

UNAM



50

TESIS-BCCT

890(300)

Ha.8e

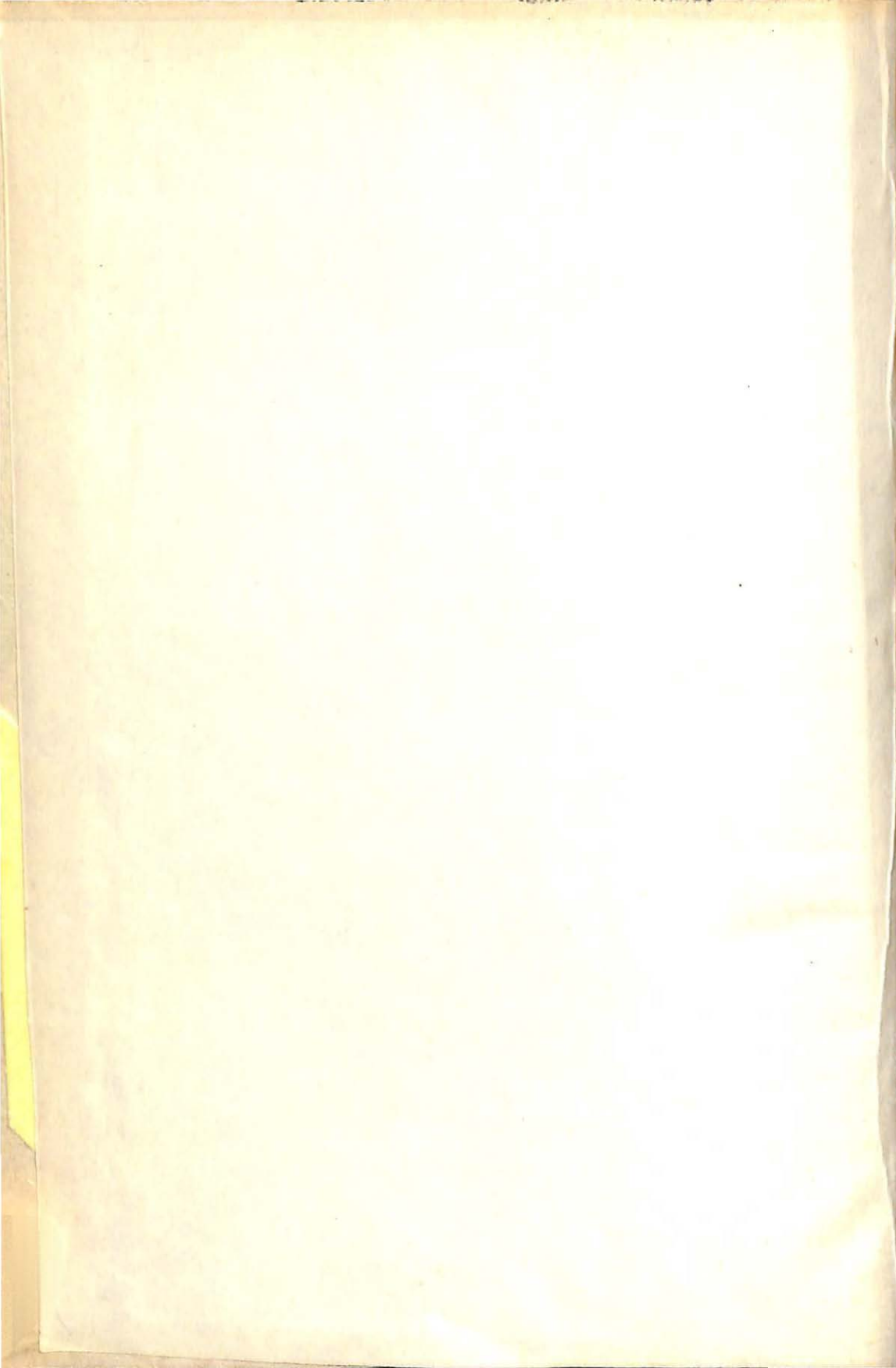




INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

1991

50



13 DIC 1947

i

255

Estudio de la Aplicación
del Procedimiento Solvay a las Salmueras
del Lago de Texcoco

Fernando Haro C.

390(300)
Ha8c



MEXICO, D. F.
MCMXLII 1942

CLASIF HCF 1942 I-1
ADQUIS I-94
FECHA Enero 28
PROCED

T E S I S
QUE PARA SU
EXAMEN PROFESIONAL
DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA
EL ALUMNO
FERNANDO HARO C.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

Estudio de la Aplicación
del Procedimiento Solvay a las Salmueras
del Lago de Texcoco



MEXICO, D. F.
MCMXLII

890 (300)

H28e

A mis Queridos Padres:

JOSE HARO S.

HERLINDA C. DE HARO

Con todo respeto y gratitud
a mi maestro, Sr. Ingeniero
Químico

ALBERTO URBINA

INTRODUCCION.

Motivo de gran interés ha sido el estudio relacionado con todos aquellos yacimientos naturales de sales alcalinas, alcalino-térreas, etc., que presentan a la vista de los investigadores un amplio campo de experimentación y a los industriales una fuente de grandes riquezas.

Tales yacimientos de diverso origen y distribuidos en diferentes partes del mundo, pueden constituir o de hecho ya constituyen una base que eleva el nivel económico de un país. México, a pesar de que cuenta con regiones propias para la obtención de gran variedad de sales, nunca se le han dado la importancia que merecen por razones principalmente de orden económico. Así los Estados de Jalisco, Sonora, Coahuila, Distrito Federal, etc., cuentan con terrenos donde se pueden cultivar estas sales y que a pesar de los esfuerzos hechos no se ha logrado sacar ningún provecho o éste ha sido mínimo. En los últimos cuatro años y debido a las necesidades del momento, se ha comenzado a estudiar el problema con mayor interés habiéndose logrado un cierto adelanto.

Entre todas las regiones la que ha recibido un mayor estudio es la situada al norte de la Ciudad de México, primeramente por el hecho de haber constituido un tropiezo para la agricultura y después por haber pasado a formar parte de una de las principales fuentes de obtención de varias sales alcalinas..

Refiriéndome al segundo caso diré brevemente que el sistema seguido para extraerlas se basa en la disolución de las sales por medio del agua puesta en contacto con el terreno, solución que es luego pasada a un dispositivo especial en forma de caracol hecho en el mismo terreno, donde dándole el tiempo suficiente alcanza a saturarse en Carbonato de Sodio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio y borato de sodio, que son las substancias que hacen impropio el terreno para la agricultura.

El agua extraída del centro del caracol (salmuera) por medio de bombas acusa diferentes análisis, siendo el tomado para nuestro estudio el siguiente:

Na_2CO_3	108.0	grs./lto.
NaHCO_3	18.0	" "
NaCl	150.0	" "
Na_2SO_4	11.5	" "
Densidad.....	1.236	
Temp.....	21	°C

Se verá que predomina el carbonato de sodio y el cloruro de sodio sobre el resto de las sales y que la primera de ellas es de un gran uso industrial y materia prima de un gran número de productos. Siendo el cloruro de sodio un compuesto de poco valor y existiendo la posibilidad de transformarlo a carbonato de sodio por el procedimiento ideado por Solvay, se aplicó con los resultados que en el transcurso de este pequeño trabajo dará a conocer.

