.

- 8.- W. F. Bischoff; JR Peter Steyner."Coal converts SO₂ to S". Process technology and Flowsheets, chemical engineering magazine, Mc Graw - Hill. Publishing Co., New York. N. Y. año 1979 página 91-92.
- 9.- "New SO₂ - cleanup contenders". Process technology and Flowsheets, chemical engineering magazine, Mc Graw - Hill. Publishing Co., New York. N. Y. año 1979 página 260 - 261.
- 10.- Guy E. Weismantel. "Limestone + Manganese: a new SO₂ control team". Process technology and Flowsheets, chemical engineering magazine, Mc Graw - Hill. Publishing Co., New York. N. Y. año 1979 página 262 - 263.
- 11.- Ettel, V. A. Mosoiu, M. A. and devuyt, E. A. "A Novel Oxidant for Nickel Hydrometallurgy ", Hydrometallurgy 4 año 1979. página 247-257.
- 12.- Burriel Fernando, Lucena Felipe, Arribas Siro. "Química analítica cualitativa". 5 ^{ta} Edición Revolucionaria, año 1972 página 108.
- 13.- Ettel, V.A. and Mosoiu, M. A., " Preparation of nickel black". U. S. Pat 4006216 año 1977.
- 14.- Fonseca Marbelis, Fernández Eduardo. "Estudio de la separación de níquel y cobalto en licores ácidos". Trabajo de Diploma. año 1988.
- 15.- Valdés Alberto, Estevéz Tania, "Un procedimiento para la obtención de carbonato básico de níquel activo para la preparación de soluciones acuosas de níquel de elevada pureza". Solicitud de certificado de autor de invención. N.º 30/89.

- 16.- Philips. J. Kijak and George R. Hel. "Fate of sulfur (IV) dechlorination agents in natural waters: Effect of suspended sediments". Environ sci technol vol 22 N.º 10 año 1988 página 1171 - 1177.
- 17.- Warner. K. Lewis, Arthurh Radasch, "Industrial Stoichiometry, chemical calculations of manufacturing. año 1977
- 18.- A. N. Zelikman, G. M. Voldman, L. V. Beliaevskaya, "Teoría de los procesos hidrometalúrgicos", impreso en la URSS, 1982 páginas 347 - 351, 359 - 364.
- 19.- Devuyst, E. A.; Ettel, V. A. ; Mosoiu; M. A. "Chemtech ", año 1979 july. página 426 - 427.

Tabla No.1

No	Cantidad de CaCO_3	Cantidad de Agua	pH inicial	Hora de comienzo	Cant. de SO_2 inic.	pH final
1	4 gramos	100 ml	14	7 : 15 AM	0.52 %	6
2	4 gramos	100 ml	14	9 : 30 AM	0.89 %	6
3	4 gramos	100 ml	14	12 : 20 AM	0.75 %	6
4	4 gramos	100 ml	14	2 : 00 PM	0.48 %	6
5	4 gramos	100 ml	14	4 : 35 PM	0.52 %	6
6	2 gramos	100 ml	14	6 : 20 PM	0.40 %	6
7	2 gramos	100 ml	14	7 : 15 AM	0.38 %	6
8	2 gramos	100 ml	14	9 : 20 AM	0.43 %	6
9	2 gramos	100 ml	14	11 : 00 AM	0.36 %	6
10	6 gramos	100 ml	14	7 : 15 AM	0.30 %	6
11	6 gramos	100 ml	14	12 : 00 AM	0.42 %	6
12	6 gramos	100 ml	14	7 : 15 AM	0.30 %	6
13	6 gramos	100 ml	14	11 : 30 AM	0.39 %	6



Tabla No. 2

No	Hora de Terminac	Cantidad de CaSO_3	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Flujo de Gas l/h	Neutralización pH	Cant de CaSO_3 %
1	9:15 AM	3.65 g/l	30	80	14	16
2	12:15 AM	3.26 g/l	30	60	14	14.29
3	1:37 PM	4.68 g/l	30	160	14	20.56
4	4:30 PM	3.48 g/l	30	70	14	15.26
5	6:15 PM	3.40 g/l	30	65	14	14.91
6	8:30 PM	2.23 g/l	30	40	14	9.7
7	9:10 AM	3.19 g/l	27	50	14	13.99
8	10:50 AM	4.92 g/l	27	160	14	21.57
9	2:10 PM	3.25 g/l	27	65	14	14.25
10	11:50 AM	3.60 g/l	27	80	14	5.26
11	4:40 PM	3.40 g/l	27	90	14	4.97
12	11:00 AM	3.68 g/l	27	90	14	5.38
13	3:45 PM	3.90 g/l	27	100	14	5.70

