

PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE SULFATO AMONICO SINTETICO

POR

JOSE ANTONIO FERNANDEZ-MOYANO

FINALIDAD DE ESTE TRABAJO

Se trata de obtener sulfato amónico industrialmente por el proceso del saturador a partir del amoniaco sintético en cristales gruesos, neutros y secos. Además se estudia su humidificación, deshumidificación y aglomeración durante el almacenamiento, con el fin de reducir las pérdidas, determinar las condiciones que debe reunir el Almacén y lograr un abono de buena desparramabilidad y fácil distribución, en forma uniforme y regular, sobre los terrenos de cultivo.

IMPORTANCIA INDUSTRIAL Y AGRICOLA DE LA OBTEN- CION DE SULFATO AMONICO EN CRISTALES GRUESOS, NEUTROS Y SECOS

No trataremos de la grandísima importancia que tiene la fabricación de sulfato amónico como abono para la agricultura y economía española y mundial, por ser de sobra conocida. Nos limita-

remos solamente a señalar el interés que posee actualmente la obtención de este fertilizante en cristales gruesos, ya que industrialmente éstos son más fáciles de neutralizar, secar, manejar y almacenar sin que se aglomeren. Por otra parte, se facilita a la agricultura una sal que se derrama más fácilmente, distribuyéndose de una manera uniforme y regular sobre los suelos cultivables, la cual no ocasiona daños a las plantas por su acidez como la que se obtenía antes en la mayor parte de las instalaciones, que era de grano más fino y de aspecto harinoso con un contenido mayor de humedad y ácido libre y una tendencia espontánea a la aglomeración.

Entre las propiedades del sulfato amónico, $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, señaladas por Collard (4), figuran la de presentarse como una sal blanca, que cristaliza en el sistema rómbico. Su densidad es de 1,77 a 20,°C. siendo la del sulfato almacenado de 950 a 1.000 kgs. por m.³ Funde a 140°C. y se descompone en sus elementos a 280°C. Su solubilidad en el agua crece considerablemente con la temperatura.

El valor del sulfato amónico como fertilizante depende, en primer lugar, de su contenido en nitrógeno, el cual teóricamente es igual a $\frac{28 \times 100}{132} = 21,2\%$, correspondiente a un contenido en amoníaco de 25,78%.

El sulfato producido en las coquerías presenta usualmente las siguientes características:

Humedad.....	2 - 3%
Acido libre.....	0,2-0,5%
Amoníaco	24,5-25%

El «Comptoir de l' Azote» de Francia considera dos tipos:

Sulfato común, con 20% de nitrógeno contenido.

Sulfato extra seco, con 20,8% de nitrógeno contenido.

Este último debe responder a la siguiente especificación:

Aspecto: Polvo blanco o gris que no se aglomera.

Composición granulométrica: Pasa a través de mallas de 5 m/m enteramente; debe pasar por lo menos el 90 % de su volumen a través de mallas de 1 m/m.

Composición química: Humedad contenida, como máx. 0,3 %

Acido libre contenido » » 0,5 %

Nitrógeno contenido, » mín. 20,8 %

Wigginton (17) indica que, antes de la I guerra mundial, el sulfato, después de las centrifugadoras, contenía aproximadamente:

Humedad..... 2,5 %

Acido libre... .. 0,5 %

Amoníaco 24,5 %

Posteriormente a la I guerra mundial ya se neutralizaba generalmente por adición de la cantidad necesaria de carbonato amónico sólido, y se secaba en un secador calentado por vapor. De esta manera se podía obtener una sal conteniendo:

Humedad..... 0,1--0,2 %

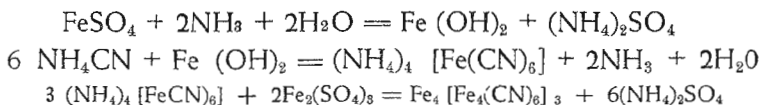
Acido libre..... »

Amoníaco..... 25,5 »

Este sulfato se podía exportar sin peligro de que se rompiesen los sacos de envasado, estando menos expuesto a endurecerse que el producto ácido, y conteniendo además más amoníaco.

Por el aspecto con que se presenta el sulfato amónico, hay que distinguir varias clases. El llamado «SULFATO ACIDO» es generalmente de un color gris azulado muy pálido, el cual se cambia en pardo muy pálido en la neutralización. Algunas veces se registran coloraciones más fuertes. El «SULFATO AMARILLO» de coquería debe su coloración al sulfuro de arsénico, As_2S_3 , formado por la acción del hidrógeno sulfurado sobre las impurezas arsenicales del ácido, ocasionadas originalmente por las piritas a partir de las que fué fabricado. El ácido conteniendo hierro da de cuando en cuando coloración a la sal, debido a originarse combinaciones de sulfocianuro, produciendo el «SULFATO ROJO». El «SUL-

FATO AZUL» debe su color al azul de Prusia, el cual se forma generalmente si el baño ácido del saturador se vuelve temporalmente alcalino. Las sales ferrosas, presentes en mayor o menor proporción, se precipitan entonces como hidróxidos, los cuales dan ferrocianuro con el cianuro amónico, y por acidificación, tiene lugar la reacción del azul de Prusia del modo usual:



El «SULFATO PARDO» aparece de ese color cuando se contamina algo con alquitrán, aceites de alquitrán y fenoles, pudiendo, en algunos casos extremos, ser casi de color negro.

Como manifiesta Drews (6), la coloración no tiene importancia para la aplicación de las sales, adquiriéndosele con frecuencia de un color especial. Los compradores del Sur de China adquirieron al principio sulfato de esta calidad, y de aquí el que después hayan solicitado esta variedad, por lo que fué necesario ennegrecer el sulfato enviado a este país cuando se preparaba con amoniaco sintético. Por lo demás, la adición de colorantes apropiados es un medio muy bueno para dar diferentes coloraciones, que sirvan para diferenciar un tipo de abono de otro por su contenido en nitrógeno.

EL «SULFATO DE ROCA» es el término aplicado al sulfato amónico cuando se separa en forma de cristales largos, ocasionando taponamientos en el saturador, debido generalmente a que el baño se hace diluído y no está saturado respecto al sulfato amónico.

Según decretos españoles de 28 de febrero de 1935 y de 17 de agosto de 1949 y orden de 20 de junio de 1950 sobre la comprobación de la composición de los abonos, los fabricantes o expendedores nacionales de abonos tienen como obligación ineludible la de indicar a los compradores la calidad de sus mercancías, dándoles una factura en la que consta, certificado, el nombre del

abono y su composición química; en ésta se expresará el tanto por ciento de nitrógeno, que no podrá ser menor del 20 por ciento para el sulfato amónico, entendiéndose que en los 100 kgs. de abono y en el estado en que se encuentre al hacer la venta, contiene la dosis del elemento fertilizante que se expresa, el cual se indicará con un solo número que garantice la riqueza mínima. Además, si el abono contuviese sustancias perjudiciales a la vegetación, aún cuando su riqueza fuese la garantizada en las facturas del vendedor, podrá el comprador reclamar por este concepto.

Si nos atenemos a lo que indican Berl-Lunge-D' Ans (2), el sulfato amónico comercial producido por las coquerías y las fábricas de gas debe satisfacer, según Thau (*Gas und Wasserfach*, 68, 801 (1925) las siguientes condiciones: no ha de aglomerarse, sólo tendrá un ligero tinte grisáceo, contendrá escasa cantidad de ácido libre y la proporción de amoníaco no deberá ser menor de 24,5 por ciento (20,18 por ciento de N.) Teniendo en cuenta su utilización como abono, habrá de estar exento de sulfocianuro y sustancias orgánicas, ya que estos compuestos actúan tóxicamente sobre los vegetales (*Lungs--Köhler, Steinkolenteer und Amoniak*, 5.^a ed., tomo II, págs. 396-397).

En Alemania, según Drews (6), el sulfato amónico, a la salida de las contrifugadoras de alta producción, contiene aún 1 a 2 por ciento de humedad y debe ser secado posteriormente en secadores. El contenido en ácido libre no debe sobrepasar de 0,1 a 0,3 por ciento, y el de amoníaco, después de la neutralización y secado, no debe ser inferior al 25 por ciento.

Desde hace algunos años, conforme escribe Berthelot (3), se define el sulfato amónico no solo por su composición química, sino también por la granulométrica, pagándose más caro aquel que contiene los cristales más gruesos.

Esto se precisa en la Tabla I siguiente, en la que se indican los precios aplicados en Alemania durante el año agrícola de julio de 1931 a junio de 1932:

TABLA I

Tipo	GROSOR DE LOS GRANOS			P. por Kg. N. (Pfennigs)	
	2 m/m.	0,5 m/m.	0,2 m/m	Julio 1931	Mayo 1932
I	Máx. 25 ‰	Mín. 40 ‰	Mím. 95 ‰	72	82
II	» »	» »	» 60 ‰	66	76

Waeser (16) señala que el tipo I contenía aproximadamente 21 ‰ de nitrógeno y el II un 20,8 ‰.

Antes de la II guerra mundial, en Alemania, debido a la utilización corriente del yeso para la fabricación del sulfato amónico, ya se preparaba esta sal según una textura conforme a los deseos de los agricultores, sirviéndose también el sulfato completamente seco y neutro después de prepararlo así especialmente.

Por lo que se refiere a Inglaterra, señala Waeser (16), que el sulfato de la «South Metropolitan Gas Co.», de Londres, era también de grano grueso, seco, exento de ácido y con un contenido garantizado de 21,17 ‰ de nitrógeno.

Jones (10) refiere que en Norteamérica, en algunas instalaciones modernas, se ha modificado el proceso de obtención de sulfato amónico a fin de producir una sal con cristales de tamaño uniforme (pequeño o grande), de gran pureza y de características determinadas de desparramabilidad para su distribución sobre los suelos. En general se venden en este país dos tipos de sulfato amónico: el comercial y el secado, con las especificaciones de la tabla II siguiente:

TABLA II

ESPECIFICACION	COMERCIAL	SECADO
Humedad, máx.	2,40 ‰	0,25 ‰
Acido libre, máx.	0,40 »	0,15 »
Amoníaco equivalente, mín.	25,00 »	25,25 »

ESQUEMA DE FABRICACION DE SULFATO AMONICO

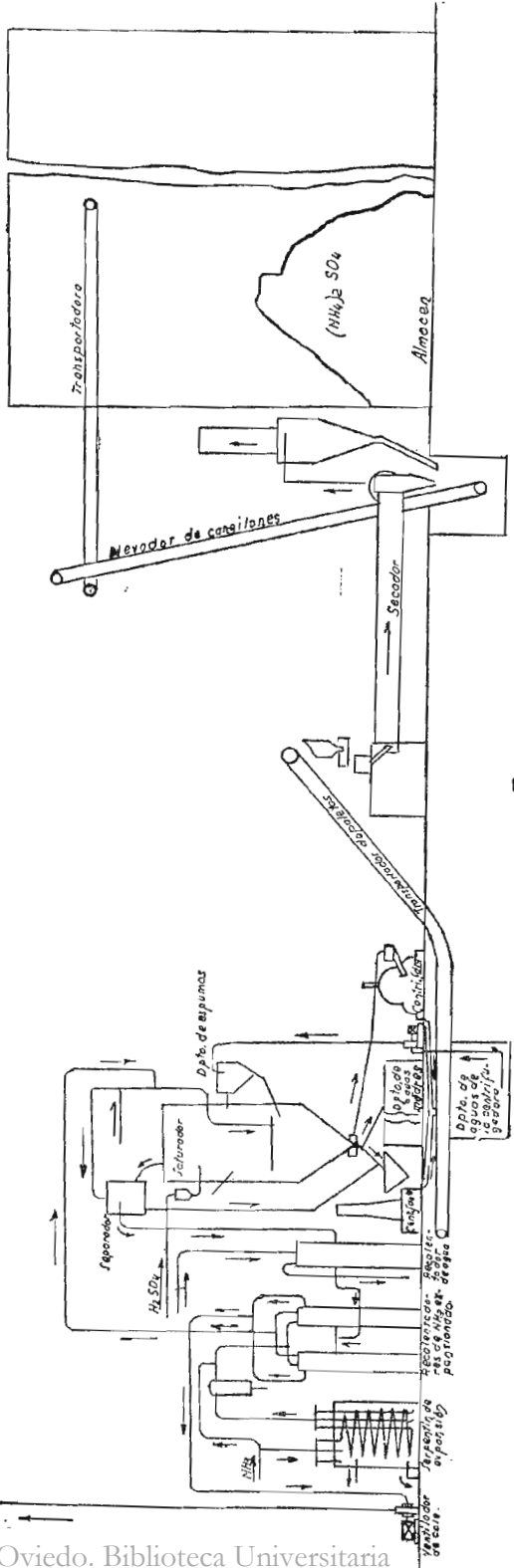


Fig. 1

Como hemos podido ver por todo lo que antecede, lo mismo en Francia que en Alemania, Inglaterra y Norteamérica, se preocupan hoy día las industrias de fabricación de abonos nitrogenados de suministrar a la agricultura un sulfato amónico lo más puro posible, de cristales uniformes, de grano grueso, neutros y secos. De este modo, se dificulta su aglomeración, humidificación y deshumidificación en el almacenamiento con las consiguientes pérdidas, lográndose que se le pueda envasar y transportar en sacos sin que sean éstos destruidos por la acidez de la sal, que además ocasionaría daños a las plantas, una mejor distribución en forma más uniforme y regular sobre los suelos por sus características superiores de desparramabilidad, una mayor riqueza porcentual en nitrógeno, y ausencia de sustancias extrañas y perjudiciales en el residuo fijo para los cultivos. Por consiguiente, se deduce que, al caracterizar esta sal para abono con un criterio técnico riguroso, no solamente importa la composición química sino que se deben tener en cuenta las siguientes características:

Aspecto.

Composición granulométrica.

Composición química.

Con las cuales tendremos una información adecuada sobre la coloración del sulfato amónico, su granulación, higroscopicidad, desparramabilidad y posible acción sobre las plantas.

PROCEDIMIENTOS INDUSTRIALES DE OBTENCION DE SULFATO AMONICO

La obtención industrial de sulfato amónico, se realiza en la actualidad, según Collard (4) y otros autores, por uno de los procedimientos indicados a continuación.

1.º A partir del amoníaco contenido en el gas de coquerías, el de las fábricas de gas o el amoníaco sintético, que se hace reac-

cionar con ácido sulfúrico, según el conocido proceso del saturador, con arreglo a la reacción:

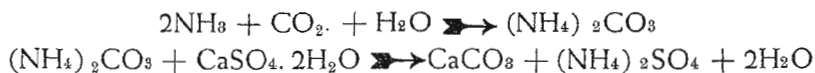


En el caso del amoníaco del gas de coquería se practican tres variantes conocidas como proceso indirecto, semidirecto y directo. En el proceso indirecto, adoptado en las instalaciones antiguas así como en las de muy poca importancia, el gas producido por la destilación del carbón se condensa y lava con agua, y la disolución amoniacal obtenida se destila, conduciendo los vapores de amoníaco a un baño de ácido sulfúrico apartado del contacto del gas de coquería.

En el proceso semidirecto, el gas producido por la destilación del carbón se refrigera, con el objeto de separar la casi totalidad del alquitrán, y se dirige seguidamente, eventualmente después de haber sido precalentado, a un baño de ácido sulfúrico, luego de haberle mezclado los vapores de amoníaco, desprendidos en la destilación de la disolución amoniacal obtenida por condensación a la vez que el alquitrán. En tanto que en las fábricas de gas, que en general trabajan con carbones de bajo contenido en agua, se ha introducido el proceso indirecto, en las coquerías, con carbones de mucha humedad, se ha dado preferencia al semidirecto.

En el proceso directo, el gas obtenido por destilación del carbón se conduce a un baño de ácido sulfúrico a una temperatura unos pocos grados por encima de su punto de liquefacción a fin de impedir la formación de la disolución amoniacal. El gas se lleva previamente a unos 80°C., a fin de impedir que se deposite alquitrán en el saturador. Este proceso se ve que constituirá una solución ideal para el problema, debido a la eliminación de la destilación de la disolución amoniacal condensada; sin embargo, presenta serios inconvenientes que han forzado a la mayoría de los fabricantes a abandonarlo.

2.º Por la acción del amoníaco y del anhídrido carbónico sobre el yeso, como indican Curtis (5), Drews (6) y Waeser (16), según las reacciones:



Este proceso se practica en las grandes fábricas de amoníaco sintético como Oppau y Leuna en Alemania, Billingham en Inglaterra y Toulouse en Francia, en las que se ha reemplazado el ácido sulfúrico costoso por el yeso o la anhídrita. El yeso se muele finamente y se pone, en suspensión en el agua, en contacto con el anhídrido carbónico y el amoníaco. La doble descomposición según las ecuaciones anteriores, se completa en 6 a 9 horas. La disolución se filtra para separar el carbonato de cal y se evapora. El sulfato cristalizado que se deposita se centrifuga y seca, y las lejías madres entran de nuevo en el ciclo de fabricación.

3.º Mediante la recuperación, bajo la forma de sulfato amónico, de los compuestos sulfurados del gas de carbonización de la hulla y de los lignitos, según los procedimientos Katasulf y Kohlentechnik.

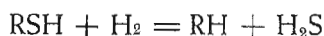
Según Berthelot (3), han debido ser abandonados, a causa de las dificultades ocasionadas para su puesta a punto, los procesos que partían de sulfitos y bisulfitos según el proceso de Burkheiser, de los politionatos por el de Feld y el de Koppers y Hansen, llamado el de C. A. S. (Cyan-Ammonium-Schwefel). Actualmente no existen, según dicho autor, más que el proceso Katasulf, debido al doctor Bähr de la I. G., el cual funcionaba satisfactoriamente después de cierto tiempo en la coquería Auguste-Victoria del Norte del Ruhr, y el proceso Kohlentechnik.

El proceso Katasulf, está basado sobre el empleo de catalizadores, entre los cuales figura el níquel, y gracias a los cuales el ácido sulfhídrico del gas se convierte «in situ» en anhídrido sulfuroso. La reacción tiene lugar a la temperatura de 350°C y necesita evidentemente la incorporación al gas de la cantidad deseada de aire para oxidar el hidrógeno sulfurado.

Las reacciones que intervienen en la aplicación de este proceso son las siguientes:



Esta reacción tiene lugar en presencia de un catalizador que provoca la reacción siguiente, en lo que concierne al azufre orgánico:



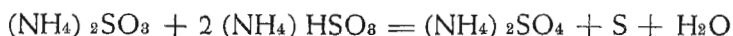
Por otra parte, los compuestos de cianógeno son transformados de la manera siguiente, en la proporción de 80 a 90 por ciento, por vía catalítica:



El anhídrido sulfuroso obtenido a continuación de estas reacciones, se combina con el amoníaco del gas para dar el sulfito y el bisulfito de amonio, según:



Finalmente, estos son transformados por calefacción a 130°C en sulfato, conforme a la siguiente ecuación:



En la aplicación del proceso Katasulf, el gas bruto de coquería, cuidadosamente desalquitranado, atraviesa una torre de aluminio, donde se lava con una solución de ácido sulfuroso, después pasa a un cambiador tubular en contracorriente con los gases calientes que salen de la cámara de catálisis. Cuando su temperatura alcanza 80°C., se le adiciona la cantidad de aire correspondiente a la oxidación del azufre del hidrógeno sulfurado, para la reacción que tiene lugar después en la cámara de catálisis, dispuesta al lado del cambiador de temperatura. El gas a 350°C. atraviesa entonces los cambiadores de temperatura, en contracorriente con los gases fríos, y después abandona el amoníaco y su anhídrido sulfuroso en dos torres de lavado por donde circula una disolución de sulfito y de bisulfito. El gas así purificado, se somete entonces al desbenzolado.

Es conveniente notar que la solución dicha describe un ciclo cerrado, hasta la concentración conveniente, entre los aparatos de

tratamiento de los gases, a excepción de una fracción, llamada de purga, que se trata para su transformación en sulfato amónico. Por otro lado, la solución de sulfito se enfría en un aparato tubular antes de servir para el lavado del gas bruto, de una parte, y, de otra, el gas donde los compuestos han sido conducidos al estado de anhídrido sulfuroso seguidamente del tratamiento catalítico citado.

La transformación del sulfito y del bisulfito en sulfato a 130°C. se hace añadiendo la solución correspondiente de ácido sulfúrico. El conjunto se trata entonces en un autoclave por el vapor de agua. Se filtra enseguida la disolución de sulfato amónico a la densidad de 1,25 a 1,27 para retirar el azufre, formado en el curso de la cocción en el autoclave. Se concentra, finalmente, en un aparato de efecto múltiple la solución clara.

El proceso Kohlentechnik, se aplicaba en la coquería de la Kaiserstuhl, al noreste de Dortmund, al tratamiento diario de 170.000 m.³ de gas, y consistía esencialmente en preparar, por lavado del gas con una solución de anhídrido sulfuroso, los tiosulfitos de amonio, que un calentamiento a la temperatura de 100°C. transforma en sulfato amónico.

4.º Sirviéndose de los componentes, como indican Ullmann (14), Drews (6) y otros, ya sea el NH_3 y SO_3 , ó $\text{SO}_2 + \text{O}_2$, ó H_2SO_4 , con arreglo a los interesantes procesos en estudio de la «Metallgesellschaft A.—G.» y de la «Montecatini» entre otros.

De todos estos procedimientos, con los cuales se obtiene el sulfato de mejores o peores características, sólo vamos a describir detalladamente a continuación el primero, basado en la reacción del amoníaco sintético con el ácido sulfúrico en el saturador, por ser en una instalación que funcionaba según este proceso en la que se hicieron los ensayos para la obtención del sulfato amónico en cristales gruesos.

DESCRIPCION DE LA INSTALACION UTILIZADA PARA LOS ENSAYOS

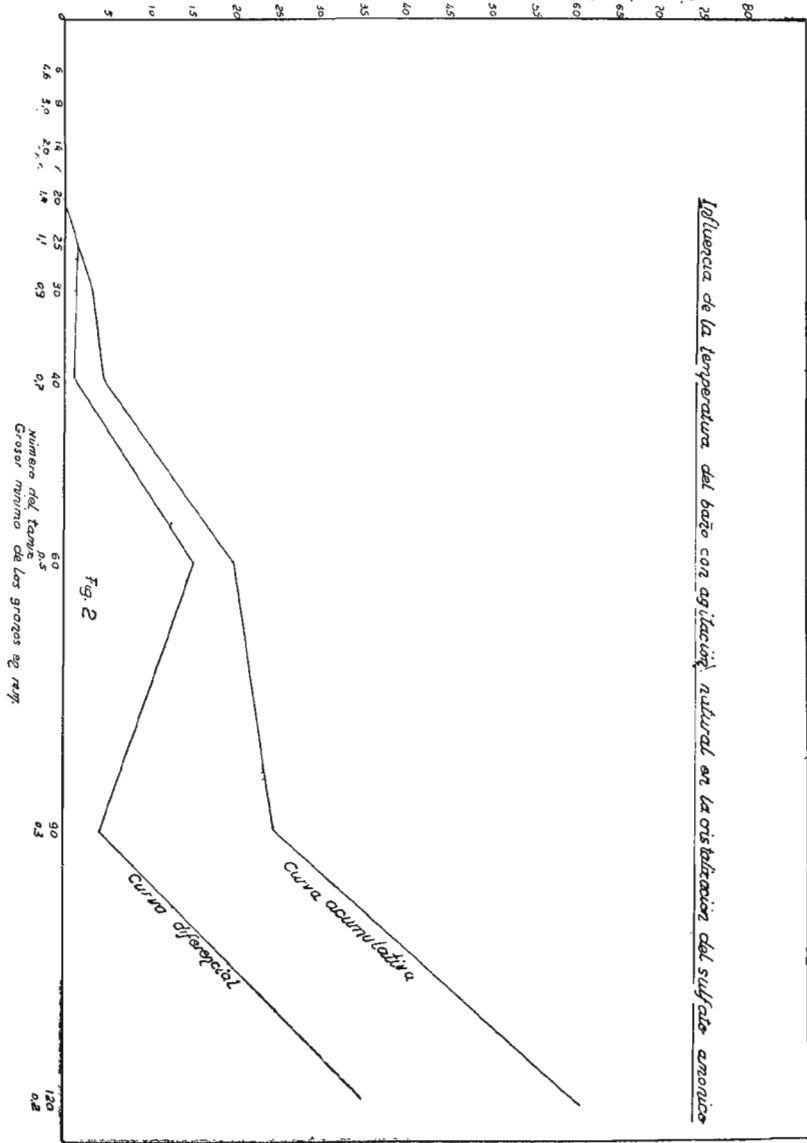
La instalación en la que se realizaron los ensayos, descrita ya por nosotros en una comunicación privada (7), trabaja según el proceso del saturador a partir del amoníaco sintético y del ácido sulfúrico, habiendo sido montada por la «Sté. Gle. de Fours a Coke» sistema «Lecocq», en La Felguera, Asturias, para la Sociedad Ibérica del Nitrógeno, en el año 1925 y modernizada en 1932. Su capacidad nominal de producción es de unas 45 toneladas de sulfato amónico en 24 horas de marcha, constando de los aparatos y dispositivos que se pueden apreciar en la figura 1.

En primer lugar, dispone la instalación, para la evaporación del amoníaco líquido, de un aparato evaporador tipo Dyle-Bacalan constituido por tres serpentines de acero concéntricos dispuestos en paralelo en el interior de un depósito cilíndrico de chapa de hierro calorifugado, el cual contiene agua calentada con vapor o una disolución de cloruro cálcico para absorber las frigorías producidas en la evaporación del amoníaco líquido. Seguidamente hay un separador, para retener el aceite, agua, etc., que pudiese arrastrar el amoníaco, y una tubería con doble paso para usarla en el caso de averiarse el evaporador.

A continuación del evaporador van dispuestos dos recalentadores del amoníaco gasificado, dispuestos en paralelo. Cada uno está constituido por una columna de chapa roblonada, con un haz interior de tubos por los que circulan los vapores de amoníaco entrando y saliendo por arriba y absorbiendo las calorías de los gases de escape del saturador, que envuelven el haz tubular, en cuyo caso funcionan como cambiadores de calor. También se puede inyectar vapor de agua en la puesta en marcha, o cuando se necesita recalentar más el amoníaco gaseoso, que desde estos recalentadores pasa ya al saturador.

El saturador, que en esencia es un cristizador de evaporación que utiliza el calor de neutralización liberado en la reacción del

% del sulfato amónico total retenido por cada tamiz
y por los que le preceden



Influencia de la temperatura del baño con agitación natural en la cristalización del sulfato amónico

Fig. 2
Número del tamiz
Grasor mínimo de los grocos en mm.

amoníaco con el ácido sulfúrico, está constituido por una parte superior cilíndrica y otra inferior cónica solidaria formando un sólo cuerpo que va montado sobre un castillete de hierro con escaleras de acceso hasta la parte superior. Está construido de chapa de acero revestida de plomo a la que se superpone una capa de ladrillos antiácidos, excepto en la tapa que está formada solamente por las chapas de acero y plomo. En el fondo cónico está dispuesto el agujero de vaciado provisto de tapón de plomo antimoniado unido a un tallo emplomado que, mediante una palanca montada sobre la tapa del saturador, seguida de un cable unido a otra, se puede accionar desde las centrifugadoras. La tapa del saturador dispone de dos agujeros de visita, otro para la salida de gases, que van a la chimenea a través del separador, los recalentadores y el exhaustor, y el correspondiente al tallo del tapón dispuesto con cierre hidráulico. Lateralmente lleva el saturador un depósito de espumas con el mismo revestimiento, que está en comunicación con aquél por la parte inferior y superior. Además, dispone exteriormente de un embudo medidor para el ácido, que se continúa interiormente por un distribuidor de agujeros, y de una tubería por donde se reintroduce el ácido condensado en el separador, y, antes del año 1941, según la disposición original, las leñas madres que las bombas toman del depósito que las recoge de las centrifugadoras.