El cloruro de potasio, sulfato de sodio y borato de sodio son sub-productos en la fabricación de la "soda ash" cuando se siguen determinados procedimientos de separación y de los cuales haremos una breve discusión.

CRISTALIZACION FRACCIONADA

Es este procedimiento uno de los más sencillos y se basa en las diferentes solubilidades que tienen las sales disueltas. Si un volumen de la solución es puesto en un cristizador solar, la evaporación desaloja el equilibrio de las sales haciendo precipitar aquella menos soluble. Es esto precisamente lo que sucede con el carbonato de sodio que cristaliza en su forma de decahidrato.

La lentitud del proceso y lo impuro de las sales obtenidas lo hace poco práctico frente a los demás.

CRISTALIZACION POR ABATIMIENTO DE LA TEMPERATURA.

Es este procedimiento dentro del terreno de lo económico uno de los más costables y cuyo costo de equipo es relativamente reducido. La particularidad que tiene el carbonato de sodio de ser notablemente más soluble a altas temperaturas que a bajas, en tanto que el cloruro es apenas apreciable su variación, fue el motivo que llevó a pensar que si la salmuera saturada se enfriaba suficiente (-12 a -15 °C) la solubilidad del carbonato disminuía al grado de quedar en solución una mínima parte separándose en forma de cristales con diez moléculas de agua y quedando en solución el cloruro de sodio. No obstante lo sencillo que a primera vista parece esto, se

tienen dificultades de carácter técnico como son la filtración, materia prima de composición constante etc., que son entre otros factores los que determinan la marcha regular del proceso.

CABONATACION SENCILLA.

Uno de los principales inconvenientes que se presentan al tratar de carbonatar la salmuera es la materia orgánica en suspensión que impurifica el bicarbonato precipitado en las torres. A esto se debe que se parta de la mezcla calcinada de sales (tequesquite) dejada por la evaporación total, paso que hace que la materia orgánica sea eliminada evitando un producto de bajo valor comercial.

La solución saturada es alimentada a una torre de fierro, cuya altura varía entre 20 y 30 mts. y uno de diámetro, con platos de burbujeo y tubería de carga y descarga. El anhídrido carbónico obtenido de un horno de cal es introducido a la columna por medio de una compresora y regulado a una presión de 50 lbs./in². El Porciento en volumen del CO₂ en los gases del horno debe conservarse lo más alto posible y esto se logra trabajando el horno eficientemente. Un buen promedio es de cuarenta por ciento o más.

Los factores que controlan la buena precipitación del bicarbonato de sodio son: concentración adecuada de carbonato y cloruro de sodio, la presión del anhídrido carbónico en la fase líquida y temperatura de reacción los que no han sido determinados de una manera satisfactoria. Un estudio general de la reacción que toma lugar dentro de la torre es descrito en el penúltimo capítulo.

El bicarbonato de sodio separado por centrifugación deja en el agua madre el resto de las sales inclusive una cantidad de bicarbonato en solución correspondiente al equilibrio en el sistema, de donde por medio de cristalizaciones sucesivas se van eliminando los otros compuestos.

PROCEDIMIENTO SOLVAY.

Este método basado en la doble descomposición del cloruro de sodio y bicarbonato de amonio descubierto por Solvay, ha sido uno de los que más aplicación industrial ha tenido en los últimos años. Las salmueras usadas son soluciones saturadas de sal, obtenidas de pozos profundos por medio de inyección de agua a presión. Pequeñas cantidades de sales de calcio y

magnesio impurifican estos bancos de sal perjudicando la calidad del producto. A esta razón se debe en gran parte el poco uso que se ha hecho del agua de mar.

Las soluciones saturadas perfectamente claras son llevadas a los absorbedores de amoníaco. Son dos torres con platos de burbujeo y equipo de refrigeración el cual consiste en tubos de agua colocados en cada plato. Una de las torres se destina a recibir los gases de escape y desperdicio del resto del proceso, en tanto que la otra es alimentada con el amoníaco generado por la reacción del hidróxido de calcio y cloruro de amonio. En la primera de las torres la solución salina recibe cantidades variables de anhídrido carbónico y amoníaco que no son suficientes para llegar a una concentración adecuada; de aquí es pasada a la segunda columna donde se aprecia con toda claridad las variaciones que va sufriendo la salmuera a medida que recibe el amoníaco; siendo los fenómenos observados los siguientes:

- 1.—Disminución de la solubilidad del cloruro de sodio.
- 2.—Aumento de volumen de la solución por el amoníaco.
- 3.—Aumento de volumen por el arrastre de vapor de agua.
- 4.—Elevación de la temperatura.

Cuando a una solución salina formada por una o varias sales se le introduce un compuesto gaseoso que no da ninguna reacción ni ión complejo con el soluto, trae como consecuencia un aumento de volumen que se traduce en una disminución de la concentración de la sal. Así, si se parte de una solución saturada de cloruro de sodio y se le hace pasar una corriente de amoníaco, la concentración va disminuyendo como se podrá ver en la siguiente tabla:

Grs. de NH_3 por 1000c.c de sol.	Grs. de NaCl por 1000 c. c. de Sol.
18	292
57.9	275
58.2	273
63.7	271
72.4	265
76.5	260
82.9	258
133.3	223
210.3	195

Experiencias hechas han demostrado que las concentraciones óptimas de cloruro de sodio y amoniaco son 260 y 80.5 grs./lto. respectivamente no obstante que se pueden obtener cantidades de amoníaco en solución aun mayores.

El amoníaco al ser destilado arrastra vapor de agua en cantidades más o menos apreciables que se condensan en la salmuera diluyéndola y bajando el rendimiento por unidad de volumen. Esto motiva serios trastornos, pues si se trata de bajar la temperatura dentro del destilador con el objeto de reducir la tensión del vapor de agua, se forman compuestos sólidos tales como carbonato de amonio, carbamato, etc., que existen en estado sólido a la temperatura de 60 °C y se depositan en la tubería tapándola. A esto se debe la necesidad de tener doble tubería de gas y así tener una línea siempre en servicio mientras la otra se repara, ocasionando un alto costo de reparación de equipo.

A su vez el calor desarrollado por la disolución del amoníaco (8430 cal. mol.), impone la necesidad de que la refrigeración sea lo más eficiente, con el objeto de evitar que la presión de vapor del amoníaco aumente con la consiguiente pérdida. Para las concentraciones óptimas o sea 80.5 grs./lto. de amoníaco la elevación de temperatura puede llegar a ser 91 °C.

De la torre absorbedora, la solución amoniacal es pasada a unos vasos de asentamiento donde además de sufrir el enfriamiento necesario, se sedimentan todas las impurezas constituidas en gran parte por carbonatos de calcio y magnesio. La solución clara y con una temperatura de 30 °C es alimentada a la torre de carbonatación y el precipitado regresado al destilador de amoníaco.

