

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA DE  
CIENCIAS



Segunda Serie

Enero Junio  
O V I E D O  
1952

Tomo II N.º 1

## SUMARIO

	<u>Páginas</u>
<i>Joaquín Montoriol Pous</i> : Estudio Hidrogeológico del Fondo de les Tarradelles (Macizo de Garraf, Barcelona). . . . .	3
<i>N. Llopis Lladó</i> : Sobre algunos principios fundamentales de morfología e hidrología cárstica. . . . .	33
<i>Oscar Andrés</i> : Exploración de las cuevas de Santa Creu d' Olorde (Provincia de Barcelona). . . . .	71
<i>Angel Lagar Mascaró</i> : Dos nuevas razas de <i>Troglocharinus espanyoli</i> Zar. . . . .	77
<i>José Antonio Fernández-Moyano</i> : Perfeccionamiento en la fabricación de sulfato amónico sintético . . . . .	81

NOTA.—Las opiniones y hechos consignados en los artículos de esta Revista son de la exclusiva responsabilidad de los autores de los mismos.

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA DE  
CIENCIAS



Segunda Serie

Enero Junio

Tomo II N.º 1

OVIEDO

1952

# Estudio Hidrogeológico del Fondo de les Tarradelles (Macizo de Garraf, Barcelona)

POR

JOAQUIN MONTORIOL POUS

## INTRODUCCION

Toda aquella zona del macizo de Garraf que se extiende al E. del Puig de la Morella, entre éste y el mar Mediterráneo, es extraordinariamente rica en fenómenos kársticos. Cuando en 1948 iniciamos el estudio hidrogeológico de esta región, y en vista de la gran cantidad de formaciones hipogeas, no sólo ya citadas anteriormente (1) (4) (5) (7), sino descubiertas en el curso de nuestras prospecciones, nos vimos obligados a dividirla en tres zonas (Plá del Campgrás, Plá de les Basses-Canal Negre y Fondo de les Tarradelles-Vall de Joan), a fin de poder realizar su estudio sistemáticamente.

Al terminar nuestras investigaciones en el Plá del Campgrás (13), y apenas comenzado el trabajo en la división Tarradelles-Vall de Joan, llegamos a la conclusión de que la zona en cuestión era aún excesivamente amplia, teniendo en cuenta la elevada densidad de formaciones espeleológicas, y las posibles interrelaciones entre



ellas: por ello en el presente trabajo abarcamos únicamente el Fondo de les Tarradelles, dejando la región de Vall de Joan para un ulterior estudio.

Muchos han sido nuestros colaboradores en el transcurso de las múltiples expediciones a esta zona inhóspita y desértica: a todos ellos nuestra más profunda gratitud por el trabajo realizado. En especial, debemos mencionar a los señores Francisco Javier Montoriol y Jaime Assens por la colaboración prestada en numerosas exploraciones; y a los señores Jorge Montesinos, Manuel Godall, Fernando Termes, Francisco Vicens, Francisco Rovira, Ramón de Semir, Arturo Brusotto y Enrique Suñer, todos ellos compañeros del Grupo de Exploraciones Subterráneas (G. E. S.) del C. M. Barcelonés, quienes participaron en algunas de las expediciones efectuadas. Asimismo debemos citar a Pedro Petit, natural de Begas, quien, con su conocimiento práctico de la región, facilitó en gran manera nuestras investigaciones.

## GEOMORFOLOGIA DEL FONDO DE LES TARRADELLES

### a) *Caracteres generales*

Hacia el NE. del Plá del Campgrás (520 m.), zona extraordinariamente rica en manifestaciones kársticas epígeas (dolinas, uwalas, campos de lapiaz, etc.) (13), y entre el macizo de la Morella (594 m.) y la porción más septentrional de la amplia superficie de erosión pontiense (9) conocida por Plá de les Basses (460 m.), se desarrolla uno de los característicos valles fluviales muertos, que surcan las porciones del macizo de Garraf constituido por grandes masas de calizas cretácicas: es el Fondo de les Tarradelles. Aún cuando los naturales del país nos han informado que, a causa de súbitas tempestades, grandes masas de agua, capaces de arrastrar bloques de centenares de quilogramos, discurren por el talweg del Fondo, nosotros no hemos visto jamás la menor muestra de circulación hídrica por el mismo, ni aún después de los mayores temporales.

Este valle muerto se desarrolla, durante algo más de 1,5 km., siguiendo sensiblemente la dirección SW.-NE., hasta el punto en donde confluye con el accidentado torrente de la Furiosa, que desciende de Coll Sostrell. Aquí, después de haber salvado un desnivel de 230 m., el talweg forma un ángulo de casi 90°, tomando la dirección WNW.-ESE. Este brusco cambio de orientación viene determinado por la prolongación de la falla de Coll Sostrell, falla que pone en contacto las dolomitas negroides de las Agulles con las calizas con *Matheronia* de la cumbre de la Morella (9). En este brusco recodo acaba el Fondo de les Tarradelles, iniciándose la mayormente espaciosa Vall de Joan.

El aspecto general del Fondo es el de un valle extraordinariamente abrupto, de flancos muy inclinados, que, en las porciones cercanas a la cabecera, pasan a subverticales, dándole casi un aspecto de cañón kárstico. Ello es consecuencia de la escasa evolución de los flancos, provocada por una casi total absorción hídrica que impide la erosión epigea normal.

Finalmente, debemos mencionar que en el conjunto del sistema Fondo de les Tarradelles-Vall de Joan, se manifiesta la presencia de ciclos encajados, destacando claramente dos niveles, uno a 300 m. y otro a 260 m., probablemente pliocénicos (9).

#### b) *Particularidades del talweg*

Aún cuando en algunos puntos del talweg es observable la roca firme, que presenta magníficos signos de erosión, la inmensa mayoría del mismo se halla ocupada por grandes cantidades de cascajo, grava y gravilla calizas, con una más reducida cantidad de cantos rodados. El espesor de estos materiales, según diversos sondeos que hemos efectuado, es extraordinariamente variable, oscilando entre grandes extensiones en donde apenas alcanza 0,2 m., y zonas en donde hemos hallado la roca a profundidades superiores a los 5 m., lo que revela la existencia de cubetas más o menos profundas excavadas en la roca caliza. Incluso, en algunas

zonas, son observables tramos relativamente largos en contrapendiente: aquí la grava se ha acumulado en grandes espesores, pasándose paulatinamente del punto terminal de la contrapendiente, en donde aflora la roca firme, a puntos en que nuestros sondeos no han podido alcanzar la misma.

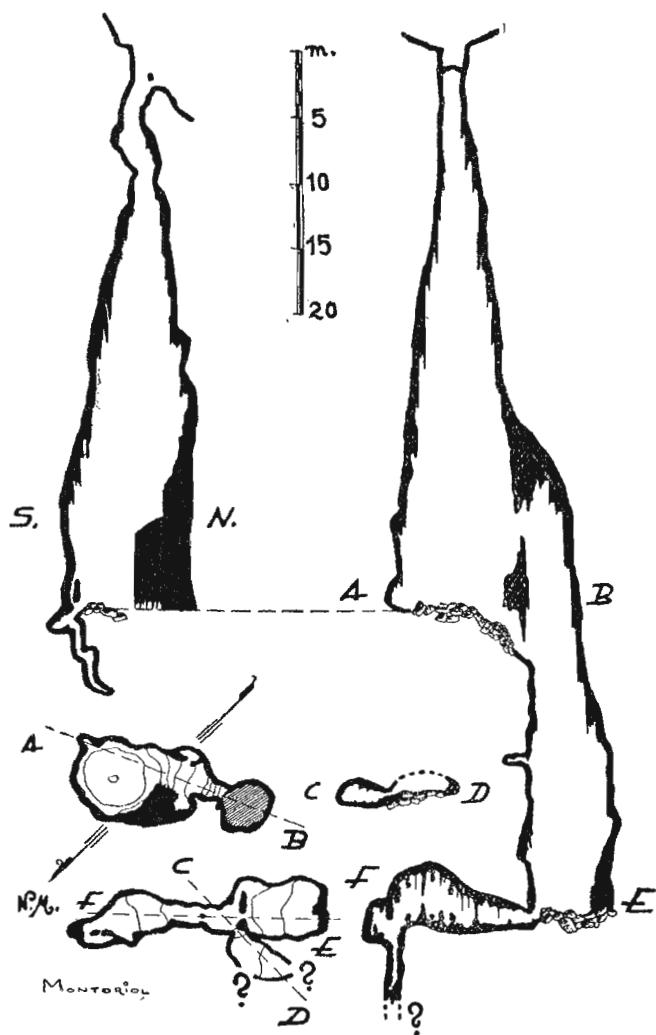
Pero la observación más curiosa, consiste en una especie de barreras asentadas sobre la roca compacta, presentando una estructura macroscópica zonal, y atravesando el talweg con un trazado ligeramente arqueado o festoneado. Su examen nos ha revelado que se hallan constituídos por asociaciones de microcristales aciculares. De todo ello, hemos deducido que su formación debió producirse por un mecanismo idéntico o semejante al que origina los gours, en las circulaciones intermitentes hipogeas (21). Es por demás curioso observar que, a pesar de haber recorrido multitud de kilómetros siguiendo los fondos del macizo de Garraf, únicamente hemos podido constatar la existencia de tan curiosas formaciones en el Fondo de les Tarradelles.

## ESPELEOGRAFIA, ESPELEOMORFOLOGIA Y ESPELEOGENESIS DE LAS CAVIDADES EXPLORADAS

### I.—AVENC DE L' ARCADA (fig. 1)

#### a) *Espeleografía y espeleomorfología*

La sima de la Arcada abre su boca a 419 m. sobre el nivel del mar, y a 28 m. sobre el talweg del Fondo de les Tarradelles, siendo la primera cavidad que se halla descendiendo por el mismo, desde el Plá del Campgrás hacia la Vall de Joan. La boca, de magnitudes reducidas, presenta el interés de ser la única parte del abismo en la que se pone de manifiesto su primitiva morfología, que, en todas las restantes porciones, se halla totalmente enmascarada por la quimiolitogénesis. En efecto, tanto el magnífico arco de roca caliza que se observa en la parte superior, como el tramo ini-



(Fig. 1)

Cortes y planta de l' Avenc de l' Arcada

cial del pozo, de acusado desarrollo helicoidal, son claros testigos de la fuerza erosiva del agua, lo que pone de manifiesto una primitiva fase de sumidero en su evolución.

A partir de los -10 m. el pozo se desarrolla en vertical absoluta, descendiendo hasta -42 m. (todas las profundidades las referimos al labio superior de la boca). El proceso litogénico enmascará totalmente las huellas del proceso anterior, deformando además las secciones horizontales y dando orientaciones no verdaderas a los máximos desarrollos. A pesar de ello ha subsistido la primitiva morfología campaniforme de la sima, claro exponente de la acción erosiva del agua en conducción libre (2) (3). Este primer desarrollo campaniforme debió ser tanto más acusado por cuanto el desarrollo litogénico aparece incrementado con la profundidad, tendiendo, por lo tanto, a neutralizar la primera morfología.

La máxima orientación de la primera planta es según la dirección N 20 W (14 m.), presentando su piso ocupado por materiales clásticos de diversos tamaños que, en su parte final, forman una pronunciada pendiente hacia la boca del segundo pozo. Las paredes están recubiertas por gran cantidad de concreciones que culminan hacia el N., dando lugar a una grandiosa formación reconstructiva; en la parte inferior de la misma pudimos observar magníficos ejemplares de estalactitas excéntricas (22).

Hacia el S., y entre los materiales clásticos, descubrimos una gatera semiobstruída. Después de laborioso trabajo, desembocamos en un minúsculo pozo que desciende hasta -48 m.

En el extremo WSW. se abre la segunda sima que, en vertical absoluta y tras presentar una minúscula gruta en su porción media, se hunde hasta -66 m. La quimiolitogénesis presenta, a lo largo de sus paredes, las más variadas formas. La planta mide 5 m. por 4 m.

Desde aquí y por dos estrechas galerías, se penetra en una cavidad en donde el proceso reconstructivo ha alcanzado un desarrollo verdaderamente excepcional: del techo cuelgan innumerables estalactitas arboriformes, algunas de ellas soldadas con su

respectiva estalagmita; las paredes se hallan recubiertas por una espesa costra de anemolites; y el suelo, totalmente recubierto por concreción caliza, presenta gran abundancia de gours y microgours (21).

Apenas se penetra en la citada cavidad puede apreciarse una «cascada fósil» (23), proveniente de un minúsculo agujero que se abre en la pared. Observando difícilmente por el mismo, se aprecia una oquedad de reducidas dimensiones y piso muy accidentado.

Al extremo de la sala terminal se abre un nuevo pozo, inexplorable a los pocos metros debido a las concreciones obstruyentes. La profundidad total del abismo es de -70 m.

#### b) *Espeleogénesis*

Como ya hemos indicado en el apartado anterior, el origen de la sima es debido a la acción erosiva del agua en conducción libre. Este agua era suministrada por el talweg epigeo de les Tarradelles que, en la época de formación del abismo, se desarrollaba a una altitud superior a la actual, actuando la cavidad como sumidero.

Ahora bien, mientras que los dos primeros pozos deben exclusivamente su origen a la causa expuesta, las cavidades inferiores se presentan como el resultado de un mecanismo formativo de mayor complejidad. En efecto, la «cascada fósil» es prueba de aportes hídricos provenientes de la sala lateral; en consecuencia, la oquedad y pozo terminal fueron fraguados por un caudal producto de la mezcla del agua penetrada por la boca, con la afluente a través del agujero lateral. (El problema del origen de las aguas hipógeas que desembocan en el corredor terminal, será estudiado al tratar de la interdependencia de las diferentes cavidades del fondo).

El desplazamiento del talweg epigeo (12) (16) provocó el fin de los procesos erosivos: el notable caudal que debió absorber el abismo fué substituído por escasas infiltraciones a través de las

diaclasas, lo que dió lugar a un magnífico desarrollo de la quimio-litogénesis, entrando la sima en una fase senil y alcanzando su morfología actual (los escasos materiales clásticos observables se presentan como penetrados por la boca (18).

## 2.—AVENC DEL VALLEŞ (Fig. 2)

### a) *Espeleografía y espeleomorfología*

La boca de este abismo, de 2,5 m. de diámetro, se abre a 405 m. sobre el nivel del mar y a escasa distancia de la sima de la Arcada, hallándose a 14 m. sobre el talweg del Fondo de les Tarradelles.

Atravesada la abertura, el pozo, de sección sensiblemente circular y de magnitudes parecidas a las de la boca, se hunde verticalmente hasta los -26,5 m. Sus paredes se presentan en parte desnudas y en parte tapizadas por costras estalagmíticas. El fondo se halla ocupado por una escasa capa de materiales clásticos penetrados por la boca (18).

Por diversos agujeros, situados a -4,5 m., -22 m. y -26,5 m., se puede penetrar en una cavidad adyacente de considerables magnitudes, cuya bóveda se eleva a 28 m. sobre el suelo. Su piso en fuerte rampa, se halla ocupado por un gran acúmulo de materiales clásticos, y sus paredes tapizadas totalmente por las concreciones, que, en su porción E., dan lugar a vistosas banderas (20). Estas formaciones litogénicas se presentan en plena fase de decalcificación.

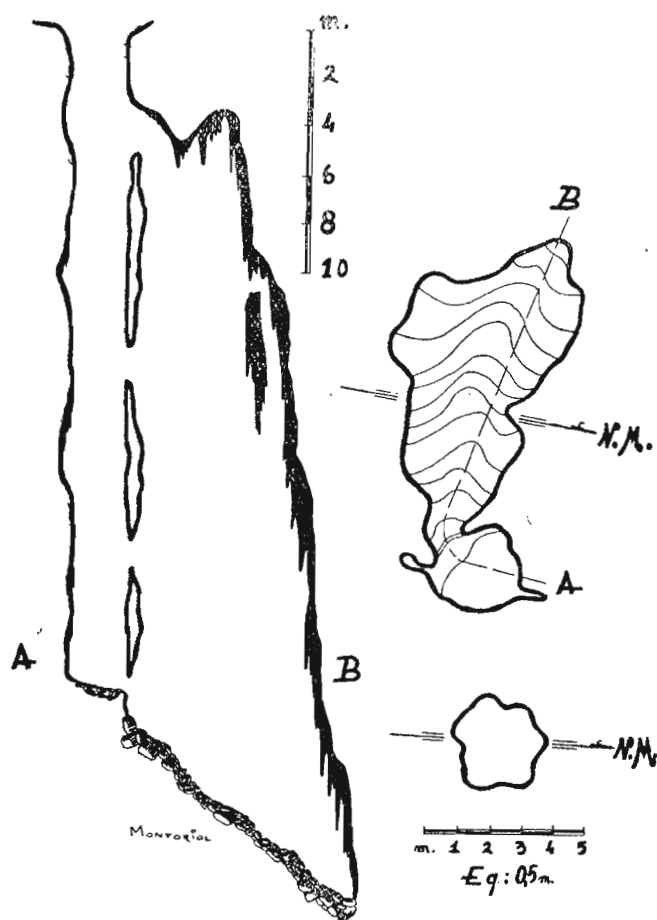
El extremo oriental de esta sala es el punto de mayor profundidad de la sima, hallándose a -36 m.

### b) *Espeleogénesis*

La sima en cuestión se halla constituida por la intercomunicación de dos cavidades morfogénicamente diferentes: el pozo de

entrada y la cavidad lateral, de origen erosivo y quimioclástico (17) (18) respectivamente.

El desplazamiento del talweg del fondo, tan íntimamente liga-



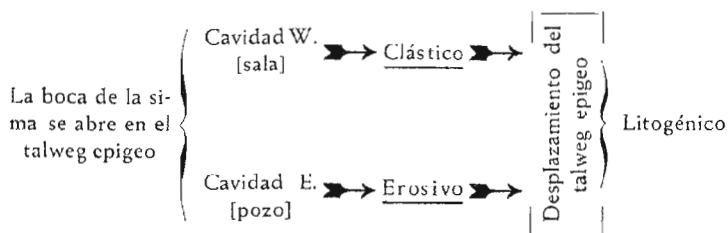
(Fig. 2)

Corte y planta del Avenc del Vallés

do a la evolución de todas las cavidades de la zona, hizo converger morfológicamente a las dos oquedades hacia una fase quimiolitogénica.



Así pues, la evolución de la sima del Vallés queda resumida en el siguiente esquema:



### 3.—AVENC DE LES TARRADELLES (figs. 3 y 4)

#### a) Espeleografía y espeleomorfología

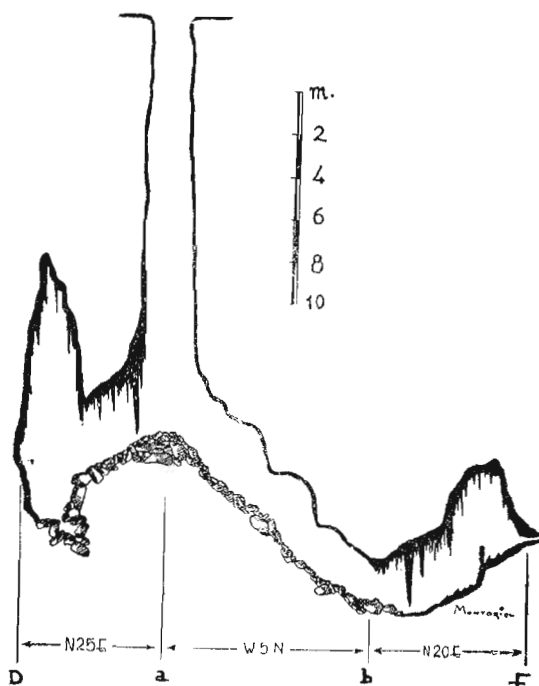
La entrada de esta sima, sensiblemente circular, con un diámetro de 2 m., se abre a 35 m. sobre el talweg del fondo y a 350 m. sobre el nivel del mar.

Sigue a la misma un pozo muy regular, por el que se desciende verticalmente hasta los -20 m. Aquí se inician dos galerías, asentadas respectivamente sobre diaclasas N 25 E y W 5 N.

La primera, que empieza con una pendiente de unos 25°, tiene 6 m. de longitud, terminando en una pequeña salita cuyo piso se halla a -25 m. De la bóveda, que se alza a 11 m. de altura, penden gran cantidad de formaciones estalactíticas, hallándose asimismo las paredes casi totalmente tapizadas por las concreciones. El suelo se presenta ocupado por materiales clásticos, que forman un gran cono de deyección, desparramándose por ambas galerías.

La continuación W 5 N, por la cual se prolonga con mayor amplitud el citado cono de deyección, se hunde, con una pendiente de 40°, hasta los -28 m., en donde se encuentra una sala (10,5 m. por 5,5 m.) que formando un ángulo de 73° con la galería, se halla orientada según la dirección N 20 E (casi idéntica a la de la galería que hemos descrito en primer lugar). Esta oquedad presenta un proceso quimiolitogénico particularmente desarrollado (es-

talactitas, banderas, estalagmitas, coladas, costras de revestimiento, micro-barrajes, etc.) Pero lo más interesante es que en el extremo N. de la sala existe un agujero impenetrable, del cual según indica la disposición de las coladas litogénicas y la forma de la expansión estereográfica de la cavidad (3), emergía una considerable aportación hídrica.