Tabla No. 3

No	Cantidad de CaCO_3	Cantidad de Agua	Cant de SO_2 Entra	Hora inicial	pH inicial
1	2 g	100 ml	0.28 %	4:05 PM	14
2	2 g	100 ml	0.30 %	5:05 PM	14
3	2 g	100 ml	0.36 %	6:00 PM	14
4	2 g	100 ml	0.37 %	7:00 AM	14
5	2 g	100 ml	0.36 %	8:00 AM	14
6	2 g	100 ml	0.37 %	9:05 AM	14
7	2 g	100 ml	0.36 %	10:00 AM	14
8	2 g	100 ml	0.37 %	10:55 AM	14

Tabla No. 4

Nº	Cantidad de CaSO ₃ en %	pH final	Cant de CaSO ₃ g/l	Flujo de Gas l/h	Hora final
1	5.7	8	1.30	70	5:00 PM
2	8.42	8	1.92	87	5:50 PM
3	12.54	8	2.86	95	6:45 PM
4	11.14	8	2.54	90	7:55 AM
5	8.42	8	1.92	80	9:00 AM
6	8.94	8	2.04	88	9:55 AM
7	8.42	8	1.92	87	10:47 AM
8	9.78	8	2.23	93	11:40 AM
Muestras conservadas durante 1 mes y 45 días de las tablas 1 y 2.					
9	30.21	-	6.89	-	-
10	26.09	-	5.95	-	-
11	28.50	-	5.25	-	-
12	24.15	-	4.90	-	-

Tabla No.5

Muestras de análisis de Sulfito	Cantidad de CaSO_3 en g/l	Cantidad de CaSO_3 en %
S - 1	11.70	9.23
S - 2	10.78	8.51
S - 3	7.00	5.52
S - 4	16.00	12.63
S - 5	8.05	6.35
S - 6	10.24	8.08
S - 7	16.55	13.06
S - 8	16.42	12.96
S - 9	18.60	14.68
S - 10	15.50	12.23
S - 11	16.13	12.73
S - 12	16.50	13.02
S - 13	13.67	10.79
S - 14	15.65	12.35
S - 15	19.46	15.36
S - 16	14.26	11.25
S - 17	18.32	14.46
S - 18	12.23	9.65
S - 19	15.92	12.56
S - 20	11.27	8.86
S - 21	14.91	11.77
S - 22	18.30	14.44

Tabla No.6

Metal	L	pH de Separ.	Metal	L	pH de Separ.
Ti (IV)	-	0.5	Cu (II)	5.6×10^{-20}	4.5
Tl (III)	1.5×10^{-44}	0.5	Zn (II)	4.5×10^{-17}	5.9
Sn (IV)	1.0×10^{-56}	0.1	Co (II)	2.0×10^{-16}	6.4
Co (III)	3.0×10^{-41}	1.0	Fe (II)	1.6×10^{-15}	6.7
Sn (II)	5.0×10^{-26}	1.4	Cd (II)	1.2×10^{-14}	7.6
Fe (III)	4.0×10^{-38}	1.6	Er (III)	-	6.8-8.5
Ce (IV)	10^{-54}	0.8	Ni (II)	1.0×10^{-15}	7.1
Zr (IV)	-	2.3	Tl (I)	7.2×10^{-1}	13.8
Al (III)	1.9×10^{-33}	3.1	Mg (II)	5.5×10^{-12}	8.4
Bi (III)	4.3×10^{-33}	3.9			

Tabla No. 7

Costo estimado de los reactivos para la producción de níquel negro por varios procedimientos.