La introducción del amoníaco gaseoso se realiza por una tubería de plomo antimoniado provista de inyector de vapor que penetra hasta casi el final de la parte cilíndrica, en la que se continúa por dos borbotores, también de plomo antimoniado, dispuestos en paralelo y apoyados sobre unas ménsulas dispuestos encima de la parte cónica. Los borbotores disponen de unas escotaduras laterales para la distribución del gas que borbotea en el baño ácido. El inyector de vapor también puede reintroducir los vapores de amoníaco que pudiesen marcharse con los gases de escape del saturador, mediante una tubería que parte del separador.

El separador es un pequeño depósito cilíndrico revestido de

plomo y colocado lateralmente encima del saturador, provisto de dos tabiques verticales que obligan a los gases procedentes del saturador a depositar en el primero el ácido, que vuelve al saturador como ya indicamos, y luego, en el segundo, los indicios, si los hay, del amoníaco gaseoso, que son arrastrados a los borbotores por el inyector de vapor.

Los gases restantes pasan seguidamente, para recuperar sus calorías, a un recalentador de agua, que es una columna con un haz tubular, en la que se prepara agua caliente para el lavado de las centrifugadoras, bombas, etc., y después a los recalentadores de amoníaco gaseoso ya descritos, para ser aspirados finalmente por un exhaustor de chapa de hierro, que los lanza por una chimenea del mismo material a la atmósfera.

Debajo del agujero de vaciado del fondo del saturador hay un pequeño depósito del que parten dos canales inclinadas de chapa revestida de plomo que sirven para conducir la suspensión de sulfato cristalino en la lejía, bien a un depósito distribuidor que lo vierte en las dos centrifugadoras, o en una cualquiera de ellas, o a un gran depósito exterior, capaz de almacenar toda la lejía del saturador después de una parada, de chapa revestida de plomo y ladrillo antiácido.

La centrifugadora, de eje vertical, de marcha periódica, procede de la casa «Walschaerts» de Bruselas, y es capaz para unas 15 toneladas de sulfato al día. Está accionada directamente por un motor eléctrico vertical. Llevaba esta centrifugadora un decantador cónico basculante, en donde se esperaban la mayor parte de las lejías madres de los costales de sulfato, que luego se vertían en la centrifugadora. Esta centrifugadora ha sido sustituida por otra Robatel de eje horizontal que se describe a continuación. Y ésta, a su vez se reemplazó, en agosto de 1949, por otra Escher Wyss continúa, del tipo Ter-Meer-S. 1100, capaz para 80 Tm/día.

La centrifugadora de eje horizontal de centrifugación semi-continúa, del modelo construido por la casa francesa «T. Robatel. J. Buffaud, Cía.» de Lyon, es del tipo de 1,20 m. de diámetro y tiene

capacidad para centrifugar unas 28-30 toneladas de sulfato amónico en 24 horas.

Las centrifugadoras vierten las aguas madres en una canal revestida de chapa de plomo y ladrillo antiácido que las conduce a un depósito construido de chapa de hierro, con revestimiento de chapa de plomo y una capa de ladrillo antiácido. De aquí las toman una cualquiera de las dos bombas centrifugas «Amag-Hilpert», de material «Thermisilid Krupp» con electromotor directamente acoplado, que las elevan nuevamente al saturador.

El sulfato que sale de las centrifugadoras, lo recoge un transportador de paletas que lo conduce a un secador de tambor. Este consta de un gasógeno de ladrillos refractarios, que en la instalación primitiva funcionaba con cok, siendo luego modificado para alimentarlo con gas bruto de coquería, al cual sigue un tambor inclinado de chapa de hierro con obstáculos especiales y unas palas, para lograr un contacto más íntimo entre los gases calientes procedentes del gasógeno y el sulfato que va volteando el tambor al girar sobre unos rodillos, accionado mediante un sistema de poleas, correas y engranejes con un electromotor. Al final del tambor haya un ciclón, para retener el polvo de sulfato arrastrado por los gases, que lo vierte en la misma tolva que sirve para recoger el sulfato transportado por el tambor del secador. Esta tolva corresponde a un elevador de cangilones, movido por un electromotor, que eleva el sulfato hasta un transportador de paletas horizontal suspendido a lo largo del techo del almacén, en el cual lo descarga por unas pequeñas tolvas equidistantes.

El almacén es rectangular y en él se dispone de una ensacadora automática, con la que se envasa al sulfato en sacos de yute o esparto de 100 kgs., de un molino quebrantador, para triturar el sulfato aglomerado, de una transportadora y de una estibadora.

PROCESO DE FABRICACION SEGUIDO

El proceso de fabricación del sulfato amónico seguido en la instalación, cuyo esquema se representa en la figura 1, se puede considerar dividido en las operaciones siguientes: evaporación del amoníaco, neutralización con amoníaco del ácido sulfúrico en el saturador seguido de la cristalización del sulfato amónico, centrifugación de la suspensión de sulfato, y neutralización y secado de la sal.

Para la puesta en marcha de la instalación, se comienza haciendo funcionar el exhaustor y se introduce en el saturador agua o las leñas madres de una marcha anterior en cantidad suficiente para lograr un buen borboteo del amoníaco, lo cual se logra cuando el líquido llega hasta un metro aproximadamente por encima de los borbotores de amoníaco. Luego se introduce ácido sulfúrico de 50-53° Bé hasta conseguir un baño con una acidez adecuada, pudiendo hacer funcionar al propio tiempo el inyector de vapor, con el fin de mezclar bien el baño. Cuando se tiene la acidez deseada, se comienza a introducir lentamente el amoníaco gaseoso, dejando correr el ácido para mantener la acidez del baño constante.

El amoníaco gaseoso se prepara a partir del amoníaco líquido, el cual se conduce por una tubería hasta la instalación desde los depósitos de almacenamiento de la instalación de obtención de amoníaco anhidro, según el procedimiento Claude, en los que se encuentra sometido a su presión de vapor, o sea, unos 8 á 10 kg/cm²., según la temperatura ambiente. A la entrada de la instalación de sulfato, la tubería de conducción del amoníaco líquido lleva una llave de paso seguida de un manómetro con los que se gradúa el gasto. Seguidamente, el amoníaco líquido se evapora en el evaporador Dyle-Bacalan pasando gasificado al separador y luego a los recalentadores en paralelo, que en la puesta en marcha se les ha dado entrada al vapor de recalentamiento aproximadamente media hora antes de hacer pasar el amoníaco. En los recalentado-

es, se recalienta el amoníaco a expensas del calor cedido por el vapor de agua inyectado, o por los vapores de escape del saturador, cuando ya el recalentador está bien caliente y la evaporación es intensa en el baño como consecuencia de la reacción de neutralización del ácido por el amoníaco, pudiendo suprimir lentamente la entrada de vapor al recalentador. En marcha normal, no se introduce nunca vapor en el recalentador, utilizándolo únicamente después de una parada y al poner de nuevo en marcha, cuando el baño no está ya bastante caliente.

El amoníaco gaseoso que sale de los recalentadores, va por una tubería, provista de manómetro diferencial, al inyector de vapor, que lo introduce en el saturador por los borbotores juntamente, si lo hay, con el de los vapores de escape del saturador recogidos en el separador. En la marcha normal, no se suele utilizar el inyector de vapor para no diluir el baño ácido, operando con sulfúrico de 50-53° Bé.

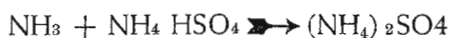
Cuando ya se ha cerrado la entrada de vapor en los recalentadores, se aumenta poco a poco el gasto de amoníaco hasta llegar al de marcha normal. Después de algún tiempo de funcionamiento y previas las determinaciones de acidez libre en el baño y de amoníaco en los gases de escape del saturador, se va reduciendo lentamente la acidez al valor deseado. El nivel del baño libre debe mantenerse siempre 10 cm. más bajo que el distribuidor de ácido y el ventilador continuamente en marcha, con el fin de que se haga bien la mezcla y de que el vapor desprendido por la reacción se expulse del saturador a la atmósfera.

El amoníaco gaseoso borbotea por las escotaduras laterales de los borbotores en el baño de ácido sulfúrico, constituido por el que entra por el distribuidor más el de las lejías madres de centrifugación que envían las bombas centrífugas. Estas lejías, según la disposición Lecocq, penetraban en el saturador por la tubería lateral que servía también para recoger el condensado del separador. Desde el año 1941, con arreglo o una modificación realizada por nosotros, dichas lejías se vierten en el depósito de espumas,

Como señala Drews (6), al comienzo del trabajo, cuando existe un exceso de ácido en el baño del saturador, se forma solamente el bisulfato amónico, soluble en el agua, según la reacción:

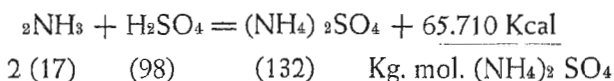


el cual permanece disuelto sin que tenga lugar ninguna separación de la sal. A medida que este sulfato ácido va siendo parcialmente neutralizado, por posterior introducción de más amoníaco, con arreglo a la reacción:



el baño se va enriqueciendo en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, hasta que, finalmente, cuando su concentración es apropiada, se precipita el sulfato amónico neutro, poco soluble, en forma cristalina en la parte cónica inferior del saturador. De aquí se saca junto con las lejías madres la suspensión resultante, en forma de un lodo espeso, por el agujero de vaciado del fondo, maniobrando a voluntad desde las centrifugadoras la palanca que acciona el tapón de cierre, vertiéndolo en la canal que lo conduce al distribuidor que precede a las centrifugadoras.

Como consecuencia de la dilución del ácido sulfúrico y de las reacciones de neutralización indicadas para la formación del sulfato neutro, que pueden resumirse en la reacción global:



la temperatura del baño sube hasta unos 90° — 110° C., según las condiciones de marcha, pues por cada kilogramo de sulfato neutro formado se liberan unas 220 calorías. Estas calorías desprendidas, que primero sirven para calentar el baño contenido en el saturador, se utilizan después para la evaporación del agua de la lejía ácida de aquél, y por esta razón es también posible la adición al saturador en explotación de las lejías madres, a las que también se añaden en ocasiones las obtenidas en el lavado de canales, de-

DISPOSICION DE LAS TUBERIAS DE LEJIAS MADRES

Disposici3n original - - - - -
ed. actual - - - - -

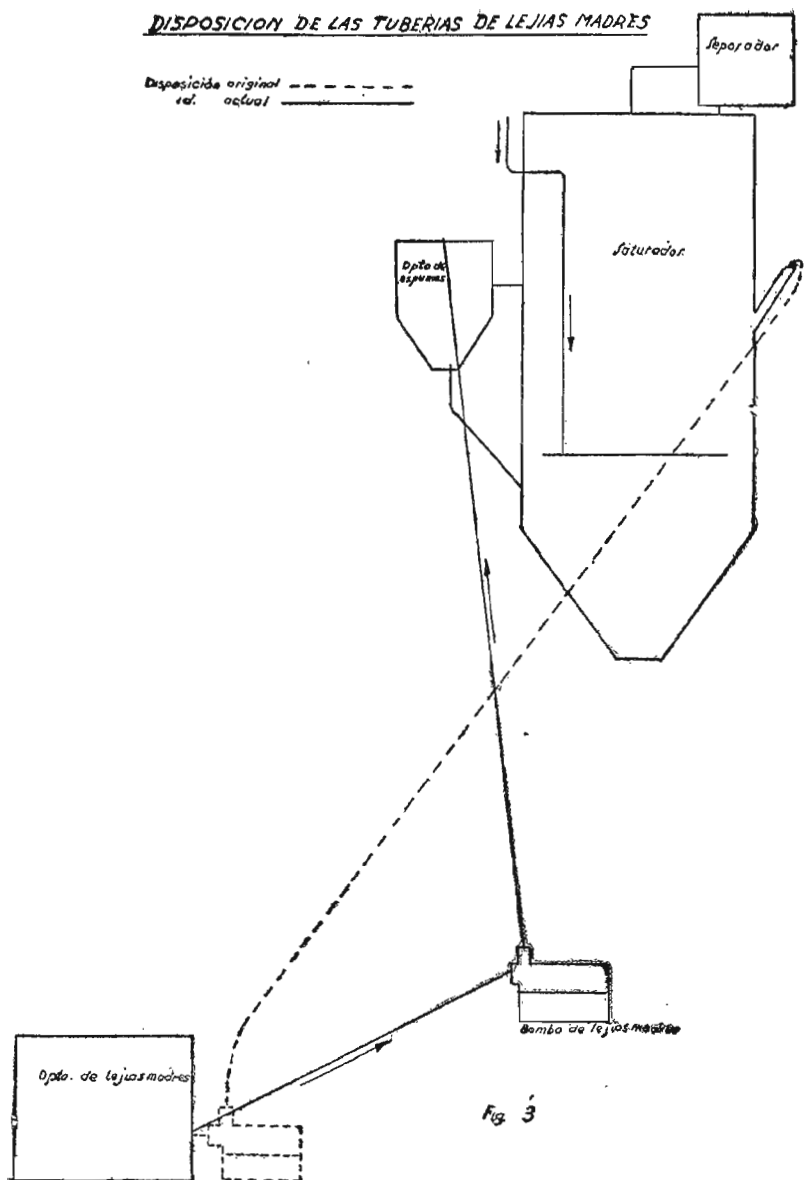


Fig 3

pósitos y centrifugadoras, y las resultantes de redissolver el sulfato ácido depositado en diversos lugares.

En la parada, para impedir que se cristalice la sal por enfriamiento del baño, se suele dejar correr el ácido en el distribuidor durante unos cinco minutos después de cerrar la entrada de amoníaco.

En general se trabaja con ácido sulfúrico de 50—53° Bé. obtenido en una instalación de cámaras Gaillard de la misma Sociedad, pero en algunas ocasiones, por necesidades de fabricación, también se utilizan los ácidos de 60° y 66° Bé diluido. Dichos ácidos industriales contienen impurezas que influyen en el color de la sal obtenida y en su cristalización, como veremos más adelante.

El lodo espeso de cristales de sulfato y lejías madres de cristalización que va a las centrifugadoras se extrae, en marcha normal, cuando la concentración de la sal en el líquido es de unos 300-700g por litro. Si el sulfato llega demasiado espeso a las centrifugadoras, se suele cerrar la entrada de amoníaco y la de ácido hasta normalizarlo.

En las condiciones de marcha reseñadas, solía formarse una costra de sulfato sobre las paredes del saturador y a la altura del nivel superior del baño y entrada del ácido, constituyendo un anillo que estaba fuertemente adherido, teniendo que arrancarlo a pico después de las paredes. Por otra parte, el depósito de espumas se obstruía después de un día o dos de marcha, y, además, en el fondo cónico del saturador, también se depositaba sulfato aglomerado y fuertemente pegado a las paredes como el del anillo superior. Para evitar esto, se realizó una modificación que expon-dremos en uno de los ensayos.

En la centrifugación el sulfato amónico se separa del cesto de la centrifugadora horizontal, Robatel, una vez eliminadas las lejías madres, mediante una cuchilla que se acciona por una palanca exterior, y en la vertical, Walschaerts, con una espátula de madera; en la Escher Wyss la separación se hace automática y continua-

mente. Las centrifugadoras vierten el sulfato en el transportador de paletas que lo lleva hasta el secador.

El secador funcionaba normalmente con el gasógeno apagado, sirviendo solamente la corriente de aire que se establecía naturalmente a través de él para secar el sulfato, que en esta forma salía en condiciones relativamente apropiadas para enviarlo al almacén mediante el elevador y transportador situados a continuación.

La fiscalización de la fabricación, a partir del año 1940, en que se nos encomendó la dirección de esta instalación juntamente con la de los ácidos sulfúrico y nítrico, la organizamos a base de hacer periódicamente el registro de las lecturas de la presión del amoníaco, aire, vapor, etc.; el caudal, densidad, temperatura y contenido en ácido nitrosado del ácido sulfúrico a la entrada del saturador; la densidad, temperatura y acidez libre del baño; la concentración de la suspensión de sulfato a la salida del saturador; la densidad y temperatura de las lejías madres; el amoníaco contenido en los gases de escape del saturador; y el aspecto, composición granulométrica y composición química del sulfato obtenido, determinando su humedad, ácido libre, contenido en nitrógeno y residuo fijo de muestras tomadas en diferentes lugares de la instalación. También se anotaban los consumos diarios y las producciones de sulfato amónico.

El sulfato obtenido, antes de establecer tales condiciones de marcha, tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal cristalina grisacea o amarillenta, aglomerada en parte.

Composición granulométrica: No se determinaba.

Composición química (media de cuatro análisis):

Humedad	5,50 ‰
Acido libre.....	0,93 »
Nitrógeno	20,30 »
Residuo fijo.....	0,17 »

La acidez del sulfato amónico que denominamos como ácido

libre, está en realidad constituida por H_2SO_4 libre y el HSO_4 , semilibre formando el NH_4HSO_4 .

MODIFICACIONES INTRODUCIDAS EN EL PROCESO Y ENSAYOS DE OBTENCION DE SULFATO AMONICO EN CRISTALES GRUESOS

Antes de describir los ensayos realizados, vamos a tratar de algunas nociones fundamentales sobre la teoría y tecnología de la cristalización en las disoluciones.

1. *Teoría y tecnología de la cristalización.*

En la preparación de materia cristalina a partir de una disolución hay que considerar comprendidas dos etapas: los cristales deben formarse primero y después crecer. En la teoría se puede, por consiguiente, considerar por conveniencia, según Mc. Cabe indica en Perry (11): la formación de nucleos cristalinos, el crecimiento de los cristales y la interacción entre la formación y el crecimiento.

En el proceso de la cristalización en una disolución, según el autor últimamente citado y también Rius y Miró (12), intervienen muchas variables, de entre las cuales podemos citar para nuestro caso, por su importancia, la temperatura y la concentración, ya que la formación de cristales solo es posible en disoluciones saturadas y la saturación implica una concentración y una temperatura determinadas que en las disoluciones sobresaturadas influyen en el grado de sobresaturación, el cual tiene frecuentemente mucha importancia en la marcha de la cristalización. Además, hay que considerar la intensidad de la agitación, la acidez del baño y la pureza de la disolución.

Como la cristalización se realiza llevando la disolución a un estado de sobresaturación, es posible, en primer término, evaporar el disolvente hasta alcanzar una concentración tal que la diso-

lución, luego de enfriada, quede sobresaturada respecto al componente que se desea separar en forma de cristales, o bien, como en nuestro caso, seguir evaporando después de la saturación de modo que, a medida que se elimina disolvente se produzca la cristalización en el mismo aparato en el que se lleva a cabo la evaporación.

La formación de nuevos núcleos cristalinos se puede originar: espontáneamente a partir de las soluciones, por frotamiento de los cristales existentes, por choque mecánico, por la influencia de la inoculación de cristales ya existentes y por variaciones locales de la concentración en zonas restringidas. Estas diversas causas de formación de núcleos cristalinos interfieren entre sí y usualmente no es posible separarlas completamente en cualquier caso dado.

Las impurezas en la disolución pueden inhibir la formación de nuevos núcleos cristalinos, o pueden tener un importante efecto sobre la velocidad de su crecimiento. Aparentemente, la inhibición del crecimiento es debida a la absorción de la impureza sobre la cara del cristal. No ha sido descubierta la regla general que gobierna este fenómeno. La cantidad de impureza absorbida depende no solo del material y la impureza, sino que varía de una cara a otra del mismo cristal. La cara que absorbe la mayor cantidad de impureza debe tener las velocidades de traslación más bajas, y de aquí que debe incrementar su tamaño relativo a las otras caras.

Con relación a los aparatos utilizados, es conveniente recordar que la cristalización puede tener lugar durante el enfriamiento de una disolución concentrada o al propio tiempo que se elimina al disolvente por evaporación, en cuyo caso, que es el que nos interesa especialmente, el aparato de cristalización es un evaporador.

2. *Granulación*

Desde el punto de vista industrial y agrícola interesa fundamentalmente en la obtención del sulfato amónico lograr una bue

na granulación. Se dice que un producto está granulado, según Curtis (5), cuando ha sido puesto en forma de partículas relativamente pequeñas pero no pulverulentas y de una dimensión sensiblemente uniforme. Esto se puede lograr por cristalización, y en el caso del sulfato amónico, los norteamericanos emplean un cristizador continuo del tipo Swenson-Walker, permitiéndoles obtener un producto perfectamente uniforme, fácil de desparramar. A veces, sin embargo, es necesario cribar el producto para eliminar lo fino, que se redisuelve, y lo grueso, que se muele nuevamente, puesto que en la obtención de cristales grandes y uniformes se tropieza con la imposibilidad de impedir la formación continua de nuevos gérmenes, y, por tanto, de la coexistencia de cristales grandes con otros mucho más pequeños.

En los ensayos que reseñaremos a continuación, estudiaremos sucesivamente la influencia de la temperatura del baño con agitación natural, la de la agitación del baño según el modo de circular las lejías madres, la de la agitación del baño con aire o con vapor, la de la acidez del baño, la de la agitación del baño con gas de coquería y la de la adición de fosfatos al baño para eliminar las impurezas en la formación de cristales gruesos. Los experimentos se realizaron en diferentes épocas, según las posibilidades y los medios industriales de fabricación.

3. Influencia de la temperatura del baño con agitación natural en la cristalización del sulfato amónico.

Hay que tener en cuenta que si se eleva demasiado la temperatura del baño en el saturador, se originará una evaporación más intensa del agua y, como consecuencia, un aumento en la concentración ácida del baño. Si, por el contrario, desciende demasiado la temperatura, disminuirá la solubilidad del sulfato dando lugar a una sobresaturación que ocasionará una rápida cristalización de sulfato fino en grandes cantidades que perturbarán la marcha de la instalación. En tal caso, se debe disminuir la proporción de

amoníaco a la entrada del saturador y variar rápidamente la concentración del baño añadiendo ácido sulfúrico y agua caliente para radisolver las masas de sulfato formadas.

Por otra parte, como indican Glaud y sus colaboradores (8), parece ser que al elevarse la temperatura del baño, los cristales obtenidos resultan más finos, según deducen en sus experiencias de laboratorio. Por consiguiente, se ve que la temperatura debe mantenerse lo más constante posible, y no muy alta, entre ciertos límites que condiciona la marcha de la instalación.

En la instalación, en marcha normal y en todos los ensayos, hemos procurado mantener la temperatura del baño entre los 90° y 110° C., y, a ser posible, entre 100° y 110° C., que es la que presenta el baño con producciones normales y cuando se ejerce una estrecha vigilancia sobre todo el proceso de fabricación. Tales límites de temperatura, son los más apropiados para lograr una producción normal de sulfato amónico.

Observando tales condiciones, funcionó la instalación nueve días seguidos de mes de un modo similar al que se señala en la Tabla III, correspondiente al día intermedio de toda la marcha.

TABLA III

Horas	Amoniaco	Acido Sulfúrico		B A Ñ O			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ² .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspe c.
6	2	53,1	17	32,4	102	36	33,2	93	12	B.A.
7	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	»	53,2	17	32,3	100	40	33,0	92	13	B.A.
9	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	»	53,0	18	32,6	104	38	33,4	90	15	B.A.
11	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	»	53,3	22	32,4	103	40	33,6	92	14	B.A.
13	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	»	53,2	24	33,0	102	40	33,0	90	11	B.A.
15	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	»	53,0	25	33,0	101	40	33,3	88	10	B.A.
17	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	»	53,0	23	32,3	102	38	33,2	89	10	B.A.
19	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	»	53,2	20	32,6	101	35	33,0	88	14	B.A.
21	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	»	53,2	20	32,5	103	38	33,2	89	12	B.A.
23	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	»	53,3	20	32,6	104	40	33,0	90	14	B.A.
1	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	»	53,0	19	32,5	103	38	33,3	92	11	B.A.
3	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	»	53,0	19	32,4	102	40	33,0	91	12	B.A.
5	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MoT	2	53,1	20	32,6	102	38	33,2	90	148	B.A.

OBSERVACIONES.—Con agitación natural, originada por el borboteo del amoniaco gaseoso en el baño, circulación de las lejías madres por la tubería de la toma de muestras y centrifugando con la centrifugadora Robatel de eje horizontal.

Producción de sulfato húmedo = 18.100 Kgs.; producción de sulfato húmedo por m³/sat. = 1,20 Tm.

Los resultados mensuales de toda la marcha fueron: Producción media diaria = 16.000 kgs.; producción por m³ de saturador = 1,06 Tm.

El sulfato amónico recogido en el almacén tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal cristalina blanca grisácea o blanca amarillenta, formada por grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 1,4 mm. retenidos por tamiz n.º 20				% d.	% a.
»	entre	1,4 » y 1,1 mm	» » » 25	<u>1,9</u>	<u>1,9</u>
»	»	1,1 » » 0,9 » » » »	» » » 30	<u>1,7</u>	<u>3,6</u>
»	»	0,9 » » 0,7 » » » »	» » » 40	<u>1,6</u>	<u>5,2</u>
»	»	0,7 » » 0,5 » » » »	» » » 60	15,1	20,3
»	»	0,5 » » 0,3 » » » »	» » » 90	4,8	25,1
»	»	0,3 » » 0,2 » » » »	» » » 120	36,2	61,3
»	menores de	0,2 » pasados	» » » 120	<u>38,7</u>	100,0
				100,0	

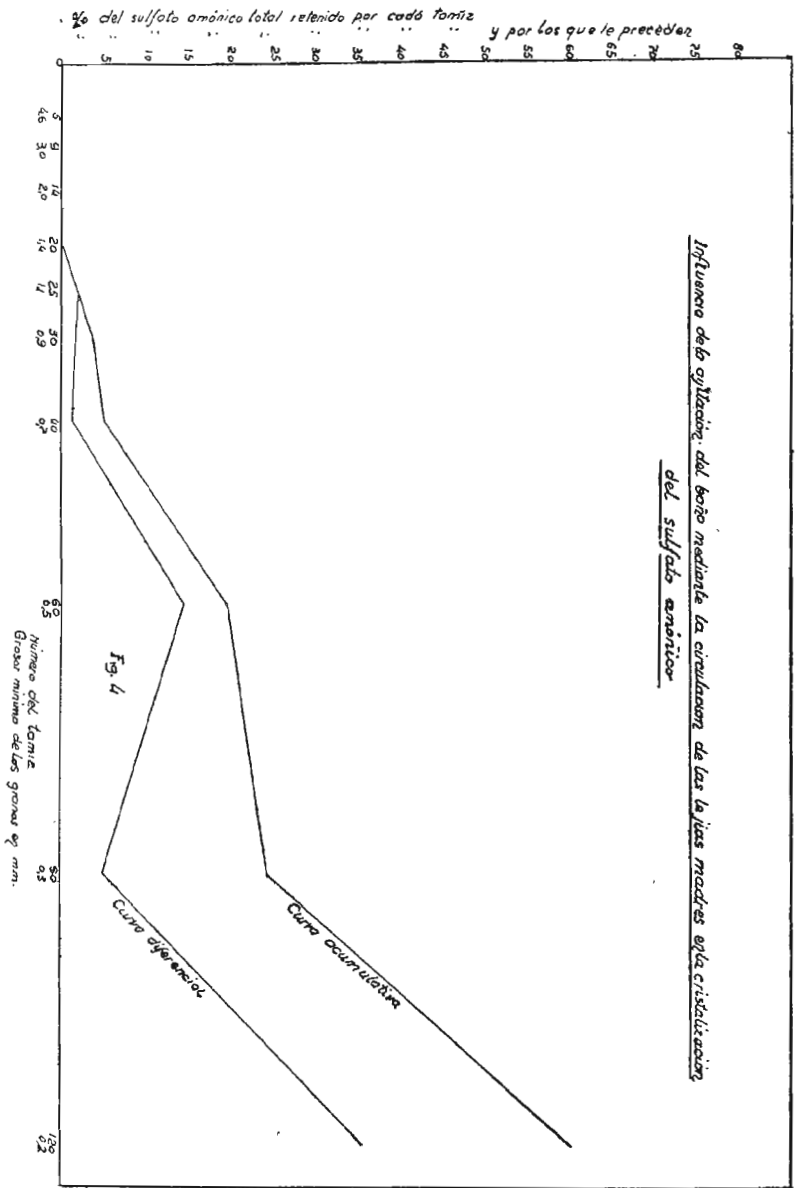
Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados.