Pocas son las modificaciones sufridas por la columna de carbonatación ideada por Solvay; su altura varía entre 20 y 25 mts. y 1.5 a 2 de diámetro. Está hecha de anillos superpuestos, en cada uno de los cuales se encuentran tubos de agua para enfriamiento de la salmuera y platos de burbujeo.

Para obtenerse una buena precipitación de bicarbonato de sodio, deben llenarse los siguientes requisitos:

- a).—Alta concentración de amoníaco y cloruro de sodio.
- b).—Alto por ciento de anhídrido carbónico en los gases del horno.
- c).—Alta temperatura de reacción a una altura de las dos terceras partes.
- d).—Enfriamiento gradual a partir de este punto hasta llegar a la altura de la descarga.

Ha sido encontrado experimentalmente que la concentración más adecuada es de 260 grs./lto. de cloruro de sodio y 80.5 grs./lto. de amoníaco. Concentraciones mayores de amoníaco causan la separación de bicarbonato de amonio impurificando el bicarbonato de sodio y aumentando las pérdidas. En cambio si la concentración es baja el rendimiento por unidad de volumen disminuye.

Por otro lado, la riqueza de los gases del horno en anhídrido carbónico como en el caso de la carbonatación sencilla debe ser lo máximo posible. En esta forma se logra que exista dentro de la torre una presión parcial del anhídrido carbónico alta, desalojándose la reacción de formación de bicarbonato en sentido favorable. La presión total es mantenida entre 35 y 40 lbs. sobre pulgada cuadrada. La temperatura debe ser controlada de tal manera que alcance un máximo de 55 °C a las dos terceras partes de la altura de la torre y de esta parte hacia abajo disminuya hasta 22 °C, al nivel de la descarga. Las condiciones de trabajo de este procedimiento fueron aplicadas a las salmueras del lago de Texcoco, y los resultados obtenidos comprenden los siguientes capítulos.

CAPITULO II
EXPERIENCIAS DE LABORATORIO

DETERMINACION DE LAS CURVAS DE SOLUBILIDAD.

Como quedó establecido en el capítulo anterior, la disolución del amoníaco en una solución saturada de sales las cuales no tienen la propiedad de combinarse con el amoníaco ni dar iones complejos, trae como consecuencia los cuatro fenómenos ya citados. El primero de ellos o sea la disminución de la solubilidad de las sales fué determinado experimentalmente bajo la siguiente forma: Se hizo en el laboratorio una mezcla de sales Q. P. en la proporción en que se encuentran en el tequesquite sin incluir agua, materia terrosa, materia orgánica, ni cloruro de potasio por encontrarse en pequeña cantidad, sustituyendo el bicarbonato de sodio presente por su equivalente en carbonato. La mezcla perfectamente homogénea quedó expresada en porciento:

Na_2CO_3		42.8%
NaCl		53.9%
Na_2SO_4		3.3%

Se fueron tomando cantidades de agua destilada y saturándola con la mezcla de sales. A la solución así formada se le agregó amoníaco acuoso en cantidades crecientes según se ve en la gráfica hasta alcanzar una concentración de 109 grs./lto.

El volumen para cada determinación fué aproximadamente de 100 c. c. encontrándose la solución siempre en presencia de un exceso de las sales con el objeto de alcanzar un perfecto equilibrio en el sistema el cual fué supuesto ser alcanzado después de dos días de reposo. Las determinaciones del carbonato de sodio, cloruro de sodio y amoníaco se hicieron por métodos volumétricos; el sulfato de sodio fué cuantado gravimétricamente. La temperatura de saturación fué de 23 °C y la densidad determinada con un picnómetro.

Todos los resultados quedan expresados en gramos por litro y tabulados en el cuadro Número 1.

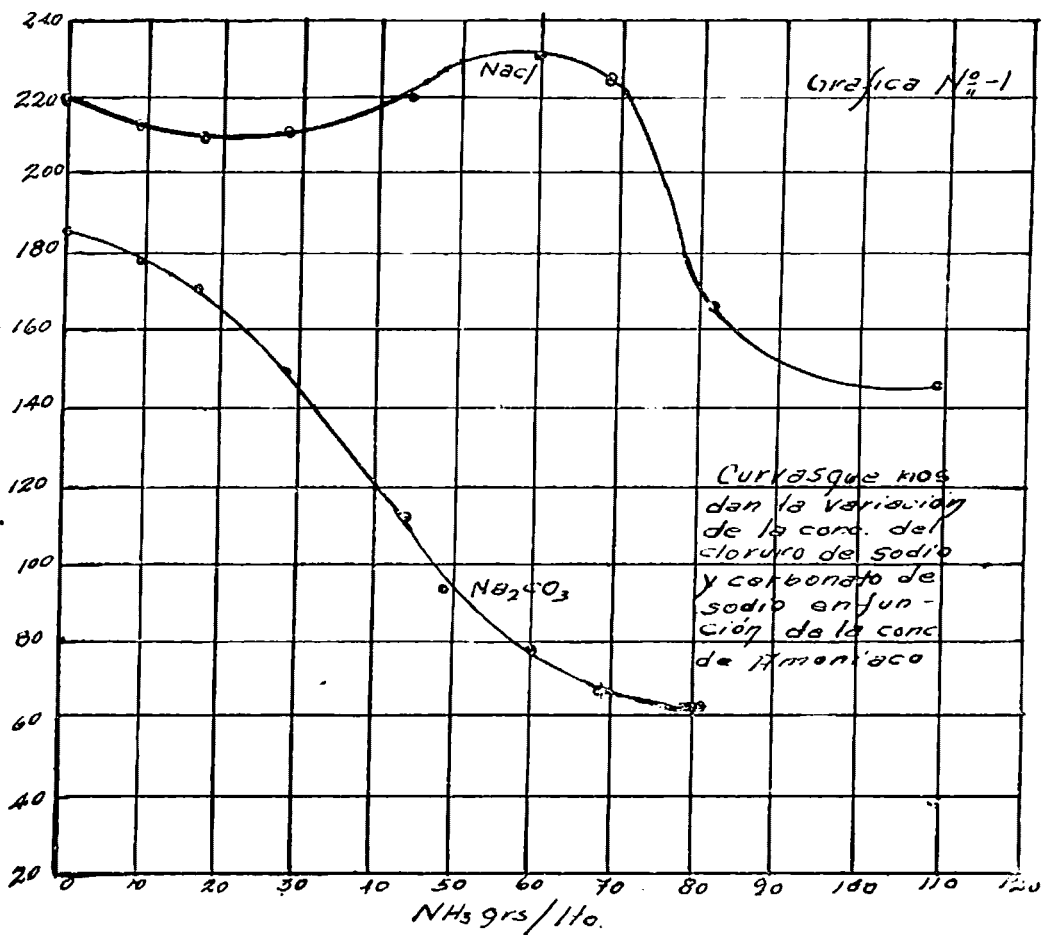
TABLA N° 1.

Valores Expresados en gramos por litro de Solución.