(Fig. 3)

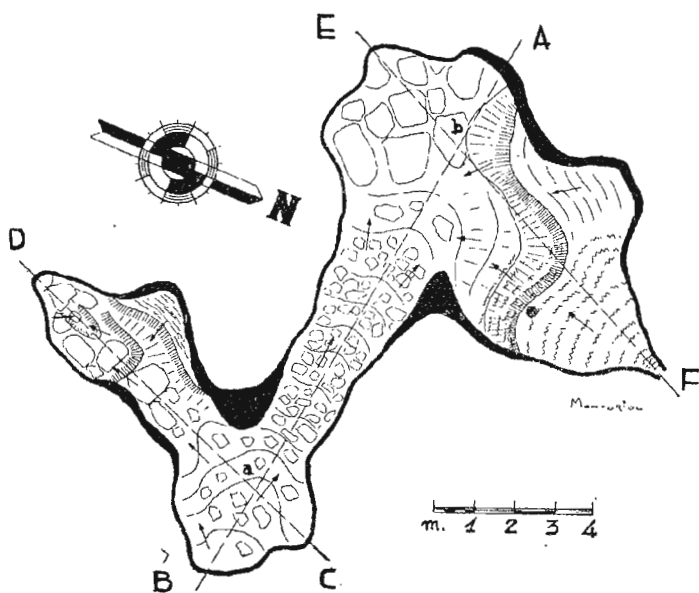
Corte del Avenc de les Terradelles

b) *Espeleogénesis*

Aunque las diferentes cavidades de la sima se muestran como de origen crosivo, debemos hacer notar que la cavidad W. no

guarda relación alguna con el resto del abismo, del que forma parte topográficamente debido a una intersección de galerías.

En efecto, el pozo y las galerías descendentes son producto de la acción erosiva del agua penetrada por la boca (relacionada, co-



(Fig. 4)

Planta del Avenc de les Terradelles

mo ocurre en todas las cavidades de la región, con el talweg epigeo de les Terradelles); mientras que la restante cavidad es el producto de la fuerza erosiva de una corriente hipogea que seguía la dirección  $F \rightarrow E$ : ambas cavidades fueron intercomunicadas al progresar la erosión a través de la galería B A.

Al igual que en las restantes cavidades de la zona, el desplazamiento del talweg del fondo fué la causa de que en todas las oquedades de la misma tuviera lugar un amplio proceso reconstructivo.

## 4.—COVA DEL CINGLE (CAU DE LA MONEDA) (fig. 5)

Se trata de una modesta cavidad, de 10 m. según la dirección de N-S y 9 m. según la E-W, situada a una altitud de 345 m. y a 41 m. sobre el talweg del Fondo de les Tarradelles. La bóveda alcanza una altura máxima de 3,5 m., estando tapizada por concreciones escasamente desarrolladas. En su extremo S. se halla una chimenea, de unos 5 m. de altura, por la que desciende una colada estalagmítica. El suelo se presenta ocupado por un acúmulo de materiales clásticos de origen externo que, en los bordes, obstruyen reducidas continuaciones en profundidad.

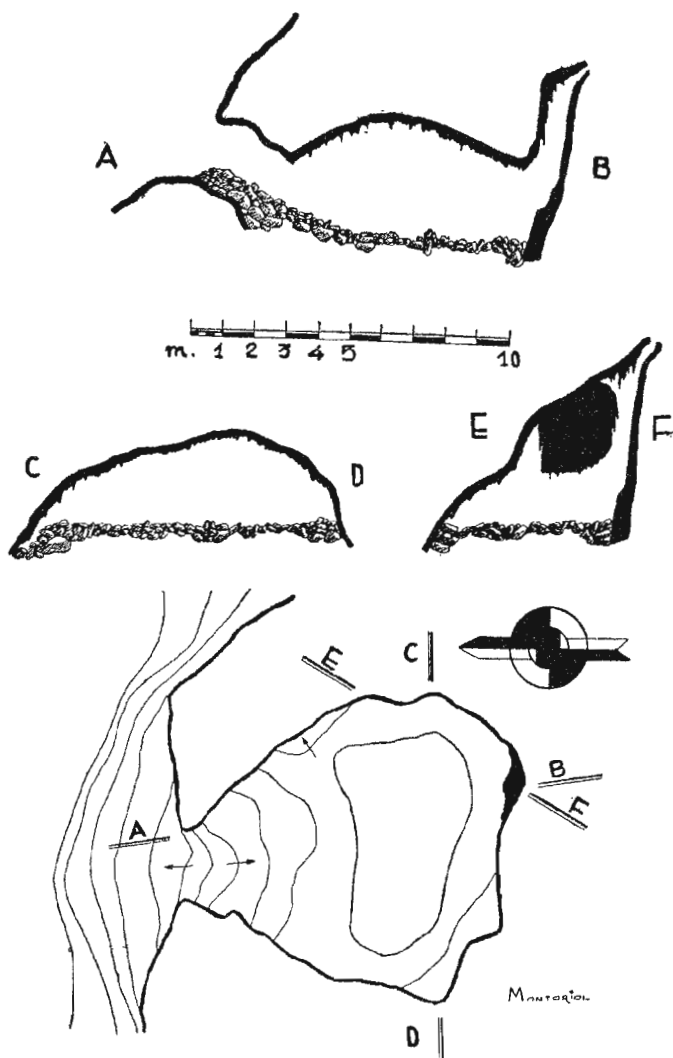
Esta pequeña cueva muestra una espeleogénesis bastante compleja: por una parte debió de estar en relación con el talweg epigeo de les Tarradelles, en una fase primitiva si tenemos en cuenta el desnivel que los separa actualmente, actuando como sumidero temporal; por otra parte, es evidente que había una aportación hídrica, proveniente de la zona karstificada superior, a través de la chimenea S.; todas estas aguas eran evacuadas por continuaciones hoy cegadas totalmente.

La substitución de la intensa actividad hídrica por lentas infiltraciones, dió origen al pequeño proceso litogénico.

## 5.—AVENC DEL CAYETANO

Esta interesante sima de 33 m. de profundidad, cuya boca se abre a 309 m. de altitud y a 28 m. sobre el talweg del Fondo de les Tarradelles, ha sido detenidamente estudiada por Llopis Lladó (7); remitimos, por lo tanto, al lector que se interese particularmente por ella, al trabajo del citado autor. Aquí incluiremos sólo los datos, tomados del mencionado trabajo, de interés para el desarrollo de nuestro tema sobre la hidrogeología del fondo.

En principio, «cuando el torrente de las Tarradelles estaba en pleno funcionamiento, su talweg se hallaba desplazado más al S. que el actual, abriéndose la sima en su fondo»; o sea que, al igual que todas las cavidades estudiadas hasta el presente, la sima del



(Fig. 5)

Planta y perfiles de la Cova del Cingle

Cayetano se halla relacionada con una primera fase de la evolución del talweg epigeo.

La sima consta de tres cavidades: el pozo de entrada; una gran cámara, extraordinariamente rica en concreciones, situada al W. del mismo; y dos reducidas cavidades entre las Formaciones lito-génicas (cuevas de reconstrucción), al W. de la anterior.

El citado autor considera en la evolución de la sima las siguientes fases:

«1) Fase erosiva. Filtración del agua a través de los planos de estratificación (su buzamiento varía entre los 60° y los 80°), período de máxima actividad mecánica, ayudada por la presión hidrostática. Formación del pozo de entrada y esbozo de la gran cavidad adyacente».

«2) Fase clástica. Disminución de las infiltraciones; acción química del anhídrido carbónico disuelto en el agua de infiltración, provocando la consiguiente decalcificación y ulterior hundimiento. Formación, por mecanismo quimioclástico, de la gran cavidad adyacente».

«3) Fase constructiva. Desecamiento completo de la cavidad. Sigue la decalcificación con hundimientos locales detenidos por el proceso constructivo, muy desarrollado en la gran cámara. Formación de las dos cuevas de origen químico, situadas en el extremo W».

«4) Diaclasación de las masas estalagmíticas, que se continúa en la actualidad».

#### 6.—AVENC DAMIANS (fig. 6)

El Avenc Damians es una pequeña sima, cuya boca se abre a 51 m. sobre la del Cayetano. Consta de un pozo vertical que se hunde hasta los -7 m., al que sigue una reducida cavidad, cuyo suelo, formando una pendiente de 40°, se halla ocupado por materiales clásticos, y cuyo techo se encuentra tapizado por notable

cantidad de formaciones estalactíticas, algunas de ellas excéntricas. Su profundidad total es de -10 m.



(Fig. 6)

Corte del Avenc Damians

La sima en cuestión presenta las características de haber actuado como sumidero, aunque durante un período relativamente corto, dado su muy escaso desarrollo. Probablemente se halló en relación con una fase muy primitiva del talweg de las Tarradelles, del que se halla separado en la actualidad por un desnivel de 79 m. El desplazamiento del talweg puso fin a la primera fase erosiva (12) (16), desarrollándose el pequeño proceso quimiolitogénico que se observa en la cámara final.

Todas las cavidades estudiadas abren sus bocas en las calizas infracretácicas, correspondientes al nivel de *Toucasias*.

## ESPELEOMETEOROLOGIA

El no muy gran desarrollo y simplicidad de la mayoría de las cavidades estudiadas, hace que la meteorología de las mismas sea de escaso interés. Incluso, en propiedad, no puede hablarse de espeleometeorología, ya que, contrariamente a lo que ocurre en muchas de las grandes simas del macizo (14) (15), no existe en ellas ninguna manifestación dinámica (19): se trata únicamente de observaciones sobre el microclima de las mismas. Reproducimos, pues, el conjunto de datos registrados, que pueden servir para una ulterior definición climática de este conjunto de cavidades.

NOMBRE	Profundidad	ILUMINACION	temperatura	HUMEDAD RELATIVA	AIRE	FECHA	LUGAR
Avenc de l' Arcada	— 41 m.	Obscuridad	13,5° C	99 %	C a l m a e n t o d a s l a s c a v i d a d e s	12 h (10-10-48)	Fondo 1.º pozo
	— 66 m.	id.	13,0° C	99 %		12 8/14 h (10-10-48)	Fondo 2.º pozo
Avenc del Vallès	— 26 m.	Luz	16,0° C	80 %		11 h (13- 6-48)	Fondo del pozo
	— 35 m.	Obscuridad	15,0° C	92 %		11 1/2 h (13- 6-48)	id. sala lateral
Avenc de les Tarradelles	— 19 m.	Luz	11,0° C	94 %		10 h (21- 3-48)	Fondo del pozo
	— 24 m.	Luz-Penumbra	11,0° C	99 %		10 1/4 h (21- 3-48)	Extremo galería C-D
Cau de la Moneda	— 27 m.	Obscuridad	12,0° C	94 %		10 1/2 h (21- 3-48)	Punto b
	— 10 m.	Luz	12,0° C	84 %		12 h (12- 3-50)	Centro sala
Avenc Damians	— 21 m.	Luz	12,5° C	86 %	15 h (12- 3-50)	Fondo de la sima	
Avenc del Cayetano	— 21 m.	Penumbra	11,5° C	90 %	12 h (21- 3-48)	Fondo 1.º pozo	
	— 28 m.	Penumbra	11,5° C	99 %	12 1/4 h (21- 3-48)	id. sala lateral	
	— 23 m.	Obscuridad	12,5° C	99 %	13 h (21- 3-48)	Cueva reconstrucción	



## LA EVOLUCION HIPOGEA Y EPIGEA DEL FONDO DE LES TARRADELLES

### 1.—ESTUDIO ALTIMETRICO

Considerando que la investigación altimétrica podía aportar importantes elementos de juicio, para dilucidar la compleja evolución del fondo, efectuamos varios circuitos altimétricos cerrados, empleando un baroaltímetro aneroide compensado, haciendo estación no sólo en la boca de las formaciones espeleológicas, sino también en el punto de su proyección sobre la línea del talweg epigeo. Las diferencias de nivel boca-fondo de las formaciones hipogeas, fueron tomadas bien por sondeos directos (pozos), bien por cálculos topográficos (rampas). Los resumidos de todas estas observaciones altimétricas quedan resumidos en el siguiente cuadro:

FORMACION	Cota absoluta de la boca	Profundidad	Cota absoluta del fondo	Cota absoluta de la proyección de la boca sobre el talweg	Desnivel Boca-Talweg
Avenc d l' Arcada (1)	419 m.	70 m.	349 m.	391 m.	28 m. (a)
Avenc del Vallès (2)	405 m.	36 m.	369 m.	391 m.	14 m. (b)
Avenc de les Tarradelles (3)	350 m.	28 m.	322 m.	315 m.	35 m. (c)
Cau de la Moneda (4)	345 m.	2 m.	343 m.	304 m.	41 m. (d)
Avenc del Cayetano (5)	309 m.	33 m.	276 m.	281 m.	28 m. (e)
Avenc Damians (6)	360 m.	10 m.	350 m.	281 m.	79 m. (f)

Los datos de la anterior tabla son los que han servido para el trazado del gráfico de la figura 7. De su observación, y recordando lo expuesto en el apartado dedicado a espeleografía, espeleomorfología y morfogénesis, vemos que el conjunto de cavidades presenta su evolución íntimamente ligada con la del talweg del fondo. En efecto, todas ellas presentan una fase de sumidero, fase que cesó debido al desplazamiento del citado talweg, que dejó sus bocas suspendidas a diversas alturas. Incluso el Avenc Da-

mians, en la actualidad separado del mismo por un desnivel de 79 m., podemos considerarlo relacionado con una fase muy precoz de su evolución; fase en consecuencia breve, como lo atestiguan las escasas magnitudes de la mencionada sima, que debió de actuar como sumidero durante un lapso de tiempo relativamente corto.

Así pues, podemos concluir que, en una fase preactual, el fondo se desarrollaba a un nivel de 30 m. -40 m. superior, abriéndose las bocas de las diferentes formaciones espeleológicas (Avenc de l'Arcada, Avenc del Vallès, Avenc de les Tarradelles, Cau de la Moneda y Avenc del Cayetano) en su mismo talweg (durante este período el Avenc Damians no funcionaba ya como sumidero, habiendo entrado en una fase senil).

## 2.—CONSIDERACIONES SOBRE EL TALWEG HIPOGEO

En el correspondiente apartado, pusimos de manifiesto la existencia, en anteriores fases evolutivas de las formaciones hipogeas, de aportaciones hídricas internas, o sea no provenientes de la absorción a través de sus bocas. En las simas de les Tarradelles y de la Arcada son ostensibles las muestras de un antiguo talweg hipogeo, jalonado por magníficas coladas litogénicas en ambas cavidades y por gours y microgours (circulación intermitente (21)) en la segunda.

Las observaciones geomorfológicas, tanto en lo referente a la disposición de las manifestaciones quimiolitogénicas, como al desarrollo estereográfico de las oquedades (3), sirven para fijar la dirección, en los puntos en donde el talweg es observable, de la circulación hídrica subterránea. De ello vemos que los caminos seguidos por las aguas epigeas e hipogeas difieren fundamentalmente, presentándose un claro fenómeno de retroversión (6) (10) (11), por cuanto el talweg del fondo sigue una dirección y sentido SW. ➡→ NE., y el talweg hipogeo una dirección y sentido

NNE. ➡→ SSW. (más adelante, y al referirnos a la estratificación y diaclasación trataremos este punto con mayor detalle).

### 3.—CAMINO SEGUIDO POR LAS AGUAS ABSORBIDAS

#### a) *Avenc del Vallès-Avenc de l' Arcada*

Ya hemos citado la existencia de una aportación hídrica lateral interna, en la primera de las simas que se encuentra descendiendo por el Fondo de les Tarradelles. Esta aportación se halla localizada a los -66 m. (cota absoluta, 353 m.), o sea 16 m. por debajo del fondo del Avenc del Vallès (-36 m., cota absoluta, 369 m.)

Dada la escasa distancia entre ambas simas (15 m. -20 m.), así como su disposición relativa y la distribución altimétrica de los referidos puntos, consideramos como muy probable que la aportación interna que tenía lugar en la salita -66 m. del Avenc de l' Arcada, provenía de la absorción hídrica realizada a través de la boca del Avenc del Vallès (actualmente los procesos clásticos han obstruido totalmente el paso). Luego, ambos caudales reunidos, las aguas desaparecerían por el pozo terminal, hoy día impenetrable a los 4 m.-5m., debido a un proceso litogénico obstruyente.

#### b) *Cau de la Moneda-Avenc de les Tarradelles*

El Cau de la Moneda abre su boca a una cota 5 m. inferior a la del Avenc de les Tarradelles (cotas absolutas respectivas, 345 metros y 350 m.), pero sus diferentes profundidades (-2 m. y -28 metros respectivamente), colocan el fondo del segundo a 21 m. por debajo del Cau de la Moneda (cotas absolutas, 322 m. y 343 metros).

Ello induce a pensar, por comparación con el caso Avenc del Vallès-Avenc de l' Arcada, que las aguas aflorantes en la sala terminal de la sima de les Tarradelles, provendrían de la absorción hídrica del Cau de la Moneda. Claro que aquí la interrelación no pasa de ser una mera suposición; pero si tomamos en considera-

ción la dirección general del talweg hipogeo (oscilando alrededor de la dirección y sentido NNE.  $\rightarrow$ SSW), veremos que ella se hace bastante probable.

c) *Consideraciones relativas a la diaclasación y la estratificación*

En los apartados anteriores, y al sentar las primeras conclusiones sobre las relaciones entre cavidades, y dirección general del talweg hipogeo, hemos tenido únicamente en cuenta las distribuciones espaciales (planimétricas y altimétricas) y las observaciones espeleomorfológicas efectuadas en los escasos puntos en donde el citado talweg es visible. Ello nos ha dado elementos de juicio, pero es evidente que nada definitivo general podemos sentar basándonos únicamente en tales datos. Es por ello que vamos a efectuar algunas consideraciones sobre las soluciones de continuidad de la masa rocosa, líneas maestras que, como es sabido, condicionan todo el proceso de la evolución kárstica.

La diaclasación, poco clara en las calizas del exterior, es fácilmente observable en el interior de las formaciones hipogeas. De nuestras observaciones, tanto internas como externas, podemos concluir la existencia de dos sistemas principales (N.-S. y E.-W.) Pero, contrariamente a lo que ocurre en el vecino Plà del Campgràs (13), en donde los sistemas presentan una claridad esquemática, aquí se observan fuertes declinaciones, que hacen que los individuos del sistema N.+S. ofrezcan orientaciones que difieren en más de 45°. No obstante, existe una gran predominancia de los N. 20 E., lo cual viene directamente en apoyo de la orientación general NNE.-SSW. que hemos asignado al talweg hipogeo.

En lo referente a la estratificación, debemos mencionar que las ingentes masas de calizas infracretácicas que forman esta zona del macizo de Garraf, tanto las pertenecientes al nivel dolomítico como al nivel de *Toucasias*, presentan un marcado buzamiento que oscila entre el SW. y el SSW. Aun cuando, como es sabido, la circulación kárstica no siempre sigue la orientación de la estratifica-

ción, el hecho de que el sentido del buzamiento coincida con el que, mediante otras consideraciones ya expuestas, hemos asignado al talweg hipogeo, sirve para poder afirmar definitivamente que el mismo es el NNE. ➡→SSW.

d) *Camino general seguido por las aguas absorbidas*

Hemos visto ya las posibles interrelaciones entre las diversas formaciones espeleológicas del Fondo de les Tarradelles, así como la dirección y sentido generales del talweg hipogeo: queda sin embargo por dilucidar el camino general de todas estas aguas, o, mejor dicho, el camino que siguieron estas aguas, ya que en la actualidad ha cesado totalmente la circulación hídrica activa, hallándose el antiguo curso fosilizado por los procesos quimiolitogénicos y clásticos. Como ya indicamos en nuestro estudio sobre el campo de dolinas del Plà del Campgràs (13), es éste un problema que es evidente no podremos intentar solucionar hasta que no hayamos realizado la exploración sistemática de todas las manifestaciones kársticas de las regiones colindantes. Esbozaremos, no obstante, algunas consideraciones generales.

Siendo el sentido general del talweg hipogeo el NNE. ➡→SSW., es evidente que la salida de estas aguas al exterior no fué la resurgencia de la Cova Fosca (cavidad de 44 m. de longitud que se abre ya en plena Vall de Joan), como una superficial observación pudiera hacer creer. La dirección general citada lleva la circulación hídrica por debajo del Plà del Campgràs; luego lo más probable es que las citadas aguas siguieran el camino que luego tomarían las absorbidas por el campo de dolinas del Plà y formaciones espeleológicas del mismo (13), o sea que, después de seguir un camino no determinable, confluían con las aguas venidas del polje de la mesa de Begas (9), y aparecían en la resurgencia de La Falconera, a unos 700 m. al ENE. de Penya Roja y a unos 500 m. al SW. de Punta la Plana (Garraf), después de un recorrido, en línea recta, de 5,5 kilómetros y un desnivel de 419 m. desde el Avenc de l' Arcada.