Composición química:

Humedad.....	2,12 %
Acido libre.....	0,49 %
Nitrógeno...	20,87 »
Residuo fijo.....	0,16 »

El examen microscópico se hacía con un microscopio de 50× de aumento. La composición granulométrica, según el análisis por tamizado, de éste y los siguientes ensayos, se hacía con un juego de tamices redondos de 200 mm. de diámetro, 50 mm. de altura de los bordes sobre el tejido, y provistos de tapa y recipiente colector de productos.

La representación gráfica de la composición granulométrica se da en la fig. 2. En este ensayo y en todos los restantes, damos las



curvas diferenciales obtenidas representando en ordenadas los tantos por ciento del sulfato amónico total retenido por cada tamiz y en abscisas el número del tamiz y el grosor mínimo de los granos en mm., y las curvas acumulativas, en las que se representan en ordenadas la suma de todas las fracciones que son retenidas por cada número del tamiz y por los que le preceden y en abscisas como en el caso anterior.

El análisis químico se hacía según los métodos clásicos, siguiendo el tratado de Berl, Lunge, D'Ans (2), por lo cual no los reseñamos.

Por consiguiente, se deduce de los resultados precedentes que, operando con amoníaco anhidro, ácido sulfúrico comercial de 53° Bé, una densidad en el baño de unos 33° Bé a 100°—105°C. de temperatura y 35—40 g/l de acidez, con agitación natural originada por el borboteo del amoníaco gaseoso en el baño, circulación de leñas madres por la tubería de toma de muestras y centrifugando con centrifugadora Robatel horizontal, para una producción diaria de 18.100 kgs. de sulfato húmedo, o sea, 1,20 Tm. por m³. efectivo de saturador,—la cual corresponde a un valor muy bajo, pues es de un tercio aproximadamente de la capacidad de producción diaria del saturador,—se obtiene un sulfato amónico de color blanco grisáceo o amarillento, constituido por grumos aglomerados y materia amorfa, presentando un máximo de cristales inferiores a 0,2 mm. del 38,7 por ciento, seguido de otro de cristales comprendidos entre 0,3 mm. y 0,2 mm. de 36,2 por ciento, y un tercero de cristales entre 0,7 mm. y 0,5 mm. de 15,1 por ciento; o sea, que según el análisis granulométrico acumulativo, presentaba 1,9 por ciento de cristales superiores a 1,1 mm., 20,3 por ciento superiores a 0,5 mm., 61,3 por ciento superiores a 0,2 mm., y 38,7 por ciento inferiores a 0,2 mm. El análisis químico indica una humedad normal, en las condiciones en que se operó, una acidez alta, un contenido en nitrógeno normal y más bien bajo contenido en residuo fijo.

4. *Influencia de la agitación del baño mediante la circulación de las lejías madres.*

Con el fin de tratar de eliminar la formación de las costras de sulfato amónico y la obstrucción del depósito de espumas del saturador que, como ya indicamos, se producía siempre al poco tiempo de poner en marcha trabajando del modo señalado, al propio tiempo de ver la influencia que tendría en la cristalización, ensayamos, en los meses de mayo y junio de 1941, una modificación, que se puede apreciar en la figura 3 y en el esquema general de la figura 1, consistente en verter las lejías madres, procedentes de las centrifugadoras, en el depósito de espumas, en lugar de hacerlo en la tubería lateral, como señalaban los planos originales del sistema Lecocq, por la que penetraba también el ácido condensado del separador, al propio tiempo que servía para la toma de muestras del baño en la fiscalización del proceso de fabricación.

Después de varios días de marcha, operando de acuerdo con esta modificación, pudimos comprobar que ya no se obstruía el depósito de espumas, logrando ver realizada la idea que nos determinó a realizar dicha reforma, de que el baño circulase continuamente en marcha normal desde el saturador al depósito de espumas por arriba, se mezclase en éste con las lejías madres que vierten en él las bombas y penetrasen nuevamente en el saturador por la tubería inferior de comunicación. De este modo, se pudo hacer funcionar ya sin obstrucciones el depósito de espumas, con lo cual se podían separar éstas en él cuando se formaban y se consideraba conveniente. Además, se observó que, por tener el baño una mejor agitación, disminuía la cantidad de sulfato acumulado en forma de una costra anular fuertemente adherida a las paredes del saturador en la parte superior del baño, así como la que también se pegaba al fondo cónico del saturador.

Según informes particulares, en las fábricas francesas de Waziers (Douai) de la «Sté. des Mines d'Aniche» y en la de Decazeville de la «Sté. de Comentry, Fourchambault y Decazeville» tam-

bién reintroducían las lejías madres en el saturador por el depósito de espumas, además del ácido condensado en el separador. De manera análoga procedían, según notifican Irvine y otros (9) en la fábrica alemana de sulfato amónico de la Köln-Kalk.

Los resultados señalados los confirmamos de nuevo trabajando en las mismas condiciones durante dos marchas con un total de 16 días de fabricación. Las condiciones de marcha correspondientes a un día del mes señalado, análogas a las de los restantes días, se dan en la Tabla IV.

Los resultados obtenidos durante toda la marcha del mes fueron: Producción media diaria = 10.500 kgs.; producción por m³. efectivo de saturador = 0,70 Tm.

Las características del sulfato amónico recogido en el almacén eran las siguientes:

Aspecto: Sal cristalina blanca grisácea o blanca amarillenta, formada por grumos y materia amorfa, según examen microscópico.

TABLA IV

Horas	Amoniaco	Acido Sulfúrico		B A Ñ O			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ² .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	H ₂ SO ₄ A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspe. c.
6	2	53,0	17	32,3	106	40	33,0	90	12	B.A.
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	2	53,0	17	32,1	105	37	33,4	92	10	B.A.
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	2	52,7	17	32,2	106	38	33,4	93	12	B.A.
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	1 ¹ / ₂	52,7	16	32,4	105	40	33,5	93	14	B.A.
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	1 ¹ / ₂	52,9	15	32,6	100	41	33,0	90	8	B.A.
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	1 ¹ / ₂	53,0	17	32,5	100	40	33,5	91	9	B.A.
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	1 ¹ / ₂	53,0	16	32,7	99	41	33,3	90	8	B.A.
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	1 ¹ / ₃	53,0	16	32,5	100	38	33,0	89	7	B.A.
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	2	53,0	15	32,4	102	36	33,0	88	8	B.A.
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	2	52,8	14	32,3	103	40	33,2	90	11	B.A.
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2	52,8	14	32,2	104	38	33,0	92	10	B.A.
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	2	52,6	14	32,4	103	37	33,0	91	11	B.A.
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MoT	134	52,9	16	32,4	102	39	33,2	91	120	B.A.

OBSERVACIONES.—Con agitación natural, aumentada por la circulación de las lejías madres por el depósito de espumas, y centrifugando con la centrifugadora Robatel de eje horizontal.

Producción de sulfato húmedo = 17.400 Kgs.; producción de sulfato húmedo por m³/sat. = 1,16 Tm.

DISPOSICIÓN DE LA TUBERÍA DE AIRE COMPRIMIDO

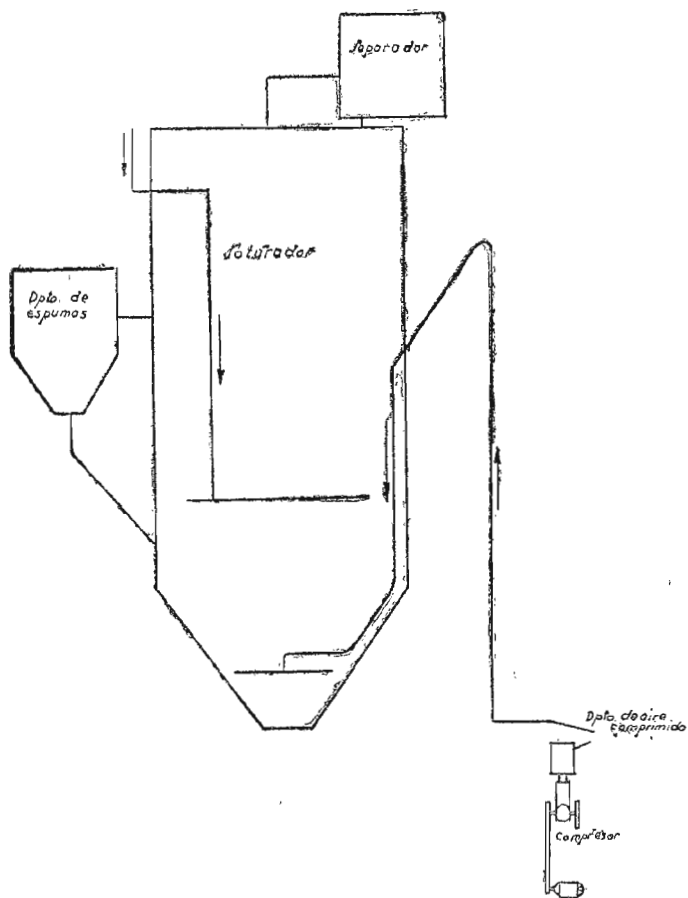


Fig. 5

Composición granulométrica:

	<u>% d.</u>	<u>% a.</u>
Cristales mayores de 1,4 mm. retenidos por tamiz n.º 20	2,0	2,0
» entre 1,4 mm. y 1,1 mm. » » » » 25	1,8	3,8
» » 1,1 » » 0,9 » » » » 30	1,5	5,3
» » 0,9 » » 0,7 » » » » 40	14,5	19,8
» » 0,7 » » 0,5 » » » » 60	5,1	24,9
» » 0,5 » » 0,3 » » » » 90	36,0	60,9
» » 0,3 » » 0,2 » » » » 120	39,1	100,0
» menores de 0,2 mm. pasados » » » » 120	100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados.

Composición química:

Humedad.	2,60 %
Acido libre.	0,39 »
Nitrógeno.....	20,88 »
Residuo fijo.....	0,28 »

En la figura 4 se da la representación gráfica de la composición granulométrica. De su observación juntamente con la de los restantes resultados, se deduce que, operando con amoníaco anhidro, ácido sulfúrico de 53° Bé, una densidad en el baño de unos 33° Bé, a 99°—106°C. de temperatura y 36-41 g/l de acidez, condiciones análogas a las del ensayo anterior, y con la agitación natural del baño aumentada por la circulación de las lejías madres por el depósito de espumas y centrifugando con la centrifugadora Robatel horizontal, para una producción diaria de 17.400 kgs. de sulfato húmedo, o sea, 1,16 Tm. por m³ efectivo de saturador,—la cual corresponde a un valor bajo de aproximadamente un tercio de la capacidad de producción diaria del saturador,—se obtiene un sulfato amónico de color blanco grisáceo o amarillento, constituido por grumos aglomerados y materia amorfa, presentando un máximo de cristales inferiores a 0,2 mm. del 39,1 por ciento seguido de otro de cristales comprendidos entre 0,3 mm. y

0,2 mm. de 36,0 por ciento y un tercero de cristales entre 0,7 mm. y 0,5 mm. de 14,5 por ciento; es decir que, según el análisis granulométrico acumulativo, presentaba 2,0 por ciento de cristales mayores de 1,1 mm., 19,8 por ciento mayores de 0,5 mm., 60,9 por ciento mayores de 0,2 mm. y 39,1 por ciento menores de 0,2 mm. El análisis químico indica una humedad normal en las condiciones de marcha, una disminución de la acidez, un contenido en nitrógeno normal y un mayor contenido en residuo fijo que en el primer ensayo.

Por lo tanto, la modificación realizada no ha afectado sensiblemente el grosor de los cristales del sulfato amónico obtenido y solamente ha influido en el funcionamiento del depósito de espumas y en la eliminación de una gran parte de las costras adheridas a las paredes del saturador. Por otra parte, se deduce que el depósito de espumas se puede considerar innecesario al proyectar un nuevo saturador cuando no haya necesidad de añadir alguna substancia al saturador para recoger en aquél las espumas formadas en el baño. También creemos que la disposición ya indicada de los borbotores de amoníaco del saturador Lecocq no resulta tan apropiada como la de otros más modernos, en los que se dispone de una corona con agujeros en la cara interna, lo cual permite una mejor distribución del amoníaco gaseoso al borbotear en el baño ácido, que ocasiona una mayor uniformidad en la agitación natural de la disolución, en la concentración y en la temperatura.

5. *Influencia de la agitación del baño con aire.*

Por lo que se refiere a la influencia de la agitación del baño con aire u otros gases indiferentes en la obtención de cristales gruesos de sulfato amónico en el saturador, Collard y Tobback (4) señalan que es necesario diluir el amoníaco gaseoso en un gas neutro como el aire, vapor, etc., antes de introducirlo en el saturador, a

fin de moderar la reacción exotérmica de formación de sulfato y para impedir sobrecalentamientos locales.

Drews (6) indica que, con el saturador de forma usual, la agitación con dichos gases ejerce escasamente influencia en el grosor de los cristales de la sal obtenida. Además señala que, por otra parte, se ha reconocido que se obtiene una sal cristalina gruesa en el saturador cuando se cuida para ello de que los cristales pequeños formados en primer lugar se mantengan largo tiempo en suspensión de modo apropiado hasta que sean del grosor usual acostumbrado. Esto se alcanza mediante agitación con gases inertes como aire, nitrógeno, anhídrido carbónico o análogos, o mediante dispositivos especiales, como bombas, inyectores, etc., que mantengan el baño en circulación dentro del saturador hasta que se alcanza el grosor necesario de los cristales, los cuales se depositan a consecuencia de su propio peso. También indica que las tuberías dentro de los saturadores pueden llegar a producir dichas circulaciones, y que para la solución de estos problemas extraordinariamente importantes se han dado una serie de propuestas patentadas por la «Ruhrchemie A. G.», la «Soc. An. Apparails et Evaporateurs Kestner» y «C. Still G. m. b. H.»

Berthelot (3) hace notar que, para evitar reacciones violentas acompañadas de proyecciones peligrosas de ácido sulfúrico en el saturador, se impone rigurosamente el acompañamiento del amoníaco sintético con aire o vapor de agua paralelamente a su entrada en el saturador. Señala, seguidamente, que durante largo tiempo se ha tendido al empleo exclusivo del aire, el cual se incorpora al amoníaco en una proporción tal que la mezcla aeriforme entrante en el saturador incluya de 8 a 10 g. de amoníaco por metro cúbico. Tal manera de operar presenta, según dicho autor, tres inconvenientes nocivos a una buena explotación.

Debido, en primer término, a la presencia del oxígeno introducido en el baño de ácido sulfúrico, los metales y aleaciones a base de cobre que entran en contacto con el ácido, se deterioran rápidamente. Si no ocurre esto en las coquerías, se debe a la au-

sencia práctica de oxígeno en el gas, que no suele pasar del 0,5—0,7 por ciento, y a la presencia del hidrógeno sulfurado que engendra un sulfuro el cual obstaculiza la corrosión del metal subyacente.

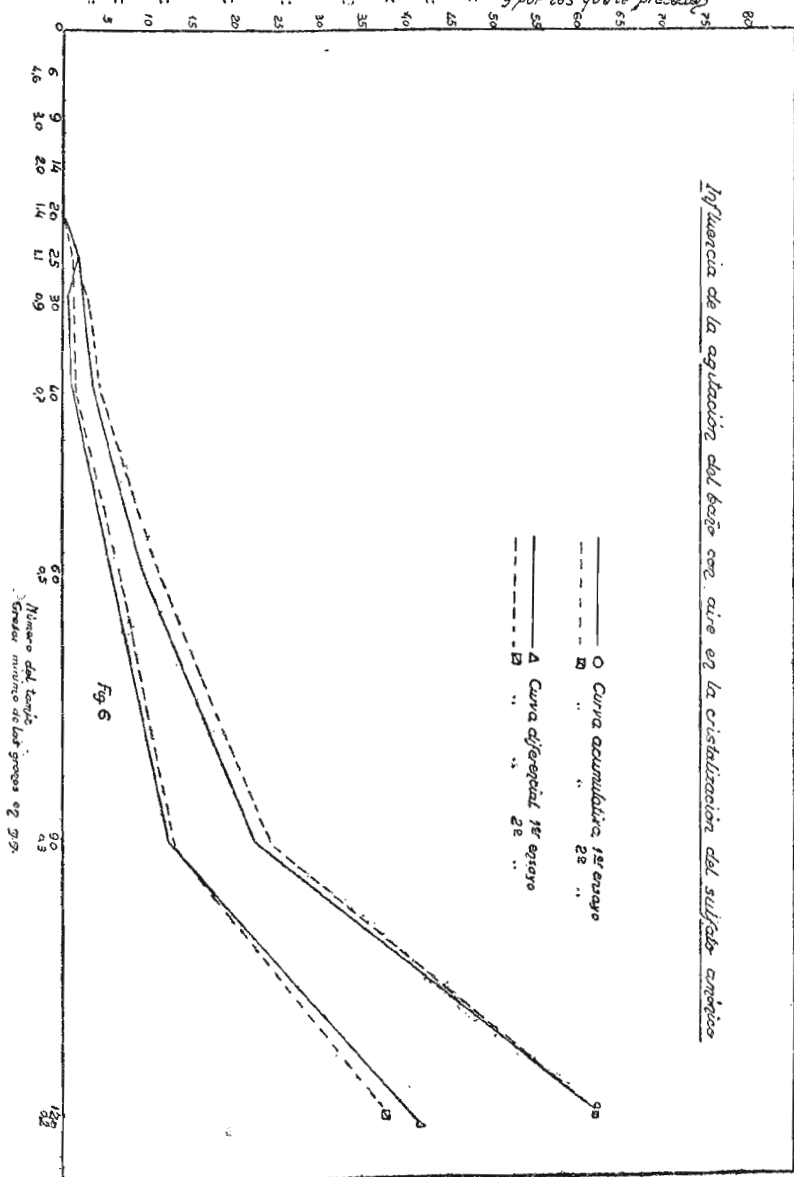
En segundo lugar, por las proyecciones de salmuera muy concentradas contra las paredes y la cubierta del saturador, se forman estalactitas que terminan obstruyendo el aparato. Para obviar este inconveniente, conviene hacer uso de un saturador de dimensiones exageradas, o incorporar a la mezcla aeriforme una fuerte proporción de vapor, para facilitar, con sus productos de condensación, la disolución de las incrustaciones salinas.

Por último, bajo la acción del aire, las sales ferrosas que se encuentran inevitablemente en el ácido sulfúrico pasan al estado de sales férricas, y éstas favorecen la formación de los cristales de sulfato amónico en la forma rómbica que son muy finos, dando como resultado dificultades fuertemente apreciables para la centrifugación del sulfato amónico.

Por todo lo cual, se ha reconocido finalmente más ventajoso, según dicho autor, no recurrir a la dilución del amoníaco anhidro con el aire, tendiéndose hoy a recurrir únicamente a la intervención del vapor.

Con el fin de estudiar experimentalmente lo que se ha indicado relativo a la influencia del aire como medio de agitación en la obtención de sulfato amónico en cristales gruesos, montamos, en el saturador de la instalación Lecocq, un dispositivo, indicado en la figura 5, compuesto por una corona de tubo de plomo situada hacia la mitad de la parte cónica y debajo de los borbotores de amoníaco, provista de agujeros de borboteo y en comunicación, a través de la tubería lateral de toma de muestras del saturador, con un recipiente de aire comprimido, al que alimentaba un compresor de aire. Este era de la marca Sullivan, descargando 1.250 litros por minuto. Podía trabajar hasta 7 kg./cm² de presión. Funcionaba mediante un electromotor Thompson enlazado con una correa plana de transmisión.

gto del sulfato amónico total rotendido por cada tamiz y por los que le precedan



Los ensayos de agitación del baño con aire, se hicieron durante dos meses. En el primer mes funcionó la instalación de sulfato amónico diez días, agitando el baño con aire desde el momento de poner en marcha y con la circulación de las lejías madres por el depósito de espumas. Las condiciones de marcha para un día intermedio, después de cinco días de funcionamiento, se indican en la Tabla V, no dando las de los restantes días por ser similares y para no alargar demasiado este trabajo.

TABLA V

Horas	Amónico		Acido Sulfúrico		B A Ñ O			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm2.	P kg/cm2.	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	H ₂ SO ₄ A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
6	1 ¹ / ₂	3	51,0	31	33,0	99	31	34,0	93	8	B.A.
7	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	»	»	51,5	32	33,0	100	30	34,5	94	12	B.A.
9	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	»	»	51,0	31	34,0	100	32	34,5	93	7	B.A.
11	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	»	»	51,5	33	33,0	102	31	34,5	95	10	B.A.
13	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	»	»	50,0	33	33,5	105	32	34,5	96	8	B.A.
15	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	»	»	50,2	32	33,4	103	33	34,4	94	11	B.A.
17	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	»	»	50,0	32	33,0	100	32	34,5	93	8	B.A.
19	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	»	»	50,0	30	33,2	100	32	34,4	94	9	B.A.
21	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	»	»	50,0	33	34,0	98	31	33,0	97	7	B.A.
23	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	»	»	53,0	32	33,7	99	32	33,6	96	9	B.A.
1	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	»	»	52,7	31	34,0	100	30	32,7	98	6	B.A.
3	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	»	»	51,0	32	33,6	103	30	33,0	96	8	B.A.
5	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MoT	1 ¹ / ₂	3	51,0	32	33,4	101	31	33,9	95	103	B.A.

OBSERVACIONES.—Con agitación natural, aumentada por la circulación de las lejías madres por el depósito de espumas y por la agitación con aire. Centrifugando con la centrifugadora Robatel de eje horizontal.

Producción de sulfato húmedo = 22.900 Kgs.; producción de sulfato húmedo por m3/sat. = 1,53 Tm.

Durante los diez días de marcha del mes se obtuvieron los siguientes resultados: producción media diaria = 18.740 kgs.; producción por m³. efectivo de saturador = 1,25 Tm.

El sulfato recogido en el almacén, durante los 10 días de marcha, tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal cristalina blanca grisácea o blanca amarillenta, formada por placas, grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 1,4 mm. retenidos por tamiz n.º 20	% d.	% a.
» entre 1,4 mm. y 1,1 mm. » » » 25	<u>1,8</u>	<u>1,8</u>
» » 1,1 » » 0,9 » » » » 30	<u>0,8</u>	<u>2,6</u>
» » 0,9 » » 0,7 » » » » 40	<u>1,3</u>	<u>3,9</u>
» » 0,7 » » 0,5 » » » » 60	5,9	9,8
» » 0,5 » » 0,3 » » » » 90	12,5	22,3
» » 0,3 » » 0,2 » » » » 120	40,2	62,5
» menores de » » 0,2 » pasados » » 120	<u>37,5</u>	100,0
	100,0	

Nota: Subrayando, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados.

Composición química:

Humedad.....	4,42 %
Acido libre.....	0,49 »
Nitrógeno.....	20,80 »
Residuo fijo.....	0,28 »

La representación gráfica de la composición granulométrica se da en la figura 6.

En el 2.º mes se hicieron dos marchas, con un total de 22 días de fabricación, agitando el baño con aire desde el momento de poner en marcha y haciendo funcionar la circulación de las leñas madres por el depósito de espumas. Se trabajó en ambas marchas con menos gasto y presión de amoníaco y aire y menos producción diaria de sulfato, para ver si había alguna diferencia en los

resultados con relación al ensayo anterior del mes de octubre. Las condiciones de marcha después de 12 días de funcionamiento en la primera marcha, de 13 días, se dan en la Tabla VI, las cuales son análogas a las de los restantes días, que se omiten por brevedad. En la segunda marcha, de 9 días, las condiciones fueron similares y los resultados análogos, por lo cual no las reseñamos para no extendernos demasiado.

Los resultados totales correspondientes al 2.º mes fueron los siguientes: producción media diaria = 14.150 kgs.; producción por m³. efectivo de saturador = 0,95 Tm.

TABLA VI

Horas	Amoniaco		AIRE		Acido Sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ² .	P kg/cm ² .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	H ₂ SO ₄ A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cont.	Aspec.		
6	1/2	2	53,0	30	31,2	87	31	32,4	74	3	B.A.		
7	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
8	»	»	53,0	28	31,4	89	30	32,1	72	3	B.A.		
9	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
10	»	»	53,5	28	31,0	88	29	32,3	73	4	B.A.		
11	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
12	»	»	53,5	25	31,6	90	30	32,6	75	4	B.A.		
13	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
14	»	»	53,4	25	31,4	88	31	32,3	75	3	B.A.		
15	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
16	»	»	53,2	24	31,3	89	30	32,4	74	3	B.A.		
17	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
18	»	»	52,0	28	31,0	88	30	32,0	73	3	B.A.		
19	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
20	1/4	»	52,0	30	31,2	87	31	32,3	70	3	B.A.		
21	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
22	»	»	52,5	27	30,5	87	30	31,0	71	3	B.A.		
23	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
24	»	»	52,5	28	31,0	88	30	32,0	70	2	B.A.		
1	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
2	1/2	»	52,6	27	30,0	89	31	31,0	69	2	B.A.		
3	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
4	1/4	»	52,5	26	30,0	86	30	31,3	68	4	B.A.		
5	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
MoT	1/3	2	52,8	27	30,9	88	31	31,9	72	37	B.A.		

OBSERVACIONES.—Con agitación natural, aumentada por la circulación de las lejías madres por el depósito de espumas y por la agitación con aire. Centrifugando con la centrifugadora Robatel de eje horizontal.

Producción de sulfato húmedo = 10.500 kgs.; producción de sulfato húmedo por m³/sat. = 0,70 Tm.