Muestra N° II	Temp. °C	Densi- dad.	NH ₃	Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄
1	23	1.2082	.	185.5	220	9.9
2	23	1.2029	9.7	178.8	213	
3	23	1.1967	16.8	170.9	209	
4	23	1.1800	28.0	150.0	211	
5	23	1.1626	43.6	112.6	220	
6	23	1.1401	48.7	94.0	229	
7	23	1.1203	60.0	78.0	230	
8	23	1.1082	68.8	66.2	225	
9	23	1.0906	81.4	63.6	165	
10	23	1.072	109.0	39.7	145	7.6

Variedad.

grs. Na_2CO_3 y NaCl



Como podrá observarse por las curvas, se obtiene un máximo de concentración de NaCl cuando el amoníaco llega a 60 grs./lto., en tanto que el carbonato disminuye desde el momento en que se inicia la adición.

CARBONATACION DE LA SALMUERA.

Para las pruebas de carbonatación se tomó una salmuera directamente del lago de Texcoco, la que acusaba un análisis de cloruro de sodio de 150 grs./lto. Como nuestro propósito es convertir la mayor parte del cloruro en bicarbonato se saturó con sal hasta alcanzar una concentración de 177.5 grs./lto. El análisis completo fué el siguiente:

NaCl.....	177.5 Grs./lto.
Na ₂ CO ₃	108.0 " "
NaHCO ₃	18.0 " "
Na ₂ SO ₄	11.5 " "
Densidad.....	1.236
Temp.....	21 °C

Las determinaciones de cloruro de potasio y borato de sodio no se hicieron por encontrarse en muy pequeñas cantidades.

Para los trabajos experimentales se construyó una torre de 2" de diámetro y 20" de altura con un volumen aproximado de un litro. Se colocaron platillos de burbujeo situados a 10 cm. de distancia uno de otro y sostenidos por un tornillo general. Fueron hechos los platillos de lámina gruesa con perforaciones de un milímetro de diámetro. Se le adaptó un manómetro lo mismo que las tuberías de entrada y salida tanto de gas como de la solución. Describiré dos de las pruebas, la primera que fué una carbonatación sencilla y la segunda que incluye todas las demás y en donde el amoníaco ya se encuentra presente.

Un litro exacto de salmuera con un análisis de:

(Alcalinidad total)	Na ₂ CO ₃	120 grs./lito.
	NaCl.....	177.5 " "
	Na ₂ SO ₄	11.5 " "
	Densidad.....	1.236
	Temperatura.....	22 °C

fué introducido a la torre. Se hizo pasar una corriente de anhídrido carbónico puro obtenido de un tambor a presión; ésta dentro de la torre fué regulada de tal manera que no subiera de 40 lbs./pgda." ni bajara de 35, no sufriendo la temperatura un aumento apreciable. Después de que un análisis reveló la ausencia de carbonatos hecho que se logró al cabo de una hora y media, se le dió media hora más de tiempo para asegurar el final de la reacción. Se descargó la columna, se lavó perfectamente bien con la misma agua madre se filtró al vacío y sin lavar el precipitado fué secado a una temperatura de 35 °C. El peso del precipitado seco fue de 162 grs. incluyendo la sal e impurezas que descontadas del total nos dan 147.2 grs. de bicarbonato de sodio puro. Esta cantidad nos representa un 77.4% de rendimiento.

Bajo las mismas condiciones fueron hechas las otras pruebas, siendo notoriamente apreciable la elevación de temperatura cuando se trabaja la salmuera amoniacal. Los tres cuadros siguientes nos dan los resultados de cada prueba, y representados gráficamente en la figura No. 2.

TABLA N°-2
Análisis de las Salmueras para cada
Prueba - gramos/litro

Prueba N°	Densidad	Temp °C	NaCl	Alcalinidad Total como Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NH ₃
1	1.236	22°	177.5	120.1	11.5	0.00
2	1.228	22	175.0	116.8	9.5	7.45
3	1.216	23	160.0	113.5	8.8	19.5
4	1.210	22	161.0	113.0	9.0	29.7
5	1.210	22	160.0	114.0	10.3	45.3
6	1.190	24	161.0	112.0	10.0	49.4

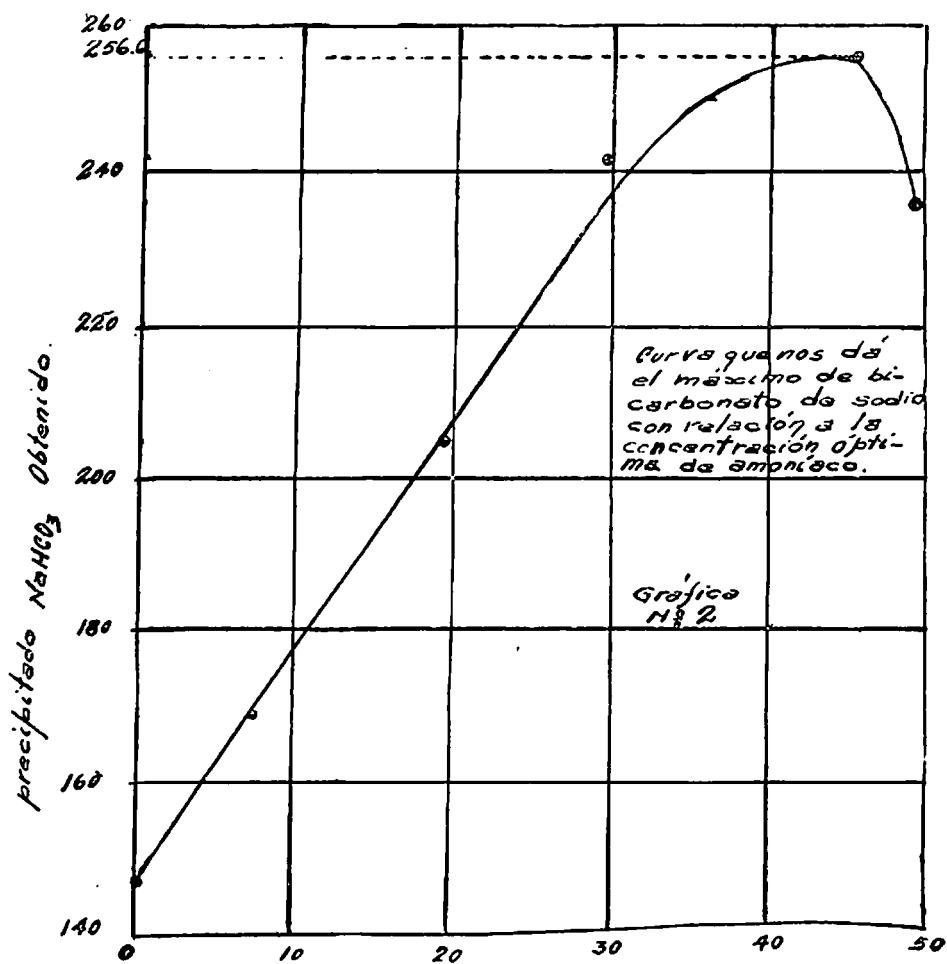
Análisis del Bicarbonato obtenido. Sin lavar, en %.