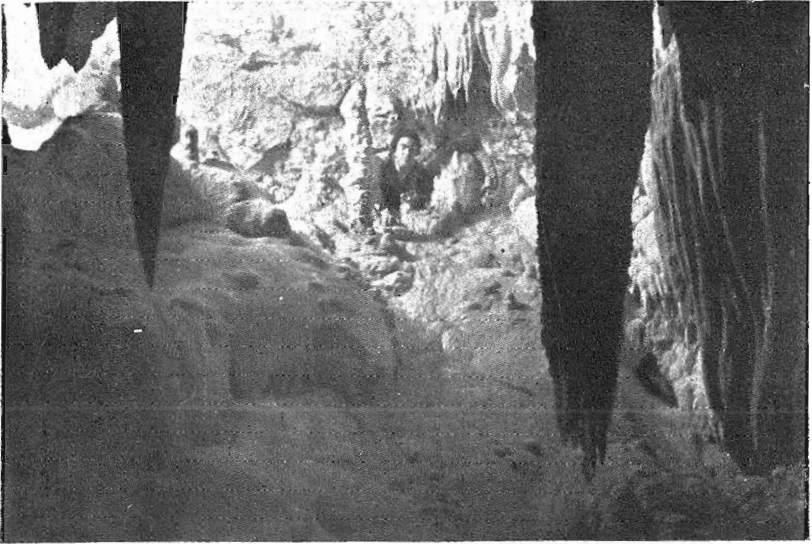


Fig. 1 — Avenc de les Tarradelles. Porción del talweg hipogeo (en el ángulo superior izquierdo puede apreciarse el punto de salida del agua)



Fig. 2. — Avenc de les Tarradelles. Final de la galería W 5 N, con la porción terminal del cono de deyección.

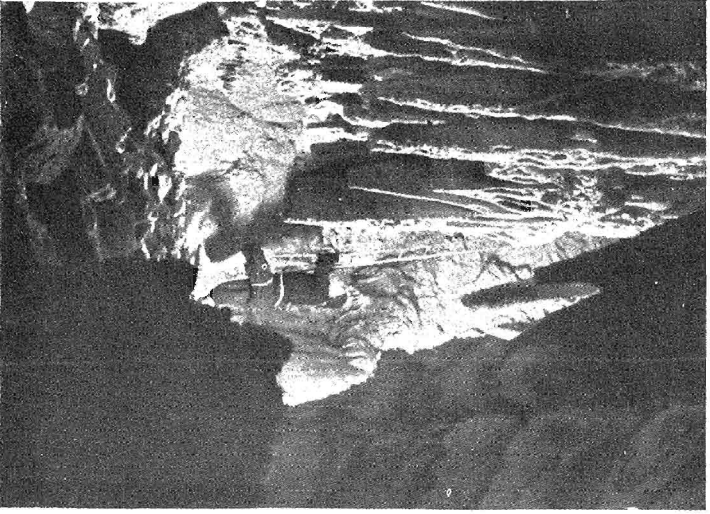


Fig. 3.—Avenc de les Terradelles. Fondo del pozo, en el que puede observarse el gran desarrollo del proceso litogénico sobre paredes y techo. El piso se halla ocupado por materiales clásticos.

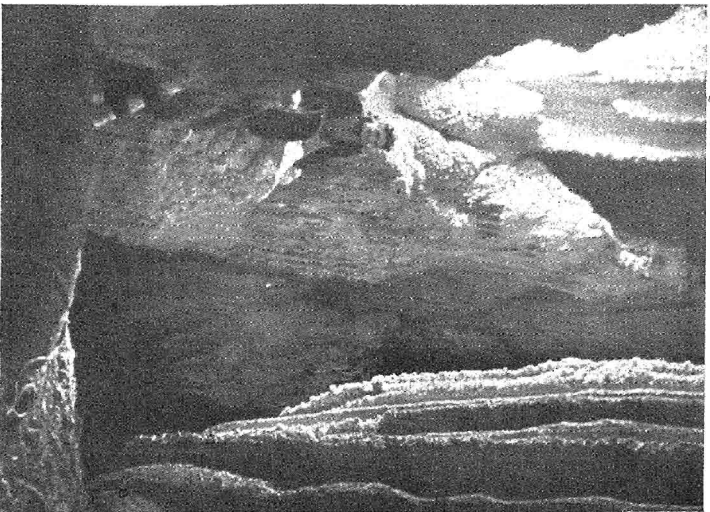


Fig. 4.—Avenc de l'Arcada. Gran desarrollo de la morfología de reconstrucción en el fondo del primer pozo, y boca de la segunda sima.

Asimismo, al igual que ya mencionamos en el citado trabajo sobre el campo de dolinas del Pla del Campgràs (13), debemos hacer notar que sospechamos que la mencionada resurgencia no es la única existente en las Costas de Garraf, ya que, según nos han informado naturales de la región, parece ser que existen diversos puntos cercanos a la costa, de los que puede extraerse agua dulce del mar; lo que, caso de ser verdad, indicaría la existencia de resurgencias submarinas de bastante potencia. Hasta el presente no nos ha sido posible efectuar las previstas investigaciones marinas que ya indicamos (13), pero creemos que muy en breve dispondremos de la lancha motora y de los aparatos necesarios para la investigación.

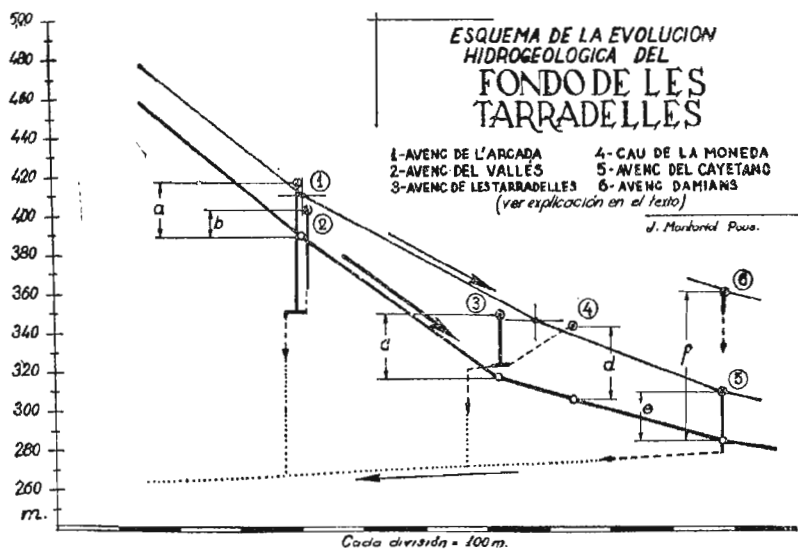
#### 4.—EDAD DE LAS FORMACIONES ESPELEOLOGICAS

Según Llopis Lladó (9), se han sucedido en el macizo de Garraf *por lo menos* dos ciclos de karstificación: al Karst antiguo, que sería inmediatamente post-pontense, pertenecerían las que el citado autor denomina simas residuales, cuyos restos se encuentran a menudo en las cumbres de la gipfelflur pontense; seguiría luego una fase de circulación epigea con excavación de los fondos; y, finalmente, sobre estos valles, muertos ya, se habría desarrollado una karstificación reciente, probablemente cuaternaria.

La simple situación topográfica de las cavidades estudiadas, localizadas en un fondo y debiendo su origen al talweg del mismo, implica en sí el hecho de que sean posteriores al primer ciclo kárstico. Ahora bien, si las comparamos con las cavidades hipogeas cuaternarias (13) del próximo Pla del Campgràs, veremos que difieren fundamentalmente en cuanto a su madurez morfológica. La diferencia es tal que se hace totalmente imposible asimilarlas a una formación isocrónica. Además, el hecho de que mientras las cavidades del Fondo de les Tarradelles, según indican sus respectivas diferencias altimétricas más o menos importantes respecto al talweg y su estudio espeleomorfológico, hubieran quedado muertas



hace ya un apreciable lapso de tiempo, mientras, por el contrario, las del Plà del Campgràs, aunque en forma muy pobre, presentan aún absorción hídrica (13), viene también en apoyo de este punto de vista. Es por ello que situamos a las formaciones espeleológicas del Fondo de les Tarradelles en una fase intermedia, entre el



(Fig. 7)

ciclo inmediatamente post-pontiene y el francamente cuaternario, correspondiendo su origen, por lo tanto, bien a las postrimerías del Plioceno, bien a los albores del Pleistoceno.

### 5.—CONCLUSIONES

I) En una fase preactual el Fondo de les Tarradelles se desarrollaba a un nivel 30 m.-40 m. superior, abriéndose las bocas de las diferentes formaciones espeleológicas en su mismo talweg, y funcionando como sumideros.

II) La absorción hídrica fraguó un talweg bipogeo de dirección y sen-

tido NNE  $\rightarrow$   $\rightarrow$  *SSW*, o sea diametralmente opuesto al camino seguido por las aguas epigeas (retroversión).

III) Esta dirección llevaba la circulación hídrica por debajo del Plà del Campgràs, luego, a partir de este punto, podemos considerarla coincidente con la procedente de las formaciones kársticas de tal lugar o sea que, después de seguir un camino indeterminable, conflúan con las aguas venidas del polje de la mesa de Begas, y reaparecían probablemente en la resurgencia de La Falconera o alguna otra resurgencia submarina de las Costas de Garraf.

IV) En la actualidad ha cesado toda manifestación activa en el tramo Fondo de les Tarradelles-Plà del Campgràs, ballándose el sistema fosilizado por la litogénesis y los procesos clásticos.

V) El tramo Plà del Campgràs-La Falconera, puede haber sido o no rejuvenecido por la circulación actual proveniente del campo de dolinas superior, según que la misma haya aprovechado los antiguos conductos o haya fraguado otros nuevos.

VI) Las formaciones espeleológicas del Fondo de les Tarradelles pertenecen a un ciclo intermedio, entre el inmediatamente post-pontense y el francamente cuaternario, correspondiendo su origen, bien a las postrimerías del Plioceno, bien a los albores del Pleistoceno.

### RÉSUMÉ

Le «Fondo» des Terradelles (massif de Garraf, Barcelone), est une vallée morte, placée entre le massif de La Morella (594 m.) et le Pla de Les Basses (460 m.) Elle se développe du SW. au NE. au long de 1,5 km., avec un dénivellement de 230 m. jusqu' à sa confluence avec le Torrent de La Furiosa, où commence la vallée de Joan. Les terrains correspondent aux calcaires infracrétacés, niveau de *Toucasia*.

L' étude géospéléologique réalisée dans six cavités et les recherches effectués sur la fissuration et sur la géomorphologie de la vallée, permettent de déduire quelques étapes dans l' évolution kars-tique:

1. Phase de circulation épigée dans un thalweg placé à 30 40

m. au-dessus de l' actuel. Les avens étudiés étaient alors des avens absorbants.

2. Formation d' un thalweg hipogé dirigé de NNE. á SSW., c' est à dire de sens opposé au sens de l' écoulement épigé. Les eaux absorbées confluaient souterrainement avec celles absorbées par le poljé de Begues, pour surgir par la source de La Falconera ou par d' autres résurgences sous-marines.

3. Actuellement les avens étudiés n' ont aucune activité hydrologique; tout le système souterrain est fossilisé par la lithogénèse.

5. Les cavités de la vallée des Terradelles, font partie d' un cycle karstique intermédiaire entre le cycle post-pontien et le cycle franchement quaternaire et doit donc être placé vers la fin du pliocène ou le commencement du pléistocène.

#### SUMMARY

The «Fondo» des Terradelles (Garraf massif, Barcelona) is a dead valley situated between the La Morella massif (594 m.) and the Pla de Les Basses (460 m.) It bears SW-NE for 1 y medio kilómetros, through which it drops 23 m. in altitude until it joins the Torrent de La Furiosa at the beginning of the Joan valley. The formation corresponds to the infra-cretaceous limestone of the *Toucasia* level.

Geo-speleological examination of six caves, and careful study of the fissuration and geo-morphology of the valley enable us to deduce that the following stages took place in the course of its karstic evolution:

1) A phase of epigene circulation in a thalweg some 36-40 metres above the present level, when the avens examined were absorbant.

2) Formation of a hypogene thalweg running NNE-SSW, i. e. in the opposite direction to the epigene thalweg it replaced. The waters absorbed united subterraneously with those absorbed by

the Begues polgé, reappearing in the Falconera spring, or in other submarine resurgences.

3) At present there is no hydrological activity in any of the avens examined; the entire subterranean system has been fossilized by lithogenesis.

4) The cavities in the Terradelles valley form part of an intermediary karstic cycle, between the post-pontian and the truly quaternary cycles, and must therefore be placed towards the end of the pliocene or the beginning of the pleistocene.

## BIBLIOGRAFIA

1. *Amal Carreras (R.)* «Sota el massís de Garraf». Bol. C. E. C., números 363-364, Barcelona 1925.
2. *Cbevalier (P.)* «Problèmes et hypothèses d'hydrologie souterraine». Pub. Cercle d'études géographiques de la Société de Géographie que de Lyon, número 2 Lyon 1944.
3. *Cbevalier (P.)* «Distinctions morphologiques entre deux types d'érosion souterraine». Revue de Géographie Alpine, T. XXXII, número 3. 1944.
4. *Faura y Sans (M.)* «Recull espeleològic de Catalunya». Sota Terra. Pub. C. M. B. Barcelona 1909.
5. *Faura y Sans (M.)* «Espeleología. Coves i avenchs de Catalunya». Geografía General de Catalunya. Berceona 1909.
6. *Janet (A.)* «Mémoire de la Société de Spéléologie, número 17». 1898.
7. *Llopis Lladó (N.)* «Avenç del Caietà». Sota Terra II. Pub. C. M. B. Barcelona 1935.
8. *Llopis Lladó (N.)* «Morfología y hidrología subterránea de la parte oriental del macizo cárstico de Garraf». Estudios Geográficos, núm. 4. Madrid 1941.
9. *Llopis Lladó (N.)* «Contribución al conocimiento de la morfoestructura de los catalánides». Pub. Con. Sup. de In. Cient. Barcelona 1947.
10. *Martel (E. A.)* «La France ignorée». 2.<sup>a</sup> ed., T. I. págs. 80 y 87. París 1933.
11. *Maucci (W.)* «Grotta Vittorina di Aurisina». Alpi Giulie, rev. de la Soc. Alp. delle Giulie, núm. de 1950. Trieste 1950.
12. *Montoriol Pous (J.)* «Estudio geoespeleológico de dos simas en el macizo de Garraf». Speleon, año I, núm. 1. Oviedo.
13. *Montoriol Pous (J.)* «El campo de dolinas del Plà del Campgràs». Speleon, año I, núm. 2. Oviedo 1950.

14. *Montoriol Pous (J.)* «Resultado de las observaciones espeleometeorológicas realizadas durante la exploración de la sima de los Esquirols». *Speleon*, año I, números 3-4. Oviedo 1950.

15. *Montoriol Pous (J.)* «Estudio geoespeleológico de la sima de la Ferla». *Pirineos*, año VI, números 15-16. Zaragoza 1950.

16. *Montoriol Pous (J.)* «Estudio geoespeleológico del Forat de les Gralles». *Speleon*, año II, números 2-3. Oviedo 1950.

17. *Montoriol Pous (J.)* «Clave para la clasificación de los procesos clásticos hipogeos». *Speleon*, año II, núm. 4. Oviedo 1950.

18. *Montoriol Pous (J.)* «Los procesos clásticos hipógeos». *Rassegna Speleologica Italiana*. Como (en publicación).

19. *Montoriol Pous (J.)* «Meteorología hipogea». *Urania*, rev. de la Soc. Astr. de Esp. y Am. y de la Un. Nac. de Astr. y Cien. Af. Barcelona (en publicación).

20. *Pittard (J. J.)* «Les tufs, les concrétions calcaires et leur influence sur la végétation». *Bol. de la Soc. Su. de Sp.*, núm. 25 ag. Genève 1941.

21. *Pittard (J. J.)* y *Amoudruz (G.)* «Les gours». *Bol. de la Soc. Su. de Sp.* número 25 jul. Genève 1943.

22. *Sutter (R.)* y *Pittard (J. J.)* «Les stalactites excentriques». *Bol. de la Soc. Su. de Sp.*, núm. 25 oct. Genève 1944.

23. *Thomas Casajuana (J. M.)* y *Montoriol Pous (J.)* «La cueva del Agua». *Speleon*, año II, núm. 1. Oviedo 1951.

# Sobre algunos principios fundamentales de morfología e hidrología cárstica \*

POR

N. LLOPIS LLADO

## INTRODUCCION

Los conocimientos que comenzamos a tener sobre Geoespeleología nos obligan a sistematizar los fenómenos cársticos subterráneos, y sobre todo a precisar algunos puntos que parecen fundamentales para comprender claramente la evolución geológica del mundo subterráneo. Muchos de estos principios han sido esbozados o expuestos ya en monografías morfológicas sobre regiones cársticas; pero muchos otros son desconocidos, o a lo más admitidos implícitamente por los espeleólogos y morfólogos del Karst, sin haberse ensayado nunca su análisis y sistematización.

Este estado de cosas no puede continuar si se quieren comprender a fondo una serie de fenómenos que se suceden en la evolución cárstica y que son de la mayor importancia morfológi-

---

\* Este trabajo fué publicado en ESTUDIOS GEOGRAFICOS, año XI, número 41, págs. 643-679, siéndonos grato dar las gracias a la Dirección de esta Revista, por habernos permitido la reimpresión.

ca e hidrológica. Por todo esto me ha parecido conveniente establecer algunos principios que pueden servir de punto de partida o de planteo de problemas para intentar esclarecer algunos conceptos fundamentales de la evolución cárstica en su sentido más amplio, es decir, superficial y subterráneo.

Muchos de estos principios han permanecido desconocidos a consecuencia de que el estudio de los fenómenos cársticos ha estado, y aun hoy, por desgracia, sigue estando, partido en dos hemisferios sin conexión alguna; la morfología cárstica superficial es del dominio de los morfólogos y de los geólogos; el conocimiento de las cavernas es exclusividad de los espeleólogos, que muchas veces, sin la preparación teórica necesaria, emiten conceptos que precisan revisiones severas. Estas circunstancias hacen que la evolución cárstica nos sea sólo parcialmente conocida y que ignoremos la mayor parte de las leyes que la condicionan, de tal modo que, a pesar de las recientes investigaciones y descubrimientos sobre la génesis de las cavernas y sobre el Karst políciclico (1) (8) (9) (13) (15) (20) (31) (40) (41) (42), la hidrología cárstica apenas si está algo más adelantado que en los tiempos de Cvijic y de Martel, siendo las ideas de aquellos autores las que prevalecen todavía en los tratados de Geografía física y Morfología.

Estas consideraciones justifican la audacia de estas líneas, que sólo pretenden esbozar algunos conceptos entresacados de multitud de observaciones acumuladas durante cerca de veinte años recorriendo macizos calizos de regímenes climáticos diferentes. Las observaciones se refieren a zonas cársticas mediterráneas españolas (Karst catalán y valenciano), al Pirineo, tanto español como francés; a los macizos calizos de Andalucía (sierras de Cabra y Priego, sierra Harana, sierra de Baza), a las montañas vascas y astures, a las Causse del Macizo Central francés y a la zona prealpina francesa (Vercors, Dévoluy, Grande Chartreuse). Así, pues, la dispersión horizontal y vertical de las observaciones permite darles tal vez un valor general.



## I. EL CICLO CARSTICO Y EL CICLO DE EROSION NORMAL

La noción de ciclo cárstico fué dada hace ya mucho tiempo por la mayoría de los autores que se ocuparon del Karst. A este respecto el nombre de Cvijic (6) (7) (9) (14) debe ir a la cabeza de todos los morfólogos. Por lo tanto, la evolución subterránea, tan magistralmente esbozada por Martel (34) (35) (36) (37) en sus incontables obras, no es más que una parte del ciclo cárstico, que a su vez está estrechamente ligado al ciclo de erosión normal. Por esto Martel, en una de sus últimas obras (36), hablando de las simas, dice «que parece absolutamente necesario hacer intervenir estas simas en las discusiones sobre la denudación y la morfología terrestres, como factores comparativos de estudio, del mismo modo que las terrazas, la sobreexcavación, los escalones de confluencia, las antiguas morrenas...».

Y, en efecto, de la misma manera que es imposible comprender la evolución hidrogeológica de una caverna sin conocer la anatomía y la fisiología del aparato cárstico, del que no es sino una pequeña parte, es igualmente imposible para conocer a fondo el ciclo cárstico dejar de lado las características morfológicas y estructurales de lo que puede llamarse *relieve precárstico*, es decir, el relieve que ha precedido a una carstificación determinada.

En efecto; este relieve precárstico tiene una influencia decisiva en las formas superficiales y subterráneas que derivan de una carstificación, y en ciertos casos puede suministrar importantes datos para el difícil problema de la edad de las carstificaciones.

Ante todo es necesario ensayar una sistemática de aparatos cársticos en relación con este relieve precárstico. A mi modo de ver, podrían dividirse en los siguientes tipos:

1. *Karst de llanura*:
  - a) *Karst de mesa*.
  - b) *Karst de penillanura*.
  - c) *Karst de relieve policíclico*.

## 2. *Karst de montaña:*

- a) *Karst de cuevas.*
- b) *Karst de pliegues.*
- c) *Karst de fallas.*

## 3. *Karst híbrido.*

*Karst de llanura.*—El Karst de llanura se caracteriza por tener todas las formas superficiales dispuestas al mismo nivel o regularmente escalonadas sobre las hombreas de erosión en el caso particular y más complejo del Karst instalado sobre relieves policíclicos.