La proporción de aire y amoníaco era 3,7 kg. de amoníaco por m³. de aire, para la primera marcha, y para la segunda, 2,8 kg. NH₃ por m³. Valor bastante superior al que, según Barthelot (3), se tiene en las coquerías entre el amoníaco y el gas, el cual es de unos 8-10 g. por m³. En algunas coquerías, el gas que llega a los saturadores tiene una proporción de amoníaco de 5-6 g. por m³., saliendo de aquellos con unos 0,05 g. por m³.

El sulfato amónico recogido en el almacén, en los 13 días de la primera marcha, tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal cristalina blanca grisácea o blanca amarillenta, formada por placas, grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 1,4 mm. retenidos por tamiz n.º 20	°/o d.	°/o a.
» entre 1,4 mm. y 1,1 mm. » » » 25	<u>1,3</u>	<u>1,3</u>
» » 1,1 » » 0,9 » » » » 30	<u>1,5</u>	<u>2,8</u>
» » 0,9 » » 0,7 » » » » 40	<u>1,7</u>	<u>4,5</u>
» » 0,7 » » 0,5 » » » » 60	6,8	11,3
» » 0,5 » » 0,3 » » » » 90	13,0	24,3
» » 0,3 » » 0,2 » » » » 120	37,5	61,8
» menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	<u>38,2</u>	100,0
	100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados, sin subrayar, cristales y aglomerados.

Composición química:

Humedad.....	4,64 °/o
Acido libre..	0,40 »
Nitrógeno	20,71 »
Residuo fijo.....	0,33 »

La representación gráfica de la composición granulométrica se puede ver en la figura 6.

De la observación de los resultados de los dos ensayos se deduce que, operando con amoníaco anhidro, ácido sulfúrico de

53° Bé, una densidad en el baño de unos 31-33° Bé a 86-101° C de temperatura y 29-33 g/l de acidez, condiciones análogas a las de los ensayos con agitación natural y con circulación de lejías madres por el depósito de espumas, de los que se diferencia en la agitación con aire en la proporción de 2,8 kgs. de amoníaco por m³. de aire, y centrifugando con la centrifugadora Robatel horizontal, en el primer ensayo, para una producción diaria de 22,900 kilogramos de sulfato húmedo, o sea, 1,53 Tm. por m³. efectivo de saturador,—la cual corresponde aproximadamente a un medio de la capacidad de producción diaria del saturador,—se obtiene un sulfato amónico de color blanco grisáceo o amarillento, constituido por placas, grumos aglomerados y materia amorfa, presentando un máximo de cristales comprendidos entre 0,3 mm. y 0,2 mm. del 40,2 por ciento, seguido de otro de cristales inferiores a 0,2 mm. del 37,4 por ciento, y un tercero de cristales entre 0,5 mm. y 0,3 mm. del 12,5 por ciento; lo que, según el análisis granulométrico acumulativo, representa 1,8 por ciento de cristales mayores de 1,1 mm., 9,8 por ciento mayores de 0,5 mm., 62,5 por ciento mayores de 0,2 mm., y 37,5 por ciento menores de 0,2 mm. El análisis químico indica una humedad superior a la de los ensayos anteriores, una acidez análoga a la del primer ensayo, un contenido en nitrógeno normal e igual proporción de residuo fijo que en el ensayo precedente. En el segundo ensayo, para una producción diaria de 10.500 kgs. de sulfato húmedo, o sea, 0,70 Tm. por m³. efectivo de saturador, la cual corresponde aproximadamente a un cuarto de la capacidad de producción diaria del saturador,—se obtiene un sulfato de igual aspecto, el cual presenta un máximo de cristales inferiores a 0,2 mm. del 38,2 por ciento, seguido de otro de cristales comprendidos entre 0,3 mm. y 0,2 mm. del 37,5 por ciento, y un tercero de cristales entre 0,5 mm. y 0,3 mm. del 13,0 por ciento; o sea, que según el análisis granulométrico acumulativo, presentaba 1,3 por ciento de cristales superiores a 1,1 mm., 11,3 por ciento superiores a 0,5 mm., 61,8 por ciento superiores a 0,2 mm. y 38,2 por ciento inferiores a 0,2 mm., resul-

tados similares a los anteriores. El análisis químico indica una humedad análoga, una acidez ligeramente inferior, una menor proporción de nitrógeno y una mayor cantidad de residuo fijo.

Además, se observó que el anillo superior de costras de sulfato amónico adheridas a las paredes del saturador aumentaron en relación a las que se formaban sin agitación del baño con aire, acumulándose allí muchas impurezas, arrastradas por las espumas que se originaban en la agitación, haciéndolas aparecer con un aspecto más oscuro y de textura más dura al romperlo, aún cuando el sulfato obtenido era más blanco.

Durante estas experiencias había que vigilar más cuidadosamente los gases de escape del saturador, pues un descuido en la agitación y regulación del amoníaco y sulfúrico podrán ocasionar considerables pérdidas de amoníaco. Por eso las determinaciones que se consignan en las Tablas V y VI son solo una parte de ellas, haciéndose otras cada media hora y varias veces al día las de amoníaco.

Por consiguiente, el empleo del aire como medio de agitación para aumentar el grosor de los cristales de sulfato amónico obtenidos, en el caso de no utilizar el vapor, no ha mostrado mejores resultados que sin agitación para producciones diarias análogas en las condiciones ensayadas; es muy probable que en otras condiciones su influencia sea beneficiosa.

6. *Influencia de la agitación del baño con vapor mezclado al amoníaco*

Collard y Tobback (4) indican que es necesario diluir el amoníaco gaseoso, si no con el aire, del que ya nos ocupamos, con el vapor de agua, antes de introducirlo en el saturador, con el propósito de aminorar la reacción exotérmica de formación del sulfato amónico y para evitar los sobrecalentamientos locales en la reacción del sulfúrico de 60° Bé con el amoníaco.

Drews (6) señala que el contenido en vapor de agua de los ga-

ses amoniacales es de esencial importancia para el grosor del grano de las sales suministradas. La presencia del poco vapor de agua conduce a un producto lodoso y mal secado, por lo cual el sulfato amónico obtenido del gas amoníaco puro preparado por evaporación del amoníaco líquido o como se le obtiene por la síntesis del amoníaco, nunca llega a ser un producto manejable sin elaboración posterior, pues la agricultura exige una sal granulada y bien desparramable. Cita también dicho autor los escritos de las patentes holandesas 38.739 (Diretie van de Sttasmijnen in Limburg), según los cuales para la obtención de gruesos cristales se introduce eventualmente el amoníaco en ácido sulfúrico o en la solución ácida de sulfato en mezcla con el vapor de agua o análogo, con velocidad alta, por ejem., 50 hasta 100 m. La temperatura del amoníaco o de estas mezclas gaseosas que lo contienen es igual o más alta que la del líquido. La mezcla gaseosa se introduce en el líquido mediante pequeños orificios. También trabajan con sulfúrico de 60° Bé.

Berthelot (3) a su vez, da cuenta de lo que expusimos al tratar de la agitación con aire, o sea, que el acompañamiento del amoníaco sintético con el vapor de agua, paralelamente a su entrada en el saturador, se impone rigurosamente. A falta de esta precaución, se producirán en este aparato reacciones violentas acompañadas de proyecciones peligrosas de ácido sulfúrico. Debido a los inconvenientes que se presentan cuando se emplea el aire, es por lo que se ha reconocido finalmente más ventajoso diluir el amoníaco anhidro con el vapor.

La disposición actualmente empleada por la casa Lecocq, y que ya señalamos al describir la instalación, consiste en un eyector que aspira los vapores de escape del saturador y los reintroduce parcialmente en el baño entremezclados con el amoníaco anhidro previamente expandido y vaporizado por la utilización del calor sensible de los gases salientes del saturador. El lodo de sulfato sale de una manera continua de la base del saturador. Su evacuación se regula por un tapón interior maniobrado por el

obrero encargado del servicio de la centrifugadora continúa de eje horizontal. Indica que con esta disposición se puede hacer uso no solo del ácido sulfúrico de 53° Bé.

Según informes particulares, en la fábrica de Waziers (Dovai) de la «Ste des Mines d' Aniche» de Francia, disponían antes de la II guerra mundial de una instalación Lecocq con saturadores análogos al utilizado y la misma disposición de los borbotores y distribuidores de ácido. El amoníaco expansionado y recalentado, entraba en el saturador mezclado con vapor y en cambio habían suprimido los compresores Root para el aire. Empleaban sulfúrico de 60° Bé, que hacía que la evaporación fuese muy fuerte y la temperatura del baño elevada (110-112° C), y la acidez normal en el baño era de unos 20 g. por litro. El sulfato se extraía de los saturadores mediante eyectores que lo enviaban a las centrifugadoras. Las lejías madres volvían al saturador por el depósito de espumas. El sulfato obtenido tenía los cristales relativamente grandes y un 2 por 100 de humedad y 0,1-0,2 de acidez. El uso de ácido de 60° Bé facilitaba el empleo de grandes cantidades de agua para el lavado de las centrifugadoras, eyectores, etc.

En la fábrica francesa de Decazeville de la «Ste. de Commentry, Fourchambault y Decazeville», también tenían saturadores Lococq análogos al empleado pero calorifugados con corcho, usando sulfúrico de 60° Bé exento de nitrosos y con unos 0,70 g. de arsénico por litro. Trabajaban a unos 98° C., y una acidez en el baño de unos 50 a 60 g. por litro. En el saturador, entraban mezclados el amoníaco anhidro y el de destilación, borbotaban a través de borbotones paralelepípedicos y se encontraban con el sulfúrico que penetraba por un punto diametralmente opuesto a la tubería de entrada a los borbotores. El amoníaco se mezclaba al vapor de un eyector que también aspiraba parcialmente los vapores de escape del separador. Las lejías madres retornaban al saturador por el depósito de espumas. El sulfato tenía después de secado un 0,3 por 100 de acidez y 21 por 100 de nitrógeno.

Como se ha podido ver, en todos los casos indicados se solía

utilizar ácido sulfúrico de concentración superior a los 53° Bé, es decir, de unos 60° Bé, lo que ya justifica la utilización del vapor para la agitación y dilución del baño del saturador.

En nuestro caso, en que casi siempre operábamos con ácido sulfúrico de 53° Bé y teníamos que lavar frecuentemente los canales, centrifugadoras, etc., con agua, que diluía las lejías madres y el baño, no era conveniente el uso del vapor, que nos aumentaría esa dilución; además, tampoco se utilizaba, por razones de economía, en la producción de sulfato amónico. Por tal motivo, no se pudieron hacer los ensayos para determinar la influencia de la agitación con vapor en el grosor de los cristales de sulfato obtenidos. No obstante, no nos parece más apropiado el uso del vapor que el del aire como medio de agitación, ambos en el caso de que la producción diaria por m³. efectivo de saturador sea inferior a unas 3 Tm., es decir, cuando el saturador funciona con menos de lo que corresponde a su capacidad diaria, pues cuando alcanza ese valor, la agitación del baño se produce automáticamente y de un modo natural por el borboteo del amoníaco gaseoso.

7. *Influencia de la acidez del baño*

Según Wigginton (17), la acidez del baño se debe mantener alrededor del 5 por 100. En la fábrica de Waziers (Douai) de la «Sté. des Mines d' Aniche», según informes particulares, la acidez normal era de g. por litro antes de la II guerra mundial, y en la de Decazeville de la «Sté. de Commentry, Fourchambault y Decazeville», de unos 50 g. por litro en la misma época. Drews (6) señala, por otra parte, que un factor esencial para el grosor del grano de las sales es la concentración del ácido en el baño del saturador, siendo la sal tanto más granulenta cuanto menos ácido libre existe en el baño, de tal manera que, un exceso de ácido del 10 por 100 es ya tan alto, que bajo estas condiciones se obtiene una sal odosa en todas sus partes, y que según experiencia práctica el ex-

ceso usual de ácido yace entre el 2 y 3 por 100 cuando el saturador lleva ya algún tiempo en explotación.

Berthelot (3) indica que si se toma un líquido con 4-6 por 100 de ácido sulfúrico, incluyendo sales de hierro y de aluminio, toma, cuando se le pone en contacto de amoníaco sintético, un color pardo. Se forma un precipitado pardo e coposo antes de que el líquido se vuelva neutro. Esto resulta de la formación en las lejías madres de un complejo coloidal de hierro, aluminio y de arsénico, el cual perturba la cristalización del sulfato amónico. En la práctica, se evita generalmente el daño de este complejo llevando al 6 por 100 el contenido en ácido sulfúrico del saturador. Evidentemente, este grado de acidez, relativamente elevado, daña la calidad del sulfato producido, que se presenta en cristales menudos, ácidos y húmedos. En la fábrica alemana de la «Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., Köln-Kalk», conforme informan Irvine y otros (9), la lejía en el saturador se mantenía, antes de la II guerra mundial, con una acidez de 4 a 5 por 100 y los cristales de sulfato amónico formados en sí se separan como un lodo con un eyector de vapor a un decantador desde el cual el lodo podía retornar al saturador para el posterior crecimiento de los cristales, o pasar a la centrifugadora, de donde las lejías madres retornaban al saturador. Finalmente, Jones y Baber (10), en el proceso semidirecto de las instalaciones de coquerías norteamericanas dicen que el baño del saturador se mantiene con una acidez cercana al 5-6 por 100 de ácido sulfúrico por adición continua de sulfúrico de 60° Bé.

De todo lo anterior, se deduce que hay algunas divergencias entre los diversos autores, estando las condiciones óptimas comprendidas entre el 2-6 por 100 de acidez libre en el baño. Con el fin de confirmarlo y aún de reducir los límites de acidez entre márgenes más reducidos, iniciamos una serie de ensayos en los que, procurando mantener lo más variable posible los restantes factores que afectan a la cristalización del sulfato, fuimos variando la acidez en días sucesivos desde 5 g. por litro hasta 60 g. por

litro, recogiendo muestras medias centrifugadas en análogas condiciones con la centrifugadora horizontal Robatel y observando el aspecto, la composición granulométrica y en algunos casos la composición química de las muestras correspondientes a las diversas acideces en el baño del saturador.

Después de una puesta en marcha normal y de unos días de fabricación trabajando con una acidez de unos 30 g./litro en el baño, y con la agitación natural producida por el borboteo del amoníaco más la originada por la circulación de las lejías madres por el depósito de espumas, se redujo paulatinamente la acidez hasta 5 g/litro, operando en las condiciones que se indican en la Tabla VII.

TABLA VII

Horas	Amoniaco	Acido sulfúrico		B A Ñ O			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ²	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
10	1 ¹ / ₄	50,6	29	32,1	96	5	32,2	77	7	Rojizo
11	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»
12	»	51,3	28	32,2	97	5	33,5	78	6	»
13	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»

OBSERVACIONES.—Con agitación natural y circulación de lejías madres por el depósito de espumas.

Con centrifugadora Robatel horizontal. Baño y lejías madres rojizas.

Solamente se mantuvieron estas condiciones de marcha durante cuatro horas para no perturbar más la fabricación, pues el sulfato fino y rojizo se apelonaba en las centrifugadoras dificultando su centrifugación.

El sulfato centrifugado tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal muy fina de color rojizo, formada por grumos

aglomerados y materia amorfa fuertemente apelonada, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 2,0 mm. retenidos por tamiz n.º 14		°/o d.	°/o a.
»	entre 2,0 mm. y 1,4 mm. » » » » 20	<u>2,7</u>	<u>2,7</u>
»	» 1,4 » » 1,1 » » » » 25	<u>3,5</u>	<u>6,2</u>
»	» 1,1 » » 0,9 » » » » 30	<u>6,4</u>	<u>12,6</u>
»	» 0,9 » » 0,7 » » » » 40	<u>5,2</u>	<u>17,8</u>
»	» 0,7 » » 0,5 » » » » 60	<u>14,9</u>	<u>32,7</u>
»	» 0,5 » » 0,3 » » » » 90	4,6	37,3
»	» 0,3 » » 0,2 » » » » 120	12,0	49,3
»	menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	<u>50,7</u>	100,0
		100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en las figuras 7 y 7 bis.

Composición química:

No se determinó.

A continuación se experimentó con una acidez en el baño de 10 g/litro durante otras cuatro horas, con las restantes condiciones de marcha análogas, según se muestra en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Horas	Amoniaco	Acido sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ²	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
14	1 ¹ / ₄	51,0	28	32,4	97	10	33,0	76	6	Pardo
15	»	—	—	—	—	—	—	—	—	rojizo
16	»	51,5	27	32,7	98	10	33,2	78	7	»
17	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»

OBSERVACIONES.—Con agitación natural y circulación de lejías madres por el depósito de espumas.

Con centrifugadora Robotel horizontal. Baño y lejías madres amarillo pardas.

El sulfato centrifugado tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal de color pardo rojiza, formada por grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 1,1 mm. retenidos por tamiz n.º 25		% d.	% a.
»	entre 1,1 mm. y 0,9 mm. » » » 30	1,1	1,1
»	» 0,9 » » 0,7 » » » 40	1,6	2,7
»	» 0,7 » » 0,5 » » » 60	34,0	36,7
»	» 0,5 » » 0,3 » » » 90	20,5	57,2
»	» 0,3 » » 0,2 » » » 120	31,4	88,6
»	menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	11,4	100,0
		100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en las figuras 7 y 7 bis.

Composición química:

No se determinó.

Seguidamente se aumentó la acidez a 15 g/litro durante otras cuatro horas, según se indica en la Tabla IX, con las restantes condiciones de marcha similares.

TABLA IX

Horas	Amoniaco	Acido sulfúrico		B A Ñ O			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ²	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
18	1 ¹ / ₄	50,7	28	32,0	95	15	33,3	78	7	Gris amarillento
19	»	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	»	51,5	26	32,4	96	15	33,7	79	8	»
21	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»

OBSERVACIONES.—Con agitación natural, circulación lejías madres por depósito de espumas, y con centrifugadora Robatel. Baño lejías madres gris amarillentas.

El sulfato centrifugado tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal gris amarillenta, formada por grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 1,1 mm. retenidos por tamiz n.º 25		% d.	% a.
»	entre 1,1 mm. y 0,9 mm. » » » » 30	0,2	0,2
»	» 0,9 » » 0,7 » » » » 40	0,5	0,7
»	» 0,7 » » 0,5 » » » » 60	13,8	14,5
»	» 0,5 » » 0,3 » » » » 90	6,8	21,3
»	» 0,3 » » 0,2 » » » » 120	25,0	46,3
»	menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	53,7	100,0
		100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en las figuras 7 y 7 bis.

Composición química:

No se determinó.

Luego se subió la acidez a 20 g/litro, en condiciones de marcha restantes análogas, durante otras cuatro horas, según se señala en la Tabla X.

TABLA X

Horas	Amoniaco	Acido sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ²	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
22	1 ¹ / ₄	50,7	29	32,4	97	20	33,4	75	8	Blanco amarillento
23	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»
24	»	51,3	28	32,9	97	20	34,0	77	7	»
1	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»

OBSERVACIONES.—Con agitación natural, circulación de lejías madres por el depósito de espumas. Con centrifugadora Robotel horizontal. Baño y lejías madres blanco amarillentas.

Las características del sulfato centrifugado eran las siguientes:

Aspecto: Sal blanca amarillenta, formada por grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométricas:

Cristales mayores de 4,6 mm. retenidos por tamiz n.º	6	% d.	% a.
» entre 4,6 mm. y 3,0 mm. » » » »	9	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>
» » 3,0 » » 2,0 » » » »	14	<u>2,4</u>	<u>3,5</u>
» » 2,0 » » 1,4 » » » »	20	<u>1,3</u>	<u>4,9</u>
» » 1,4 » » 1,1 » » » »	25	<u>1,9</u>	<u>6,8</u>
» » 1,1 » » 0,9 » » » »	30	<u>0,8</u>	<u>7,6</u>
» » 0,9 » » 0,7 » » » »	40	<u>0,3</u>	<u>7,9</u>
» » 0,7 » » 0,5 » » » »	60	4,9	12,8
» » 0,5 » » 0,3 » » » »	90	6,8	19,6
» » 0,3 » » 0,2 » » » »	120	31,3	50,9
» menores de 0,2 mm. pasados por » » 120		<u>49,1</u>	100,0
		100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en las figuras 7 y 7 bis.

Composición química:

No se determinó.

Seguidamente se aumentó la acidez, durante otras cuatro horas, a 25 g/litro, en las condiciones de marcha análogas indicadas en la Tabla XI.

TABLA XI

Horas	Amoniaco	Acido sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ²	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
2	1 ¹ / ₄	50,5	26	32,6	95	25	33,7	77	5	Blanco
3	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»
4	»	51,3	27	32,9	96	25	34,0	76	7	»
5	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»

OBSERVACIONES.—Con agitación natural, circulación de lejías madres por el depósito de espumas. Con centrifugadora Robatel horizontal. Baño y lejías madres ligeramente amarillentas.

El sulfato centrifugado tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal blanca amarillenta, formada por grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 0,9 mm. retenidos por tamiz n.º 30	<u>0,2</u>	<u>0,2</u>
» entre 0,9 mm. y 0,7 mm. » » » 40	0,2	0,2
» » 0,7 » » 0,5 » » » 60	6,2	6,4
» » 0,5 » » 0,3 » » » 90	6,5	12,9
» » 0,3 » » 0,2 » » » 120	42,6	55,5
» menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	<u>44,5</u>	100,0
	100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en las figuras 7 y 7 bis. Composición química:

No se determinó.

Después se aumentó la acidez a unos 30 g/litro, durante doce horas, en las condiciones de marcha similares señaladas en la tabla XII,

TABLA XII

Horas	Amoniaco		Acido sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ²	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Áspec.	
6	1	51,0	30	31,5	92	32	32,0	68	2	Blanco	
7	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»	
8	»	50,6	28	31,6	93	32	32,0	69	4	»	
9	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»	
10	»	52,0	24	31,5	94	32	32,4	70	5	»	
11	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»	
12	»	51,3	26	31,6	94	28	32,5	70	5	»	
13	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»	
14	»	51,5	27	32,0	95	32	32,7	72	3	»	
15	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»	
16	»	52,0	31	31,9	96	30	32,9	74	2	»	
17	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»	

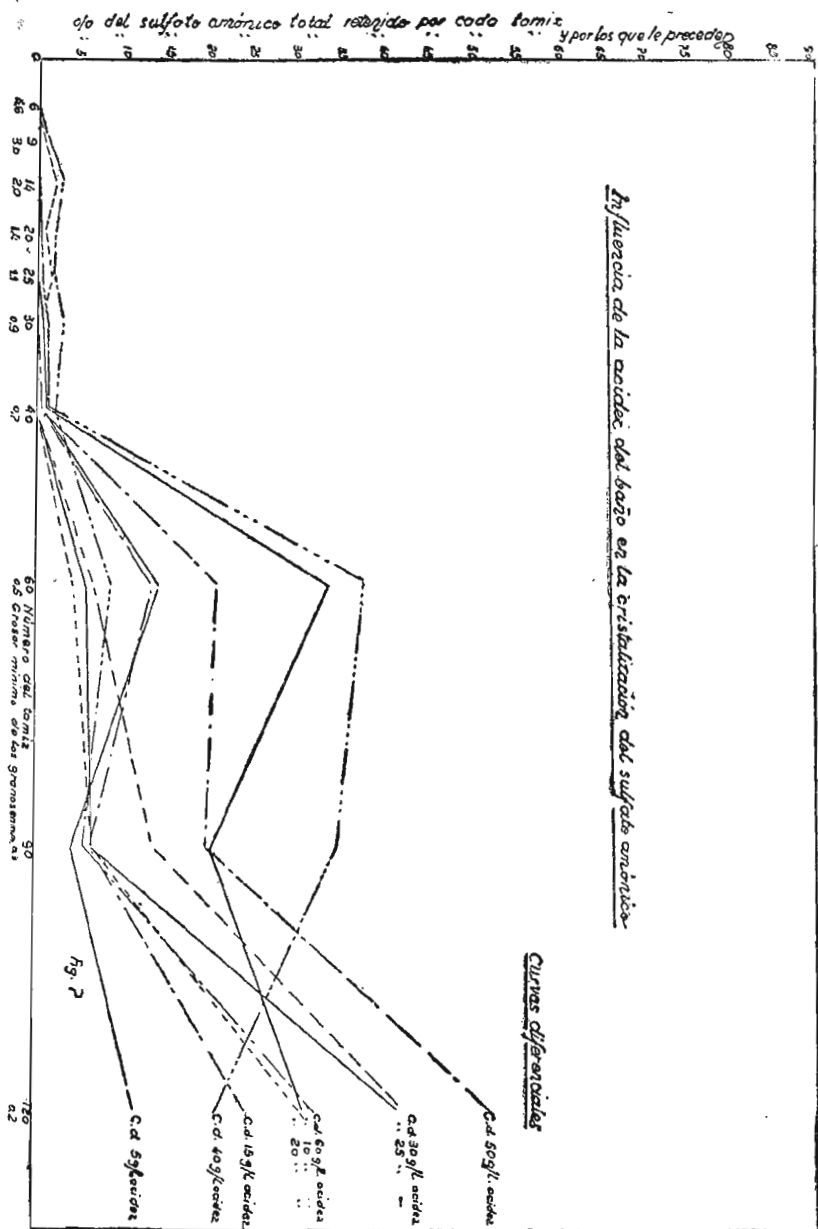
OBSERVACIONES.—Con agitación natural, circulación de lejías madres por el depósito de espumas. Con centrifugadora Robatel horizontal. Baño y lejías madres ligeramente amarillentas.

Producción de sulfato húmedo = 15.400 kgs; producción de sulfato húmedo por m³/sat. = 1,03 Tm.

Las características del sulfato centrifugado eran las siguientes: Aspecto: Sal blanca, formada por placas, grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 0,9 mm. retenidos por tamiz n.º 30	% d.	% a.
» entre 0,9 mm. y 0,7 mm. » » » 40	0,2	0,2
» » 0,7 » » 0,5 » » » 60	6,9	7,1
» » 0,5 » » 0,3 » » » 90	13,9	21,0
» » 0,3 » » 0,2 » » » 120	42,8	63,8
» menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	36,2	100,0
	100,0	



Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en las figuras 7 y 7 bis.

Composición química:

Humedad.....	4,60 ‰
Acido libre.....	0,21 »
Nitrógeno.....	no se determinó
Residuo fijo.....	» » »

Otro día se aumentó la acidez a unos 40 g/litro, durante 24 horas, trabajando en condiciones restantes análogas, como se indica en la Tabla XIII.

TABLA XIII

Horas	Amoniaco	Acido Sulfúrico		B A Ñ O			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ² .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
6	1	52,0	31	31,6	96	40	33,0	74	4	B.
7	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	»	51,7	32	31,7	95	42	32,6	77	5	B.
9	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	»	51,6	30	31,6	94	40	32,4	75	6	B.
11	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	»	51,5	32	31,4	93	41	32,6	76	5	B.
13	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	»	51,6	32	31,5	94	40	32,6	76	4	B.
15	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	»	51,5	32	31,4	93	42	32,5	75	7	B.
17	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	»	51,4	30	31,3	94	40	32,4	74	5	B.
19	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	»	51,6	32	31,4	94	42	32,3	73	4	B.
21	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	»	51,3	30	31,5	95	40	32,4	76	4	B.
23	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	»	51,4	30	31,4	96	41	32,3	75	5	B.
1	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	»	51,3	32	31,5	95	41	32,4	74	6	B.
3	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	»	51,6	32	31,6	94	41	32,3	76	6	B.
5	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MoT	1	51,5	31	31,5	94	41	32,5	76	61	B.