Pue- b ^o	Peso seco total	Cloruros totales como NaCl	Alcali- nidad como NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	NH ₃ total.	NaCl total	Sulfatos totales	Bicarbo- nato puro
1	162	3	90.7	0.7		12.95	1.13	147.2
2	182.5	6.5	91.9	0.5	0.21	11.80	0.91	169.6
3	223.5	7.7	91.5	0.4	0.32	17.20	0.89	205.1
4	270.5	9.7	89.2	0.55	0.72	26.20	1.48	242.1
5	281.0	8.0	91.7	0.52	0.49	22.5	1.45	256.6
6	262.0	9.0	91.4	0.60	0.51	23.5	1.57	236.4

TABLA N^o - 3

Análisis "Agua madre" gramos/litro

Prova N ^o	Densi- dad.	Temp °C	cloruros Totales como NaCl	Alcalin dad. tot. como Na ₂ CO ₃	NH ₃ total	Sulfatos como Na ₂ SO ₄
1	1.156	22	177.5	22.5		11.0
2	1.142	21	174.0	20.4	7.43	10.0
3	1.130	21	167.5	30.6	19.38	8.72
4	1.124	21	172.5	39.6	29.5	9.2
5	1.126	24	177.0	68.6	46.0	14.8
6	1.121	23	176.0	70.0	50.0	13.2



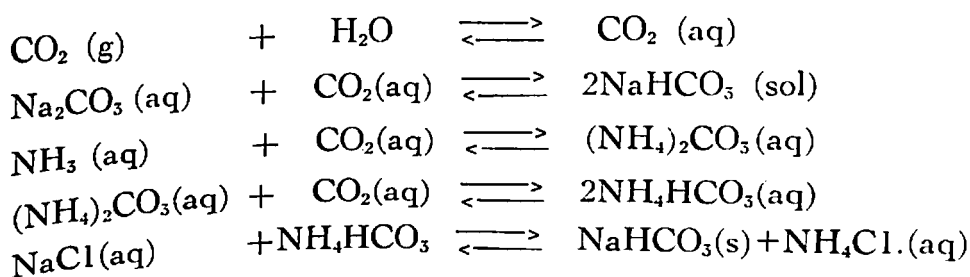
CAPITULO III

ESTUDIO TEORICO DEL PROCESO DENTRO DE LA TORRE

La carbonatación de la salmuera amoniaca, resulta un caso típico de absorción en el cual además de la difusión propiamente dicha se presenta la reacción química en la fase líquida la que puede ser vista como una resistencia adicional colocada en serie con la resistencia difusional.

Si la reacción toma lugar muy lentamente entonces la mayor resistencia a la absorción del gas, es esta reacción y no la resistencia ofrecida por las películas. En cambio si el fenómeno sucede al contrario, es decir, que la reacción es rápida la resistencia controlante es la difusional.

Las reacciones que se efectúan dentro de la torre son o pueden ser consideradas las siguientes:



Como podrá verse, las reacciones son complicadas máxime cuando son llevadas a cabo simultáneamente. Tomando en cuenta que la teoría que existe al respecto es muy reducida, haré el estudio como si cada una de las reacciones se efectuara independientemente; en otras palabras, como si se aplicara separadamente la carbonatación sencilla y a las aguas madres resultantes el procedimiento Solvay.

Considerando la reacción



Podemos ver que es una reacción de tercer orden en que las sustancias reaccionantes son el carbonato de sodio, el anhídrido carbónico y el agua.

Sin embargo, no tomando en cuenta la concentración del agua puesto que la disminución no es apreciable y siendo la concentración del anhídrido carbónico en la fase líquida constante para un gran período de la reacción, como demostraremos más adelante, la reacción se comporta como típica de primer orden, haciéndonos suponer que es una reacción unimolecular.

De los datos experimentales obtenidos en una torre de carbonatación, de la variación de la concentración con el tiempo se obtuvieron los siguientes resultados: 114, 110, 112, 96, 84, 72, 64, 56, 40, 28 grs. de carbonato de sodio por litro, siendo tomadas las muestras cada cuarto de hora. Expresando el fenómeno algebraicamente por medio de la siguiente ecuación

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

que nos dice que la variación de la concentración con el tiempo es proporcional a la concentración, y donde

c = concentración.

t = tiempo.

k = constante de proporcionalidad.

Si integramos esta ecuación nos queda:

$$-\log c = \left(\frac{2.303}{k} \right) t + \text{Const.}$$

Es evidente que si graficamos el logaritmo de las concentraciones contra el tiempo, debemos obtener una línea recta como así sucede, haciéndonos suponer que bajo el sistema de trabajo seguido la reacción es de primer orden.

La siguiente tabla nos da los valores obtenidos y la figura No. 3 la línea que de dichos valores resulta.

La presión de trabajo fué 30 lbs./pulg.² y la temperatura de 77°F.

t — tiempo en horas.

c — mol/lto.

k_c — velocidad de reacción.

TABLA- N° 5.

t hrs.	c mol/lto	$\log c$	c Promedio	$-\frac{\Delta c}{\Delta t}$	k_c
0.00	1.07	0.0293			
0.25	1.04	0.0170	1.05	0.06	0.104
0.50	1.05	0.0212	1.045	0.02	0.058
0.75	0.905	7.9566	0.976	0.29	0.596
1.00	0.79	7.8976	0.847	0.23	0.546
1.25	0.68	7.8325	0.735	0.22	0.596
1.50	0.603	7.7803	0.621	0.154	0.496
1.75	0.528	7.7226	0.565	0.150	0.532
2.00	0.377	7.5763	0.452	0.30	1.326
2.25	0.264	7.4216	0.320	0.227	1.416

El valor de k_c incluye la presión parcial del CO_2 en la fase líquida es decir,

$$k_c = k' \cdot P_{\text{CO}_2}$$

luego entonces la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del CO_2 y es por esto que los valores obtenidos de la velocidad al principio del proceso y al final difieren de los obtenidos cuando la presión es constante.

Valiéndonos de la ecuación de Harte, obtendremos los valores de la presión parcial del CO_2 en la fase líquida y calcularemos la variación de k_c con esta variable, tomando un promedio de P_{CO_2} para el período de la reacción en que permanece más o menos constante.

La ecuación dice:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{137 \times t^2 \times N^{1.29}}{S (1-f) (365-t)}$$

en donde

f = fracción de base total presente como bicarbonato.

N = normalidad de sodio.

t = temperatura en °F.

S = solubilidad del CO_2 en agua a una atmósfera.

La presión promedio es 1.4625, obtenida de la siguiente tabla:

TABLA - N^o 6.

Conc. de Na_2CO_3 grs/litro.	Conc. de NaHCO_3	$\bar{P}_{\text{CO}_2}$ m.m
114	13.0	0.752
110	13.5	0.835
112	13.0	0.763
96	14.5	1.030
84	15.5	1.290
72	16.5	1.690
64	17.0	1.840
56	17.5	2.140
40	18.0	2.680
28	19.0	

Siendo la presión del anhídrido carbónico en un gran período más o menos constante e igual a un valor promedio de 1.4625 calcularemos el valor de k' .