El tipo más sencillo es el *Karst de mesa*, en el cual las diaclasas desempeñan el principal papel, tanto en la génesis de las formas de absorción (dolinas, uvalas y poljés) como en las formas subterráneas. En el Karst de mesa, las cavernas, las simas y las dolinas, están excavadas a lo largo de las diaclasas, a menudo en la intersección de dos de ellas, por constituir estas intersecciones líneas de mínima resistencia que facilitan la labor de la erosión. En general, estas formas de erosión (formas las más primitivas de la evolución cárstica) tienen tendencia a alargarse verticalmente, es decir, en el sentido de las diaclasas, de donde resulta un dominio de la altura en las cavidades subterráneas engendradas en el Karst de mesa. Los planos de estratificación sólo desempeñan un papel muy secundario. La resurgencia de las aguas absorbidas en la superficie de las plataformas estructurales, está determinada por una capa impermeable inferior, lo que permite a la carstificación atravesar toda la masa caliza de arriba a abajo. No se encuentran nunca fuentes ascendentes. Nos hallamos en el dominio de la vertical, tanto en las formas internas como en el conjunto de la evolución subterránea.

Uno de los ejemplos más grandiosos de Europa, de Karst de plataforma estructural, nos lo ofrecen las «causses». A pesar de que su estructura no tiene la rigidez de una «mesa» se acerca mu-

cho a este ideal estructural; por lo menos, extensas zonas de las «causses» obedecen a estas características. Entre todas, la que tal vez ofrece caracteres más limpios es la pequeña «causse» de Camprieu, donde el río Bonheur ha excavado la impresionante caverna de Bramabiau. El conocimiento de esta caverna se debe casi íntegramente a Martel (35) (37) (4), de tal modo, que poco

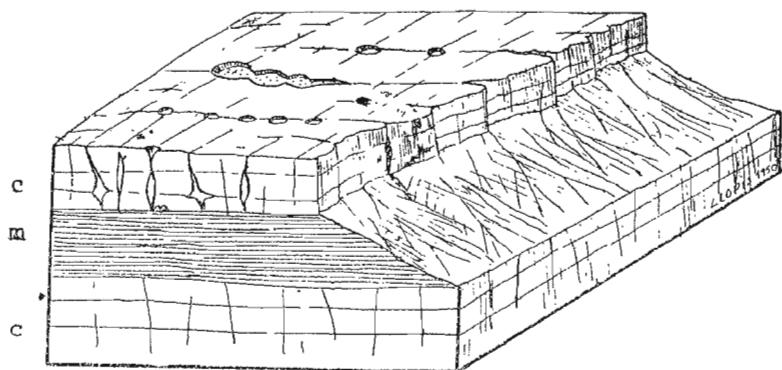


Fig. 1.—Tipo de Karst de «mesa»: c, Calizas; m, Margas, nivel de base cárstico. Todas las formas subterráneas y superficiales evolucionadas se alargan según la vertical

se ha hecho, en el sentido hidrogeológico, después de él, de manera que tal vez el más claro y bello ejemplo de Francia, de karst de «mesa», está todavía para estudiar desde el punto de vista morfológico e hidrológico.

En la resurgencia de Bramabiau, largamente penetrable, el Bonheur hipogeo se ha excavado profundamente en las calizas del lias, utilizando las diaclasas N.-S., N. 10° W., N. 30° W., E.-W. y E. 20° N., todas ellas rígidamente verticales. Las diaclasas N.-S., por donde emerge la resurgencia, han sido excavadas más de 50 metros, por lo que la caverna de Bramabiau se desarrolla extraordinariamente según la vertical, sobre todo si se tiene en cuenta que su anchura media no sobrepasa los cinco metros. Las formas de absorción, modeladas sobre la plataforma de calizas liásicas,

son del tipo «ponor». El sumidero actual, poco aparatoso, tiene un «sumidero trop-plein» que absorbe aguas en las épocas de crecidas del Bonheur, formado por una cavena-túnel de más de 100 metros de longitud de una grandiosidad inigualable.

En las grandes «Causses», Causse de Sauveterre, Causse Noir, Causse Mejean, las numerosas fallas verticales de estilo germánico que cruzan las plataformas de calizas del jurásico medio y superior, han dividido las plataformas estructurales primitivas en una serie de dovelas limitadas por fracturas, que luego han sido niveladas por ciclos de erosión terciarios, de tal modo que en realidad el Karst de las grandes «causses» es un Karst de penillanura; pero para los efectos morfológicos sigue siendo Karst de «mesa», puesto que los bloques apenas han basculado y los buzamientos máximos no pasan nunca de los 10°. Y en efecto, sigue manifestándose en las cavidades subterráneas el predominio de la vertical en las formas primitivas. No obstante, muchas de las más importantes cavernas de estas «causses», como las cuevas de Dargilan en la Causse Noir (37) o el Aven Armand (37) sobre la Causse Mejean, presentan una morfología clástica muy desarrollada que enmascara completamente las formas de erosión primitivas y determina desarrollos en sentido horizontal. Pero allí donde aparecen las formas primitivas, que son las típicas, las cavidades tienen siempre un magnífico desarrollo vertical. Otro típico ejemplo de esta morfología subterránea de «mesa» nos lo ofrece el Gouffre de Padirac, en la Causse de Query (35 (18) (37), que presenta formas alargadas verticalmente según las diaclasas, muy semejantes a las de Bramabiau. Las galerías inundadas por la «Rivière plane», que alcanzan más de 30 metros de altura por cuatro a cinco de anchura, están instaladas sobre diaclasas NW.-SE. y N.-S., que apenas han sufrido modificación alguna.

Estos ejemplos franceses de Karst de «mesa» se desarrollan en todo su esplendor a consecuencia de tratarse de «holokarsts» en el sentido de Cvijic (6), puesto que el nivel de base de estos aparatos cársticos está representado por los zócalos paleozoicos o

graníticos teóricamente impermeables, y, en general, las potencias de los sedimentos calizos que sobre ellos se apoyan exceden de los 300 metros, lo que permite un gran desarrollo en el sentido vertical.

En España no se conocen ejemplos de Karst de «mesa» con estas características, es decir, presentando análogo desarrollo vertical y horizontal, puesto que nuestras plataformas calizas presentan frecuentemente intercaladas capas margosas impermeables que hacen abortar el desarrollo cárstico en profundidad y sólo permiten la formación de «merokarst». Además sólo aparecen «mesas» extensas en las zonas laxas de los países de plegamiento como en las montañas béticas o en las regiones tabulares de los plegamientos de antepaís, como el frente SW. de la cordillera Ibérica o las zonas tabulares de la provincia de Tarragona. En la cordillera Ibérica tenemos el magnífico ejemplo de la Ciudad Encantada de Cuenca (19), desarrollada sobre las calizas aptienses horizontales, y en Andalucía, el célebre Torcal de Antequera, ambos ejemplos de Karst muerto, equiparables solo en parte a las Causses del macizo central francés.

El Karst de *penillanura* representa un tipo mucho más complicado, puesto que en el caso de las penillanuras típicas, o si se quiere, indiscutibles, la superficie de la penillanura corta una estructura generalmente compleja, sea de pliegues o de fallas, lo que implica la presencia de buzamientos irregulares y desplazamientos de los planos de las diaclasas. Se pierde la clara regularidad del Karst de «mesa», y en las zonas de grandes buzamientos, los planos de estratificación tienen un papel más importante que las diaclasas en la formación de las cavidades subterráneas, de donde resulta un dominio de formas horizontales o inclinadas en las cavernas y solamente inclinadas en las simas. La estructura tectónica desempeña aquí el principal papel: los sinclinales son generalmente zonas colectoras y las fallas actúan de *colectoras* o de *barreras* en el sentido de Géze (15). Se encuentran corrientemente manantiales ascenden-

tes. En todo momento, morfología y evolución subterránea están condicionadas por la estructura tectónica.

Muy semejante al anterior, pero más complejo, es el *Karst de los relieves policíclicos*. Del mismo modo que la penillanura representa una forma primitiva del relieve policíclico, el Karst de penillanura es también una forma sencilla del Karst de relieves policíclicos. En él encontramos el ejemplo más complejo de Karst de llanura en el cual las relaciones entre ciclo de erosión normal y ciclo cárstico se hacen más evidentes. Puede suceder:

1. Que el relieve precárstico sea ya un relieve policíclico.
2. Que el relieve precárstico sea monocíclico y una nueva carstificación suceda a cada ciclo de erosión normal.

En el primer caso, el Karst tendrá los mismos caracteres que el Karst de penillanura; únicamente las formas de absorción (dolinas y simas) se encontrarán escalonadas en las hombreras de los ciclos normales sucesivos.

En el segundo caso, la instalación cárstica es mucho más compleja, pues en los escalones de los ciclos superiores habrá una interferencia de formas jóvenes de la última carstificación con las formas maduras y muertas de las carstificaciones anteriores. En el primer caso, un Karst monocíclico interfiere con un relieve policíclico; en el segundo caso, un Karst policíclico interfiere con un relieve también policíclico. Es entonces cuando aparecen las formas que en otra ocasión he llamado «simas residuales» (23) muertas y fósiles, al lado de las dolinas incipientes.

En este caso es también frecuente que el rejuvenecimiento del ciclo normal y del ciclo cárstico instalado sobre él alcance a las formas cársticas muertas y sobre todo fosilizadas. El fenómeno es especialmente evidente en las formas internas fosilizadas por relleno estalagmítico o mecánico. Entonces las nuevas cavidades formadas se modelan en parte en la roca madre, en parte en el relleno, cuyos residuos denuncian la antigua fosilización. En las cavernas que han servido de formas de conducción se encuentran en-

tonces depósitos de aluviones cementados, escalonados como las terrazas de los ríos epigeos.

En algunos casos, si pueden separarse las formas pertenecientes a ciclos cársticos diferentes y se conocen las edades de los ci-

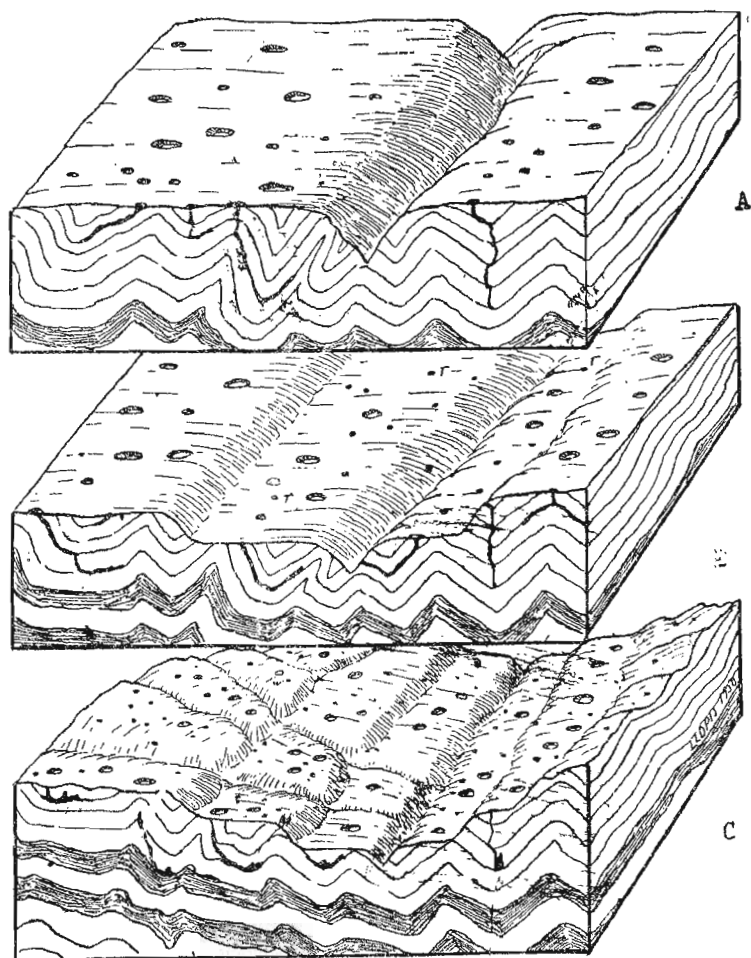


Fig. 2.—Karst instalado sobre relieves policíclicos: A. Karst de penillanura. Todas las formas pertenecen al mismo ciclo cárstico, instalado sobre la penillanura. B. Relieve bicíclico, procedente del anterior. Las formas de la segunda fase de carstificación se instalan indiferente sobre ambos ciclos, pero en el segundo hay formas residuales (r). C. Relieve policíclico procedente del anterior. Las formas residuales aparecen también en la gipffellur superior resultante de la degradación del primer ciclo

culos de erosión normales, podremos también conocer la edad de los ciclos cársticos. Las formas y la evolución subterránea presentan los mismos caracteres que en el caso del Karst de penillanura.

A consecuencia de la gran difusión que presentan los relieves cíclicos, estos últimos tipos de Karst se encuentran enormemente difundidos, representando probablemente el 50 por 100 de los aparatos cársticos, de tal modo que podríamos multiplicar los ejemplos a este respecto.

También las plataformas calizas del reborde SE. del Macizo Central francés nos ofrecen ejemplos didácticos de este tipo de carstificación. El valle inferior del Ardèche, desde Vallon hasta su confluencia con el Rhône, ha derivado de un relieve policíclico de formación reciente (14). En los relieves comprendidos entre el cañón del Ardèche y Bourg-St.-Andeol, en el valle del Rhône, pueden distinguirse tres niveles de erosión escalonados o penillanuras parciales, desarrolladas sobre las calizas aptienses plegadas: un nivel superior entre 600-720 metros, o nivel de la Dent de Rez (720 metros), que es sólo una gipfflur; un nivel medio a 400 metros, ampliamente desarrollada al norte de St. Réméze, y un nivel superior situado entre 290 y 300 metros, suavemente descendente hacia el valle del Ardèche, que constituye la amplísima plataforma de erosión de Bidon. Sobre esta última plataforma interfieren formas cársticas de edades muy diferentes: l'Aven Marzal, por ejemplo, es una forma antigua, testigo de una poderosa acción turbillonar, que en modo alguno puede haberse desarrollado en un relieve como el que actualmente tiene la penillanura parcial de 290-300 metros. Pero esta penillanura está surcada por una serie de valles muertos poco profundos de hasta seis a siete metros, en los cuales se empiezan a instalar dolinas que toman formas tan alargadas que bien pudieran denominarse «dolinas-valles». Estos dos tipos de formas cársticas representan, evidentemente, dos extremos en la evolución cárstica del Ardèche: l'Aven Marzal corresponde a una carstificación anterior a la penillanura de 290-300 metros, y es, por lo tanto, una sima residual, decapitada por esta penillanura



ra; las dolinas-valles, en cambio representan las formas recientes de un nuevo ciclo cárstico que comienza en la actualidad sobre una fase de erosión fluvial epigea abortada, representada por los valles que surcan la penillanura de 298-300 metros.

Al SW. del Ardèche, entre Orgnac y Barjac, tenemos en l' Aven d'Orgnac otra forma residual instalada sobre la penillanura de 290-300 metros, rodeada también de multitud de dolinas jóvenes en plena actividad.

En España encontramos un bello ejemplo de este tipo de Karst en los relieves cíclicos del SW. de Barcelona, entre el Llobregat y la depresión del Penedés, que forman el llamado macizo de Garraf (21) (25) (28). Allí las calizas urgo-aptienses plegadas están cortadas por un relieve policíclico reciente formado por tres niveles, de arriba abajo:

N<sub>1</sub>: penillanura de 350 a 500 metros de edad, probablemente pontiense, que aparece en forma de retazos entre fallas, cuyo movimiento se ha efectuado con posterioridad a la peneplanización.

N<sub>2</sub>: penillanura parcial de 300 metros.

N<sub>3</sub>: penillanura parcial de 260 metros.

Las variadísimas formas cársticas que presenta este macizo interfieren, evidentemente, con estos tres ciclos de erosión epigea. Unas son formas muy antiguas, residuales, que corresponden probablemente a la carstificación desarrollada sobre la superficie pontiense antes de su fragmentación y rejuvenecimiento parcial por el juego de las fallas. Algunas de ellas son formas fósiles, como el Avenc de l'Arcada o Font y Sagué, que sufrió un relleno por estalagmitización, y fué posteriormente rejuvenecido por los ciclos cársticos posteriores, como lo acreditan las formas de erosión modeladas indiferentemente en la roca madre y en la masa estalagmítica. Otras, por el contrario, son formas muy modernas, como las dolinas del Pla d'Ardenya o del Pla de Basses, que representan las formas de absorción de la carstificación actual. En mis últimas investigaciones sobre este macizo (25) distinguía por lo menos dos ciclos cársticos, separados por una fase de erosión epigea; pero es

casi seguro que las fases de carstificación han sido tres, posiblemente más.

Estos ejemplos nos ilustran acerca de este fenómeno esencial de *interferencia de formas de edades diferentes*, indispensable para comprender la coexistencia de formas cársticas en estados de evolución tan diferentes que no es posible poder atribuirlos a un mismo ciclo cárstico, y que nos revelan la complejidad de los fenómenos que han intervenido en la evolución cárstica de un macizo calizo.

En el *Karst de montaña*, las formas externas están adaptadas totalmente a la estructura tectónica, y a consecuencia de la heterogeneidad del relieve estructural se dispersan irregularmente a alturas a veces muy diferentes. El tipo más sencillo es el *Karst de cuesta*; tipo muy extendido no solamente en los países plegados de estilo jurásico y aun en los de estilo isoclinal e imbricado. En los países de cuestras, determinados casi siempre por la alternancia de capas margosas o arcillosas y capas calizas, se forman varios aparatos cársticos independientes, uno en cada capa caliza [merokarst de Cvijic (6)], bien delimitados por las capas impermeables no fisuradas, pero derivando todos de una misma carstificación. El desarrollo en profundidad de este Karst está delimitado por la capa margosa subyacente o por el nivel de base epigeo. En las cavidades subterráneas desempeñan idéntico papel las diaclasas y los planos de estratificación, porque a consecuencia del buzamiento de los estratos ambas tienen la misma inclinación y ofrecen, por consiguiente, análoga resistencia a la erosión. Las formas de erosión engendradas son sensiblemente simétricas por desarrollarse en todas direcciones; las dolinas y los sumideros son, en cambio, formas disimétricas, teniendo una pendiente suave en el sentido del buzamiento y una pendiente brusca, casi vertical, en sentido perpendicular a él.

En los países de estilo jurásico, las formas cársticas son muy parecidas a las de los países de cuestras, pero la evolución hidrogeológica es mucho más compleja, pues sigue, en líneas generales,

la evolución del relieve. La carstificación comienza en los ejes de los anticlinales (pues es por allí por donde comienza también la evolución del relieve), y progresa en profundidad; las primeras zonas colectoras se forman a lo largo de los ejes de los anticlinales, sobre todo si estos ejes tienen oscilaciones verticales, dando lugar al caso, sorprendente al primer vistazo, de ríos subterráneos excavados en los ejes de los anticlinales. Pero estas formas son siempre

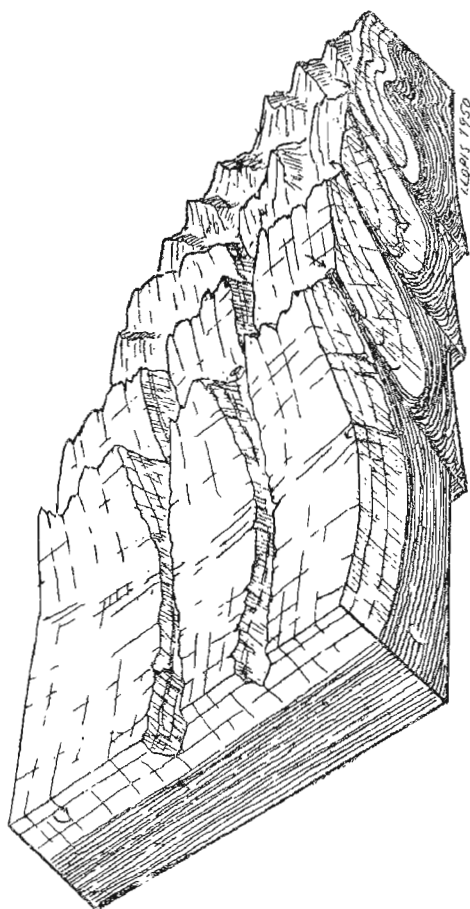


Fig. 3.—Karst de montaña. Adaptación de los aparatos cársticos a la estructura e independencia absoluta, con individualización de formas

precoces y a menudo abortan antes de llegar a la madurez, pues la carstificación se propaga hacia los ejes sinclinales, donde se for-

man las zonas colectoras más importantes y permanentes. Las formas de absorción son únicamente «dolinas estructurales», o si se quiere, «dolinas de cuesta», con rebordes disimétricos, como las formas de absorción de las cuestas, disimetría desarrollada como consecuencia de la adaptación al buzamiento de las capas. Las formas subterráneas primitivas están también condicionadas por el valor del buzamiento de tal manera que, en general, *el papel de las diaclasas es inversamente proporcional al ángulo del buzamiento*. Hemos visto que en las mesas el Karst está enteramente adaptado a las diaclasas, y veremos seguidamente que en los países de estratos verticales el papel de las diaclasas en la carstificación queda considerablemente reducido a consecuencia de la posición vertical de los planos de estratificación; los dos sistemas de diaclasas dominantes, longitudinal y transversal, que en general cruzan las rocas sedimentarias, son verticales o subverticales cuando los estratos son horizontales, mientras que uno de ellos toma posición horizontal cuando los estratos están verticales, y, por lo tanto, la erosión utiliza solamente el 50 por 100 de los planos de diaclasas, y en cambio, la totalidad de los planos de estratificación. El conjunto óptimo para la instalación cárstica lo encontraremos, pues, en zonas cuyos buzamientos oscilen alrededor de los 45° por producirse entonces la máxima densidad de planos de diaclasa y de estratificación con la superficie libre del relieve. He aquí el esbozo de una ley de infiltración del agua en las zonas cársticas que es necesario controlar, con algunos otros centenares de ejemplos, para aceptarla definitivamente.