OBSERVACIONES.—Con agitación natural y circulación de lejías madres por el depósito de espumas. Centrifugando con centrifugadora Robotel horizontal. Baño y lejías madres, ligeramente amarillentas.

Producción de sulfato húmedo = 15.000 Kgs.; producción de sulfato húmedo por m³/sat. = 1,00 Tm.

El sulfato centrifugado tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal blanca, formada por cristales, placas, grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 3,0 mm. retenidos por tamiz n.º 9	% d.	% a.
» entre 3,0 mm. y 2,0 mm. » » » 14	<u>0,3</u>	<u>0,3</u>
» » 2,0 » » 1,4 » » » 20	<u>0,5</u>	<u>0,8</u>
» » 1,4 » » 1,1 » » » 25	<u>0,5</u>	<u>1,3</u>
» » 1,1 » » 0,9 » » » 30	<u>1,5</u>	<u>2,8</u>
» » 0,9 » » 0,7 » » » 40	<u>1,0</u>	<u>3,8</u>
» » 0,7 » » 0,5 » » » 60	38,0	41,8
» » 0,5 » » 0,3 » » » 90	35,0	76,8
» » 0,3 » » 0,2 » » » 120	21,0	97,8
» menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	<u>2,2</u>	100,0
	100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en las figuras 7 y 7 bis.

Composición química.

Humedad.....	4,90 ‰
Acido libre.....	0,35 »
Nitrógeno.....	no se determinó
Residuo fijo.....	» » »

Al día siguiente se aumentó la acidez a unos 50 g/litro, durante 24 horas, trabajando con las restantes condiciones similares, según se indica en la Tabla XIV.

TABLA XIV

Horas	Amoniaco	Acido Sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ² .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cont.	Aspec.
6	1	51,4	32	31,3	95	50	32,6	75	5	B.
7	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	»	51,5	31	31,4	96	50	32,4	76	6	B.
9	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	»	51,4	32	31,6	94	51	32,7	74	5	B.
11	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	»	51,6	32	31,5	96	50	33,0	73	6	B.
13	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	»	51,3	31	31,4	94	51	32,5	75	5	B.
15	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	»	51,4	30	31,6	96	50	32,3	74	7	B.
17	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	»	51,3	31	31,3	93	49	32,4	76	5	B.
19	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	»	50,8	31	31,4	95	50	32,6	73	6	B.
21	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	»	51,0	30	31,5	94	50	32,7	74	5	B.
23	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	»	50,7	32	31,6	95	49	33,0	75	6	B.
1	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	»	50,7	33	32,0	99	51	33,0	77	7	B.
3	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	»	50,7	32	31,3	95	50	32,6	74	5	B.
5	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MoT	1	51,2	31	31,5	95	50	32,6	75	68	B.

OBSERVACIONES.—Con agitación natural y circulación de lejías madres por el depósito de espumas. Centrifugando con la centrifugadora Robatel de horizontal. Baño y lejías madres ligeramente amarillentas.

Producción de sulfato húmedo = 14.300 kgs.; producción de sulfato húmedo por m³/sat. = 0,95 Tm.

Las características del sulfato centrifugado eran las siguientes:

Aspecto: Sal blanca, formada por cristales, placas, grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 3,0 mm. retenidos por tamiz n.º	% d.	% a.
9		
» entre 3,0 mm. y 2,0 mm. » » » 14	<u>0,5</u>	<u>0,5</u>
» » 2,0 » » 1,4 » » » » » 20	<u>0,5</u>	<u>1,0</u>
» » 1,4 » » 1,1 » » » » » 25	<u>0,5</u>	<u>1,5</u>
» » 1,1 » » 0,9 » » » » » 30	<u>0,5</u>	<u>2,0</u>
» » 0,9 » » 0,7 » » » » » 40	0,5	2,5
» » 0,7 » » 0,5 » » » » » 60	21,0	23,5
» » 0,5 » » 0,3 » » » » » 90	20,0	43,5
» » 0,3 » » 0,2 » » » » » 120	52,5	96,0
* menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	<u>4,0</u>	100,0
	100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en las figuras 7 y 7 bis.

Composición química:

Humedad	3,42 %
Acido libre	0,43 »
Nitrógeno	20,85 »
Resíduo fijo	0,09 »

Otro día se aumentó la acidez del baño a unos 60 g/litro, durante 24 horas, trabajando en condiciones restantes análogas, según se señala en la Tabla XV.

El sulfato centrifugado tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal blanca, formada por cristales, placas, grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

TABLA XV

Horas	Ámoníaco	Ácido Sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	p kg/cm ² .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
6	1	51,0	35	31,7	94	61	32,0	73	5	B.
7	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	»	51,3	34	31,4	96	61	32,5	74	6	B.
9	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	»	51,0	35	32,0	95	60	32,4	75	5	B.
11	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	»	51,2	30	31,5	94	60	32,3	76	4	B.
13	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	»	51,3	32	32,0	96	61	33,0	77	5	B.
15	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	»	51,2	32	32,1	95	60	32,7	74	6	B.
17	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	»	51,4	31	32,6	97	60	33,1	75	7	B.
19	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	»	51,5	30	31,7	96	62	32,6	76	6	B.
21	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	»	51,7	37	33,0	97	60	33,0	79	5	B.
23	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	»	51,6	39	32,5	96	61	33,5	77	7	B.
1	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	»	51,7	38	32,6	96	60	33,0	78	7	B.
3	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	»	51,6	36	33,5	97	61	34,0	77	5	B.
5	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MoT	1	51,4	34	32,2	96	61	32,9	76	68	B.

OBSERVACIONES. — Con agitación natural y circulación de lejías madres por el depósito de espumas. Centrifugando con la centrifugadora Robatel horizontal. Baño y lejías madres ligeramente amarillentas.

Producción de sulfato húmedo = 13.600 kgs.; producción de sulfato húmedo por m³/sat. = 0,91 Tm.

Composición granulométrica:

		<u>°/o d.</u>	<u>°/o a.</u>
Cristales mayores de 4,6 mm. retenidos por tamiz n.º 6		0,5	0,5
» entre 4,6 mm. y 3,0 mm. » » » 9		1,0	1,5
» » 3,0 » » 2,0 » » » » 14		3,0	4,5
» » 2,0 » » 1,4 » » » » » 20		2,5	7,0
» » 1,4 » » 1,1 » » » » » 25		2,0	9,0
» » 1,1 » » 0,9 » » » » » 30		2,5	11,5
» » 0,9 » » 0,7 » » » » » 40		2,0	13,5
» » 0,7 » » 0,5 » » » » » 60		9,0	22,5
» » 0,5 » » 0,3 » » » » » 90		5,5	28,0
» » 0,3 » » 0,2 » » » » » 120		32,0	60,0
» menores de 0,2 mm. pasados » » » 120		40,0	100,0
		100,0	

Composiciones granulométricas:

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en las figuras 7 y 7 bis.

Composición química:

Humedad.....	3,51	%
Acido libre.	0,78	»
Nitrógeno.....	no se determinó	
Resíduo fijo.....	» » »	

No se hicieron ensayos con acideces superiores en el baño porque, como se ha podido observar, la acidez del sulfato amónico obtenido aumentaba excesivamente de un modo paralelo perjudicando la calidad del abono, y por ser suficientes los realizados para nuestra demostración.

Todos los ensayos se hicieron, como se indica en las respectivas tablas, con la agitación natural del baño, aumentada por la circulación de las lejías madres por el depósito de espumas, centrifugando con la centrifugadora de eje horizontal Robatel, y recogiendo las muestras de sulfato amónico centrifugado a la salida del secador, que funcionaba simplemente como transportador.

Se puede apreciar claramente de la comparación de los resultados de todos los experimentos realizados con acideces crecientes en el baño del saturador, manteniendo las restantes condiciones de marcha similares, que la acidez influye notablemente en el grosor de los granos de sulfato amónico obtenidos, siendo la acidez más apropiada la comprendida entre 30 y 50 g/litro, correspondiendo a la de 40 g/litro la máxima proporción de cristales gruesos. Se presenta una anomalía para la acidez del 10 g/litro que puede atribuirse al estado de aglomeración de los cristales y quizá también a algún error en la marcha o en el análisis granulométrico. Es decir que, operando con amoníaco anhidro, ácido sulfúrico de unos 53° Bé, una densidad en el baño de unos 31-32° Bé a 94-96°C de temperatura y 40-42 g/litro de acidez, y centrifugando con la centrifugadora horizontal Robatel, para una producción diaria de 15.000 kgs. de sulfato húmedo, o sea, 1,0 Tm. por m3. efectivo de saturador,—lo cual corresponde aproximadamente a un tercio de la capacidad diaria del saturador,—se obtiene un sulfato amónico de color blanco, constituido por cristales, placas, grumos aglomerados y materia amorfa, presentando un máximo de cristales comprendidos entre 0,7 mm. y 0,5 mm. del 38,0 por ciento, seguido de otro de cristales comprendidos entre 0,5 mm. y 0,3 mm. del 35,0 por ciento, y un tercero de cristales entre 3,0 mm. y 0,2 mm. del 21,0 por ciento; es decir que, según el análisis granulométrico acumulativo, presentaba 1,3 por ciento de cristales mayores de 1,1 mm., 41,8 por ciento mayores de 0,5 mm., 97,8 por ciento mayores de 0,2 mm. y 2,2 por ciento menores de 0,2 mm., superior a todos los logrados en los anteriores experimentos sin o con agitación del baño. También de la observación de los análisis químicos se puede apreciar que, el contenido en ácido libre del sulfato obtenido crece paralelamente al aumento de la acidez del baño del saturador, siendo la del obtenido con una acidez de 40 g/litro aceptable, al propio tiempo que se obtiene la mejor sal cristalizada.

En relación con estos experimentos sobre variación de la aci-

dez del baño para influir en la cristalización del sulfato, se ensayó también la eliminación de las costras de sulfato amónico adheridas en la parte superior del baño, en las tuberías de amoníaco y en el fondo cónico del saturador, y que suelen contener de 5 a 10 por 100 de humedad, disponiendo ya en el mes de mayo de 1941 que, periódicamente, cada 48 o 24 horas aproximadamente, según las condiciones de marcha, se elevase el nivel líquido del baño del saturador y se incrementase paulatinamente la acidez hasta unos 100-150 g/litro de sulfúrico libre, a fin de redissolver la sal ácida e impura de estas costras. Después, se disminuía paulatinamente la acidez y la altura del baño hasta la que se tiene en condiciones normales de marcha con la acidez más apropiada, que ya indicamos era la de 40 g/litro. De esta manera, se lograron unas marchas en mejores condiciones, sin la formación de las costras indicadas, obteniendo un sulfato amónico blanco y relativamente bien cristalizado. En relación con esto mismo, señala Drews (6) que la acidez del baño se debe incrementar periódicamente para redissolver e impedir la formación de costras de sulfato amónico adheridas. También en la fábrica alemana de la «Chemische Fabrik Kalk», G. m. b. H. Köln-Kal procedían similarmente, según Irvine y otros (9), aumentando la acidez del baño desde el 4-5 por 100 al 10 por 100 en cada turno de fabricación, para redissolver las costras que se comienzan a formar frecuentemente. Jones y Baber (10) también dan cuenta de que en algunas instalaciones norteamericanas de hornos de coque, que funcionan con arreglo al proceso semidirecto de obtención de sulfato amónico, proceden de modo análogo, incrementando cada 24 horas aproximadamente el nivel líquido del baño y la acidez desde el 5-6 por 100 al 10-12 por 100.

La variación de la acidez la hacíamos durante poco tiempo y periódicamente, según las necesidades de la marcha, y procurábamos no extraer el sulfato durante la variación, para que el sulfato amónico obtenido resultase poco afectado por ella.

8.—*Influencia de la agitación del baño con gas de coquería para eliminar impurezas*

En el caso estudiado, ya se sabe que las impurezas del baño del saturador proceden del ácido sulfúrico, puesto que el amoníaco sintético utilizado, cuando menos era de 99,95 por 100 de riqueza.

Al tratar de la importancia industrial y agrícola de la obtención de sulfato amónico en cristales gruesos, ya indicamos en parte la influencia de la composición química del ácido sulfúrico en la coloración de la sal obtenida, por lo que ahora nos referimos especialmente a la acción de las impurezas en la cristalización del sulfato.

Si nos atenemos a la bibliografía sobre esta cuestión, podemos ver que ya Collard y Tobback (4) señalan que el ácido sulfúrico usado en la fabricación del sulfato amónico de coquería debe responder a ciertas condiciones.

1.—El ácido debe ser de calidad comercial, conocido como ácido de 60° Bé conveniente para la fabricación de sulfato amónico por el proceso semidirecto.

2.—La cotización se debe basar sobre un contenido efectivo de 77,67 por 100 de H_2SO_4 .

3.—El contenido de H_2SO_4 debe ser aproximadamente el de 60° Bé; pero no debe ser inferior en ningún caso al de 55° Bé.

4.—El ácido debe presentar un conterido en arsénico inferior a 0,001 por 100 expresado en As_2O_3 , a fin de que no comunique un color amarillento al sulfato amónico.

5.—Solo son permitidos indicios de ácido nitroso.

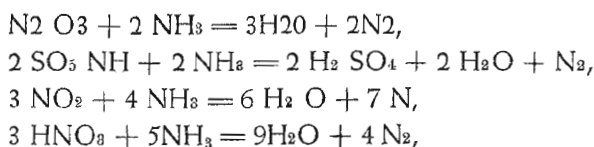
6.—El contenido de sulfato ferroso o cualquier otra sal nunca debe exceder de 0,3 por 100 del ácido sulfúrico en peso.

Por otra parte, también Wigginton (17) indica que se usa generalmente ácido exento de arsénico para la fabricación de sulfato, pero que es posible preparar una sal satisfactoria con el ácido conteniendo arsénico, recogiendo el precipitado sobre la superfi-

cie del ácido con una película de alquitrán. De ese modo se evita la formación del «Sulfato amarillo» de las coquerías, el cual toma esa coloración por el motivo ya indicado de la acción del hidrógeno sulfurado sobre las impurezas arsenicales del ácido sulfúrico.

Según noticias particulares, en la citada fábrica francesa de Decazeville, utilizaban antes de la 2.^a guerra mundial, ácido de 60° Bé obtenido en la de Vielle Montagne de Viviez por el proceso de contacto a partir de blendas, estando exento de nitrosos y conteniendo unos 0,07 g. de arsénico por litro.

Por lo que se refiere al contenido en nitrosos, ya Drews (6) indica que el ácido sulfúrico debe estar libre todo lo posible de ellos, pues la presencia de los óxidos de nitrógeno y de los ácidos nítrico y nítrico originan corrosiones en el plomo de los saturadores así como en los restantes aparatos del equipo. Por otra parte una cierta cantidad de nítrico sirve para oxidar el hierro, pero queremos llamar la atención sobre el hecho lógico y frecuentemente observado por nosotros de que evitando un exceso se impiden las pérdidas de amoníaco por oxidación, pues según Wasser (15) que cita los trabajos de Pelouze (*Am. Chim. Phys*, 77, 52), el amoníaco gaseoso o el contenido en el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pueden dar lugar a las reacciones:



perdiéndose de este modo parte del amoníaco en forma de nitrógeno libre y sin combinar, y disminuyendo el rendimiento con relación a este elemento. Para impedir corrosiones, el ácido sulfúrico no debe contener también fluor, cloro o sus ácidos.

No debemos olvidar a Gluud, Klempt y Ritter (8) (16) al tratar estas cuestiones, pues ellos han examinado fundamentalmente diferentes factores que pueden afectar a la cristalización de las soluciones de sulfato amónico, indicando que el arsénico, que pro-

cede del ácido sulfúrico, no tiene influencia, siendo preciso imputar al hierro la formación de cristales de forma alargada, siendo ésta más exagerada a medida que la riqueza en hierro es más elevada. Si la solución se ha purificado del hierro se obtienen exclusivamente gruesos cristales romboédricos planos. El aluminio y el cromo se comportan como el hierro. Industrialmente, en las coquerías, es suficiente precipitar este metal por el ácido sulfhídrico del gas, con oxidación por el aire, entre 60 y 80°C., en una solución de 0,3 a 0,4 por 100 de amoníaco por litro. Se regula la introducción de aire para un consumo de 3 m³. por 50 o 60 litros de solución y por hora, y también de tal manera que la riqueza en amoníaco no descienda por debajo de 0,15 por 100.

Con referencia a lo mismo, Drews (6) indica que la eliminación del hierro férrico, perjudicial para la formación de buenos cristales, mediante tratamiento de las lejías del saturador con ácido sulfhídrico, la describen las patentes alemanas 595.089 y 631.353 (Ges. für Kohlentechnik m. b. H.) Añade que cuando se tiene a disposición solamente amoníaco sintético para la explotación del saturador, entonces se puede usar el ácido sulfhídrico u otro análogo como medio de reducción, añadiéndole en tal cantidad que el ión Fe⁺⁺⁺ ya no se muestre en la lejía mediante la conocida reacción del sulfocianuro. La sal obtenida es igualmente de grano grueso (patente alemana 598.773; Gewerkschaft des Steinkoleabergwerks Ewald). En general se trabaja con sulfúrico de 60° Bé bruto comercial que contiene impurezas que influyen en el color de la sal. Con ácido puro especial se obtiene un producto puro muy blanco.

Berkhoff (1), en sus notables estudios en las minas del estado neerlandés, también citados por Berthelot (3), ha establecido que las sales de hierro, de aluminio, de cromo, etc., presentes en el ácido sulfúrico, impiden la formación de cristales grandes de sulfato amónico cuando se parte del amoníaco sintético. Si el sulfato amónico obtenido en las coquerías y en las fábricas de gas se presenta en cristales gruesos, según Berthelot (3), es porque el ácido sulfhídrico contenido en este gas provoca la precipitación de los meta-

les señalados, cuyo daño es cierto. Ello se manifiesta en las fábricas de amoníaco sintético porque el hidrógeno sulfurado está ausente. En efecto, si se toma un líquido con 4-6 por 100 de ácido sulfúrico, incluyendo sales de hierro y de aluminio, toma un color pardo, cuando se le pone en presencia de amoníaco sintético. Se forma un precipitado pardo y coposo antes de que el líquido se vuelva neutro. Esto resulta de la formación en las aguas madres de un complejo coloidal de hierro, de aluminio y de arsénico, el cual perturba la cristalización del sulfato amónico.

En la práctica se evita generalmente el daño de este complejo llevando al 6 por ciento el contenido en ácido sulfúrico del saturador. Evidentemente, este grado de acidez, relativamente elevado, dada la calidad del sulfato producido, que se presenta en cristales menudos, ácidos y húmedos.

Sin embargo, aún en las coquerías, se ha visto que es necesario que la formación de la sal tenga lugar en movimiento.

De todo lo anterior, parece deducirse que así como el arsénico y otros influyen en la coloración de la sal obtenida, el hierro, cromo, aluminio, etc., son las impurezas fundamentales que perturban la cristalización impidiendo la formación de cristales gruesos. Como nosotros operamos generalmente con ácido sulfúrico de 53° Bé obtenido en instalaciones Gaillard a partir de piritas y también, en muy raras ocasiones, de 60° y 66° Bé de hudo de la misma procedencia, hemos empezado por hacer análisis de estos ácidos con el fin de ver su composición química o pureza. Dicha composición era la de la siguiente Tabla XVI.

TABLA XVI

Tipo de ácido	G. Bé a 15°C.	Densidad a 15°C	H ₂ SO ₄ %	Res. fijo %	Cloruros en Cl. %	Nitritos en HNO ₂ %
53°	53,1	1,583	67,04	0,1150	0,0003	0,1660
60°	60,1	1,710	78,00	0,1650	0,0004	0,1390
66°	65,7	1,835	93,68	0,2350	0,0006	0,1000

Tipo de ácido	SO ₂ %	Arsénico total en As %	As ⁺⁺⁺ en As 203 %	As ⁺⁺⁺⁺ en As 203 %	Metales pesados en Po %	Hierro en Fe. %
53°	0,0002	0,1290	0,0840	0,0860	0,0353	0,1630
60°	0,0002	0,1297	0,0990	0,0720	0,0475	0,1710
66°	0,0002	0,1306	0,1210	0,0520	0,0648	0,1820

Como se puede observar, estos son ácidos bastante impuros con considerable cantidad de residuo fijo, un contenido en ácido nitroso superior a los indicios que se deben tolerar según Collard y Tobback (4) así como también en arsénico y en hierro.

La influencia de estas impurezas en el curso normal de fabricación se traduce en los siguientes resultados de la Tabla XVIII, en un caso en el que se utilizaba sulfúrico de 53° Bé., con menos contenido en Fe:

TABLA XVII

	Densidad a 15°C	Hierro en Fe %
Acido sulfúrico de 53° Bé.	1,588	0,0380
Baño del saturador	1,395	0,1931
Lejías madres.	1,289	0,1274
Sulfato amónico, con 4,64 % de humedad, en m. S.	—	0,0898

Con el fin de eliminar en primer término el arsénico y el hierro, que son los elementos más abundantes en nuestros ácidos de 53°, 60° y 66° Bé., y en parte el cromo y el aluminio que puede haber presentes, y teniendo en cuenta lo que indican los diversos autores citados y nuestras observaciones de que el sulfato obtenido en una coquería trabajando por el proceso semidirecto con los mismos ácidos de 53 o 60° Bé tenía unos cristales más gruesos que el obtenido en la instalación, tuvimos la idea de ensayar el gas bruto de coquería no solo como medio de agitación del baño del saturador (lo cual también indican Collard y Tobback (4) al tratar de que es necesario diluir el amoníaco gaseoso en un gas neutro como aire, vapor o gas de coquería, antes de enviarlo al saturador con objeto de moderar la reacción exotérmica de formación de sulfato amónico y para impedir sobrecalentamientos locales) sino, fundamentalmente, para que se precipitasen el arsénico, el hierro, etcétera, con el ácido sulfhídrico contenido en el gas y lograr de tal manera un sulfato amónico de cristales más gruesos. Si tenemos en cuenta que en la coquería se trabaja con una acidez en el baño de un 4 por ciento, una temperatura de 48-49° C., saliendo las leñas madres del saturador a unos 35-40° C. para entrar de nuevo a unos 40-50° C. impulsados por una bomba de circulación a través de un recalentador y añadiendo al baño de vez en cuando aceite de alquitrán para recoger las espumas formadas, mientras que el gas de los hornos de coque llega al saturador a unos 25-30° C. para salir a unos 40-50° C., se puede suponer con fundamento, después de todo lo que se ha dicho, que las influencias en la cristalización radican fundamentalmente en la acción del ácido sulfhídrico del gas y en menor proporción en la circulación forzada de las leñas madres (que dan reacción intensa de hierro) con la bomba de circulación y en la temperatura más baja del baño.

El gas bruto de coquería de la instalación indicada tenían en el barrilete, la siguiente composición química ordinaria y en compuestos sulfurados dada en la Tabla XVIII:

TABLA XVIII

GO ₂ ...	3,50	% en barrilete
CO.	7,20	» » »
CH ₄	26,00	» » »
CnH _{2n}	1,66	» » »
O ₂ ...	0,50	» » »
H ₂ ...	51,00	» » »
N ₂ ...	9,00	» » »
S inorgánico en H ₂ S	5,20	g m ³ . »
» » » S	4,80	» » »
» orgánico » S ₂ G	0,40	» » »
» » » S	0,34	» » »
» total » »	5,14	» » »

En cuanto al sulfato obtenido en la coquería con este gas y en las condiciones de marcha ya indicadas, tenía las siguientes características:

Aspectos: Sal blanca amarillenta, formada por cristales en agujas o bastoncitos y grumos aglomerados, según examen microscópico.

Composición granulométricas:

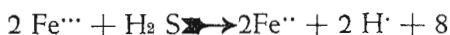
Cristales mayores de 1,1 mm. retenidos por tamiz n.º 25	% d.	% a.
» entre 1,1 mm. y 0,9 mm. » » » 30	2,0	2,0
» » 0,9 » » 0,7 » » » 40	15,0	17,0
» » 0,7 » » 0,5 » » » 60	66,5	83,5
» » 0,5 » » 0,3 » » » 90	5,0	88,5
» » 0,3 » » 0,2 » » » 120	9,0	97,5
» menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	2,5	100,0
	100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en la figura 8.

Composición química:

Humedad.....	2,92	%
Acido libre.....	0,61	»
Nitrógeno.....	20,90	»
Residuo fijo.....	0,15	»

Se puede apreciar que este sulfato de coquería, en cuanto se refiere a la composición granulométrica, es superior al obtenido en la instalación con amoníaco sintético. La influencia del ácido sulfhídrico del gas en este resultado se puede atribuir a su acción, (en presencia del amoníaco que borbotea en la solución de ácido sulfúrico y sulfato amónico del baño) de reducción de las sales férricas a ferrosas con separación de azufre, según señala Treadwell (13) con arreglo a la ecuación:



Y el ácido sulfhídrico, con las soluciones ácidas de sal ferrosa si se mantiene la acidez de la solución en las proximidades del punto neutro (H^+ no mayor que 10^{-5}) precipita casi completamente sulfuro ferroso.

Por otra parte, el sulfuro amónico produce precipitados de hidróxido crómico y de aluminio, porque los sulfuros se hidrolizan cuantitativamente por la acción del agua.

En cuanto al arsénico, en forma arseniosa precipita con soluciones ácidas rápidamente trisulfuro de arsénico, amarillo coposo:



Además, si se hace pasar ácido sulfhídrico a través de una solución moderadamente ácida, de ácido arsénico, en frío, el líquido permanece mucho tiempo claro, pero poco a poco se produce un enturbiamiento debido a la reducción del ácido arsénico a ácido arsenioso, separándose azufre, y entonces se precipita rápidamente el arsénico al estado de trisulfuro:



Si se hace pasar ácido sulfhídrico por la solución caliente, la reacción se verifica más rápidamente y como consecuencia también la precipitación del trisulfuro.

En vista de todo lo que antecede, y con el fin de ensayar la influencia de la agitación con gas bruto de coquería en la eliminación de impurezas del baño del saturador y la consiguiente mejora en la cristalización del sulfato amónico, dispusimos la instala-

ción Lecocq con el mismo equipo que cuando agitábamos el baño con aire, con la única variante de que el compresor Sullivan aspirase entonces, en lugar de aire, el gas bruto de coquería. Las características del gas, análogo en cuanto al contenido en $H_2 S$ al que entra en el saturador de la coquería, eran, en junio de 1947, las que se indican en la Tabla XIX siguiente:

TABLA XIX

CO_2	3,60	%
CO.	6,70	»
CH_4	27,00	»
CuH_4n	1,66	»
O_2	0,50	»
H_2	48,50	»
N_2	11,50	»
S inorgánico en $H_2 S$	5,15	g. m3.
S » » S..	4,75	» »
» orgánico » $S_2 C$	0,40	» »
» » » S.....	0,34	» »
» total » »	5,10	» »

Para los ensayos se hicieron dos marchas, la primera del 7 al 10 de junio, y la segunda del 7 al 11 de julio de 1947. Se comenzaba llenando el saturador con las lejías madres de la marcha anterior, y seguidamente se iniciaba la agitación del baño mediante el gas bruto de coquería que insuflaba el compresor Sullivan. Al poco tiempo se observaba que en la parte superior del baño, se formaban unas espesas espumas de color pardo, que retirábamos por el depósito de espumas, al mismo tiempo que las lejías se volvían más claras y transparentes y disminuía de intensidad la reacción con sulfocianuro de los iones Fe^{+++} después de una hora de agitación aproximadamente. Luego de esto, se principiaba a dar entrada al amoníaco y al ácido sulfúrico y se seguía como normalmente prosiguiendo la agitación y vigilando cuidadosamente el contenido en amoníaco de los gases de escape del saturador para evitar pérdidas.