Procedimientos	Reactivos		Costos Reactivos		(\$)/tNi(III) ⁵
	Base	Oxidante.	Base	Oxidante	
1.- Cloro	Na ₂ CO ₃	Cl ₂	290	200	490
2.- Ozono	Na ₂ CO ₃	O ₃ (s)	290	200	490
3.- Electrólito	NaOH	Energía Electr.	280	100	380
4.- CaSO ₃ + Aire	Ca(OH) ₂	SO ₂ - O ₂	90	50 - 100	140 - 190

1.- Basado en relación molar: Ni(II):Na₂CO₃:Cl₂=1:2:1,25

2.- Basado en relación molar: Ni(II):Na₂CO₃=1:2 y 10kwh/kg Ni(III) para O₃

3.- Basado en relación molar: Ni(II):NaOH=1:2,6 y 5 kwh/kg Ni(III)

4.- Basado en relación molar: Ni(II):Ca(OH)₂:SO₂=1:2, 5:1, 5

Factor de costo	Reactivo	\$/t
	NaOH	160
	Na ₂ CO ₃	80
	Ca(OH) ₂	30
	Cl ₂	130
	SO ₂	30 - 60

6.- Energía eléctrica: 2 centavos/kwh



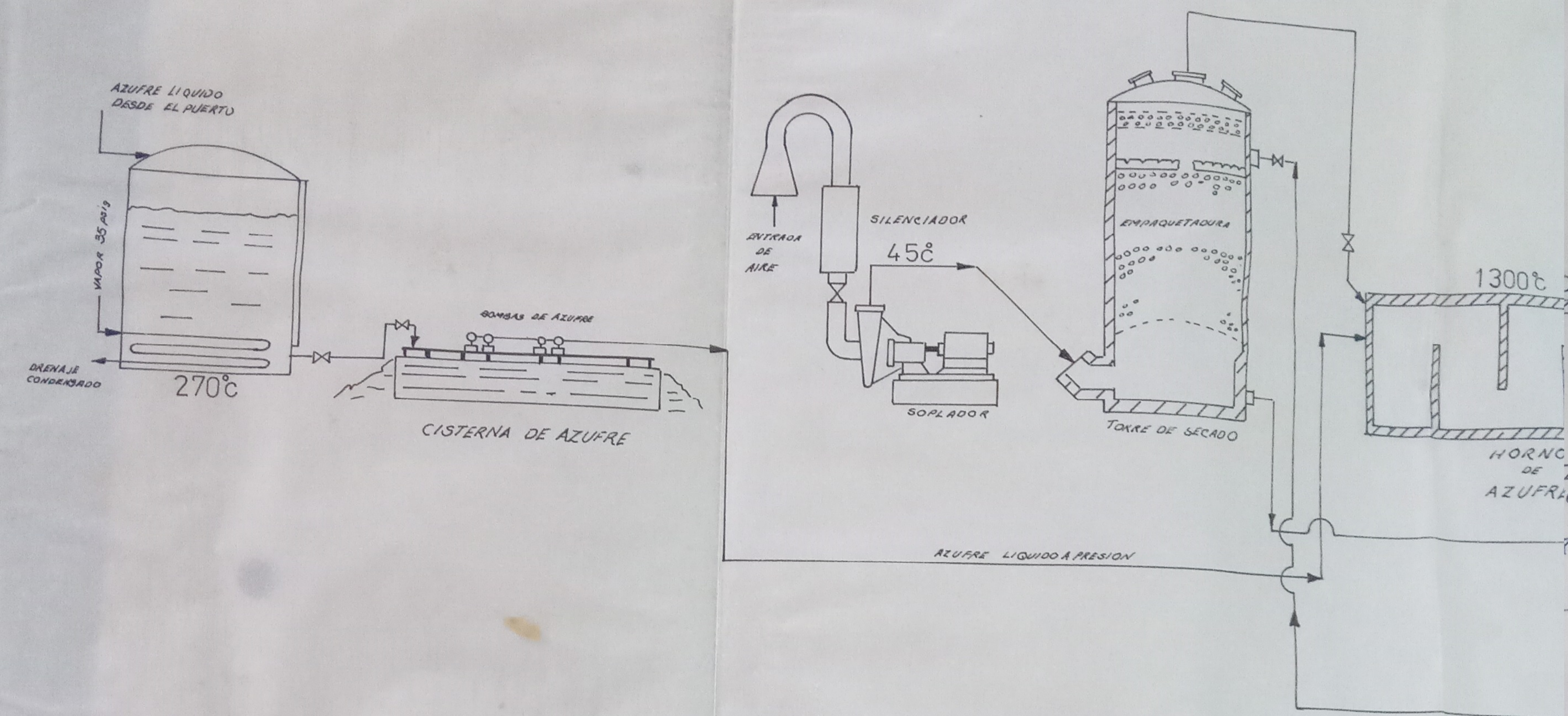


DIAGRAMA DE FLUJO PLANTA DE ACIDO

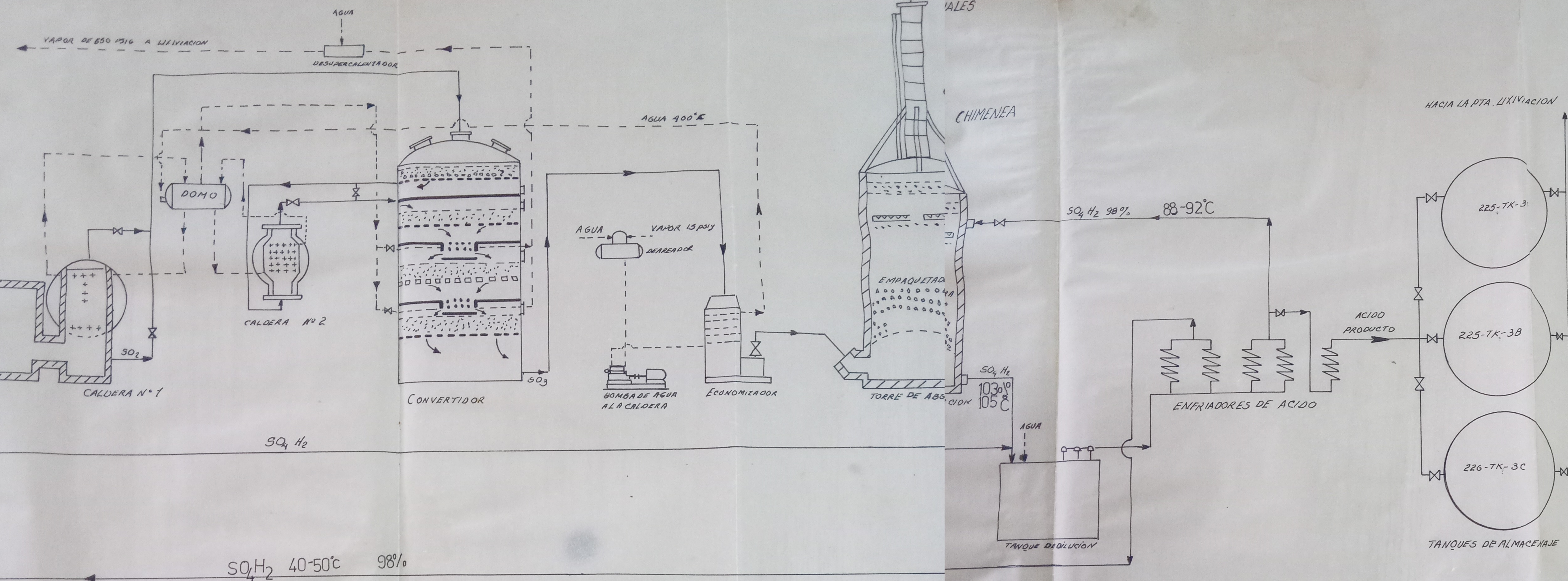
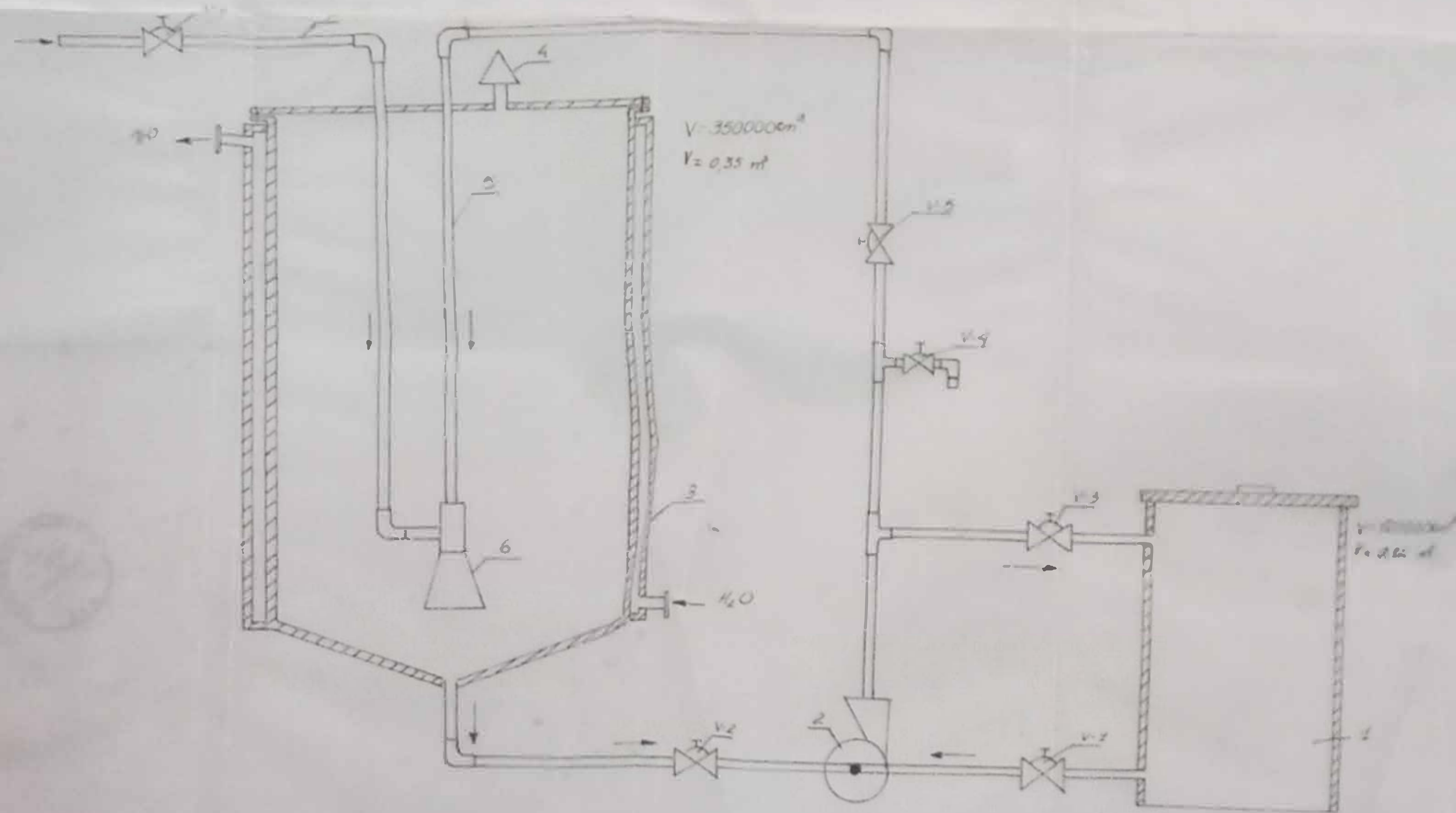


FIGURA-N°1					ISMM			
					ETAPAS DE ELABORACION			
					MADA			
					SCALA			
					NOTAS			
					CONT. NOTAS			
MOD.	CON.	N° NOTIF.	FIRMA	FECHA				
DIB.		C. Lobo	SA	06-90				
PROY.		C. Lobo	SA	06-90				
REV.								
Cont. Fee								
Cont. Norm								
Aprob.								

FLUJO PLANTA DE ACIDO



Legend		ISMM	
1	Tank	1	ISMM
2	Pipe	2	ISMM
3	Horizontal pipe	3	ISMM
4	Float valve	4	ISMM
5	Water inlet	5	ISMM
6	Pump	6	ISMM
7	Valve	7	ISMM
8	Valve	8	ISMM
9	Valve	9	ISMM

[illegible][illegible]