En el Karst jurásico, la evolución está, pues, condicionada por los ejes de los sinclinales, y todos los aparatos cársticos desarrollados en una misma capa están más o menos relacionados. Las surgencias principales aparecen siempre en los ejes sinclinales; algunas veces son fuentes de tipo «artesianoide» que emergen a lo largo de fallas o de diaclasas.

En los estilos isoclinal e imbricado, pasamos a dos tipos de Karst mucho más complejos, tanto en los aparatos de absorción como en los órganos subterráneos. El *Karst isoclinal* se parece mucho al Karst de «cuesta»; pero todos los aparatos que resultan de unamisma carstificación pueden estar relacionados como conse-

cuencia de la repetición sucesiva de una misma capa caliza. En el *Karst imbricado*, las superficies de deslizamiento, y sobre todo las zonas de milonitización, desempeñan un papel preponderante en la absorción y aun en la excavación de las formas subterráneas. La mayoría de los sumideros importantes se instalan sobre contactos anormales, en los cuales casi siempre se encuentran capas arcillosas o margosas que condicionan el desarrollo del Karst en profundidad. En todos estos Karst, típicos de montaña, los planos de estratificación desempeñan el principal papel en la excavación de las cavidades subterráneas como consecuencia de los valores de los buzamientos, a menudo superiores a los 35°. Las formas externas, escalonadas a diferentes niveles sin relación alguna con niveles de erosión, son extremadamente variadas, aunque siempre adaptadas a la estructura tectónica, y las surgencias aparecen a menudo en lugares sorprendentes a consecuencia de las innumerables fracturas, diaclasas desplazadas o contactos mecánicos.

Los ejemplos que podemos citar de típicos Karst de montaña en sus diversas variantes, son múltiples y variadísimos. Especialmente en España, donde los relieves de plegamiento antiguos y modernos desempeñan un papel tan importante en la topografía, tenemos multitud de ejemplos de estos tipos cársticos. Una de las regiones más típicas es la cordillera norte de Mallorca, donde la carstificación se ha adaptado a un complejo sistema de pliegues imbricados, formando escamas, vergentes hacia el NW. (10) (17) (30). Gran parte de este Karst mallorquín es un merokarst, pero desarrollado en unas proporciones poco corrientes. Especialmente las escamas de calizas jurásicas de los alrededores de Sóller, Formentor y el macizo del Puig Major ofrecen ejemplos típicos de Karst de montaña. En los frentes de las escamas o de los pliegues más altos se desarrollan las formas de absorción, dolinas, uvalas o poljés, adaptadas, como en las vertientes meridionales del Puig Major, a la forma de los pliegues y alargados, según los ejes; las formas de conducción siguen los planos de estratificación o de laminación de las escamas, y las surgencias son a menudo fuentes ascendentes y a veces intermitentes, como la Font de Malany, de Campanet (30) (Inca).

En las montañas vascas y cantábricas pueden multiplicarse los ejemplos. En estos puntos, y a consecuencia de la elevada preci-

pitación anual, el Karst de montaña evoluciona rápidamente, y son frecuentes las pérdidas de ríos en sumideros que resurgen aguas abajo de los valles o cuyas resurgencias son desconocidas. Las cavernas se adaptan también a la estructura tectónica, como en el bello ejemplo de Troskaeta-ko-kobea (Ataún, Guipúzcoa) (29), sumidero muerto de un antiguo valle plioceno, cuyas formas internas se han instalado en el eje de un pseudosinclinal de las calizas urgonienses de las Peñas de Aizcoate.

En Asturias, el 95 por 100 del Karst pertenece a este tipo. En esta región todas las calizas aparecen carstificadas; pero los ejemplos más grandiosos de aparatos cársticos se encuentran en la «caliza de montaña» del dinantínense por ser la que tiene mayor potencia y determina los relieves más destacados. No se puede entrar en detalles acerca de estos ejemplos, pues cada uno de ellos requeriría una monografía especial.

También ha de colocarse entre los tipos de Karst de montaña el *Karst de falla*, desarrollado en los países tabulares o plegados, pero fracturados después del plegamiento; este tipo suele encontrarse en los antepaíses con cobertera caliza discordante o en las extensas plataformas de los interpaíses. En sus líneas esenciales se parece mucho al Karst de mesa, pero su desarrollo es mucho más complejo, como resultado de la compartimentación de las mesas calizas en bloques desnivelados y en dovelas de muy diversas jerarquías, con buzamientos muy variados. Las formas de absorción importantes son casi siempre fallas, y también las zonas colectoras se establecen en los límites de los bloques. En su consecuencia, las grandes simas y las cavernas importantes están situadas siempre sobre las fallas. Abundan las resurgencias y las fuentes ascendentes, y la diversidad de formas superficiales y subterráneas, en el mismo aparato. Las zonas de máxima fracturación de las Causse y ciertas regiones muy dislocadas del macizo de Garraf, cerca de Barcelona, podrían servir de ejemplos.

Pero en realidad todos estos Karst son prototipos que sólo aparecen en forma típica en un 10 o a lo más 15 por 100 de los macizos cársticos; en el 85 por 100 restante se encuentran formas

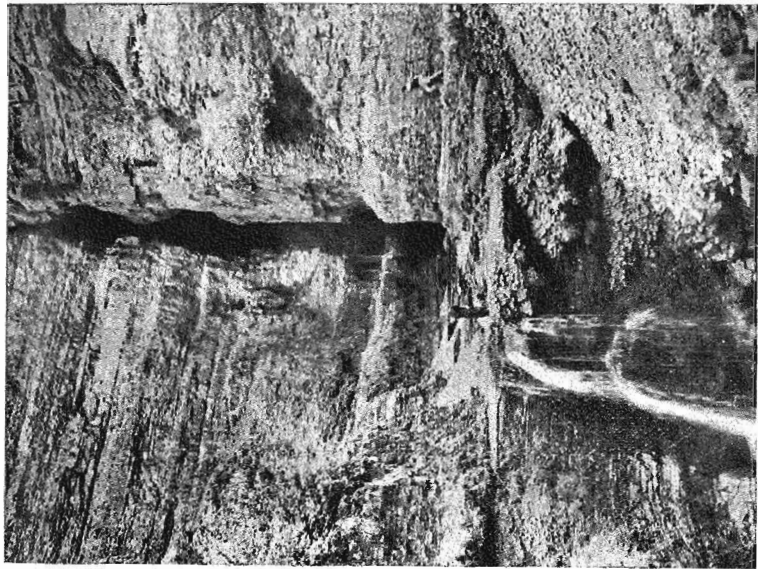


Fig. 1.—Resurgencia de Brambiau (Causse de Camprieu, Francia) por una diachlase N.-S. Tipo de Karst, de mesa, con formas rígidamente orientadas según diachlases. Estado juvenil.—(Foto Llopis.)

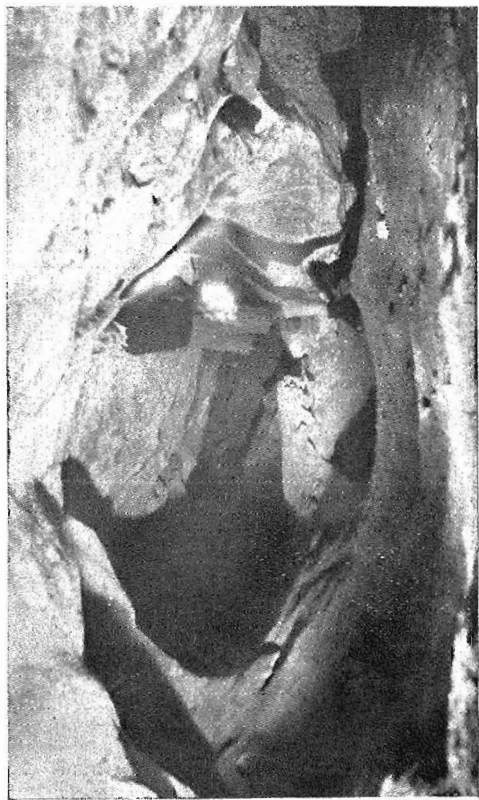


Fig. 2.—Formas juveniles, de erosión turbilhonar en la cueva de D. Xuan (Farres-Llanes, Asturias) — (Foto Llopis)



Fig 3.—Cacs de bloques y bóveda en arco, típica de hundimiento, en la Cueva Negra, Montaneos (Castellón de la Plana).—(Foto Llopis.)

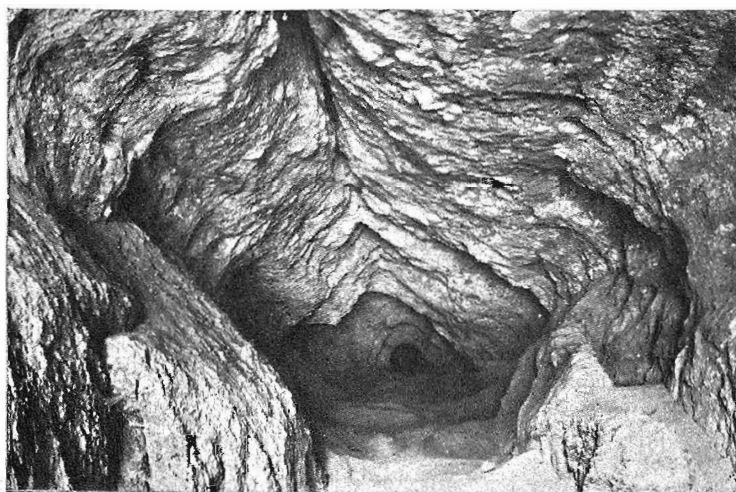


Fig 4 — Formas mixtas de diaclasa y plano de estratificación en la Cova Simanya (Sant Llorenç del Munt, Barcelona). Formas aortadas, en plena fase de juventud (Foto Llopis.)



mixtas y formas de paso entre los diferentes tipos descritos, como consecuencia de la complejidad tectónica y petrográfica de la mayoría de las regiones calizas, aun de los países tabulares. De aquí el Karst que puede llamarse *híbrido*, cuyo análisis nos descubrirá una serie de tipos puros que no tienen suficiente desarrollo y extensión para poder hacer con ellos tipos aparte.

El carácter híbrido de este Karst se manifiesta tanto en las formas externas como en las subterráneas. En el regular desarrollo de los conductos de un Karst jurásico, por ejemplo, una falla o un pequeño pliegue accesorio introduce una anomalía notable que hace cambiar localmente toda la morfología de la caverna. Las formas puras sólo son locales o fragmentarias. Estamos en el dominio de la irregularidad morfológica.

Conclusión: de la exposición de las características de todos los tipos de Karst que acaban de enumerarse pueden deducirse tres importantes consecuencias de orden general:

1. La influencia que el relieve precárstico tiene en el establecimiento de las formas de una carstificación determinada.
2. La interferencia de formas de edades y en estado de evolución muy distintos sobre una misma superficie.
3. La influencia de la estructura, y especialmente de la posición relativa de las diaclasas y planos de estratificación en la excavación de los órganos subterráneos.

## II. LAS FASES DE EVOLUCION DE LAS CAVERNAS Y LA MORFOLOGIA SUBTERRANEA

Hemos dicho que la evolución subterránea es sólo una parte de un ciclo mucho más amplio, el ciclo cárstico. Pero en este pequeño ciclo subterráneo hay que considerar un conjunto de fases que se suceden y que algunas veces interfieren, complicando extraordinariamente la evolución. Este conjunto de fases se desarrolla entre dos puntos extremos: la fisura, o si se quiere, su forma ya

evolucionada, la *forma de erosión*, y la caverna fosilizada por relleno, sea estalagmítico, sea aluvial.

Por consiguiente, la caverna tendrá un primer *periodo o fase de juventud* (2), durante el cual se modelan un conjunto de formas que pueden llamarse *formas primitivas o de erosión*. Si nos atenemos a las ideas de Lehmann (20), estas formas de erosión están escalonadas en la masa caliza en dos pisos: uno superior, de circulación a presión hidrostática, y, por consiguiente, de erosión turbillonar, y otro inferior, de circulación libre, es decir, de régimen netamente fluvial, y, por lo tanto, de erosión regresiva, análoga a la de los ríos epigeos. Ambos tipos de erosión aparecen claramente diferenciados en las cavernas, pero muchas veces no están separados en pisos, sino que interfieren a consecuencia de que, a nuestro modo de ver, representan en realidad dos estados diferentes de evolución de las formas de erosión, incluyendo en ellas tanto los procesos puramente mecánicos como los fenómenos químicos de corrosión. La erosión turbillonar a presión hidrostática representa la forma más primitiva; la erosión fluvial es ya una forma más evolucionada que marca el final de la juventud de la caverna (2). Esta fase de juventud se desarrolla completamente en la «zona húmeda» de Cvijic (7), que nos parece no puede en modo alguno ser eliminada de la hidrografía cárstica. En esta primera fase la sedimentación es muy reducida, pues los ríos hipogeos son permanentes.

Un segundo período o *fase de madurez* sigue al anterior; el río subterráneo circula en profundidad, bajo un conjunto de galerías y corredores que en general están en seco, pero que pueden ser inundados en los períodos de lluvias o, en las montañas, en las épocas de fusión de las nieves. Estas cavernas, que bien podrían denominarse «cavernas-trop-plein», están situadas en la «zona semihúmeda de Cvijic», y funcionan intermitentemente. En estas cavernas trop-plein se desarrollan todavía las formas de erosión fluvial, y hasta turbillonar, en las máximas avenidas; pero durante los estiajes comienza la *litogénesis química*, o si se quiere, la *estalagmi-*

tización, al lado de depósitos clásticos de cantos, arenas y arcillas, aportados durante los períodos de avenida.

Durante los períodos secos tiene una gran importancia la decalcificación del techo de las cavernas, consecuencia de la infiltración a través de las diaclasas y aun de las leptoclasas, que termina con hundimientos en grande y pequeña escala, es decir, se llega a un período o *fase de decalcificación y hundimiento* que normalmente complica la topografía de la caverna, añadiendo a la primitiva morfología de erosión una *morfología clástica*, formada por caos de bloques angulosos y por conos de deyección, hemicónicos, como los epigeos, si proceden de las paredes, y completamente cónicos cuando se forman por hundimientos de las bóvedas.

Los sedimentos, ya sean litoquímicos o clásticos, comienzan a dividir la caverna en compartimientos, y acaban con el relleno total, es decir, por la fosilación de la cavidad: el ciclo subterráneo ha llegado a su fin.

En la mayoría de los casos estas fases no se suceden de una manera regular, sino que, en general, se observan múltiples interferencias que complican extraordinariamente la evolución, vislumbrándose la presencia de una serie de pequeños ciclos secundarios dentro del principal, que se desarrollan sobre todo en los períodos de régimen torrencial.

Como resultado de esta evolución, pueden, pues, distinguirse en las cavernas varios tipos de morfología.

1. Morfología de erosión o morfología primitiva, propia de las cavernas jóvenes, de roca desnuda.

2. Morfología postiza o sedimentaria, que puede estar formada:

a) Por depósitos de aluvión o lacustres (morfología aluvial).

b) Por caos de bloques y conos de deyección (morfología clástica).

c) Por estalagmitización (morfología litoquímica o de reconstrucción (11).

El conjunto de la evolución de una caverna puede ser resumido, en el caso más sencillo, de la siguiente manera:

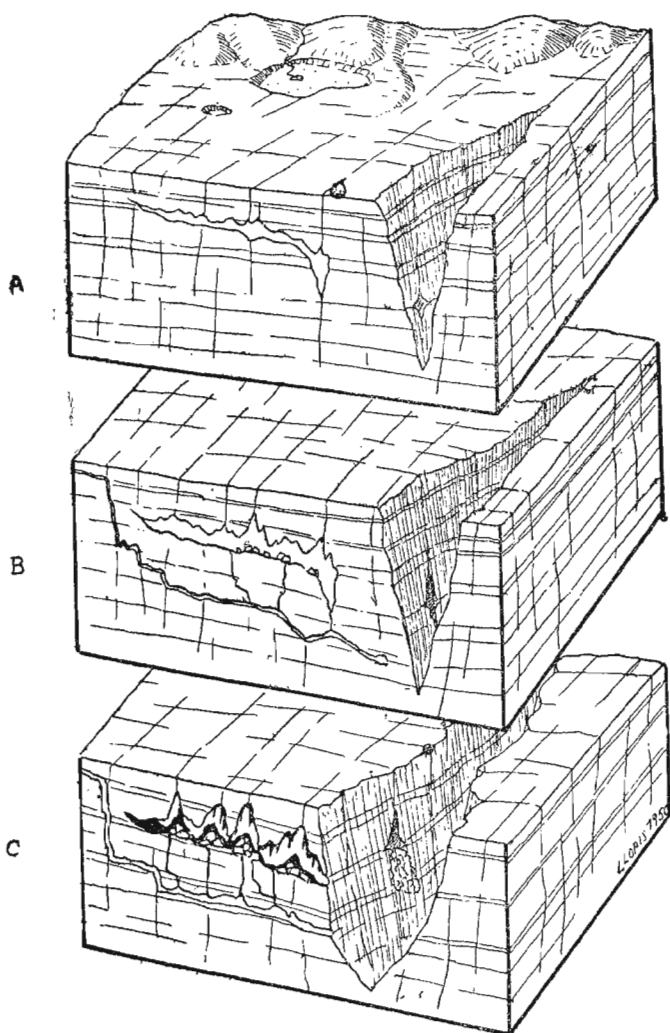


Fig. 4.—Tres fases del ciclo subterráneo: A. Fase de juventud. Dominio de las formas de erosión. B. Fase de madurez. Abandono de las cavidades superiores donde se inician procesos clásticos. Muerte de la caverna superior. C. Fase de senilidad. Estalagmitización y fosilización de la caverna superior

El resultado morfológico de esta compleja evolución es el progresivo enmascaramiento de las formas de erosión primitivas hasta quedar completamente borradas por la fosilización. Cuanto más avanzado esté el ciclo subterráneo tanto menos visibles serán las huellas de la erosión primitiva; más cerca estamos de la senilidad.

FASES	FORMAS SUBTERRANEAS	HIDROLOGIA	ZONAS DE PROFUNDIDAD
Fase de estalagmitización Fase de madurez Fase de hundimiento	Fisura ↓ Ensanchamiento ↓ Formas de erosión	Ríos hipogeos permanentes	Zona húmeda
	↓ Sedimentación aluvionar ↓ Sedimentación clástica ↓ Formas clásticas	Ríos hipogeos torrenciales o transitorios	Zona semi-húmeda
	↓ Sedimentación química ↓ Formas de reconstrucción ↓ Fosilización	Karst muerto  Karst fósil	Zona seca

Entonces todas las formas subterráneas se parecen, sea cualquiera el tipo de Karst a que pertenezcan. Es inútil que busquemos formas alargadas, según la vertical, en un Karst de «mesa» si el ciclo subterráneo está muy avanzado, como ocurre con muchas de las más célebres cavernas de las Causses, como la Grotte de Dargilan, Aven Armand, Grotte de Demoiselles (Herault), y en las cue-

vas de las plataformas miocénicas del sudeste de Mallorca, como las grutas del Drac y dels Hams; en todas ellas los procesos clásticos y reconstructivos están tan avanzados que han borrado las huellas de las formas verticales que debieron tener al principio.

Pero no todas las cavernas mueren por realización completa del ciclo subterráneo; cuando por causas climáticas o epirogenéticas las cavernas son abandonadas bruscamente por el agua se produce el aborto del ciclo cárstico, y las formas primitivas se conservan intactas; lo propio ocurre si las características de la red de diaclasas o la situación de la caverna, con respecto a la morfología externa, no favorecen la infiltración lenta, principal responsable de los procesos clástico y reconstructivo. En todos estos casos, las cavernas, completamente muertas, conservan, no obstante, su primitiva morfología de erosión, como ocurre con los ejemplos estudiados por mí mismo en los relieves del norte de Tarrasa (Barcelona), en la cueva Simanya (23), ejemplo típico de caverna abortada en plena fase fluvial, o el todavía más grandioso ejemplo de la Grotte Favot, en el Vercors (Prealpes franceses) (3).

Tampoco la fosilización representa forzosamente la muerte definitiva de la caverna, puesto que a veces, y casi siempre por inauguración de un nuevo ciclo cárstico, la erosión se realiza más fácilmente en las zonas fosilizadas, especialmente si la fosilización no es total; entonces aparecen una serie de interesantes fenómenos de erosión en los depósitos, especialmente ostensibles en las estalagmitas, como los observados en las cuevas del Salitre o de Collbató (Montserrat, Barcelona) (\*), y en la Grotte de Cabrerets (Lot, Francia), donde las estalagmitas aparecen profundamente erosionadas; especialmente en Cabrerets, la erosión del segundo ciclo tuvo tal intensidad que sólo se conservan en las paredes de la caverna girones del relleno estalagmítico del primer ciclo, presentando las típicas figuras de corrosión, características de las masas cris-

---

(\*) En curso de publicación.

talinas sometidas a un proceso de disolución. En una palabra, asistimos al rejuvenecimiento hidrológico de la caverna, en la cual, si llega a realizarse otro ciclo completo, nos encontraremos con una *interferencia de formas subterráneas*, pertenecientes a ambos ciclos, siendo las de la nueva formación las que se instalarán sobre las del primer ciclo.