Si

$k_c = 0.5532$ obtenido promediando los valores de la tabla No. 5
entonces

$$0.5532 = k' \cdot 1.4625$$

$$k' = 0.378$$

$$k_c = 0.378 \cdot P_{\text{CO}_2}$$

De esta ecuación obtenemos los valores de k_c para valores variables de P_{CO_2} , los que se ven en el cuadro siguiente:

TABLA - N.º 7

P_{CO_2} m.m.Hg	k_c
1.4625	0.5532
2.000	0.756
3.000	1.134
4.000	1.512
5.000	1.890
6.000	2.268
7.000	2.646
8.000	3.024
9.000	3.402
10.000	3.780
11.000	4.158

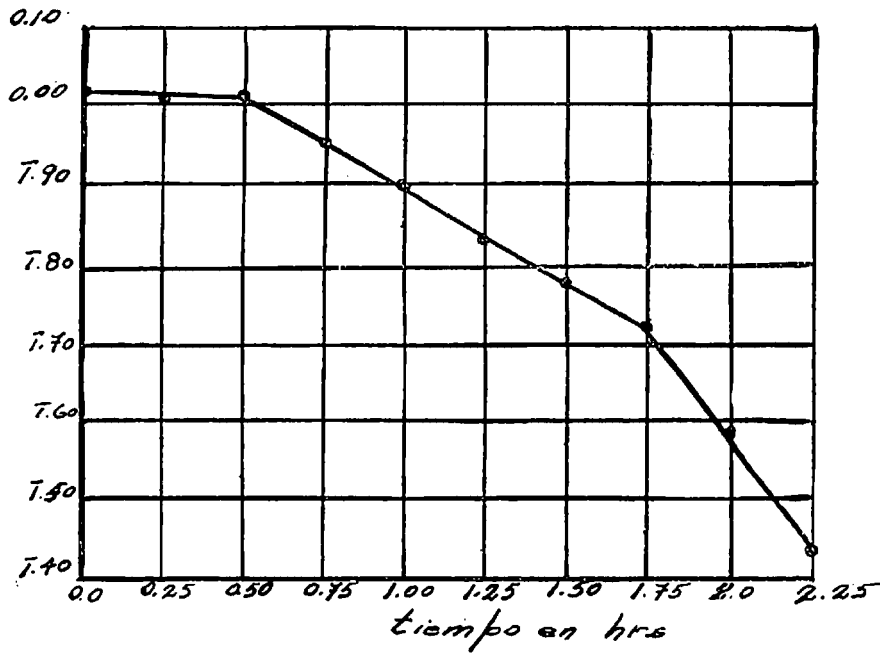
y las figuras No. 3 y 4 los datos graficados.

De aquí podemos concluir que existen tres períodos definidos al llevar a cabo la reacción de carbonatación, a saber:

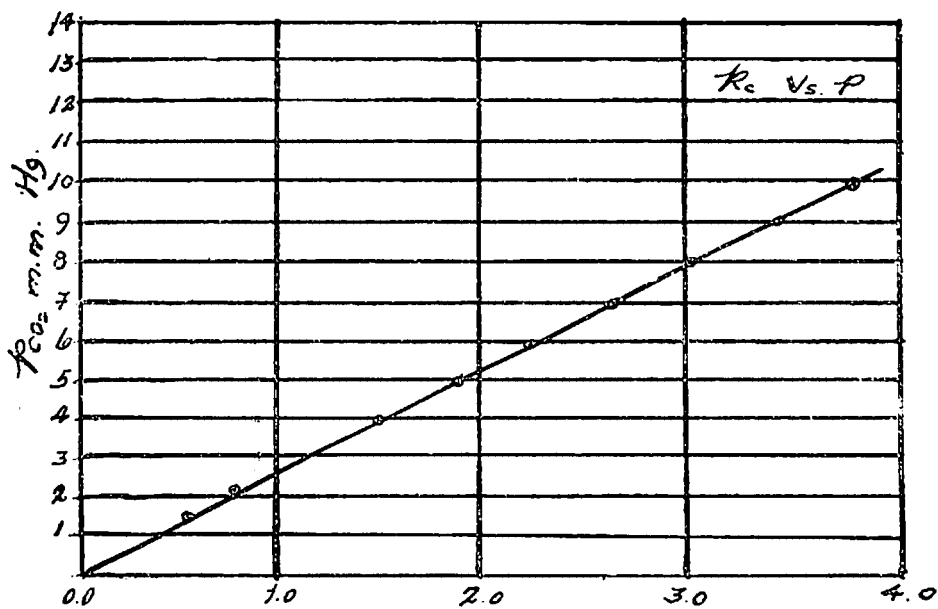
1o.—El tiempo destinado a la saturación en el cual hay formación de bicarbonato en su forma iónica y que comienza a separarse en el momento en que está saturado con respecto a este compuesto incluyendo la disolución del CO_2 propiamente dicha; motivo que nos hace suponer que bajo las condiciones en que se lleva la operación tanto de temperatura ($40^\circ C.$), presión del CO_2 (40 lbs/pga²), concentración salina, etc., la reacción química es controlante. Sin embargo una variación de la presión parcial del anhídrido carbónico es suficiente para que la película líquida se vuelva controlante. Existen pues, las condiciones óptimas que hagan que estos factores se

mantengan en tal relación, que la resistencia ofrecida por la reacción y la película líquida sean mínima e iguales.

Grafica N° 3.



Tahajica - N^o 4.



2o.—Período en el que se lleva a cabo la precipitación del bicarbonato y en el que obtuvimos un valor para la velocidad de reacción constante para un lapso de tiempo más o menos grande, la reacción química sigue siendo controlante, bajo la misma forma de trabajo.

El tercer período en el que ya difiere el valor de la constante de velocidad por motivos tales como la alta relación de bicarbonato a carbonato con el consiguiente aumento de la presión parcial del bióxido de carbono en la solución, hace más difícil el estudio en los momentos en que la reacción se aproxima al equilibrio.

La difusión del anhídrido carbónico dentro de la fase líquida queda expresado por la ecuación general:

$$N_a = K_g (p_g - p_e) = K_l (C_e - C_l)$$

en donde

N_a = velocidad de difusión del CO_2 , mols/unidad de tiempo y unidad de área.

K_g = Coef. de la película de gas, mols/seg. cm^2atm .

p_g = Presión parcial del soluto en el cuerpo del gas.

p_e = Presión del CO_2 en la fase líquida.

K_l = Coef. de la película líquida, en las mismas unidades que K_g .

C_e y C_l , son las conc. de soluto en la fase gas y fase líquida.

El valor de K_l es el siguiente:

$$\frac{1}{K_l} = \frac{1}{k_l} + \frac{H}{k_g}$$

luego entonces como aparte de la resistencia de la película líquida existe la de la reacción, es lógico suponer que el valor de k_l será alterado por un factor que llamaremos f que depende de las velocidades de reacción y difusión.