De los resultados obtenidos en las dos marchas, solo indicamos las condiciones de trabajo correspondientes a un día de cada una de ellas, por ser las de los restantes días similares. En la primera, las condiciones de marcha del día 9 de junio, se incluyen en la Tabla XX.

TABLA XX

Horas	Gas bruto de coquería		Ácido Sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ² .	P kg/cm ² .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	H ₂ SO ₄ A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cont.	Áspec.
6	2	1½	52,8	21	33,0	105	40	33,6	89	11	B.
7	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	»	»	53,0	20	32,6	105	41	33,5	90	17	B.
9	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	»	»	53,0	20	33,0	106	38	33,4	91	11	B.
11	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	»	»	53,0	19	33,0	105	40	33,5	90	10	B.
13	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	»	»	52,0	22	33,0	104	38	33,4	88	12	B.
15	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	»	»	52,8	20	33,2	104	40	33,4	91	15	B.
17	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	»	»	53,0	20	33,0	105	36	33,0	92	16	B.
19	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	»	»	53,0	20	33,0	104	40	33,2	93	15	B.
21	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	»	»	53,0	19	33,5	102	42	33,4	91	12	B.
23	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	»	»	53,0	19	34,0	103	40	33,5	92	9	B.
1	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	»	»	53,0	20	33,7	104	41	34,0	91	13	B.
3	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	»	»	52,5	24	33,5	102	39	32,5	88	13	B.
5	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MoT	2	1½	52,9	20	33,2	104	40	33,4	91	154	B.

OBSERVACIONES.—Con agitación con gas de coquería y circulación de lejías madres por depósito de espumas. Centrifugando con centrifugadora Robatel horizontal. Baño y lejías madres ligeramente amarillentas y transparentes.

Producción de sulfato húmedo = 20.000 kgs.; producción de sulfato húmedo por m³/sat. = 1,34 Tm.

Durante los cuatro días de marcha del mes se obtuvieron los siguientes resultados: producción media diaria = 18.000 kgs.; producción por m³ efectivo de saturador = 1,20 Tm.

El sulfato amónico centrifugado recogido en el almacén durante los cuatro días de marcha, presentaba las siguientes características:

Aspectos: Sal blanca, formada por agujas o bastoncitos, placas y grumos aglomerados, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 3,0 mm. retenidos por tamiz n.º	9	% d.	% a.
» entre 3,0 mm. y 2,0 mm. » » » »	14	<u>0,2</u>	<u>0,2</u>
» » 2,0 » » 1,4 » » » »	20	<u>0,4</u>	<u>0,6</u>
» » 1,4 » » 1,1 » » » »	25	<u>0,5</u>	<u>1,1</u>
» » 1,1 » » 0,9 » » » »	30	1,5	2,6
» » 0,9 » » 0,7 » » » »	40	3,4	6,0
» » 0,7 » » 0,5 » » » »	60	48,5	54,5
» » 0,5 » » 0,3 » » » »	90	9,5	64,0
» » 0,3 » » 0,2 » » » »	120	22,0	86,0
» menores de 0,2 mm. pasados » » »	120	<u>14,0</u>	100,0
		100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en la figura 8.

Composición química (muestra de la centrifugadora del día 9):

Humedad.....	1,48	%
Acido libre.....	0,29	»
Nitrógeno.....	20,80	»
Resíduo fijo.....	0,15	»

En el mes de julio, se hizo la segunda marcha de ensayo durante cinco días de fabricación, trabajando en condiciones análogas a las del día 9, que se reproducen en la Tabla XXI.

Durante los cinco días de marcha del mes, se obtuvieron los siguientes resultados: producción media diaria=14.400 kgs.; producción por m³. efectivo de saturador=9,96 Tm.

El sulfato amónico centrifugado del día 9, tenía las siguientes características:

Aspecto: Sal blanca, formada por agujas o bastoncitos, placas y grumos aglomerados, según examen microscópico.

TABLA XXI

Horas	Gas bruto de coquería		Acido Sulfúrico		B A Ñ O			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm2.	P kg/cm2.	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
6	1½	1½	53,0	19	32,4	97	30	32,4	77	7	B.
7	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	»	»	53,0	19	31,4	98	30	32,5	79	9	B.
9	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	»	»	53,0	18	31,7	96	32	32,3	78	8	B.
11	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	»	»	53,0	18	31,6	97	30	32,1	77	7	B.
13	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	»	»	53,0	20	32,0	98	31	32,5	78	7	B.
15	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	»	»	53,0	18	32,0	98	30	32,7	79	9	B.
17	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	»	»	53,0	19	32,5	100	32	33,0	80	10	B.
19	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	»	»	53,0	18	32,6	99	30	32,8	81	7	B.
21	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	»	»	52,8	18	32,4	100	30	32,9	80	7	B.
23	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	»	»	52,8	18	32,3	98	31	32,8	82	9	B.
1	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	»	»	52,9	18	32,0	99	30	32,6	80	8	B.
3	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	»	»	52,8	19	32,0	96	30	32,5	82	9	B.
5	»	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MoT	1½	1½	52,9	19	32,1	98	31	32,7	80	97	B.

OBSERVACIONES.—Con agitación con gas de coquería y circulación de lejías madres por depósito de espumas. Centrifugando con centrifugadora Robatel horizontal. Baño y lejías madres, ligeramente amarillentas y transparentes.

Producción de sulfato húmedo = 12.800 Kgs.; producción de sulfato húmedo por m3/sat. = 0,85 Tm.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 4,6 mm. retenidos por tamiz n.º						% d.	% a.			
6	»	entre	4,6 mm. y 3,0 mm.	»	»	»	»	9	0,5	0,5
14	»	»	3,0 » » 2,0 » »	»	»	»	»	14	0,8	1,3
20	»	»	2,0 » » 1,4 » »	»	»	»	»	20	0,4	1,7
25	»	»	1,4 » » 1,1 » »	»	»	»	»	25	0,8	2,5
30	»	»	1,1 » » 0,9 » »	»	»	»	»	30	0,5	3,0
40	»	»	0,9 » » 0,7 » »	»	»	»	»	40	0,3	3,3
60	»	»	0,7 » » 0,5 » »	»	»	»	»	60	9,0	12,3
90	»	»	0,5 » » 0,3 » »	»	»	»	»	90	10,0	22,3
120	»	»	0,3 » » 0,2 » »	»	»	»	»	120	20,5	42,8
120	»	menores de 0,2 mm. pasados	»	»	»	»	»	120	57,2	100,0
									100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en la figura 8.

Composición química:

Humedad.....	0,84	°/o
Acido libre.....	0,10	»
Nitrógeno.....	20,95	»
Resíduo fijo.....	0,11	»

La proporción de gas bruto de coquería y amoníaco en las dos marchas era, como en el caso de utilizar aire como medio de agitación, de 3,80 kgs. de NH_3 por m^3 de gas, para la primera marcha, y de 3,05 kgs. de NH_3 por m^3 de gas, para la segunda marcha.

En ambas marchas, se añadió algunos días al saturador por el depósito de espumas aceite pesado de alquitrán, con lo cual se facilitaba la recogida de aquellas, análogamente a como se hace en las coquerías.

Se puede deducir de los resultados obtenidos en los precedentes ensayos, que, en el primer ensayo, operando con amoníaco anhidro, ácido sulfúrico de 53° Bé, una densidad en el baño de 33-34 Bé a 102-105° C. de temperatura y 36-42 g/l de acidez, condiciones análogas a las de los ensayos con agitación del baño con aire,

de los que se diferencian en la acidez más apropiada y la agitación con gas de coquería en la proporción de 3,8 kg. de amoníaco por m³. de aire, y centrifugando con la centrifugadora Robatel horizontal, para una producción diaria de 20.000 kgs. de sulfato húmedo, o sea, 1,34 Tm. por m³. efectivo de saturador,—la cual corresponde aproximadamente a un medio de la capacidad de producción diaria del saturador,—se obtiene un sulfato amónico de color blanco, constituido por agujas o bastoncitos, placas y grumos aglomerados, presentando un máximo de cristales comprendidos entre 0,7 mm. y 0,5 mm. del 48,5 por 100, seguido de otro de cristales entre 0,3 mm. y 0,2 mm. del 22,0 por 100, un tercero entre 0,5 mm. y 0,3 mm. del 9,5 por 100 y el cuarto de cristales menores de 0,2 mm. de 14 por 100; o sea, que según el análisis granulométrico acumulativo, presentaba 1,1 por 100 de cristales mayores de 1,1 mm., 54,5 por 100 mayores de 0,5 mm., 86,0 por 100 mayores de 0,2 mm. y 14,0 por 100 menores de 0,2 mm. El análisis químico indica una humedad inferior a las de todos los ensayos anteriores, una acidez también menor, un contenido en nitrógeno normal y menor proporción también de residuo fijo. En el segundo ensayo, operando con sulfúrico de 53°, una densidad en el baño de 31,4—32,6° Bé a 96—100° C de temperatura y 30-32 g/1 de acidez, y agitación con gas de coquería en la proporción de 3,05 kgs. de NH₃ por m³. de aire y para una producción diaria de 12.800 kgs. de sulfato húmedo, o sea, 0,85 Tm. por m³. efectivo de saturador la cual corresponde a menos de un tercio de la capacidad de producción diaria del saturador—se obtiene un sulfato de color blanco, constituido por agujas o bastoncitos, placas y grumos aglomerados, presentando un máximo de cristales inferiores a 0,2 mm. del 57,2 por 100, seguido de otro de cristales entre 0,3 mm. y 0,2 mm. del 20,5 por 100, de un tercero de cristales entre 0,5 mm. y 0,3 mm. del 10 por 100 y un cuarto de cristales entre 0,7 mm. y 0,6 mm. del 9 por 100; es decir, que según el análisis granulométrico acumulativo, presentaba 2,5 por 100 de cristales superiores a 1,1 mm., 12,3 por 100 superiores a 0,5 mm.,

42,8 por 100 superiores a 0,2 mm. y 57,2 por 100 inferiores a 0,2 mm. El análisis químico indica una humedad aun inferior a la anterior; menos acidez también, contenido normal en nitrógeno y menor proporción aun de residuo fijo. Se puede apreciar que el sulfato de la segunda marcha es de grano más fino que el de la primera, habiendo influido en ello con toda probabilidad la menor producción diaria y por m³. efectivo de saturador, y la temperatura del baño; pero, no obstante, dicho sulfato aun resulta superior al obtenido con la misma acidez y sin utilizar la agitación con gas de coquería. En cuanto al sulfato de la primera marcha, resulta de propiedades superiores al obtenido en la instalación en todos los ensayos verificados y presentando un máximo de cristales comprendidos entre 0,7 mm. y 0,5 mm. del 48,5 por 100, no muy inferior al sulfato de coquería, que vimos también que lo presentaba entre los mismos, 0,7 mm. y 0,5 mm. en proporción del 66,5 por 100. Esta diferencia a favor del sulfato de coquería quizá pueda atribuirse, aparte al factor temperatura, a la poca producción por m.³ de saturador, la encoliza acidez y una menor agitación en nuestro caso; pero, sin embargo, el de la instalación era más blanco, menos frágil y tenía un contenido inferior de humedad, acidez y residuo fijo para análoga proporción de nitrógeno que el de coquería.

La mejora lograda en cuanto a las características del sulfato amónico obtenido usando gas bruto de coquería para la agitación del baño del saturador, hay que atribuirla a la acción depuradora de los compuestos sulfurados del gas sobre las sales perjudiciales para la cristalización contenidas en el baño y que proceden del ácido sulfúrico, pues, por la agitación solamente ya hemos visto, cuando ensayamos el aire como tal medio, que no se obtenían esos resultados. Por consiguiente, se ha puesto de manifiesto por estos ensayos, por primera vez según nuestras noticias, que el uso del gas bruto de coquería como agente depurador al agitar con él el baño, puede servir para mejorar las características de aspecto,

composición granulométrica y composición química del sulfato amónico obtenido.

9. *Influencia de la adición de fosfatos al baño para eliminar impurezas*

No nos ocuparemos de una serie de propuestas indicadas en la literatura científica y técnica, que tratan de influir en la forma y tamaño de los cristales de sulfato amónico obtenidos mediante escrupulosas adiciones en el saturador, como el ácido fosfórico y los fosfatos, según señala Brews (6), o por el procedimiento Berkhoff (1), citado también, como ya dijimos anteriormente, por Berthelot (3), que confirma las conclusiones de Gluud y colaboradores (8) (16), estableciendo que las sales de hierro, de aluminio y de cromo, presentes en el ácido sulfúrico, impiden la formación de cristales gruesos de sulfato amónico cuando se parte del amoníaco sintético; puesto que, los ensayos que hicimos añadiendo superfosfato agrícola al saturador y trabajando con 1 a 2 kg/cm². de presión para el amoníaco a la entrada de los serpentines del vapor y con el sulfúrico de 53° Bé., manteniendo la acidez libre del baño entre 0,2—0,5 por 100 de H₂SO₄, aun cuando dieron resultados muy prometedores no los pudimos realizar de una manera sistemática, por haber tenido paradas en la fabricación a consecuencia de incidencias motivadas por otras causas, proponiéndonos continuarlos en el momento oportuno por considerarlos extraordinariamente interesantes. Tampoco trataremos de los métodos en los que se añade urea al saturador (patente alemana 612744; A. von Krwisler), o bien de los que se realizan la granulación fuera de los saturadores, como en algunas instalaciones modernas norteamericanas que utilizan, p. ej.; cristalizadores continuos del tipo Swenson-Walker, según indican Curtis (5) y Jones y Baber (10); dando, de momento, por terminados nuestros ensayos sobre la obtención del sulfato amónico en cristales gruesos.

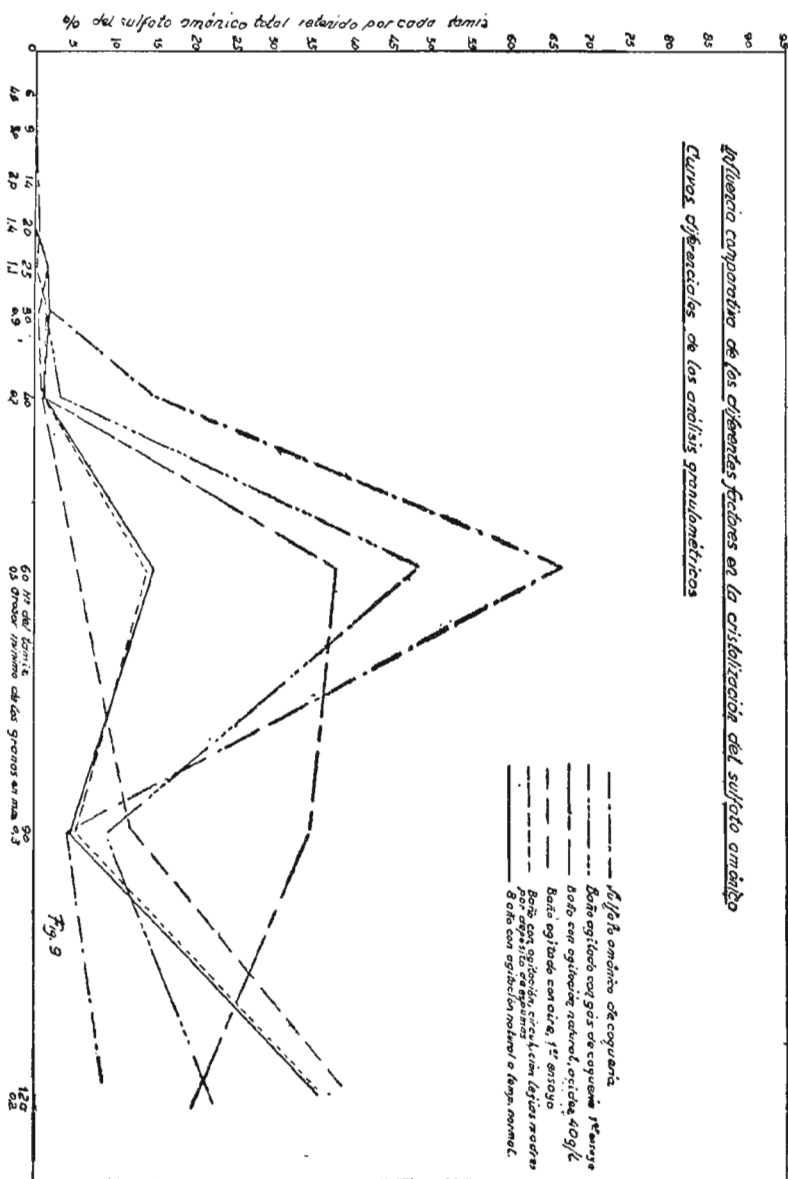


TABLA XXII.

Influencia comparativa de los diferentes factores en la cristalización del sulfato amónico

	Agitación natural y temperatura normal	Agitación mediante circulación lejjas madres	Agitación con aire 1.º ensayo	Agitación con aire 2.º ensayo	Variación acidez. Ensayo con 30 g/l	Variación acidez. Ensayo con 40 g/l	Variación acidez. Ensayo con 50 g/l	Agitación con gas coquería 1.º ensayo	Agitación con gas coquería 2.º ensayo	Sellos de coquería	
CONSUMOS	Amoniaco, presión..... kg/cm. ²	2	1 $\frac{1}{4}$	1 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	1	1	1	2	1 $\frac{1}{2}$	—
	Aire, gas	—	—	3	2	—	—	—	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	200 mm. H ₂ O
	Acido sulfúrico, densidad..... °Bé.	33,1	32,9	31,0	32,8	31,4	31,5	31,2	32,9	32,9	33,0
	» » temperatura... °C.	20	16	32	27	28	31	31	20	19	15
	Baño del saturador, densidad... °Bé.	32,8	32,4	33,4	30,9	31,7	31,5	31,5	33,2	32,1	
	» » » temperatura... °C.	102	102	101	88	94	94	95	104	98	48-49
	» » » ácido libre.... H ₂ SO ₄ g/l	33	30	31	31	31	41	50	40	31	4%
	Lejjas madres, densidad..... °Bé.	33,2	33,2	33,9	31,9	32,4	32,5	32,6	33,4	32,7	
	» » » temperatura . . °C.	90	91	95	72	71	76	75	91	80	35-40
	Sulfato amónico húmedo, diario (calculado)	18.100	17.400	22.900	10.500	15.400	16.000	14.300	20.000	12.800	
PRODUCCIONES	» » por m. ³ /sat. » » Tm.	1,20	1,16	1,33	0,70	1,03	1,00	0,95	1,34	0,85	
	» » aspecto.....	B. A.	B.	B.	B.	B.	B.	B.	B.	B. A.	
	» » composición granulométrica acumulativa:										
	» » cristales mayores de 2,0 mm.	—	—	—	—	—	0,3	0,5	0,2	1,3	—
	» » » » » 1,1 »	1,9	2,0	1,8	1,3	—	1,3	1,5	1,1	2,5	—
	» » » » » 0,5 »	20,3	19,8	9,8	11,3	7,1	41,8	23,5	54,5	12,3	63,5
	» » » » » 0,2 »	61,3	60,9	62,5	61,8	63,8	97,8	96,0	86,0	42,8	97,5
	» » » menores de 0,2 »	38,7	39,1	37,5	38,2	36,2	2,2	4,0	14,0	57,2	2,5
	» » composición química:										
	» » humedad H ₂ O	2,12	2,60	4,42	4,64	4,60	4,90	3,42	1,48	0,84	2,92
» » ácido libre. H ₂ SO ₄	0,49	0,39	0,49	0,40	0,21	0,35	0,43	0,29	0,10	0,61	
» » nitrógeno N	20,87	20,68	20,80	20,71	—	—	20,85	20,80	20,95	20,90	
» » residuo fijo. R	0,16	0,28	0,28	0,23	—	—	0,09	0,15	0,11	0,15	

TABLA XXII.

Influencia comparativa de los diferentes factores en la cristalización del sulfato amónico

		Agitación natural y temperatura normal	Agitación mediante circulación lejías madres	Agitación con aire 1.º ensayo	Agitación con aire 2.º ensayo	Variación acidez. Ensayo con 30 g/l	Variación acidez. Ensayo con 40 g/l	Variación acidez. Ensayo con 50 g/l	Agitación con gas coquería 1.º ensayo	Agitación con gas coquería 2.º ensayo	Sulfato de coquería
CONSUMOS	Amoníaco, presión..... kg/cm. ²	2	1 ³ / ₄	1 ¹ / ₂	1 ¹ / ₈	1	1	1	2	1 ¹ / ₂	—
	Aire, gas	—	—	3	2	—	—	—	1 ¹ / ₂	1 ¹ / ₂	200 mm. H ₂ O
	Acido sulfúrico, densidad..... °Bé.	53,1	52,9	51,0	52,8	51,4	51,5	51,2	52,9	52,9	53,0
	» » temperatura.... °C.	20	16	32	27	28	31	31	20	19	15
	Baño del saturador, densidad... °Bé.	32,6	32,4	33,4	30,9	31,7	31,5	31,5	33,2	32,1	
	» » » temperatura... °C.	102	102	101	88	94	94	95	104	98	43-49
	» » » ácido libre.... H ₂ SO ₄ g/l	38	39	31	31	31	41	50	40	31	4 ^o / _o
	Lejías madres, densidad..... °Bé.	33,2	33,2	33,9	31,9	32,4	32,5	32,6	33,4	32,7	
	» » » temperatura... °C.	90	91	95	72	71	76	75	91	80	35-40
	Sulfato amónico húmedo, diario (calculado)	18.100	17.400	22.900	10.500	15.400	15.000	14.300	20.000	12.800	
PRODUCCIONES	» » por m. ³ /sat. » » Tm.	1,20	1,16	1,53	0,70	1,03	1,00	0,95	1,34	0,85	
	» » aspecto.....	B. A.	B.	B.	B.	B.	B.	B.	B.	B. A.	
	» » composición granulométrica acumulativa:										
	» » cristales mayores de 2,0 mm.	—	—	—	—	—	0,3	0,5	0,2	1,3	—
	» » » » » 1,1 »	1,9	2,0	1,8	1,3	—	1,3	1,5	1,1	2,5	—
	» » » » » 0,5 »	20,3	19,8	9,8	11,3	7,1	41,8	23,5	54,5	12,3	83,5
	» » » » » 0,2 »	61,3	60,9	62,5	61,8	63,8	97,8	96,0	86,0	42,8	97,5
	» » » » menores de 0,2 »	38,7	39,1	37,5	38,2	36,2	2,2	4,0	14,0	57,2	2,5
	» » composición química:										
	» » humedad H ₂ O	2,12	2,60	4,42	4,64	4,60	4,90	3,42	1,48	0,84	2,92
» » ácido libre. H ₂ SO ₄	0,49	0,39	0,49	0,40	0,21	0,35	0,43	0,29	0,10	0,61	
» » nitrógeno N	20,87	20,88	20,80	20,71	—	—	20,85	20,80	20,95	20,90	
» » residuo fijo. R	0,16	0,28	0,28	0,33	—	—	0,09	0,15	0,11	0,15	

10.—*Influencia comparativa de los diferentes factores*

Con el fin de ver claramente la influencia de los diferentes factores estudiados en la cristalización del sulfato amónico en cristales gruesos, damos en la Tabla XXII un resumen de los más interesantes ensayos realizados. De su estudio comparativo puede deducirse que, operando con amoníaco anhidro, ácido sulfúrico de 53° Bé y producciones diarias de sulfato amónico de 10.500 kgs. a 22.900 kgs.; o sea, producciones de 0,70 Tm. a 1,53 Tm. por m3. efectivo de saturador, que representan desde un cuarto a un medio de su capacidad diaria, trabajando con una densidad media en el baño de 30,9° Bé a 33,4° Bé a 88°-102° C de temperatura y 31 a 41 g/l de acidez, el mejor sulfato se obtiene cuando, haciendo circular las lejías madres por el depósito de espumas, se agita el baño del saturador con gas bruto de coquería para eliminar las impurezas perturbadoras de la cristalización. En las figuras 9 y 10 se dan las curvas diferenciales y acumulativas de los análisis granulométricos correspondientes a los ensayos más interesantes. En ellas se observa claramente que el sulfato amónico obtenido con agitación de gas de coquería presenta un máximo del 48,5 por 100 para los cristales comprendidos entre 0,7 mm. y 0,5 mm., superior al obtenido en todos los restantes experimentos y poco inferior al máximo del 66,5 por 100 que presenta en el mismo punto, para análogo tamaño de grano, el sulfato amónico obtenido en una.

CENTRIFUGACION, NEUTRALIZACION Y SECADO DEL SULFATO AMONICO

Como indica Drews (6), es de especial importancia para el comprador el contenido en ácido de las sales, que no debe pasar de 0,1 a 0,3 por 100. Cuando se pide sal completamente neutra, entonces es necesario utilizar un medio apropiado de neutralización para el sulfato del saturador. Se utiliza a menudo para esto pequeñas cantidades de carbonato cálcico, carbonato amónico, bi-

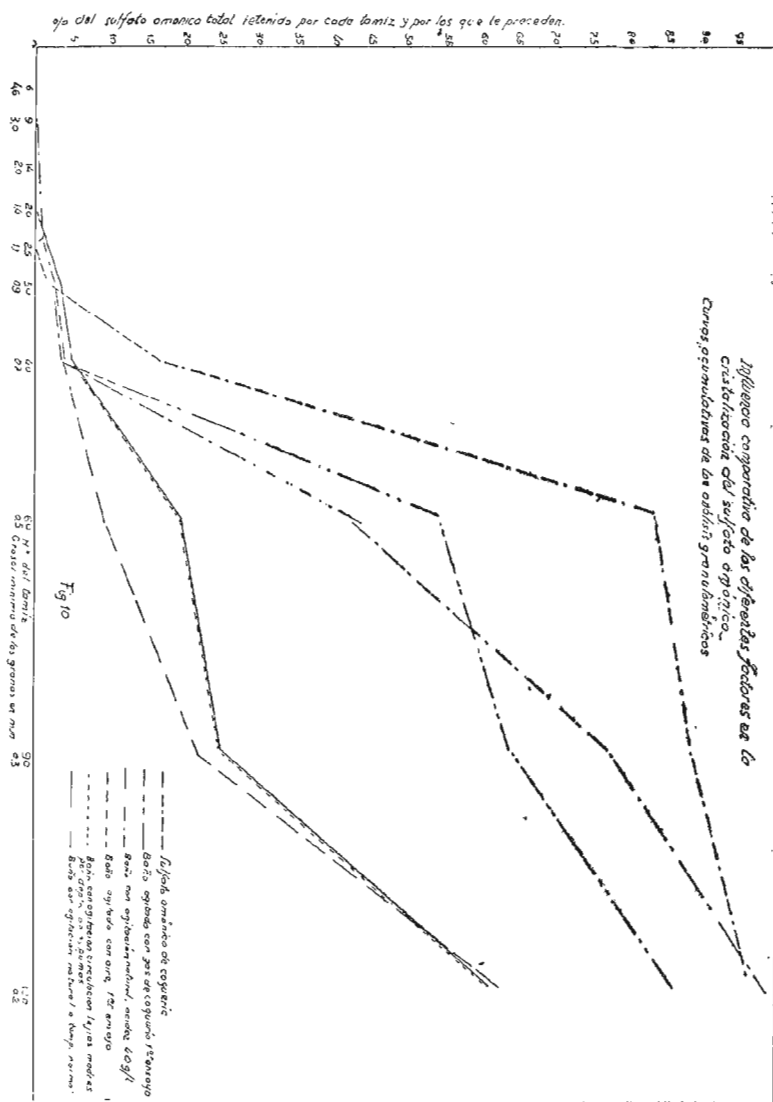
carbonato o carbonato sódico. Utilizando estos medios hay que tener en cuenta que no sea rebajado fuertemente después el contenido en nitrógeno de la sal, no debiendo caer por debajo del 25 por 100 con todo ese tratamiento.