Estas concepciones hacen vislumbrar un mundo de posibilidades en el estudio de la hidrología cárstica, que así se nos aparece con una complejidad mucho mayor que la concebida hasta ahora. Una conclusión importante puede sacarse de este conjunto de consideraciones: *Que la interferencia de formas de dos ciclos cársticos superpuestos*, no sólo se manifiesta en las formas externas, sino que aparece también claramente en la morfología interna de las cavernas afectadas, de tal manera que no me parece aventurado hablar de verdaderos *Karst superpuestos*.

### III. CONSIDERACIONES ACERCA DE LA CIRCULACION CARSTICA

#### A. *Los caracteres de los ríos hipogeos.*

Para poder comprender la evolución de las cavernas es necesario partir del principio de que toda cavidad subterránea ha sido, en época más o menos lejana, un río subterráneo o una forma derivada de él. A pesar de que muchas cavidades de la zona seca no tengan las menores huellas de *thalwegs* hipogeos o de formas de erosión, no hay duda alguna que son los descendientes más o menos lejanos de antiguos ríos subterráneos.

El río subterráneo es, pues, la fuerza generatriz inicial de las cavernas y, por tanto, precisa ser bien conocido. Al primer vistazo se distinguen dos tipos fundamentales:

1. *Ríos alóctonos*, formados por ríos epigeos exóticos que pierden total o parcialmente su caudal al atravesar las zonas calizas fisuradas y, por tanto, tienen, desde el primer momento, un poderoso poder erosivo.

2. *Ríos autóctonos, o colectores*, formados en el interior de los macizos calizos por reunión de las aguas infiltradas a través de las fisuras y, sobre todo, por las dolinas y poljés. Estos ríos sólo en la segunda mitad de su recorrido comienzan a tener un poder erosivo importante.

El río subterráneo, sea alóctono o colector, está condicionado por un conjunto de factores que lo distinguen netamente de los ríos epigeos. Las principales diferencias que se aprecian son las siguientes:

a) El río epigeo circula siempre libremente a lo largo de un thalweg. El río subterráneo puede circular libremente o bajo presión hidrostática, encerrado en verdaderos tubos hidráulicos, o puede aun ser mixto, es decir, circular en parte bajo presión y en parte libremente.

b) El río epigeo circula siempre en el mismo sentido. Los retrocesos, debidos a los meandros, sólo son locales y sin importancia general. El río subterráneo, en cambio, puede cambiar totalmente el sentido de la circulación, sobre todo en los Karst de mesa y de penillanura.

c) El río epigeo es siempre colector, es decir, su caudal aumenta a lo largo de su curso por adición de afluentes. El río subterráneo puede *dividir sus aguas engendrando dos ríos difluentes*.

d) El río epigeo corre siempre de arriba abajo, solicitado por la gravedad. El río subterráneo puede ser sifonante en el caso en que sus aguas sean cautivas y el aparato cárstico funcione, por lo menos en parte, a presión hidrostática.

e) El río epigeo corre condicionado por su nivel de base local. El río subterráneo también; pero a veces es detenido por una capa impermeable, o *nivel de base cárstico*, que obliga al aparato cárstico a quedar *suspendido* sobre el nivel de base epigeo y, en su consecuencia, el Karst evoluciona más lentamente que el río epigeo, que es su nivel de base general.



### B. *El nivel de base y la circulación hipogea permanente*

Este último carácter del río hipogeo ha sido uno de los más discutidos por constituir la esencia de la circulación cárstica. Hace sólo cuatro años, Bourgin (3) ha planteado de nuevo el problema del nivel de base, haciendo la crítica de las ideas emitidas a este respecto, sucesivamente, por Martel (34), Grund (16), Cvijic (6) (7) y Lehmann (20). Otras investigaciones se han realizado a este respecto, sobre todo por geólogos norteamericanos como Davis (9), Swinnerton (40) (41) (42) y Gardner (13).

La solución final del problema parece resumirse en admitir o no un nivel piezométrico en el Karst, y la discrepancia en las opiniones surge a consecuencia de que en un mismo sistema hidrográfico subterráneo se encuentran cavidades ocupadas por el agua y otras completamente secas. Aceptando, pues, la proposición de Lehmann (20) de que en un mismo macizo calizo pueden desarrollarse sistemas subterráneos independientes por no existir relaciones entre las fisuras, vamos a circunscribirnos estrictamente a uno de estos sistemas, y en el caso concreto de tratarse de un sistema cárstico autóctono. Nuestras consideraciones se refieren, pues, a un caso concreto de complicación media que reúna los siguientes caracteres:

1. Sistema hidrográfico hipogeo autóctono.
2. Masa caliza horizontal homogénea, sin capas impermeables intercaladas y cortada por un río epigeo.
3. Presencia de una red normal de diaclasas.

Es decir, nos situamos ante un Karst de «mesa» en el que las diaclasas desempeñan el principal papel.

Para poder comprender a fondo el desarrollo de este aparato cárstico tendremos que considerar, ante todo, las características de las diaclasas, que, según mis investigaciones en las «mesas» calizas del norte de Cataluña (calizas arenosas eocenas de la sierra de Berti (Barcelona) (22) (27); calizas eocenas de Les Guilleries, en Tavertet y El Far (Gerona); calizas triásicas del Montseny (Bar-

celona) (22), y calizas eocenas del Empordá (Gerona) (39), pueden dividirse, desde el punto de vista hidrológico, de la siguiente manera:

a) *Diaclasas absorbentes*, que a su vez pueden ser de *absorción libre* o de *relleno arenoso*. En ambos casos la circulación es diferente, pues mientras en las primeras el agua circula igual que en un tubo, en las segundas, dentro de la diaclasa, existe una verdadera percolación, como en los mantos freáticos.

b) *Diaclasas ciegas*, que a su vez pueden ser de *labios muy unidos*, que no permiten la infiltración, o de *relleno arcilloso*, impermeable, y, por tanto, no absorbente.

La infiltración del agua en una masa caliza dependerá, pues, de la *densidad superficial* de diaclasas absorbentes, es decir, del número de individuos por unidad de superficie, y por lo tanto, dependerá, ante todo, de los intervalos existentes entre los individuos de cada sistema. Si aceptamos que todas las diaclasas son absorbentes (27), no cabe duda que podremos establecer con Fourmarier (12) un nivel piezométrico teórico que unirá la superficie del relleno acuífero de todas las diaclasas. Pero como en la realidad sólo parte de las diaclasas son absorbentes, la distribución del agua en nuestro sistema hipogeo será mucho más complicado. En la figura 5 se han representado diversos tipos de diaclasas; N-N' sigue representando el nivel piezométrico teórico; *a*, es una diaclasa totalmente absorbente; *b*, sólo lo es en parte, pues se estrangula hacia abajo, y tiene sólo un relleno acuífero parcial; *c*, es totalmente ciega; *d*, es sólo en parte ciega, y funcionará a presión porque se cierra por debajo del nivel piezométrico; *e*, es totalmente ciega por relleno arcilloso. Los planos de estratificación P-P', *p* *p'*, que relacionan todas estas diaclasas, terminan la formación de un sistema harto complejo que explica la irregular distribución del agua dentro de las figuras de la masa caliza. El río epigeo, nivel de base local de todo este sistema, condicionará a su vez la posición del nivel piezométrico.

En el caso de que los estratos de la masa caliza estén inclina-

dos, la complejidad del ejemplo anterior persistirá, sumándose a ella la anomalía introducida por el buzamiento, puesto que en este caso los planos de estratificación actuarán como fisuras absorbentes, además de las diaclasas, y la circulación subterránea tiende a hacerse en el sentido del buzamiento; pero como además el nivel piezométrico está condicionado, como siempre, por el nivel de base local del río epigeo, el agua circulará según la componente de ambas fuerzas; es decir, transversalmente al sentido del buzamiento. Esto explica los incontables ejemplos de cavernas excavadas longitudinalmente a los planos de estratificación, puesto que en el caso de que el río epigeo se oriente normalmente a la

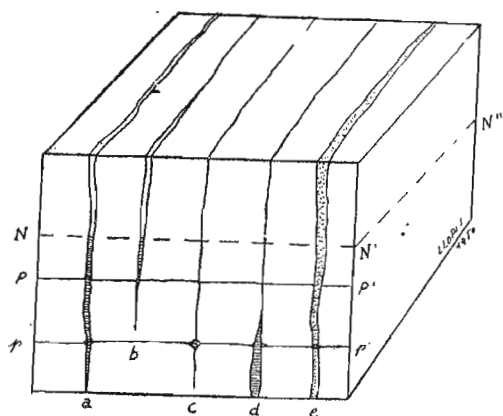


Fig. 5.—Comportamiento hidrológico de las diaclasas y complejidad de la distribución del agua subterránea. (Explicación en el texto)

dirección de los estratos, el papel colector de éstos aumentará proporcionalmente al valor del buzamiento, siendo nulo a  $0^\circ$  y máximo a los  $90^\circ$ . Un ejemplo típico de esta clase de circulación nos lo ofrece el río subterráneo de las cuevas de Villanúa (Huesca), excavadas según la componente de buzamiento y planos de estratificación. Otro bello ejemplo lo tenemos en Sa Cova des Estudiants, en Sóller (Mallorca).

De estas investigaciones puede deducirse que sin repugnancia

alguna puede aceptarse en los macizos calizos un nivel piezométrico para cada sistema hidrológico que tenga relación con el río epigeo, tal como ocurre con la mayoría de las aguas de fisura, sean o no cársticas (43); es decir, un nivel piezométrico teórico.

### C. La circulación intermitente.

El nivel piezométrico de un aparato cárstico puede elevarse con el aumento de la precipitación o con la fusión de las nieves, en cuyo caso son invadidas por el agua multitud de cavidades que

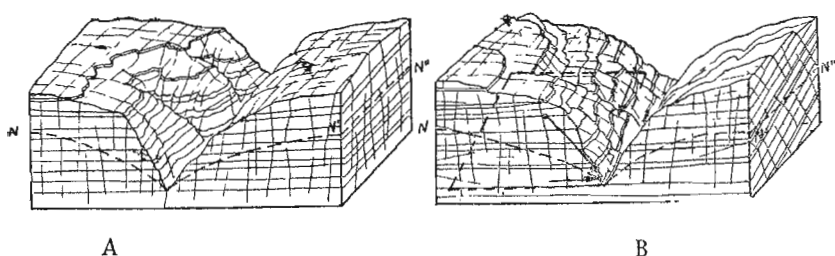


Fig. 6.—N N' N''. Nivel piezométrico cárstico: A. Región tabular, donde el nivel piezométrico cárstico determina la circulación subterránea. B. Región de cuevas, donde el sentido de la circulación es la componente entre el nivel piezométrico y el ángulo de buzamiento

quedaban en la zona semihúmeda de Cvijic (6), por encima del nivel piezométrico normal, cuya ascensión pone en actividad una red hidrográfica subterránea normalmente inerte. Estas transgresiones y regresiones del nivel piezométrico complican enormemente la circulación hipogea, sobre todo a consecuencias de que las «cavernas trop-plein» tienen generalmente muy desarrolladas las formas seniles, clásticas y de reconstrucción, y como consecuencia, la topografía primitiva profundamente modificada por los depósitos clásticos y por la estalagmitización, por cuya razón abundan los sifones y las depresiones cerradas. Durante la transgresión del nivel piezométrico la caverna puede ser completamente inundada y funcionar normalmente, es decir, en un solo sentido; pero durante la regresión el agua tiende a escaparse lo más rápidamente

te posible hacia el nuevo nivel piezométrico estable, lo que realiza siempre por las zonas más bajas de la cueva, y, por lo tanto, se establecen en los «umbrales» de las depresiones cerradas «corrientes difluentes», con lo que se establece una circulación parcial orientada hacia los puntos más bajos que no guarda relación ninguna con el sentido general de la circulación normal hacia el exterior. El resultado morfológico de la regresión es la génesis de for-

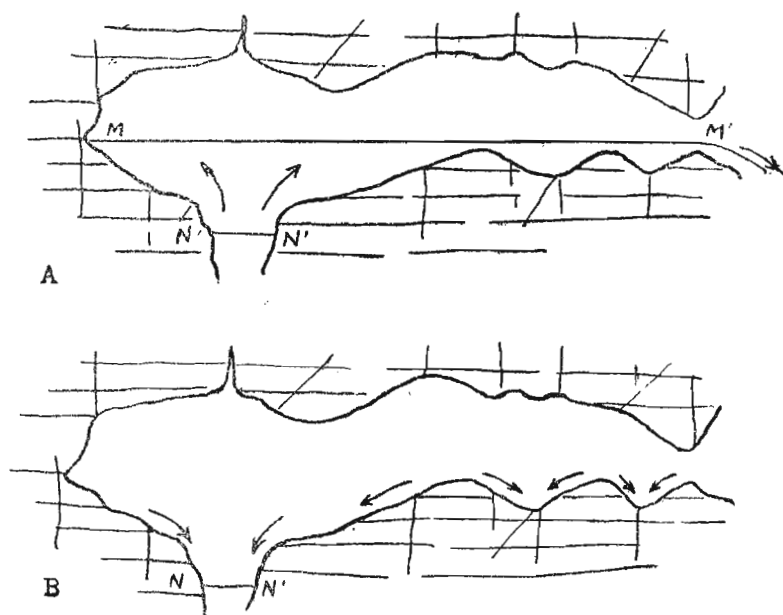


Fig. 7.—Circulación cástica periódica o intermitente: A. Fase transgresiva. N N' es el nivel piezométrico normal. M M' es el nivel del flujo máximo. B. Fase regresiva. Las flechas indican el sentido de la circulación y la marcha de las corrientes difluentes

mas de erosión que interfieren con las primitivas, pero que se dirigen hacia el fondo de las depresiones.

Estos fenómenos son especialmente perceptibles en los depósitos de arcillas sedimentados durante la transgresión, los cuales aparecen profundamente acanalados después de la regresión. Las cámaras inferiores de la cueva de Villanúa (Huesca), inmediatas al

lago, cubiertas de depósitos arcillosos, muestran bellos ejemplos de huellas de regresión.

Estas oscilaciones del nivel piezométrico de las cavernas no respetan las características antiguas de las cavernas trop-plein, puesto que estos aparatos cársticos, que reemprenden transitoriamente su actividad, pueden haber funcionado de manera muy diferente a como lo hacen durante la transgresión. Así un antiguo sumidero puede funcionar como surgencia, con lo que la superposición de formas de erosión se hace más patente y complica extraordinariamente la morfología primitiva. La gruta de la cueva de Mundo, en las cercanías de Villanúa (Huesca), nos proporciona un ejemplo magnífico a este respecto, puesto que está situada en el fondo de una dolina a 80 metros, sobre el thalweg del Aragón, y todos sus caracteres son los de un «ponor» que hubiese funcionado como sumidero tal vez durante el interglaciar Riss-Würm; no obstante, hoy es el trop-plein de las fuentes de los Borgazos y del pozo de las Yeguas, en los años en que nieva mucho en el macizo de la Magdalena, lo que representa una transgresión del nivel piezométrico de cerca de 100 metros. También la Grotte Favot, en el Vercors (Haute Savoie, Francia) (3) (26), parece haber actuado como caverna trop-plein, puesto que la galería de entrada presenta en la base de sus paredes acanaladuras de lapiaz, cuya morfología evidencia una circulación desde fuera hacia el interior de la caverna.

Todas estas consideraciones nos llevan a una sola conclusión: que la circulación cárstica es extremadamente compleja y que todavía estamos lejos de comprenderla en todos sus detalles.

*Laboratorio de Geología de la Universidad.*

Oviedo, marzo de 1950.

## RESUMÉ

On n'a pas encore établi les vrais rapports entre les formes superficielles du Karst et les formes souterraines. D'après des observations réalisées pendant vingt ans en différents endroits d'Espagne, dans les Causses et dans les Préalpes françaises, on a tenté de faire un essai.

I. *Le cycle karstique et le cycle d'érosion normale* — Dans l'établissement d'une karstification sur un relief calcaire, le type de relief *prekarstique* joue un rôle très important, ce qui permet de diviser les Karst en *Karst de plaine*, *Karst de montagne* et *Karst hybride*. Les Karsts de plaine peuvent s'établir sur des «mesas», sur des pénéplaines et sur des reliefs polycycliques. Le Karst de «mesa» a des cavités élargies selon la verticale par adaptation aux diaclases, comme les cavernes de Bramabiau et de Padirac. Le Karst de pénéplaine s'est adapté à la structure tectonique de l'ancienne montagne; dans le Karst des reliefs polycycliques, on voit une interférence de formes jeunes appartenant à des karstifications des premiers cycles, avec des formes anciennes ce qui explique la présence de formes à différents degrés d'évolution sur une même surface. Dans le Karst de montagne, les formes autant superficielles que souterraines s'adaptent à la structure tectonique, mais sont disposées irrégulièrement en accord avec les possibilités du relief. Le Karst de montagne, varie donc, par adaptation aux différents styles tectoniques. Le Karst hybride est le plus courant dans les systèmes karstiques, car d'habitude, dans un pays de plissement par exemple, peuvent se développer différents types de Karst par variation longitudinale et transversale de la structure.

II. *Les phases d'évolution des cavernes et la morphologie souterraine* — On peut envisager un cycle souterrain qui évolue depuis la fissure jusqu'à la fossilisation de la caverne et qui peut comprendre quatre phases primordiales caractérisées par la genèse d'une morphologie particulière à chacune: 1. Phase d'érosion, créatrice de formes d'érosion tourbillonnaire ou formes primitives. 2. Phase de

maturité ou phase d'érosion fluviale. 3. Phase d'effondrement avec génération de formes clastiques (chaos de blocs et cônes de déjection). 4. Phase de stalagmitisation et fossilisation de la caverne. Les dernières phases effacent petit à petit les formes engendrées par les phases antérieures jusqu'à leur totale disparition. Le cycle souterrain peut recommencer après la fossilisation, déterminant un réjeunissement des cavités, c'est à dire, la formation de deux *Karst superposés*.

III. *Considerations sur la circulation karstique.*—Il y a deux types de réseaux souterrains dans le Karst: des *réseaux autochtones* formés dans la masse calcaire par absorption de l'eau par les fissures, et des réseaux *alochtones* qui résultent de l'absorption en masse dans les pertes. Les premiers originent des *surgences*, les deuxièmes des *résurgences*. En tout cas l'apparition de ces sources est toujours conditionnée par le niveau de base local des rivières épigées, mais quelques fois l'existence de couches imperméables intercalées dans la masse calcaire désorganise la marche des eaux provoquant la sortie, en haut des thalwegs épigés.

Dans les pays tabulaires calcaires on peut distinguer des diaclases *absorbantes* et des diaclases *aveugles*, les premières permettant l'infiltration, les deuxièmes l'empêchant; la quantité d'eau infiltrée dépendra donc, de la *densité superficielle* des diaclases béantes et la distribution de l'eau dans les fissures sera conditionnée par ses caractères ce qui explique les différences hydrologiques entre cavernes très voisines.

Dans les pays plissés ou simplement à couches plongeantes, la circulation est déterminée par la composante entre deux forces de sens différent: l'attraction du niveau de base local du cours épigé et le sens du plongement.

On trouve encore une circulation plus compliquée dans les «cavernes trop-plein». Pendant la «transgression» du niveau hydrostatique du Karst la rivière transitoire coule en sens normal, mais pendant la «régression» s'établissent des lignes accessoires d'écoulement vers la profondeur ce qui détermine des formes d'éro-



sion accessoires qui se superposent aux formes normales engendrées par l'écoulement normal.

## SUMMARY

The relationship between subterranean and surface Karst formations presents a problem that has not yet been satisfactorily resolved. The explanation offered in this essay is based on observations made during a period of twenty years in various parts of Spain, in the Causses, and the French pre-Alpes.

1. *The karstic cycle and the normal erosion cycle.*—In the karstification of limestone reliefs, the type of relief that existed prior to the karstification plays an important part, and enables Karsts to be divided into three main types, 'mesa', mountain, and hybrid karsts. 'Mesa' type karsts can be formed on plains, *pene-plains*, and polycyclic reliefs. On 'mesas' the karsts are characterized by vertical caves, which follow the joints, as in the Bramabiau and Padirac caves, *pene-plain* karsts follow the tectonic structure of the earlier mountain formations; in polycyclic reliefs, younger formations belonging to the more recent karstification cycles are found among older formations of earlier cycles, so that karsts in different stages of development appear together on the same surfaces. In mountain karsts surface and subterranean formations alike follow the tectonic structure and are therefore disposed according to the nature of the relief. Hybrid karsts are the most common karstic formations since karsts normally evolve in accordance with both the longitudinal and the transversal structures of the territory, as for instance in countries of fold formation.

2. *Evolutionary phases in caves and subterranean morphology.* A subterranean cycle from the original fissure to the final fossilization of the cave may be regarded as passing through four distinct principal phases, each of which has its own morphology. 1) A phase of turbilinear, or primitive erosion. 2) A phase of mature fluvial erosion. 3) A phase during which collapse is accompanied

by the generation of clastic forms in a chaos of blocks and *aluvial cones*. 4) A stalagmitic phase accompanied by fossilization of the cave. During the later phases the formations created by the earlier ones are little by little effaced until they finally disappear. After fossilization, the cycle may begin again at some later period, in which case a rejuvenation of the cave will be brought about and a second karstification superimposed on the first.