La ecuación quedaría entonces:

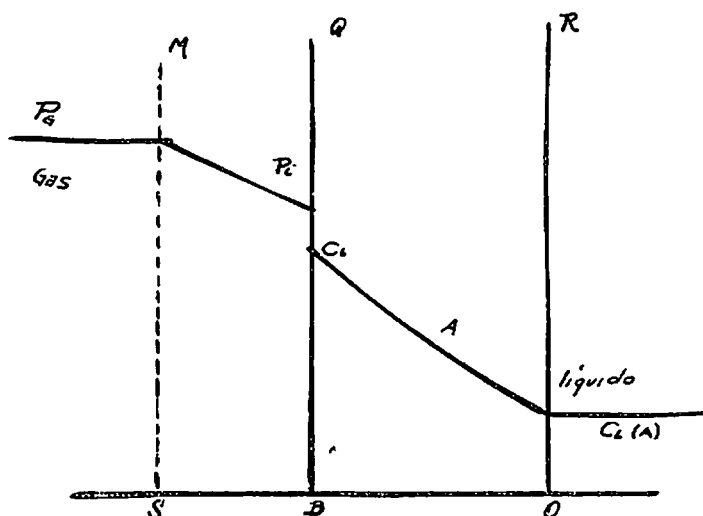
$$N_a = \frac{C_e - C_l}{\frac{1}{fk_l} + \frac{H}{k_g}}$$

Si la velocidad de reacción es grande el factor f aumenta de tal manera que el valor del quebrado $\frac{1}{fk_1}$ disminuye, siendo controlante la película gas; si por el contrario la velocidad de reacción es menor o igual a la velocidad de difusión, el valor de f aproxima a la unidad y la ecuación se reduce a:

$$N_a = \frac{\frac{C_c - C}{1} + \frac{C}{H}}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_g}}$$

o sea la ecuación obtenida para el caso general y aplicable al caso que nos ocupa.

Representando esquemáticamente el proceso de difusión tenemos:



gráfica N.º 5

P_g = Presión de bióxido de carbono en la fase gas.

P_i = Presión del bióxido de carbono en la interfase.

C_i = Concentración del CO_2 en la interfase.

C_l = Concentración del CO_2 en el cuerpo del líquido.

La sección comprendida entre SB nos representa la película de gas y la línea QB la interfase, siendo BO la película líquida.

El anhídrido carbónico se difunde a través de la película de gas bajo una fuerza que está medida por la diferencia $p_g - p_i$. Una vez entrando a la fase líquida, disminuye de concentración y pasa al cuerpo principal donde se lleva a cabo la reacción.

Además de la presión parcial de CO_2 en la fase líquida, la temperatura tiene una marcada influencia sobre la velocidad de reacción. La ecuación de Arrhenius nos da la relación existente entre estas dos cantidades por medio de la siguiente igualdad:

$$\frac{d \log k}{dT} = - \frac{E}{RT^2}$$

k = velocidad de reacción.

E = Constante.

R = constante de los gases.

T = temp. absoluta.

No fué posible aplicar esta importante ecuación debido a falta de datos experimentales.

REACCION DEL CO_2 CON EL NH_4OH Y SU TRANSFORMACION A NaHCO_3 .

Por los datos obtenidos experimentalmente, concluimos que se obtiene un aumento de 109.4 grs./lto. de bicarbonato de sodio cuando se introduce a la salmuera amoníaco en una cantidad de 45.3 grs./lto., sin embargo la eficiencia máxima del amoníaco se logra cuando la conc. de éste es de 29.7 grs./lto. como se podrá ver en el cuadro siguiente:

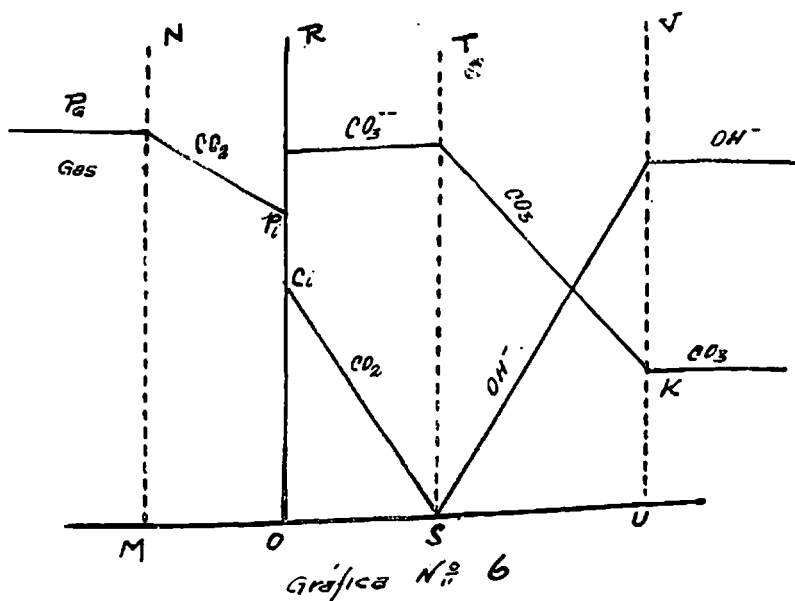
NH_3 grs./lto	NaHCO_3 obtenido	Repd. del NH_3 %	% de NaCl Transformado
7.45	169	59.5	8.7
19.50	205.1	60.0	25.0
29.70	242.1	64.5	41.0
45.30	256.6	49.0	47.8
49.40	236.4	36.7	38.6