La sal ácida destruye los sacos y el material de transporte, y, aparte de esto, también se aglomera fuertemente en el almacén, haciendo difícilmente su trituración.

La sal que se separa continuamente en el saturador se envía usualmente a depósitos intermedios o decantadores, cuando se utilizan las centrifugadoras de eje vertical, en los que se separan en primer lugar las leñas madres adheridas. Cuando se trabaja con las centrifugadoras de elevada producción de eje horizontal, las cuales se llenan y vacían automáticamente; la mezcla de líquido y cristales que descarga de los saturadores se lleva directamente a la centrifugadora. La sal blanca separada en las centrifugadoras de elevada producción tiene un contenido en humedad de 1 a 2 por 100, y debe, por consiguiente, ser secada en otra instalación, del tipo de los secadores de cilindro, hornos de tubo rotativo, etc.

Por otra parte, Berthelot (3) da cuenta de que actualmente no se entrega casi más que sulfato neutro, seco y pulverulento, impidiendo el inconveniente de una aglomeración ulterior bajo forma de terrones incómodos en el curso de su empleo.

La disposición de una instalación de neutralización y de secado de sulfato amónico se efectúa, generalmente, en la forma siguiente: A la salida de las centrifugadoras, el sulfato cae sobre un transportador metálico o mejor una correa de caucho, en los canchales de una noria que le acarrea a una tolva reguladora en la cual se encuentra un agitador vertical que le impide agolparse en masas. Este agitador, que forma travesaños, constituye la prolongación del árbol accionando la dosificación que regula la alimentación del secador. Existen numerosos tipos de secadores sean verticales, sean horizontales. Están calentados por gases quemados con un gran exceso de aire, de manera que la temperatura del sulfato a la salida del secador esté comprendida entre 140 y 150°,



consumiéndose de 130 a 140 por 100 del peso del agua a evaporar si se emplea el vapor para el servicio de este secador.

Uno de los mejores medios de neutralizar el sulfato, consiste en una operación en dos etapas.

En la primera se hace intervenir una disolución diluída de carbonato sódico (el consumo de la disolución a emplear corresponde a 1-1,3 kgs. de carbonato sódico por 10 litros de agua) o mejor aún, de una disolución de amoníaco sintético, que se le inyecta en la centrifugadora según una proporción tal que el sulfato, a su entrada en el secador, incluye como máximo 0,2 por 100 de ácido libre. Se termina la neutralización en el secador, por medio de una corriente de amoníaco.

Se puede aún operar como se indica a continuación, según ha preconizado M. Arnu. En la centrifugadora, se reduce la acidez del sulfato de 0,5 a 0,15 por clarificación con agua, después a 0,04 por neutralización con lechada de cal, y luego finalmente a 0 absoluto, por adición de carbonato sódico sólido a la entrada del secador. Preparado en estas condiciones, el sulfato amónico contiene los elementos esenciales siguientes:

Humedad.....	0,15 ‰
Acidez.....	nula
Nitrógeno amoniacal.....	20,95 ‰
Piridina	0,05 »
Na ₂ O al estado de Na ₂ SO ₄	0,04 »
Ca O al estado de Ca SO ₄	0,06 »

Después de un almacenamiento de seis meses, la humedad de esta sal se eleva a veces a 0,20 — 0,30 por 100, pero se pierde al descender la presión.

Según noticias particulares, en la fábrica de Waziers (Douai) de la «Ste. des Mines d'Aniche», trabajando con centrifugadoras de eje horizontal con tela metálica inoxidable en el cesto y capaces para 40 Tm/día cada una, no utilizaban decantadores, saliendo el sulfato centrifugado con menos de 2 por 100 de humedad. En

la de Decazeville, con centrifugadoras verticales, trabajando con baño bastante ácido, de unos 50 g. por litro, al terminar la centrifugación añadían al sulfato por cada centrifugadora unos 200 g. de Na_2CO_3 para neutralizar el ácido libre que pudiera quedar, pasándolo luego al secador. El sulfato obtenido solía contener 0,3 por 100 de humedad, 0,1 por 100 de acidez y 21 por 100 de N₂.

En la instalación ensayada, para una misma marcha, el sulfato obtenido con las centrifugadoras de eje vertical W. y horizontal R. daba el siguiente análisis de la Tabla XXIII:

TABLA XXIII

	Humedad %	Acido libre %	Nitrógeno %	Res. fijo %
Con centrifugadora Walschaerts alternativa de eje vertical.....	4,08	0,55	20,85	0,31
Con centrifugadora Robatel semi-continua de eje horizontal.	1,76	0,30	20,87	0,14

También, para otra marcha, se puede ver la diferencia entre el sulfato obtenido centrifugando con la misma centrifugadora de eje horizontal R. en el caso de que el cesto trabajase sin malla metálica o con ella, según muestra la Tabla XXIV:

TABLA XXIV

	Humedad %	Acido libre %	Nitrógeno %	Res. fijo %
Con centrifugadora Robatel semi-continua de eje horizontal, sin malla metálica	4,74	0,50	20,56	0,22
Con centrifugadora Robatel semi-continua de eje horizontal, con malla metálica.....	2,87	0,37	20,83	0,13

Es decir, que una misma suspensión de sulfato del saturador, dará un análisis de mejores características en el caso de que se le haya centrifugado con la centrifugadora horizontal con malla metálica, siendo menor su contenido en humedad, acidez y residuo fijo, y mayor el porcentual de nitrógeno.

El día 25 de agosto de 1949 se ensayó por primera vez la centrifugadora Escher Wyss continúa, en las condiciones de marcha de la instalación indicadas en la Tabla XXV, centrifugando la pasta de sulfato con las centrifugadoras Robatel y Escher Wyss, con el fin de comparar el sulfato obtenido con cada una de estas centrifugadoras. A las 17 horas se tomó una muestra de sulfato amónico centrifugado en cada una de las centrifugadoras, presentando las siguientes características:

Aspectos: Sal blanca, formada por cristales; placas, grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

	Centrifugadoras			
	Robatel		Escher Wyss	
	o/o d.	o/o a.	o/o d.	o/o a.
Cristales mayores de 2,0 mm. retenidos por tamiz n.º 14	—	—	—	—
» entre 2,0 mm. y 1,4 mm. » » » » 20	—	—	0,3	0,3
» » 1,4 » » 1,1 » » » » 25	—	—	0,6	0,9
» » 1,1 » » 0,9 » » » » » 30	2,0	2,0	1,3	2,2
» » 0,9 » » 0,7 » » » » » 40	2,7	4,7	1,4	3,6
» » 0,7 » » 0,5 » » » » » 60	48,5	53,2	45,7	49,3
» » 0,5 » » 0,3 » » » » » 90	11,8	65,0	20,9	70,2
» » 0,3 » » 0,2 » » » » » 120	30,5	95,5	25,0	95,2
» menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	4,5	100,0	4,8	100,0
	100,0		100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. Las representaciones gráficas se dan en la figura 11.

TABLA XXV

Horas	Amoniaco		Acido Sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico		
	P kg/cm ² .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	kgs.	Aspec.	
6	1/2	49,8	32	29,0	80	40	31,0	76	3	340	B.	
7	»	49,8	32	30,0	83	39	32,0	73	6	510	B.	
8	»	50,0	32	30,0	87	40	31,0	72	6	500	B.	
9	»	50,0	30	32,0	86	39	32,0	73	—	—	—	
10	1	50,0	28	32,0	88	40	33,0	76	6		B.	
11	»	50,0	28	30,0	90	42	32,8	78	5	2000	B.	
12	1 1/2	50,0	30	32,0	93	38	33,0	79	4		B.	
13	»	50,0	30	32,4	96	40	33,2	79	5		B.	
14	»	50,0	29	32,0	100	37	33,0	80		990	B.	
15	2	50,0	30	32,3	104	40	33,5	83			B.	
16	1 1/2	50,0	31	32,0	100	36	33,0	80		1420	B.	
17	»	50,0	30	32,1	101	40	33,1	79		1100	B.	
18	»	49,0	33	31,0	100	37	33,7	78			B.	
19	»	49,0	34	30,0	99	40	33,0	79			B.	
20	»	49,0	33	32,0	98	36	33,2	77			B.	
21	»								5	980	B.	
22										430	B.	
23												
24												
1												
2												
3												
4												
5												
MoT	1 1/2	49,8	31	31,3	94	39	32,7	77	—	8270	B.	

OBSERVACIONES.—Con agitación natural y circulación de lejías madres por el depósito de espumas. con centrifugadora Robatel.

P. en m. centrifugadora Escher Wyss a las 10.

Parada centrifugadora Escher Wyss a las 12.

P. en m. centrifugadora Escher Wyss a las 15,30

Parada centrifugadora Escher Wyss a las 19,50.

Producción de sulfato húmedo = 8.270 Kgs.; producción de sulfato húmedo por m³/sat. = 0,95 Tm.

Composición química:

	Centrifugadoras	
	Robatel	Escher Wyss
Humedad.....	1,90 ‰	2,10 ‰
Acido libre.....	0,28 »	0,27 »
Nitrógeno.	20,87 »	20,88 »
Resíduo fijo.....	0,11 »	0,10 »

O sea, que de una misma suspensión de sulfato amónico se obtiene una sal de características superiores si se la centrifuga con la centrifugadora Escher Wyss en lugar de utilizar la Robatel.

En nuestro caso, el sulfato centrifugado no se neutralizaba, como se desprende de los datos indicados, lavándolo alguna vez en las centrifugadoras y pasándolo por el transportador al secador, que funcionaba como otro transportador más, por lo que no damos datos del secado.

El sulfato en el almacén tiene generalmente las características que se indican más adelante al tratar de su humidificación.

HUMIDIFICACION, DESHUMIDIFICACION Y AGLOMERACION DEL SULFATO AMONICO ALMACENADO

El estudio de la humidificación y deshumidificación del sulfato amónico almacenado, ofrece interés para nosotros, fundamentalmente, desde dos puntos de vista: obtener un grado de secado conveniente antes de almacenarlo y tratar de deducir si se debe o no acondicionar el almacén para evitar variaciones de la humedad en su interior al oscilar la de la atmósfera exterior.

Como indica Curtis (5), el principal factor que afecta la condición mecánica de un abono es su humedad. Como es sabido, la higroscopicidad es la facultad que posee un cuerpo de fijar más o menos la humedad atmosférica. La cantidad de vapor de agua que puede tomar un abono depende de su naturaleza física y química, de la humedad relativa de la atmósfera a la cual está expuesto y de la temperatura.

Un cuerpo soluble expuesto a una atmósfera teniendo una humedad superior a aquella que corresponde a la presión de vapor de su solución saturada, fija el agua atmosférica y se disuelve hasta que la solución obtenida alcanza una dilución a la cual su presión de vapor es igual a la presión parcial del vapor de agua en esta atmósfera. Este proceso de disolución del sólido en el agua atmosférica constituye el fenómeno de la delicuescencia. En presencia de una atmósfera donde la humedad es inferior a aquella que corresponde a la presión de vapor de agua de la solución saturada, el sólido no es delicuescente. Se puede, por consiguiente, tomar como medida de la higroscopicidad de una sal la presión de vapor de su solución saturada. La determinación de esta presión ha sido ejecutada por Adams y Merz [Ind. Eng. Chem, 21-305 (1929)] para muchas sustancias fertilizantes y mezclas. En la Tabla XXVI siguiente se dan los resultados para diversas temperaturas de 10 a

TABLA XXVI

Higroscopicidad del sulfato amónico

Presión de vapor en mm. de la solución saturada a la temperatura de °C.	10	15	20	25	30	40	50
	7,29	10,16	14,22	19,50	25,22	43,32	71,93
Grado higrométrico del aire en equilibrio con la solución saturada a °C.	79,8	79,3	81,0	81,8	79,2	78,2	77,8

50° C, dando igualmente los grados higrométricos correspondientes para el sulfato amónico.

Cuando el grado higrométrico del aire es superior o inferior a la cifra de esta tabla, para una temperatura dada, el cuerpo fija, o, al contrario, abandona la humedad.

Por otra parte, Waeser (16) menciona los estudios realizados sobre esta sal y otras utilizadas como abonos por la I. G., en los

que se pone de manifiesto que la humedad del sulfato amónico aumenta linealmente desde 0 por 100 a un 3 por 100 de H₂O al cabo de 38 días, cuando la humedad relativa del ambiente es del 95 por 100.

A su vez, Berthelot (3), al tratar de la pérdida y rehumidificación del sulfato amónico en el curso de su almacenamiento, evalúa esta pérdida en 0,5 por 100 para un sulfato conteniendo de 2,5 a 3,0 por 100 de agua desde su almacenamiento.

El sulfato bien neutralizado parece muy poco higroscópico. Si es aun ácido, se humidificará fácilmente, de donde la importancia de una neutralización perfecta.

Sin embargo, para el período de invierno, se necesita calentar el almacén y no se debe ventilar para mantener una atmósfera caliente y seca.

La rehumidificación es función de la acidez dejada a la sal. Con 0,02 por 100 es de temer poco, pero este contenido deberá ser un máximo. Es necesario, sin embargo, no engañarse. La neutralización con carbonato sódico sólido permite difícilmente esperar este resultado.

Como hace notar Rius y Miró (12), en el manejo de cuerpos cristalinos aparece con frecuencia el inconveniente de su aglomeración, que puede convertirlos en una masa más o menos compacta, que dificulta su distribución. La causa más frecuente de la aglomeración de los cristales es la acción sobre los mismos de la humedad del aire. Las fluctuaciones naturales de la humedad del aire hacen que a los períodos de humidificación del cristal sigan otros de desecación, lo que equivale a una recristalización de la película líquida que lo recubría. Por lo tanto, en los puntos de contacto de los cristales, la disolución desecada actúa de aglomerante y la soldadura de los mismos es inevitable y además, irreversible, porque los puntos de contacto soldados representan una superficie desaparecida que en los períodos húmedos no vuelve a liquidarse.

Para cada cristal existe una «humedad crítica». Por encima de

ella el cristal se humedece, un tanto que por debajo de la misma se seca y ocasiona la aglomeración. Esta humedad crítica depende de la naturaleza del cristal y también de las impurezas que le acompañan. Para evitar la aglomeración de los cristales será necesario elevar todo lo posible su humedad crítica, lo que generalmente se consigue eliminando de los mismos las impurezas delicuescentes. Otra circunstancia que determina la aglomeración, la constituyen los puntos de contacto entre los cristales, que convendrá reducir a un mínimo. Para ello es necesario aumentar el tanto por ciento que los espacios vacíos representan en el volumen total de la substancia cristalina. Ese tanto por ciento no está determinado por el tamaño absoluto de los cristales, sino por la uniformidad del mismo, pues cuando existen partículas pequeñas junto con otras mayores, las primeras rellenan los huecos que dejan entre sí las segundas, disminuyendo los espacios vacíos y aumentando los puntos de contacto. En todo caso, los cristales grandes se aglomeran menos que los pequeños, aunque los tamaños sean homogéneos, porque en la unidad de volumen, en el primer caso existirán menos puntos de contacto que en el segundo.

Como es lógico, la higroscopicidad y la aglomeración influyen sobre la «desparramabilidad» o «derramabilidad» (en francés, «epandabilite», y en inglés, «drillability») de un abono. Tal designación, según Curtis (5), señala la facilidad más o menos grande con la cual se puede sembrar un abono de una manera uniforme y regular. Si la distribución es irregular, mediante las máquinas modernas, la cantidad de materia fertilizante puede ser demasiada en determinados lugares para impedir o retardar la germinación, en tanto que en otros será insuficiente. La «desparramabilidad» o «derramabilidad» varía generalmente, pero poco, con los cambios de temperatura y de la humedad atmosférica absoluta, pero las variaciones de la humedad relativa (estado higrométrico) tienen un efecto potente sobre ella, sobre todo en los de naturaleza higroscópica. Todos los abonos examinados por Mehring y Cumings [U. S. Dept. Agr. Techn. Bull., número 192 (1930)] presentaban

una «desparramabilidad» («epandabilite») conveniente a las humedades relativas por debajo del 50 por 100, pero ningún abono soluble no permanece «desparramable» («epandable») cuando está expuesto a una humedad superior a su punto de higroscopicidad.

Desde nuestro punto de vista, más que la variación de la humedad del sulfato amónico en dependencia del tiempo expuesto a un ambiente de humedad relativa constante, partiendo de uno seco, nos interesaba ese estudio comparando un sulfato amónico secado y otro húmedo en un ambiente de humedad relativa variable en función del estado atmosférico y durante un año aproximadamente, para determinar, a base de los resultados obtenidos, el límite conveniente de secado a que debía someterse el sulfato amónico antes de almacenarlo y la posible necesidad o inconveniencia de acondicionar el almacén en que aquél debía ser depositado hasta su envasado y expedición para la agricultura.

Con el fin de poner de manifiesto la variación de la humedad del sulfato amónico totalmente secado y la del húmedo, en nuestros experimentos, partimos de una muestra de unos 10 kgs., recogida en el almacén de la instalación y que correspondía a las producciones del 7 de enero de 1946 obtenidas operando en las condiciones de la Tabla XXVII.

El sulfato amónico obtenido en tales condiciones en el saturador, se separaba de las lejías madres en la centrifugadora Robatel de eje horizontal, pasando luego, mediante el transportador de paletas, al secador de tambor, en el cual solamente actuaba la corriente natural de aire que se establecía entre sus extremos. La sa se vertía luego en el almacén por medio del elevador de cagilones y el transportador de paletas de aquél.

Durante los cuatro días de marcha del mes para la producción de este sulfato, se obtuvieron los siguientes resultados: producción media diaria = 11.550 kgs.; producción por m³. efectivo de saturador = 0,77 Tm.

De las pilas del sulfato amónico depositado en el almacén se

TABLA XXVII

Horas	Amoniaco	Acido Sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm ² .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	H ₂ SO ₄ A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
6	1	53,6	6	34,0	94	32	36,0	95	6	B.
7	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	»	53,4	6	34,0	95	30	36,0	96	7	B.
9	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	»	52,8	5	35,0	96	29	35,0	93	7	B.
11	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	»	52,6	5	34,0	97	30	35,0	95	6	B.
13	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	1 ³ / ₄	52,3	6	34,0	96	30	36,0	96	7	B.
15	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	1 ¹ / ₂	52,3	7	34,0	98	31	36,0	97	6	B.
17	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	1 ³ / ₄	51,0	7	35,0	100	30	33,5	96	9	B.
19	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	»	50,7	7	34,0	101	32	34,0	99	10	B.
21	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	»	50,5	6	34,0	100	31	33,5	98	10	B.
23	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	»	50,0	7	34,0	101	31	35,0	99	10	B.
1	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	»	50,0	7	34,5	99	31	36,0	98	9	B.
3	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	»	51,0	7	33,0	100	32	37,0	97	9	B.
5	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MoT	1 ¹ / ₂	51,7	6	34,3	98	31	35,3	97	97	B.

OBSERVACIONES.—Con circulación de lejías madres por el depósito de espumas. Centrifugando con la centrifugadora Robatel horizontal. Producción de sulfato húmedo = 17.000 kgs.; producción de sulfato húmedo por m³/sat. = 1,13 Tm.

tomó la muestra indicada de 10 kgs., cuyas características eran las siguientes:

Aspectos: Sal blanca amarillenta, formada por grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

Cristales mayores de 1,4 mm. retenidos por tamiz n.º 20	% d.	% a.
» entre 1,4 mm. y 1,1 mm. » » » 25	2,0	2,0
» » 1,1 » » 0,9 » » » 30	1,8	3,8
» » 0,9 » » 0,7 » » » 40	1,5	5,3
» » 0,7 » » 0,5 » » » 60	14,5	19,8
» » 0,5 » » 0,3 » » » 90	5,1	24,9
» » 0,3 » » 0,2 » » » 120	36,0	60,9
» menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	39,1	100,0
	100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. La representación gráfica se da en la figura 13.

Composición química:

Humedad	3,10 %
Acido libre.....	0,21 »
Nitrógeno.....	20,88 »
Residuo fijo.....	0,50 »

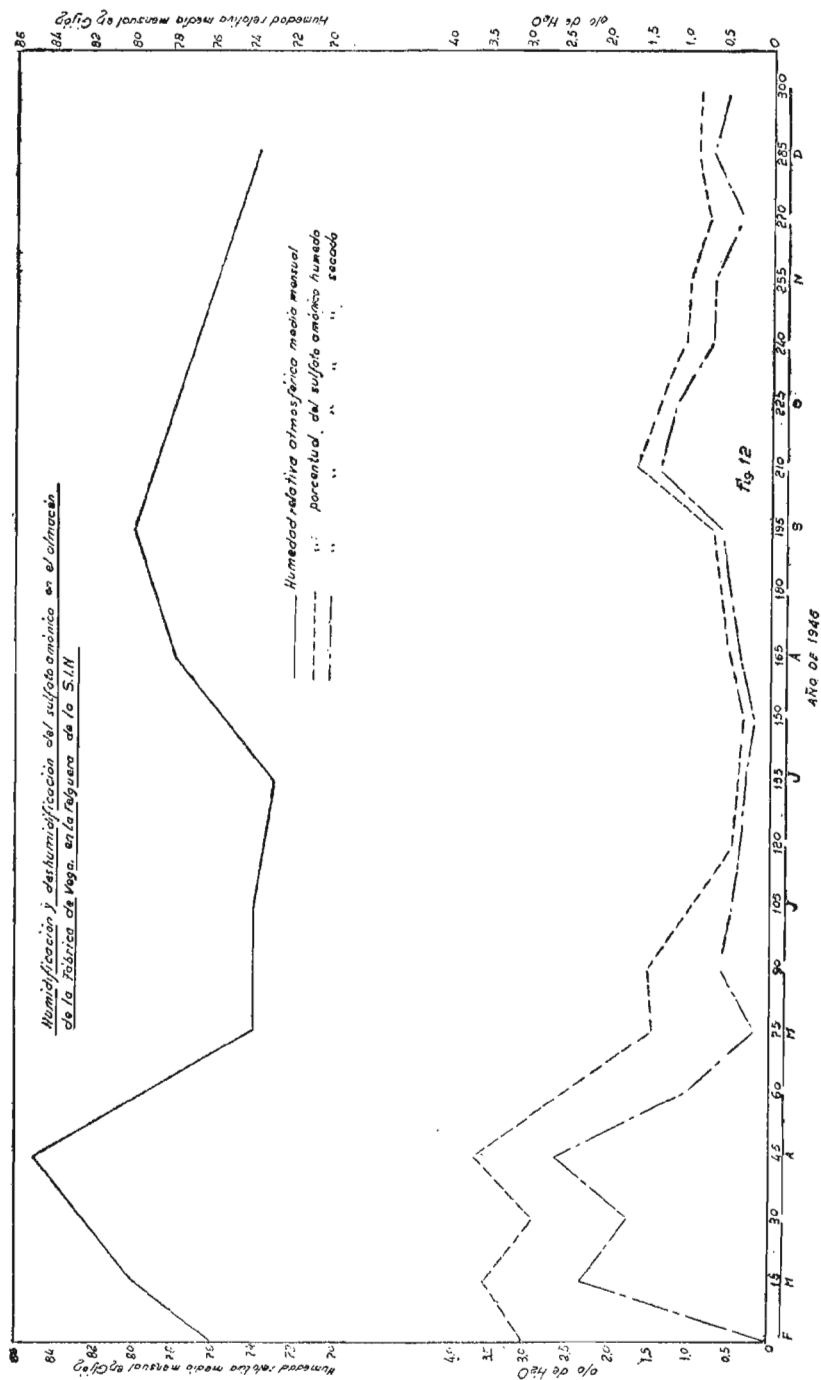
La mitad de la muestra, o sea 5 kgs., se desecó en la estufa a 100 — 110° C. hasta peso constante y luego se depositó en una cubeta de loza, formando una capa de unos 50 mm. de altura. La otra mitad de 5 kgs., sin secarla, se dispuso igualmente en otra cubeta idéntica. Ambas porciones, la primera, que consideraremos como sulfato amónico secado y la segunda, como sulfato amónico húmedo, se dispusieron en el centro del almacén equidistantes de las paredes y puertas laterales, sobre una mesa, a una altura de un metro del suelo y cubiertas con cajones de madera sin paredes laterales para su protección del polvo, etc. Se comenzaron los ensayos, en tales condiciones, el 27-11-46 y, cada 15 días, se hacía una determinación de la humedad de una muestra media de cada una de las porciones contenidas en las dos cubetas. Los resulta-

dos de las sucesivas determinaciones, durante los 300 días que duraron los ensayos, se muestran en la siguiente Tabla XXVIII y en

TABLA XXVIII

Días	Mes	Año	Humedad relativa atmosférica media mensual en Gijón	Observaciones atmosféricas en La Felguera	Humedad porcentual del sulfato amónico	
					Secado	Húmedo
—	Enero	1946	73	—	—	—
0(27)	Febrero	»	76	Húmedo, lluvia	0,00	3,10
15	Marzo	»	80	Seco	2,40	3,60
30	»	»	»	Húmedo, lluvia	1,80	3,00
45	Abril	»	85	Lluvia, seco	2,73	3,73
60	»	»	»	Seco	1,15	2,66
75	Mayo	»	74	Seco, lluvia	0,25	1,50
90	»	»	»	Seco	0,66	1,56
105	Junio	»	74	Seco	0,50	1,00
120	»	»	»	Seco	0,40	0,50
135	Julio	»	73	Seco	0,36	0,43
150	»	»	»	Seco	0,23	0,35
165	Agosto	»	78	Seco, lluvia	0,40	0,52
180	»	»	»	Seco, lluvia	0,53	0,65
195	Septiembre	»	80	Seco, lluvia	0,65	0,74
210	»	»	»	Seco, lluvia	1,67	1,70
225	Octubre	»	78	Seco, lluvia	1,23	1,43
240	»	»	»	Seco, lluvia	0,78	1,10
255	Noviembre	»	76	Seco, lluvia	0,75	1,05
270	»	»	»	Seco, lluvia	0,40	0,80
285	Diciembre	»	74	Húmedo, lluvia	0,73	0,92
300	»	»	»	Húmedo, lluvia	0,54	0,87

las gráficas de la figura 12 construídas con los valores tabulados, en los cuales también figuran los de la humedad relativa atmosférica



rica media mensual en Gijón, a unos 30 km. de La Felguera, suministrados por el Observatorio Meteorológico. Por no disponer de medios adecuados, no se determinaron las humedades relativas en La Felguera, dando solo algunas observaciones atmosféricas.