3. *Considerations on karst circulatory systems.*—Two types of circulatory systems exist in subterranean karsts, autochthonous systems formed in the limestone mass by the absorption of water through fissures, and alochthonous systems which result from bulk absorption of water through *rifts*. The former originate in *surgences*, the latter in *resurgences*. In both cases however the position of these springs always depends on the basic local epigene riverlevel, although sometimes the existence of impenetrable strata within the limestone mass diverts the water so that it emerges at a level higher than the epigene thalweg.

In *tableland* limestone regions, jains are absorbant, or blind, the former permitting, the latter preventing infiltration, and the quantity of water that passes depends on the superficial density of the *gaping jains*, which this accounts for the hydrological differences between nearby caves.

In regions of fold formation, or simply of *vertical stratification*, circulation of the water is determined in accordance with the product of the opposing forces of the attraction of the local epigene base-level, and the angle of stratification.

An even more complicated circulatory system is found in *trop-plein* caves. The river, during the *transgression* of the water table of the karst flows in the normal direction but during the *regression*, subsidiary channels penetrating in depth are formed, and are responsible for accessory types of erosion, which are superimposed on the normal forms evolved during the period of the normal flow.

## BIBLIOGRAFIA

1. Adams, C. S., y Swinnerton, A. C.: *Solubility of Limestone*. «Trans. Am. Geophysical Unión»; parte 11, págs. 504-508; 1937.
2. Baratta, M.: *Morfología e fenomeni del Carso*. Un vol., 133 páginas., 34 láminas.—Pavía, 1917.
3. Bourgin, A.: *Hydrographie karstique. La question du niveau de base*. «Rev. Geogr. Alp.», t. XXXIII, fasc. 1, páginas. 99-107, dos láminas, una figura.—Grenoble, 1945.
4. Cazal, A.: *La rivière souterraine de Bramabiau*; 27 páginas, siete figuras, un plano.—Nimes, 1930.
5. Callegari, M.: *Circolazione superficiale e profonda delle acque nell' Anania*.—Roma, 1934.
6. Cvijic, J.: *Hydrographie souterraine et evolution morphologique du Karst*. *Trav. «Inst. Geogr. Alp. Grenoble»*, vol. VI. número 4, 56 páginas, tres láminas.—Grenoble, 1918.
7. *Das Karstphänomen*, «Geogr. Abh.», V, págs. 217-330.—Berlín, 1893.
8. Chevalier, P.: *Distinction morphologique enere deux types d'erosión souterraine*, «Rev. Geogr. Alpine», XXXII.—Grenoble, 1944.
9. Davis, W. M.: *Origine of limestone caverns*. «Bull. Soc. Geol. Amer», volumen 41, páginas 486-499.—Wáshington, 1930.
10. Falot, P.: *Etude géologique de la Sierra de Majorque*. *Tbèse*.—París, 1922.
11. Faura Sans, M.: *La Espeleología en Cataluña*. «Mem. R. Soc. Esp. Hist. Nat», tomo VI, número 6, páginas 425-592, láminas XX-XXVII, 30 figuras.—Madrid, 1910.
12. Fourmarier, P.: *Hydrogeologie*.—Liège, 1936.
13. Gardner, J. H.: *Origin and development of limestone caverns*. «Bull. Geol. Soc. Am.», vol. 46, páginas 1255-1274; 1935.
14. George, P.: *La région du Bas Rhône*. *Tbèse*, un vol.—París, 1935.
15. Géze, B.: *Influence de ta tectonique sur la localisation des sources vauclusiennes*. I Congr. Nat. Speleologie, 12 págs., seis figs.—Nimes, 1939.

16. *La capture souterraine du Thoré (versant atlantique) par le Jaur (versant méditerranéen)*. «Ann. de Speleologie», t. III, fasc. 4, págs. 233-242, 4 figs.; 1948
16. bis. *Grund: Die Karsthydrographie*.—Leipzig, 1905.
17. *Hollister, J. S.: Die Stellung der Balearen im variscische und alpinen Orogen*. «Beitr. Geol. West. Med. Geb. Abh. Gess. Wiss. Göttingen Math-Phys Kl.», III F., H. 10.—Berlín, 1934.
18. *De Launay, M., et Martel, E. A.: Note sur quelques questions relatives á la géologie des grottes et des eaux souterraines*. «Bull. Soc. Geol. Franc.», vol. XIX, páginas 142-165, 18 figuras.—París, 1890-91.
19. *Lautensach, H.: Excursión morfológica a Cuenca y a la Ciudad Encantada*. «Bol. R. Soc. Geogr.», t. LXXII, págs. 67-75, 3 figs.—Madrid, 1931.
20. *Lehmann: Die Hydrographie des Karstes*, Encyclopädie der Erdkunde.—Wien, 1932.
21. *Llopis Lladó, N.: Morfología e hidrología subterránea de la parte oriental del macizo cárstico de Garraf (Barcelona)*. «Est. Geogr.», año II, números 4-5, páginas 413-466, 15 figuras, cuatro láminas.—Madrid, 1941.
22. *Estudio geológico del valle del Congost (Barcelona)*. «Publ. Inst. Geol. Dip. Prov» vol. V, 102 págs., 12 láms., 25 figs., un mapa.—Barcelona, 1942.
23. *Morfología de los relieves de puddingas de San Lloréns de Munt-Sierra de l'Obac (Barcelona)*. «Est. Geogr.», año V, número 17, págs. 687-814, 28 figuras, 10 láminas, un mapa.—Madrid, 1945.
24. *La cueva de Son Apats (Campanel-Mallorca)*. «Bol. C. M. B.»; febrero, 1945; páginas 267-268, una fig.—Barcelona, 1946.
25. *Contribución al conocimiento de la morfoestructura de los Catalánides*. Un volumen, 372 páginas, 40 figuras, 22 láminas.—Barcelona, 1947.
26. *La I Reunión Internacional de Espeleología en Valence-sur-Rhône (Francia)*. (En publicación).
27. *Estudio hidrogeológico de la sierra de Berti (Barcelona)*. (In. lit.)
28. *Llopis, N., y Bescós, A.: Garraf*. Un vol. en 8.º, 24 páginas, un mapa.—Barcelona, 1949.
29. *Llopis, N., y J. G. de Elarena: Estudio geológico de la caverna de Troskueta kokobea (Alain, Guipúzcoa)*. «Munibe», año I, número 4, páginas 153-179, cinco figuras, un plano.—San Sebastián, 1949.
30. *Llopis, N., y Thomas Casajuana, J. M.: Los fenómenos cársticos del cerro de Sant Miquel de Campanel (Jaca-Mallorca)*. «Misc. Almera», volumen II. Barcelona, 1947.
31. *Malott, C. A.: The invasion theory of cavern development*. «Proc. Soc. Geol. Am.», páginas 323; 1937.
32. *Marchi, De: L'acque di Carso*. «Scientia», vol. XX; 1916.

33. *Martonne, E. de: L'hydrographie du Karst.* «Annales de Geogr.», número 237. París, 1933.
34. *Martel, E. A: L'évolution souterraine.* Un vol., 388 págs., 89 figs.—París, 1908.
35. *Causses et Gorges du Tarn.* Un vol.—Millau, 1926.
36. *Les abimes ou puits naturels.* «Assoc. Int. Hydrol. Sc.», número 19, seis páginas.—París, 1932.
37. *Les causses majeurs.* Un vol., un mapa.—Millau, 1936.
38. *Padirac, bistoire et description sommaire.* In 8.º, 32 págs., 32 fit.—St. Cé-  
ré, 1949.
39. *Solé, L., y Llopis, N: La terminación septentrional de la cordillera costera catala-  
na.* «Geol. Med. Occ.», t. VI, número 1, 87 páginas, 22 figuras, un ma-  
pa.—Barcelona, 1939.
40. *Swinnerton, A. C: Origin of limestone caverns.* «Bull. Geol. Soc. Am.», vol. 43,  
páginas 663-693; 1932.
41. *The hydrology of limestone terraces.* Chap. XIV, de «The Physics of the  
Earth», vol. IX; 1940.
42. *Structural control of the form and distribution of sinkholes.* «Science», vol. 85,  
páginas 218-219; 1937.
43. *Telman, C. F.: Ground water.* Un vol., 593 páginas, 189 figs.—New York  
and Loadon, 1937.

# Exploración de las cuevas de Santa Creu d' Olorde (Provincia de Barcelona)

POR

OSCAR ANDRES

## INTRODUCCION

Durante los días 18 y 25 de noviembre y 8 de diciembre de 1951 un grupo de miembros del G. E. S. del C. M. BARCELONES, llevó a feliz término una detallada exploración y levantamiento topográfico de las cuevas de Santa Creu d' Olorde situadas en la vertiente occidental de la montaña de Santa Creu entre Sant Feliu de Llobregat y Molins de Rei a una altura de 375 m. sobre el nivel del mar. Son también conocidas con el nombre de «Coves de l' Or» y «dels Encantats».

## DESCRIPCION TOPOGRAFICA

Las bocas de estas cuevas, en número de 5, se abren en un pequeño macizo de calizas del devónico inferior rodeado de una antigua explanada orientada hacia la desembocadura del Llobregat y dominando buena parte de su curso inferior.

Estas entradas han sido excavadas en los planos de estratifica-

ción de las calizas o en la intersección de estos con diaclasas. Han sido numeradas en el dibujo y en el plano que acompaña a esta descripción. Todas son de reducidas dimensiones excepto la número 5. De la 1, parten las galerías que juntándose con las que se originan en la número 5 constituyen el piso medio de la caverna que tiene un desarrollo total de unos 40 m. En la boca número 3 se origina solo una pequeña excavación de 4 m. sin comunicación con las restantes. De la número 4 parte una galería que comunica con la mayor de las cavidades de la caverna. Penetrando en ella se llega perpendicularmente a un corredor de orientación E W; a su derecha cruzando un laminador y luego una gatera veremos un pozo de difícil acceso en cuyo fondo se encuentran dos alas una orientada hacia el E. y otra hacia el N. En esta última se encuentra a la derecha un laminador bajo gruesos bloques paralelepípedicos, en el cual hemos recogido huesos pertenecientes a un roedor actual. Un poco más hacia el fondo de la sala se eleva una galería de mucha pendiente peligrosa por los pedruscos que se desprenden

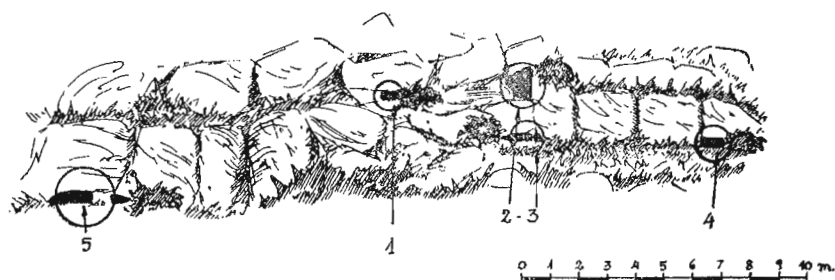


Fig. 1—Las cinco entradas de las cuevas de Santa Cruz d' Olorde (Barcelona), los números corresponden a los del plano de la fig. 2

de sus paredes terrosas; su punto más elevado está relacionado por un laminador impracticable con la boca de acceso. La sala E. es de escasa importancia.

Retrocediendo de nuevo hasta el corredor E-W pueden proseguirse unos 13 m. hasta el otro pozo de 3 m. de profundidad cu-

yo descenso se efectúa fácilmente con la sola ayuda de una cuerda. En su fondo se abren dos estrechas galerías, una normal a la superior y otra paralela a ella y situada por debajo de la misma. Avanzando por la primera se llega a una primera sala con caos de bloques resultantes de un importante hundimiento y trepando por ellos se encuentra una galería también paralela a la principal y situada a su misma altura según puede apreciarse a través de las diaclasas que relacionan a ambas. En uno de los extremos de dicha galería se abre un estrecho pozo que desemboca en una sala de 9 m. de dimensión máxima a donde puede llegarse igualmente por la segunda de las galerías que se originan a partir del pozo de los 3 m. de profundidad; este segundo camino ofrece más dificultades por la serie de laminadores y gateras que hay que atravesar.

Todavía a partir del corredor principal aparece otro corredor en dirección N. por el que se alcanza otra sala de regulares dimensiones desde donde la caverna continúa en sentido ascendente unos 12 metros.

El recorrido total es de unos 160 m.

## ESPELEOGENESIS

Las cuevas de Santa Creu d' Olorde están excavadas íntegramente en la base de la masa de caliza devónica que forma el cerro de Santa Creu d' Olorde. Estas calizas se apoyan sobre las capas de pizarra; ampelíticas gothlandienses que aparecen claramente en la vertiente E. del cerro cerca de la ermita de Santa Creu. La génesis de la caverna se debe ante todo a la existencia de una red de diaclasas predominantemente W-E sobre la que se ha excavado el corredor principal que sirve de eje topográfico y estructural a la caverna.

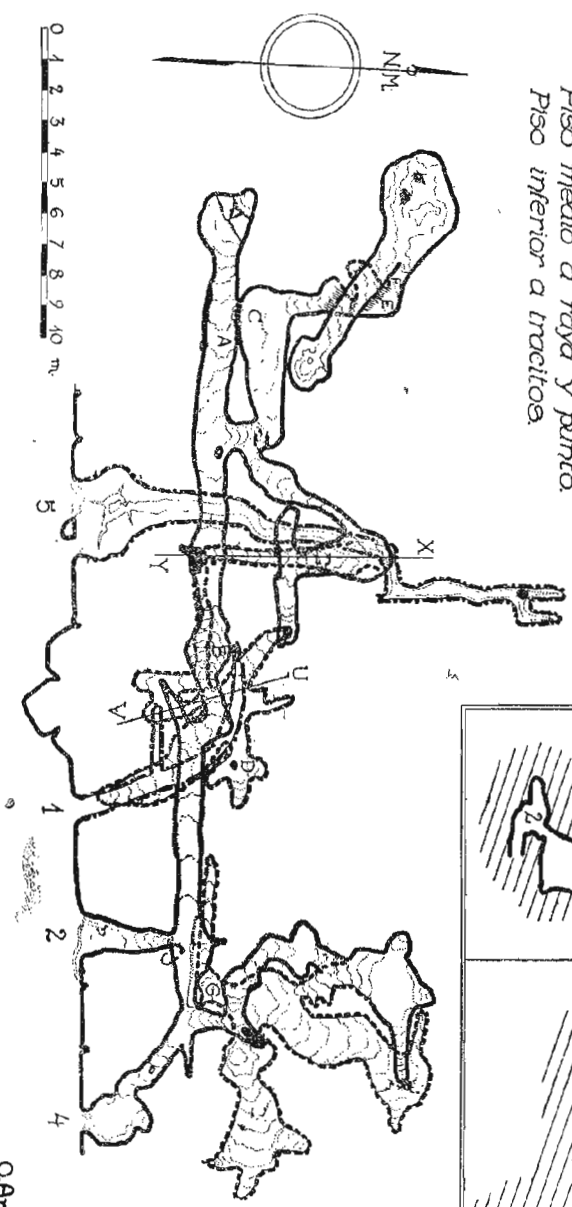
Estas diaclasas fueron utilizadas por las aguas infiltradas en la masa caliza y detenidas en su progresión hacia abajo por las capas impermeables de ampelitas gothlandienses que debieron actuar de nivel de base cárstico. Las cinco entradas que actualmente presen-



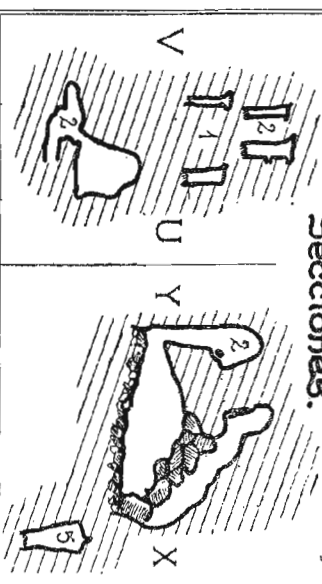
# "Coves de Sta. Creu d'Olorde."

*Recorrido total 205 m.l.*

*Piso superior a trazo seguido.  
Piso medio a raya y punto.  
Piso inferior a trazo coo.*



## Secciones.



O. Andrés

Fig. 2

tan estas cuevas, representan en realidad cinco bocas de resurgencias en la época en que funcionaron activamente estos corredores como colectores hídricos.

Actualmente el aparato cárstico de Santa Creu d' Olorde está totalmente muerto a consecuencia de la excavación del valle de Llobregat que ha dejado «suspendida» la masa caliza por encima del nivel de base actual con la consiguiente desecación.

Las cuevas de Santa Creu d' Olorde representan pues un ejemplo de karst muerto desarrollado probablemente en el cuaternario medio.

### BIOESPELEOLOGIA

El señor Español que ha determinado la fauna recogida nos comunica la existencia de las siguientes especies:

Quirópteros: *Rhinolophus ferrumequinu*, arácnidos: *Tegengria* Sp.: crustáceos: isópodos: *Trichoncidæ* Sp., *Porcellio* Sp.; dípteros *Culex annulatus*.

Las capturas fueron realizadas en los lugares A, B, C, F y G.

### RÉSUMÉ

Les cavernes de Santa Creu d' Olorde, près de Barcelone, sont d' étroites cavités excavées dans le contact des calcaires du Downton avec les ampelites gothlandiennes. Il s' agit de formes modelées au long des fissures. On constate la présence de quelques phénomènes d' effondrement. Il doit s' agir des bouches des resurgences actuellement à sec, qui, antrefois, drainaient le massif calcaire de Santa Creu d' Olorde. Une nombreuse faune de quirop-  
tères, araignées, crustacés et diptères a colonisé les grottes.

## SUMMARY

The caves of Santa Creu d' Olorde, near Barcelona, are narrow cavities which follow the fissures where the Downton limestone meets the gothlandian ampelite. There are evidences of subsidence, so that it would seem that these caves are the mouths of springs that are now dry, which formerly drained the limestone massif of Santa Creu d' Olorde. Numerous fauna, cheiroptera, spiders, crustacea, and diptera, have colonised the caves.

## Dos nuevas razas de *Troglocharinus espanyoli* Zar

POR

ANGEL LAGAR MASCARO

Con posterioridad a la publicación del trabajo del Dr. Zariquiey, «Nueva especie del género *Troglocharinus*», aparecido en el tomo primero de esta revista, hemos visitado algunas cavidades inéditas enclavadas dentro del área de dispersión del *Troglocharinus espanyoli* Zar, el material conseguido nos permite ampliar el cuadro subespecífico del referido autor con dos nuevas razas que damos a conocer en la presente nota.

Como base de estudio hemos dispuesto, aparte el material últimamente recogido, de la importante colección de *Bathysciitae* del Dr. Zariquiey, quien ha contribuido además personalmente con su reconocida competencia en la resolución de cuantas dudas se han planteado a lo largo de nuestro estudio, colaboración que agradecemos sinceramente.

### **TROGLOCHARINUS ESPAÑOLI** s. sp. **ROSELLI** nov.

Tipos del Avenc de Foix, en mi colección.

Prov. de Barcelona: Avenc de Foix, situado cerca de la antigua iglesia de Foix, término municipal de Torrellas de Foix, part. judicial de Villafranca del Panadés. Recogidos 24 ejemplares, 30-XII-1951, Lagar-I. Rosell.

Por la notable longitud del VIII artejo de las antenas se rela-

ciona únicamente con la *s. sp. pinyareti* Zar., de la que, no obstante se separa por el cuerpo más ancho y más corto, por el protórax más transverso, por el primer artejo de los protarsos del macho más corto y proporcionalmente más ancho y por el órgano copulador con la parte apical en curva regular y sensiblemente más corta, recordando a este respecto al de la *s. sp. portai* Zar., de la cueva de Bolet. Otra diferencia a señalar se refiere al VIII artejo de las antenas del macho, todavía más largo que en *pinyareti* (4 veces tan largo como ancho en esta nueva raza y solo 3,5 veces en *pinyareti*).

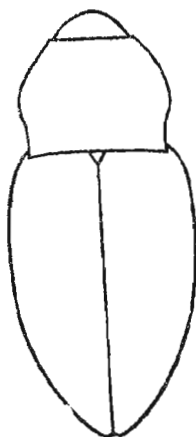


Fig. 1. Silueta del cuerpo *T. espanyoli* s. sp. *roselli* nov.

Todos los ejemplares examinados de esta nueva raza, presentan una talla media de 3 mm., tomada desde el borde anterior del protórax hasta el ápice de los élitros; en éstos los ángulos humerales están bien marcados y recuerdan a los de *pinyareti*, en los machos los protarsos son anchos y cortos, sobrepasando a menudo la anchura del borde apical de la tibia. Las hembras son un poco más anchas que los machos, algo más cortas, y, asimismo las antenas, al igual que las otras razas, son a su vez, sensiblemente más cortas.

Dedico esta nueva raza a mi buen amigo J. Rosell Batet, de Torrellas de Foix, excelente compañero y guía en esta clase de exploraciones, a quien debo el conocimiento del Avenc de Foix y de otras cavidades de la región.