TABLA N^o 8

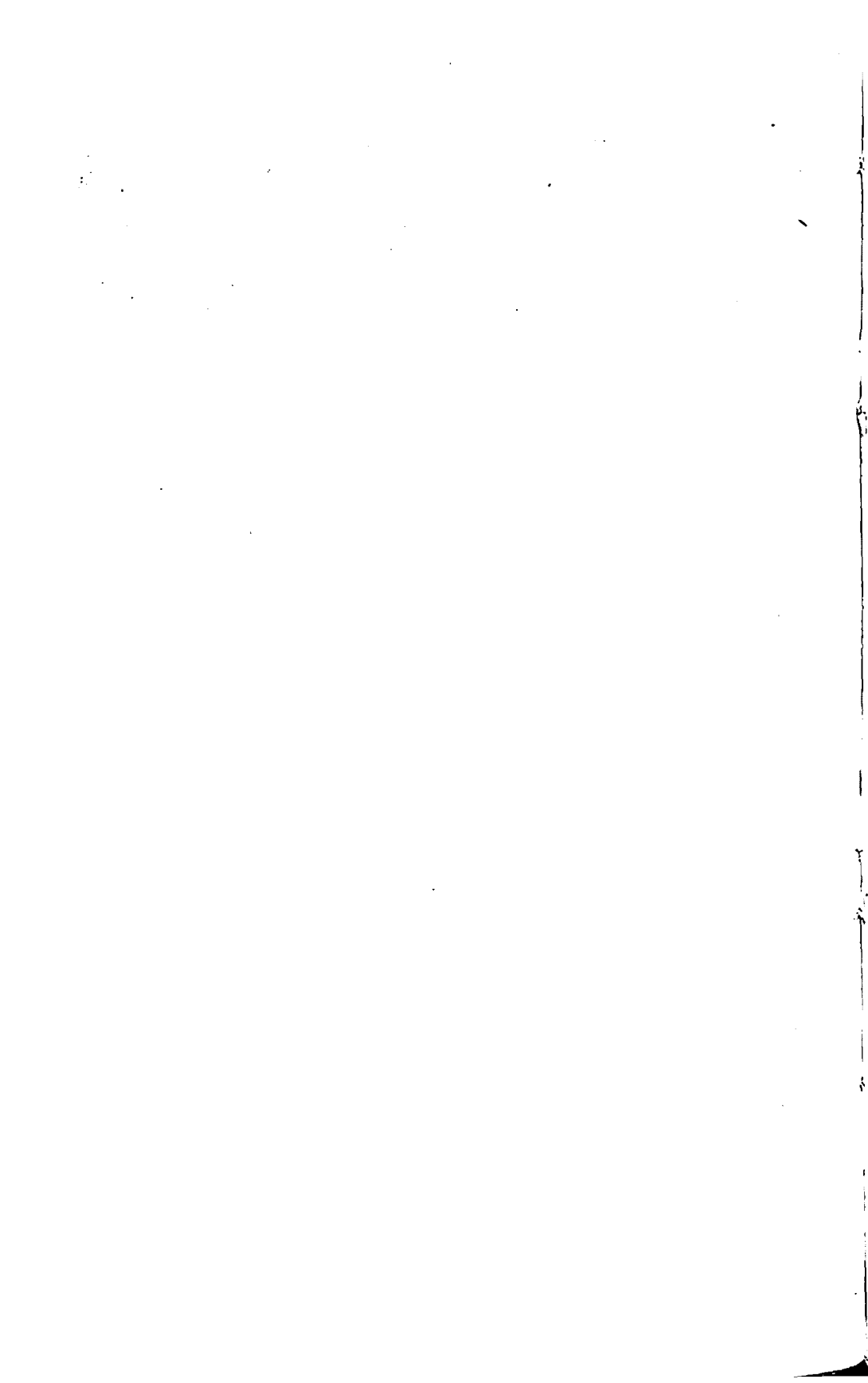
Mucha semejanza existirá entre la reacción llevada a cabo por el CO_2 y el NH_4OH con la reacción que toma lugar al combinarse el CO_2 y KOH y tal problema lo trataré bajo el mismo criterio en lo que se refiere a las zonas de reacción. El anhídrido carbónico en contacto con la salmuera amoniacal se difunde a través de la película líquida en la cual la mayoría de los investigadores aseguran toma lugar la 1a. reacción, es decir, la combinación del CO_2 con el NH_4OH . El carbonato de amonio formado, tiene su máxima

concentración dentro de la película líquida y disminuye a medida que entra al cuerpo principal del líquido para convertirse a bicarbonato de amonio y luego de sodio.

El estudio completo de estas transformaciones resulta complicado, pues como quedó dicho las reacciones son simultáneas aunque con velocidades de reacción distintas. Así, el hidróxido de amonio que es el primero en reaccionar sufre su transformación casi completa en la película líquida en cambio la transformación de carbonato a bicarbonato de amonio y después de sodio se efectúa en el cuerpo principal del líquido. El fenómeno esquemáticamente nos queda demostrado en el siguiente diagrama:



El anhídrido carbónico se difunde a través de la película de gas bajo la fuerza impulsadora $p_g - p_i$. En la primera zona de la película líquida (OS) el CO_2 se difunde a través de la solución de carbonato hasta llegar a S donde la concentración llega a cero. En la ordenada TS, los iones CO_3^{--} llegan al máximo alcanzando una concentración UK en el cuerpo del líquido. Por otro lado los iones OH^- tienen su máximo en el seno del líquido y disminuyen al pasar la región de la película comprendida entre US . S nos representa el punto de reacción entre el ión OH^- y el CO_2 , y la ordenada TS la concentración máxima de CO_3^{--} . A medida que los iones OH^- van desapareciendo la velocidad de reacción disminuye, y puede asegurarse que este factor es proporcional a la concentración.



BALANCE TERMICO

Base 1 litro de solución.

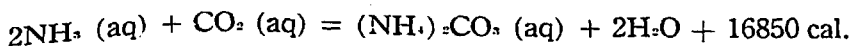
NH_3 — 45.3 grs/lto.

NaCl — 160 grs/lto.

Descomposición 47.8%.

El efecto térmico principal viene de la neutralización del NH_3 (aq) por el CO_2 . Hay que aclarar de que gran parte del amoníaco es neutralizado en la torre absorbedora, debido a que en esta se introducen vapores que arrastran NH_3 y CO_2 . Puesto que las experiencias que se hicieron en laboratorio fueron con amoníaco puro haré el cálculo considerando que los 45.3 grs. son neutralizados dentro de la torre de carbonatación.

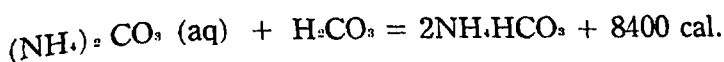
Calor desprendido por el CO_2 al disolverse,



entonces

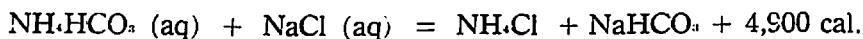
$$\frac{45.3}{34} \times 16850 + 5880 = 28280 \text{ cal.}$$

Transformación del carbonato a bicarbonato:



$$\frac{45.3}{17} \cdot \frac{1}{2} \cdot 8400 = 11200 \text{ cal.}$$

De bicarbonato de amonio a bicarbonato de sodio:



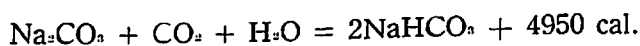
$$\frac{160 \times 0.478}{58.5} \times 4,900 = 6\,400 \text{ cal.}$$

La suma será:

$$6,400 + 28,280 + 11200 = 45,880 \text{ cal.}$$

o sean 45.88 K. cal/lto.

Si a esto agregamos el calor desprendido por la reacción entre el carbonato de sodio y el CO_2 , tendremos el calor total.



Parte del bicarbonato queda en solución y el calor de reacción del que se precipita más el procedente de la sal es:

Calor total por litro de solución = 52.61 Kg. cal/litro.

=====

CONCLUSIONES

- 1o. La aplicación del procedimiento Solvay a las salmueras del caracol es posible, pues se logra un 74.3% más de bicarbonato de sodio que por la carbonatación sencilla.
- 2o. Pueden usarse soluciones no saturadas y emplear cloruro de sodio para saturarlas con bajo costo de materia prima.
- 3o. Los productos secundarios tales como cloruro de potasio, borato de sodio, sulfato, etc., no es posible recuperarlos.
- 4o. El equipo requiere mayores gastos de conservación y mantenimiento que el utilizado en la carbonatación sencilla.

Impreso en "Artes Gráficas", S. A.

Calzada de la Piedad, número 238-C.

:: :: México, D. F. - 1942 :: ::



FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro
antes del vencimiento de préstamo señala-
do por el último sello.

--	--	--	--