Al cabo de los 300 días de ensayo, el sulfato amónico secado y el sulfato amónico húmedo de las cubetas presentaban las siguientes características:

Aspecto: Ambas sales eran amarillentas oscuras, formadas por grumos aglomerados y materia amorfa, según examen microscópico.

Composición granulométrica:

		Sulf. amónico secado		Sulf. amónico húmedo	
		%d.	%a.	%d.	%a.
Cristales mayores de 4,6 mm. retenidos por tamiz n.º	6	<u>0,5</u>	<u>0,5</u>	<u>0,5</u>	<u>0,5</u>
» entre 4,6 mm. y 3,0 mm. » » » »	9	<u>1,0</u>	<u>1,6</u>	<u>0,5</u>	<u>1,0</u>
» » 3,0 » » 2,0 » » » » » »	14	<u>1,5</u>	<u>3,0</u>	<u>1,0</u>	<u>2,0</u>
» » 2,0 » » 1,4 » » » » » »	20	<u>1,5</u>	<u>4,5</u>	<u>0,5</u>	<u>2,5</u>
» » 1,4 » » 1,1 » » » » » »	25	<u>1,0</u>	<u>5,5</u>	<u>0,5</u>	<u>3,5</u>
» » 1,1 » » 0,9 » » » » » »	30	<u>1,5</u>	<u>7,0</u>	<u>1,0</u>	<u>4,0</u>
» » 0,9 » » 0,7 » » » » » »	40	<u>2,0</u>	<u>9,0</u>	<u>1,0</u>	<u>5,0</u>
» » 0,7 » » 0,5 » » » » » »	60	<u>32,0</u>	<u>41,0</u>	<u>13,0</u>	<u>18,0</u>
» » 0,5 » » 0,3 » » » » » »	90	<u>14,0</u>	<u>55,0</u>	<u>7,0</u>	<u>25,0</u>
» » 0,3 » » 0,2 » » » » » »	120	<u>27,0</u>	<u>82,0</u>	<u>33,0</u>	<u>58,0</u>
» menores de 0,2 mm. pasados » » » »	120	<u>18,0</u>	<u>100,0</u>	<u>42,0</u>	<u>100,0</u>
		100,0		100,0	

Nota: Subrayado, cristales aglomerados; sin subrayar, cristales y aglomerados. Las representaciones gráficas se dan en la figura 13.

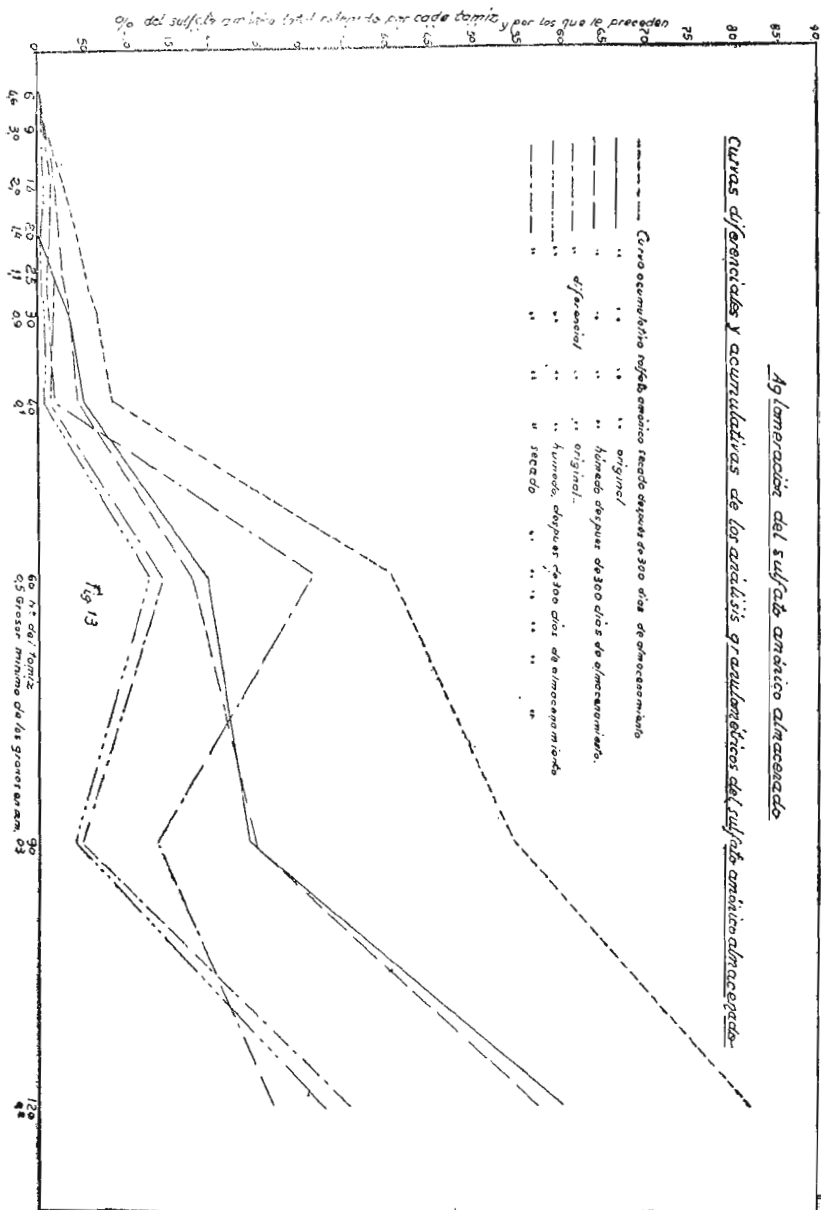
Composición química:

	Sulfato amónico secado		Sulfato amónico húmedo	
Humedad.....	0,54	%	0,87	%
Acido libre.	0,005	»	0,006	»
Nitrógeno.	20,85	»	20,91	»
Resíduo fijo.....	0,85	»	0,56	»

De la observación de todos los resultados anteriores, se deduce, en primer lugar, que las humedades porcentuales del sulfato amónico húmedo y del secado, se mantienen sensiblemente paralelas entre sí y en relación a la humedad atmosférica de Asturias durante los 300 días de duración de los ensayos, siendo siempre menor la del sulfato secado del mismo origen y composición. Además el porcentual de humedad en ambos tiende a decrecer a medida que pasa el tiempo de almacenamiento, y, aunque se humidifican y se deshumidifican en relación paralela aproximada con la humedad relativa atmosférica, los porcentuales de humedad van alcanzando valores más bajos con el tiempo, a pesar de que la humedad relativa atmosférica alcance de nuevo los mismos valores altos que al comienzo de los ensayos.

Por otra parte, la observación de las características del sulfato antes y después de los ensayos nos dice, que el sulfato, en su aspecto—quizá fundamentalmente por las sucesivas manipulaciones—ha pasado de blanco amarillento a amarillo oscuro o pardo; la composición granulométrica, según análisis granulométricos, ha variado por diverso grado de aglomeración siendo mayor en el sulfato secado que en el húmedo, y el por 100 de residuo fijo, mayor en el primer caso que el segundo y que al comienzo, se explica por la suciedad que han podido tomar las muestras en la manipulación; la acidez, aunque ha disminuido mucho, no ha desaparecido totalmente, siendo ella una de las causas que influyen fundamentalmente en la humidificación del sulfato almacenado, por lo cual debe procurarse obtenerlo lo más neutro posible. Además la humedad y la acidez y su oscilación durante el almacenamiento, contribuyen a la aglomeración de la sal por soldadura de los granos próximos.

Una consecuencia importantísima desde el punto industrial y económico que se desprende de todo lo anterior, es que, puesto que la humedad del sulfato secado aumentó hasta valores de casi el 3 por 100 en una atmósfera de humedad relativa aproximada de 80 por 100, resulta inútil secarlo más de un 3 por 100, con el consiguiente gasto de la intalación, si luego se deposita en un al-



macén que no está acondicionado y en capas de poco espesor.

Las conclusiones anteriores se refieren al sulfato depositado en el almacén en capas de hasta 50 mm. de espesor. Para los montones del sulfato almacenado, la humidificación y deshumidificación es de suponer lógicamente que oscilarán más lentamente, entre límites más estrechos y alcanzando valores porcentuales más bajos, estando en equilibrio la humedad de unas capas con el de las otras en relación con su situación más o menos profunda en los montones y su alejamiento de la capa exterior en contacto con la atmósfera del almacén, que será la que sufra variaciones mayores y más frecuentes, estando por lo mismo más expuesta también a la aglomeración de sus cristales. Todo esto puede ser motivo de un estudio posterior de confirmación.

CONCLUSIONES

Después de señalar la importancia industrial y agrícola que tiene actualmente la obtención de sulfato amónico en cristales gruesos, neutros y secos, y de distinguir las diversas clases en que puede presentarse según su aspecto, así como la manera de diferenciar un tipo de otro por su contenido en nitrógeno comunicándole diferentes coloraciones, se establecen, con arreglo a un criterio técnico riguroso, las características que deben tenerse en cuenta al examinar este abono; o sea, su aspecto, composición granulométrica y composición química, las cuales informarán sobre su coloración, granulación, aglomeración, higroscopicidad, desparramabilidad y posible acción sobre las plantas.

Se señalan brevemente los procedimientos industriales fundamentales que se utilizan actualmente para la fabricación de este fertilizante, describiendo con más detalle la instalación utilizada para los ensayos de obtención de sulfato amónico en cristales gruesos por el proceso del saturador partiendo del amoníaco sintético.

Luego de una ligera exposición de la teoría y tecnología de la

cristalización y granulación, se estudia sucesivamente la influencia de diferentes factores que pueden afectar la cristalización del sulfato amónico, tales como la temperatura del baño con agitación natural, la agitación del baño mediante la circulación de las lejías madres por el depósito de espumas del saturador, la agitación con aire o vapor, la acidez del baño, la agitación con gas de coquería para eliminar impurezas perjudiciales para una buena cristalización, y la adición de fosfatos al baño con este mismo objeto.

La temperatura del baño está condicionada por la producción diaria o producción por m³. efectivo de saturador, siendo la normal, en la instalación tipo Lecocq ensayada, la comprendida entre los 90 y 110° C para una producción y marcha regular.

La agitación del baño mediante la circulación de las lejías madres, por el depósito de espumas del saturador, que es más intensa que la lograda anteriormente cuando se vertían aquellas sobre el baño dentro del saturador, no afecta sensiblemente el grosor de los cristales de sulfato amónico obtenido, influyendo solamente en el funcionamiento regular del depósito de espumas y en la eliminación de una gran parte de las costras que se adherían a las paredes del saturador, adoptándose definitivamente esta disposición por estas últimas mejoras. También se deduce que se puede prescindir del depósito de espumas al proyectar un nuevo saturador en el caso de que no haya necesidad de añadir alguna sustancia al baño para recoger las espumas que puedan formarse. Además, se observa que la disposición de los borbotores de amoníaco del saturador Lecocq de la instalación ensayada no es la más apropiada para lograr un buen borboteo y distribución del amoníaco gaseoso en el baño, considerando superior la adoptada en otras instalaciones.

En la agitación del baño con aire, en las condiciones ensayadas en la instalación, para producciones diarias o por m³. efectivo de saturador análogas a las obtenidas sin agitación por este medio, no se han mostrado mejoras en el grosor de los cristales obtenidos, resultando únicamente la sal más blanca, acumulándose la mayo-

ría de las impurezas en las costras adheridas a las paredes del saturador, cuya proporción aumentada; es muy probable que en otras condiciones su influencia sea beneficiosa.

La utilización del vapor mezclado al amoníaco para la agitación del baño, parece más justificada cuando se usa sulfúrico de 60° Bé que en el caso de emplearlo de 53° Bé, como se hace corrientemente en la instalación ensayada, por diluir el baño excesivamente. Además, no se le utilizaba por razones de economía, lo cual impidió la realización de los oportunos ensayos. Sin embargo, no creemos más adecuado su uso que el del aire como medio de agitación, y ambos cuando la producción diaria por m³. efectivo de saturador sea inferior a unas 3 Tm., o sea, cuando el saturador no produce lo que corresponde a su capacidad diaria, ya que en el caso de alcanzar ese valor, la agitación del baño se produce automáticamente y de un modo natural por el borboteo del amoníaco gaseoso.

La influencia de la acidez del baño en el grosor de los granos de sulfato amónico obtenidos es notable, siendo la más apropiada para lograr la formación de cristales gruesos la comprendida entre 30 y 50 g./litro, correspondiendo a la de 40 g./litro la máxima proporción de aquéllos. Además se observa que, el contenido en ácido libre del sulfato obtenido crece bastante proporcionalmente al aumento de la acidez del baño del saturador, siendo de 0,35 por 100 de ácido sulfúrico libre la del obtenido trabajando con una acidez de 40 g./litro; valor aceptable teniendo en cuenta que en tales condiciones se obtiene la sal mejor cristalizada. La elevación del nivel del baño y el aumento de la acidez periódicamente, según las condiciones de marcha, hasta unos 100 — 150 g./litro, con objeto de redissolver e impedir la formación de las costras dentro del saturador, también se ha ensayado con buenos resultados.

Después de indicar que, según la experiencia industrial, el ácido sulfúrico utilizado para la fabricación del sulfato amónico debe de ser de unos 53 a 60° Bé; contener menos de 0,001 por 100 de AS₂O₃, para que no comunique color amarillo a la sal; que no

contenga más que indicios de óxidos de nitrógeno, ácido nitroso y ácido nítrico, para evitar corrosiones y pérdidas de amoníaco por oxidación; que esté exento de fluor, cloro o sus ácidos, que aumentarían las corrosiones, y hallarse libre lo más posible de las sales de hierro, aluminio y cromo, que impiden la formación de cristales gruesos; se da la composición del ácido sulfúrico de 53°, 60° y 66° Bé utilizado y obtenido en unas instalaciones Gaillar de fabricación y concentración, y la variación del contenido en hierro con el sulfúrico de 53° Bé, usado en el baño del saturador, en las leñas madres y en el sulfato amónico obtenido. Y teniendo en cuenta que, según diversos autores y nuestras propias observaciones, el sulfato amónico de coquería presenta una composición granulométrica superior al obtenido por el proceso del saturador con amoníaco sintético y el mismo ácido sulfúrico, lo cual se atribuye a la acción depuradora sobre el ácido de los compuestos sulfurados del gas, se ensayó la agitación del baño con gas de coquería para eliminar las impurezas perjudiciales mediante la acción precipitante de los compuestos señalados, lográndose obtener—cuando las restantes condiciones de marcha, tales como la temperatura, circulación de las leñas madres, acidez y producción diaria por m³. efectivo de saturador, eran las apropiadas,—un sulfato amónico superior a los diversos tipos obtenidos en la misma instalación en todos los anteriores ensayos realizados. Una muestra de dicho sulfato amónico presentaba, según el análisis granulométrico diferencial, un máximo de cristales comprendidos entre 0,7 mm. y 0,5 mm. del 48,5 por ciento, no muy inferior al del sulfato de coquería que era del 66,5 por 100; o sea, que el primero, conforme al análisis granulométrico acumulativo, tenía un 54,5 por 100 de cristales mayores de 0,5 mm. y un 86,0 por 100 de los superiores a 0,2 mm., mientras que el de coquería mostraba un 83,5 por 100 de cristales superiores a 0,5 mm. y un 97,5 por 100 de los mayores de 0,2 mm. La diferencia granulométrica a favor del sulfato de coquería quizá pueda atribuirse, aparte la influencia de la temperatura a la poca producción por m³. de saturador, la excesiva acidez y a una menor agitación en nuestro caso, por lo que es de esperar que al ensayar con producciones diarias por m³. efectivo de saturador superior-

res y con menos acidez se obtengan mejores resultados. Además, el sulfato obtenido era de aspecto más blanco, menos frágil y tenía menos humedad, acidez y residuo fijo, para análoga proporción de nitrógeno, que el de coquería. Por lo tanto, se ha puesto de manifiesto en estos ensayos, por primera vez, según nuestra documentación, que el uso del gas de coquería como agente depurador al agitar con él el baño del saturador, puede servir para mejorar las características de aspecto, composición granulométrica y composición química del sulfato amónico obtenido. También se ha comprobado que, la separación de las espumas formadas sobre el baño se logra bien añadiendo aceite pesado de alquitrán de vez en cuando en pequeñas porciones por el depósito de espumas.

Los ensayos de adición de ácido fosfórico o fosfatos al baño del saturador, para eliminar las impurezas arrastradas por el ácido sulfúrico, según el procedimiento Berkhoff, no se han podido realizar con detenimiento por tener parada la fabricación de sulfato amónico durante largos períodos y por incidencias de otro orden, habiéndose hecho solamente algunos experimentos con superfosfato agrícola añadido directamente al saturador, que nos proponemos continuar en el momento oportuno por considerarlos extraordinariamente interesantes.

De la comparación de todos los ensayos realizados, se deduce que, la mejor manera de lograr un sulfato amónico de características superiores en la instalación ensayada es: operando con temperatura comprendida entre 90 y 110° C.; circulación de las lejías madres por el depósito de espumas del saturador; acidez en el baño de 40 g/litro; elevación periódica del nivel del baño y de la acidez hasta 150 g/litro, para impedir la formación y redissolver las costras de sulfato adheridas; agitación del baño con gas bruto de coquería, para eliminar las sales de hierro, etc., que lo impurifican y perturban la cristalización; o probablemente por la adición de ácido fosfórico o fosfatos con el mismo objeto depurado y pro-

ducciones diarias por m³. efectivo de saturador no muy alejadas de su capacidad.

Al estudiar la centrifugación del sulfato amónico, se pone de manifiesto que, una misma suspensión de aquél, presenta un análisis con características superiores en el caso de que se haya centrifugado con una centrifugadora semicontinua Robotel de eje horizontal, con cesto previsto de tela metálica, que cuando no se usa esta tela, o utilizando una centrifugadora discontinua Walschaerts de eje vertical, y que aún se obtienen mejores resultados con una centrifugadora continua Escher Wyss. El sulfato obtenido mostraba siempre cierta acidez, que en parte se quitaba lavándolo con agua. El secado no se practicaba, por no ser necesario dadas las condiciones operatorias usuales en la instalación.

La humidificación, deshumidificación y aglomeración del sulfato amónico almacenado, se estudió durante 300 días con una muestra de 5 kgs. de sulfato secado y otra húmeda, de 50 mm. de espesor, poniéndose de manifiesto que las humedades porcentuales de ambas se mantenían sensiblemente paralelas entre sí y en relación con la humedad relativa atmosférica en Asturias durante los 300 días de duración de los experimentos, resultando siempre menor la del sulfato secado del mismo origen y composición. Además, el porcentual de humedad en las dos muestras tendía a decrecer a medida que pasaba el tiempo de almacenamiento y, aunque se humidificaban y deshumidificaban en relación paralela aproximada con la humedad relativa atmosférica, los porcentuales de humedad alcanzaban valores más bajos con el tiempo, apesar de que la humedad relativa atmosférica alcanzase de nuevo los mismos valores altos que al comienzo de los ensayos. Con el transcurso del tiempo el sulfato había pasado de blanco amarillento a amarillo oscuro o pardo; la composición granulométrica varió por manifestarse diversos grados de aglomeración, siendo mayor ésta en el sulfato secado que en el húmedo; la acidez, aun cuando disminuyó mucho no desapareció totalmente, siendo ella una de las causas fundamentales de la humidificación del sulfato almacena-

do, por lo cual debe obtenerse lo más neutro posible; además, la humedad y acidez y su oscilación durante el almacenamiento contribuyen a la aglomeración del abono por soldadura de los granos próximos.

Una consecuencia fundamental, desde el punto de vista industrial y económico, es que, puesto que la humedad del sulfato amónico secado aumenta, en el transcurso de casi un año de almacenamiento, hasta valores de casi el 3 por 100, en una atmósfera de humedad relativa aproximada de 80 por 100, resulta inútil secarlo más de ese 3 por 100, con el consiguiente gasto, si luego se deposita en un almacén no acondicionado y en capas de poco espesor. Estas conclusiones se refieren al sulfato amónico depositado en el almacén en capas de hasta 50 mm. En los montones de sulfato almacenado, es de suponer lógicamente que la humidificación y deshumidificación oscilarán más lentamente, entre límites más estrechos y alcanzando valores porcentuales más bajos, estando en equilibrio la humedad de unas capas con el de las otras en relación con su situación más o menos profunda en los montones y su alojamiento de la capa exterior en contacto con la atmósfera del almacén, que será la que sufra variaciones mayores y más frecuentes, estando por lo mismo más expuesta también a la aglomeración de sus cristales. Esto puede dar lugar a un estudio posterior de confirmación.

RECONOCIMIENTO

Tenemos la satisfacción de expresar nuestro sincero agradecimiento al Doctor y Catedrático D. José M.^a Fernández Ladreda, por haber tenido la amabilidad de apadrinar esta Tesis, y al Ingeniero de Caminos y Consejero-Delegado de la Sociedad Ibérica del Nitrógeno, D. Francisco Bustelo Vázquez, por permitirnos realizar este trabajo en las instalaciones de la S. I. N. También queremos agradecer al Licenciado en Ciencias Químicas D. Enrique de Eguren, la colaboración que nos ha prestado en la realización de algunas determinaciones analíticas.

RÉSUMÉ

PERFECTIONNEMENT DANS LA FABRICATION DE SULPHATE
AMONIQUE SYNTHETIQUE

Après avoir signalé l'importance industrielle et agricole qu'actuellement l'obtention du sulphate amonique en gros cristaux, neutres et secs, on établit les caractéristiques qu'on doit avoir présentes quand on examine ce fertilisant, c'est-à-dire, son aspect, sa composition granulométrique et sa composition chimique.

On expose les procédés fondamentaux pour sa fabrication, en décrivant, d'une façon spéciale, l'installation industrielle utilisée pour les essais d'obtention du produit en gros cristaux.

On essaie, successivement, l'influence des différents facteurs dans la cristallisation, tels que la température de la solution, l'agitation au moyen de la circulation des lessives mères, l'introduction d'air ou de vapeur, l'acidité de la solution, l'agitation avec du gaz de coquerie pour l'élimination des impuretés nocives et l'addition des phosphates dans le même but.

On observe l'influence des trois types d'hydroextracteurs utilisés, dans les caractéristiques du sel séparé par centrifugation de ses eaux mères.

On étudie l'humidification, déshumidification et agglomération du sulphate amonique pendant 300 jours d'emmagasinage afin de réduire les pertes, de déterminer les conditions que doit réunir le magasin et d'obtenir un engrais facile à répandre et à distribuer uniformément et régulièrement sur les terrains cultivables.

SUMMARY

IMPROVEMENTS IN THE MANUFACTURE OF SYNTHETIC AMMONIUM
SULPHATE

After pointing out the importance in modern agriculture and industry of Ammonium Sulphate in large, dry, neutral crystals, the author describes the characteristics that are desirable in this

fertilizer in respect of its granular and chemical composition.

The basic processes in the manufacture of Ammonium Sulphate are then explained, particular attention being given to the industrial installations employed in the endeavour to produce it in the form of large, dry crystals.

Successive experiments have been made testing the efficacy of different factors in promoting crystallization, such as the temperature of the solution, stirring by means of rotating the mother-liquid, the introduction of air or steam, the acidity of the solution, shaking it up with coal-gas to eliminate harmful impurities, and the addition of phosphates with the same object.

The influence of the three types of hydro-extractors on the salts obtained by centrifugalization of the mother liquid has also been observed.

Humectation and dehumectation, and the caking of Ammonium Sulphate during 300 days storage has also been studied with a view to reducing losses, and determining the best conditions for storage in order to obtain a manure that is easy to use and spread uniformly and regularly over cultivable land.



BIBLIOGRAFIA

1. *Berkhoff, M.* «Preparation de gros cristaux de sulfate d' ammoniaque en partant d' ammoniaque synthetique». Comunicación al 14 Congreso de Química Industrial, París, octubre, 1934.
2. *Berl, Lunge, D' Ans.* «Métodos de análisis químico industrial», IV, 1.^a edición, Labor, Madrid, 1945.
3. *Berthelot, Ch.* «De la carbonisation aux carburants d' aviation, II, La Cokerie et l' usine a gaz modernes, ler.» ed., Dunod, París, 1940.
4. *Collard, M. y Jobback, E.* «La fabrication du Sulfate d' ammoniaque dans les cokeries, Revue de l' Ecole Polytechnique», Bélgica, abril, 1927.
5. *Curtis H. A.* «Fixed Nitrogen», 1.^a ed. Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 1932.
6. *Dreus, K.* «Die Technischen ammoniumsalsze», 1.^a ed. Ferdinand Enke, Stuttgart, 1938.
7. *Fernández Moyano, J.* «Memoria descriptiva de la Fábrica de Sulfato Amónico de la SIN de Vega», La Felguera, España. Comunicación particular, 1942.
8. *Gluud, W., Klempt, W. y Ritter, H.* «Ber. Ges. f. Kohlentechnik», 1931, III, n.º 4, pp. 371-384.
9. *Jrvine, F. M. y otros.* «The German Nitrogenous Fertilizer Industry in the Western Zones, B. I. O. S.», Final Report n.º 1.443, Londres, 1946.
10. *Jones, R. M. y Baber, R. L. y Holmes, W. C. en Kirk, R. E. y Otmar, D. F.* «Encyclopedia of Chemical Technology, I, 1.^a ed., The Interscience Encyclopedia. Inc., Nueva York, 1947.
11. *Perry, J. H.* Chemical Engineers' Handb ok, 2.^a ed., Mc. Graw Hill Bock Company. Inc., Nueva York, 1941.
12. *Rius y Miró, A.* Introducción a la Ingeniería Química, 1.^a ed., Ediciones Alfa, Madrid, 1944.
13. *Treadwell, F. P.* Tratado de Química Analítica, I. Análisis Cualitativo, 5.^a ed., Marín, Barcelona, 1942.
14. *Ullmanu, F.* Enciclopedia de Química Industrial, I, II, XIV, 1.^a ed., Gustavo Gili, Barcelona, 1931.
15. *Waeser, B.* Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, II, 1.^a ed., Druck und Verlag von Friedrich, Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1930.
16. *Waeser, B.* Die Luftstickstoff-Industrie, 2.^a ed., Verlag von Otto Spanier, Leipzig, 1932.
17. *Wigginton, R.* Coal carbonisation, 1.^a ed., Londres, 1929.

Esta Memoria fué leída en la Universidad Central el día 21 de junio de 1950, siendo apadrinada por el Catedrático de la misma D. José María Fernández-Ladreda, y juzgada por el Tribunal constituído por los Profesores:

Dr. D. José María Fernández-Ladreda Presidente

Dr. D. Antonio Rius Miró..... }
Dr. D. Emilio Jimeno Gil..... } ... Vocales.
Dr. D. Manuel Lora Tamayo..... }

Dr. D. Octavio R. Foz Gazulla.... .. . Secretario

Mereciendo la calificación de Sobresaliente.