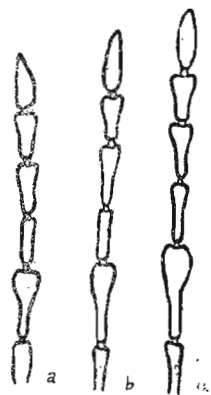


Fig. 2. Antenas (5 últimos artejos) en:

- a. *Trogloderus espanyoli* s. sp. *olerdolai* nov.
- b. *Trogloderus espanyoli* s. sp. *pinyareti* Zar.
- c. *Trogloderus espanyoli* s. sp. *roselli* nov.

**TROGLOCHARINUS ESPAÑOLI s. sp. OLERDOLAI no.v**

Tipos del Avenc d' Olérdola en el Museo de Ciencias Naturales de Barcelona; un paratipo hembra, en mi colección.

Prov. de Barcelona: Avenc d' Olérdola, situado junto al Castillo de Sant Miquel, término municipal de Olérdola, part. judicial de Vilafranca del Panadés. Recogidos tres ejemplares el 11-II-1951, Español-Lagar.

Con la ayuda de las tablas del Dr. Zariquiey se llega al grupo de *arlai*, *mateui* y *elongatus*. Se separa, no obstante, del primero por las antenas más cortas y con el VII artejo de maza menos globosa; por el primer artejo de los protarsos del macho más largo; la forma general más corta, el protórax ancho, más transverso y apenas escotado ante los ángulos posteriores; la sutura más deprimida, e ápice de los élitros menos dehiscente; los ángulos humerales

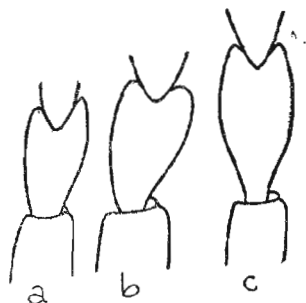


Fig. 3. Primer artejo de los protarsos del macho en:

- a. *T. español s. sp. olerdolai* nov.
- b. *T. español s. sp. roselli* nov.
- c. *T. español s. sp. pinyareti* Zar.

menos angulosamente salientes y con la parte basal de los élitros menos estrechada. Se aleja a su vez de *mateui* y *elongatus* por el VII artejo más globoso en el ápice; por la forma general más robusta, el protórax más transverso, la sutura más deprimida y por el primer artejo de los protarsos del macho más corto y ancho.

Por su situación geográfica esta nueva raza es la que se halla más aislada del resto de las formas de *T. español* conocidas hasta la fecha.

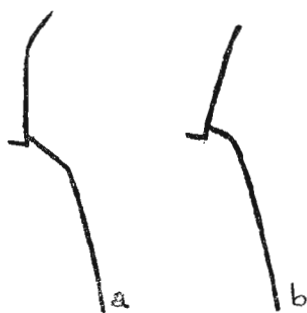


Fig. 4. Húmeros de:

- a. *T. español s. sp. arlai* Zar.
- b. *T. español s. sp. olerdolai* nov.

## RÉSUMÉ

Description de deux nouvelles races du spécimen *Troglochari-nus Españoli* Zar. des cavernes de la Catalogne. La race *roselli* a été découverte à l' Aven de Foix (Barcelone), la race *olerdolai* à l' Aven d' Olerdola (Barcelone).

## SUMMARY

A description of two new races of the specimen *Troglocharinus Españoli* Zar from the caves of Catalonia: the *Roselli* race found in the Aven de Foix (Barcelona), and *Olerdolai*, in the Aven d' Olerdola (Barcelona).

# 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.<sup>3</sup> 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 %

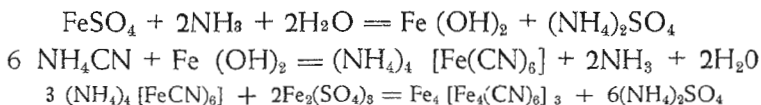
Posteriormente a la I guerra mundial ya se neutralizaba generalmente por adición de la cantidad necesaria de carbonato amónico sólido, y se secaba en un secador calentado por vapor. De esta manera se podía obtener una sal conteniendo:

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.<sup>a</sup> 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

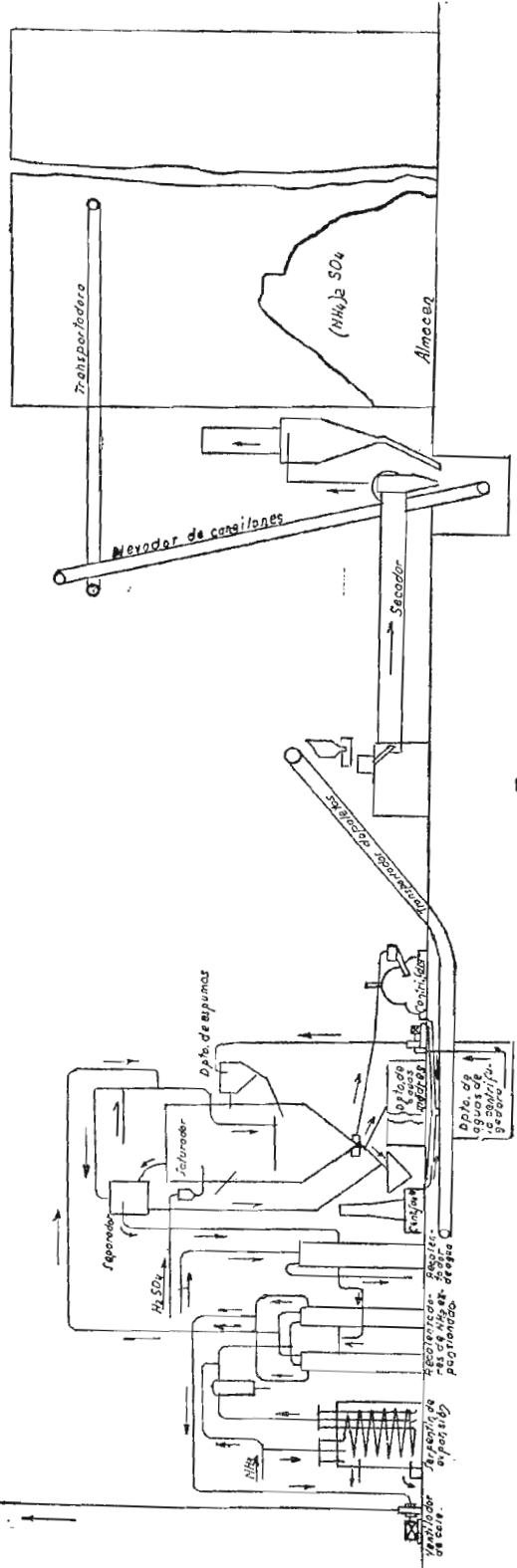


Fig. 1

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:



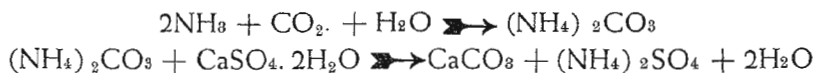
En el caso del amoníaco del gas de coquería se practican tres variantes conocidas como proceso indirecto, semidirecto y directo. En el proceso indirecto, adoptado en las instalaciones antiguas así como en las de muy poca importancia, el gas producido por la destilación del carbón se condensa y lava con 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.

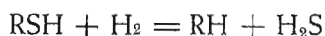
Según Berthelot (3), han debido ser abandonados, a causa de las dificultades ocasionadas para su puesta a punto, los procesos que partían de sulfitos y bisulfitos según el proceso de Burkheiser, de los politionatos por el de Feld y el de Koppers y Hansen, llamado el de C. A. S. (Cyan-Ammonium-Schwefel). 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:



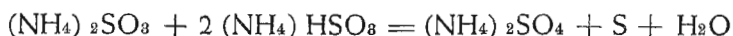
Por otra parte, los compuestos de cianógeno son transformados de la manera siguiente, en la proporción de 80 a 90 por ciento, por vía catalítica:



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  $130^{\circ}\text{C}$ . 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.<sup>3</sup> 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  $100^{\circ}\text{C}$ . transforma en sulfato amónico.

4.º Sirviéndose de los componentes, como indican Ullmann (14), Drews (6) y otros, ya sea el  $\text{NH}_3$  y  $\text{SO}_3$ , ó  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ , ó  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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

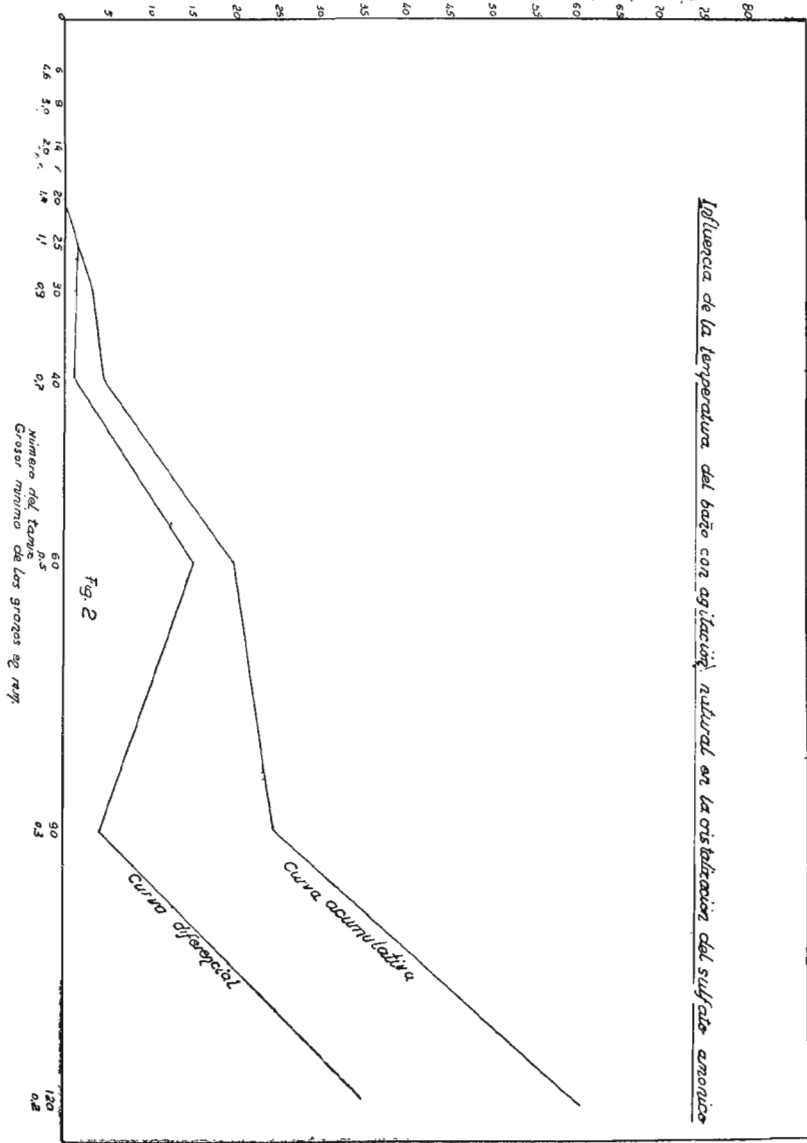
La instalación en la que se realizaron los ensayos, descrita ya por nosotros en una comunicación privada (7), trabaja según el proceso del saturador a partir del amoníaco sintético y del ácido sulfúrico, habiendo sido montada por la «Sté. Gle. de Fours a Coke» sistema «Lecocq», en La Felguera, Asturias, 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  
 Grosor 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/cm<sup>2</sup>, 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.

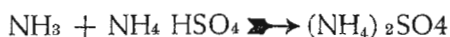
Cuando ya se ha cerrado la entrada de vapor en los recalentadores, se aumenta poco a poco el gasto de amoníaco hasta llegar al de marcha normal. Después de algún tiempo de funcionamiento y previas las determinaciones de acidez libre en el baño y de amoníaco en los gases de escape del saturador, se va 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:

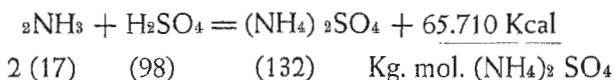


el cual permanece disuelto sin que tenga lugar ninguna separación de la sal. A medida que este sulfato ácido va siendo parcialmente neutralizado, por posterior introducción de más amoníaco, con arreglo a la reacción:



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  $90^\circ$ — $110^\circ$  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 - - - - -

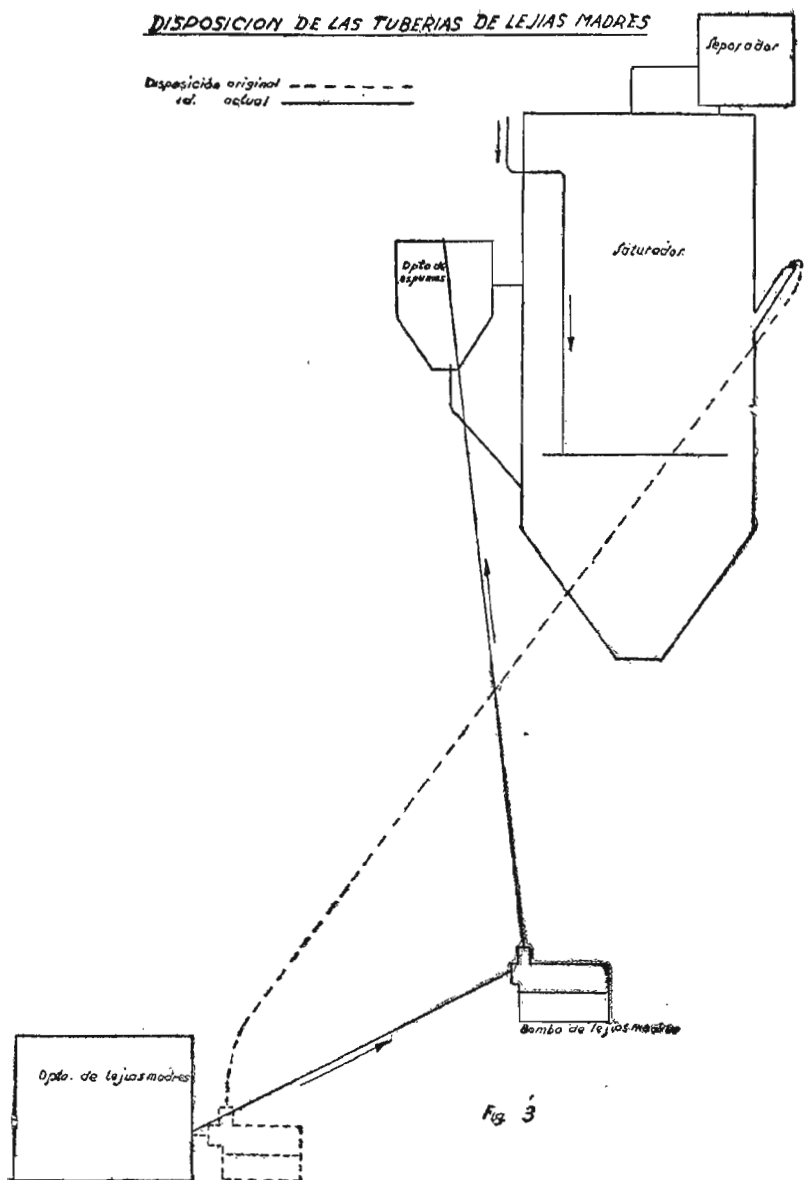


Fig 3

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 exponemos 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 núcleos 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  $90^{\circ}$  y  $110^{\circ}$  C., y, a ser posible, entre  $100^{\circ}$  y  $110^{\circ}$  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 <sup>2</sup> .	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 m<sup>3</sup>/sat. = 1,20 Tm.

Los resultados mensuales de toda la marcha fueron: Producción media diaria = 16.000 kgs.; producción por m<sup>3</sup> 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				<u>% d.</u>	<u>% a.</u>
»	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.

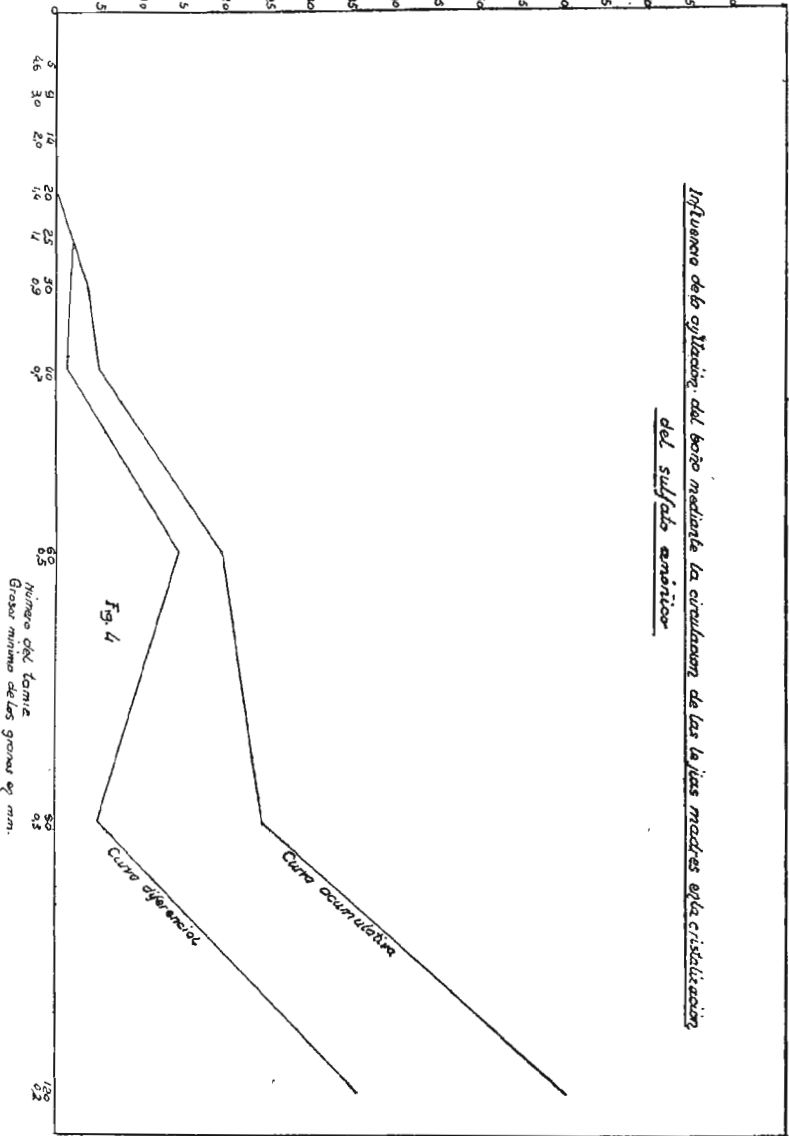
Composición química:

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

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



Influencia de la vibración del boro mediante la circulación de las la jiras madres en la cristalización del sulfato amónico

Fig. 4

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 m<sup>3</sup>. 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 leñas 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 m<sup>3</sup>. 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 <sup>2</sup> .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 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	1½	52,7	16	32,4	105	40	33,5	93	14	B.A.
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	1½	52,9	15	32,6	100	41	33,0	90	8	B.A.
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	1½	53,0	17	32,5	100	40	33,5	91	9	B.A.
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	1½	53,0	16	32,7	99	41	33,3	90	8	B.A.
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	1⅓	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 m<sup>3</sup>/sat. = 1,16 Tm.

DISPOSICIÓN DE LA TUBERÍA DE AIRE COMPRIMIDO

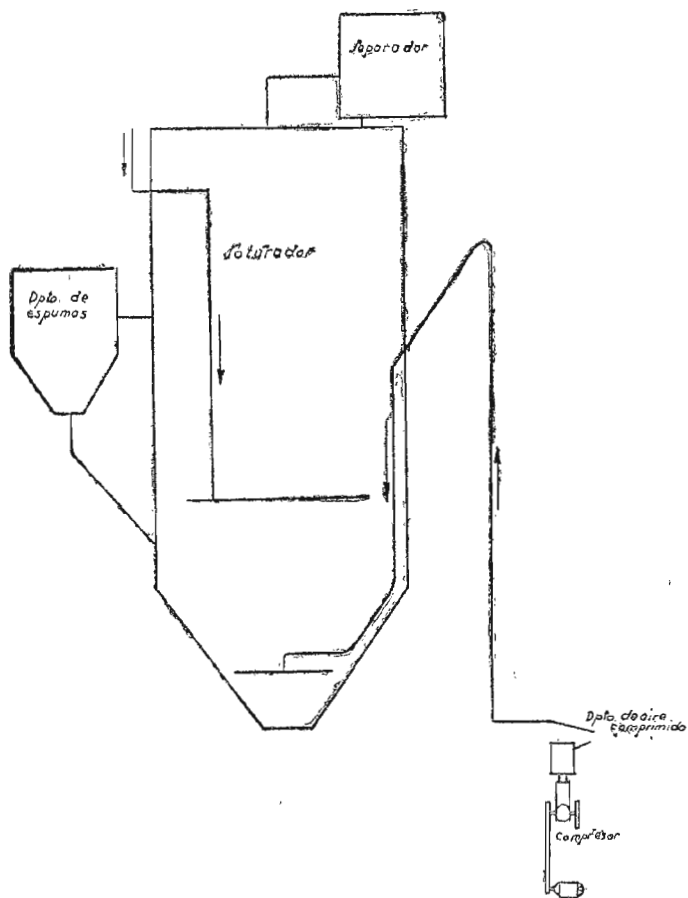


Fig. 5

## Composición granulométrica:

	<u>°/o d.</u>	<u>°/o 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 °/o
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 m<sup>3</sup> 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.

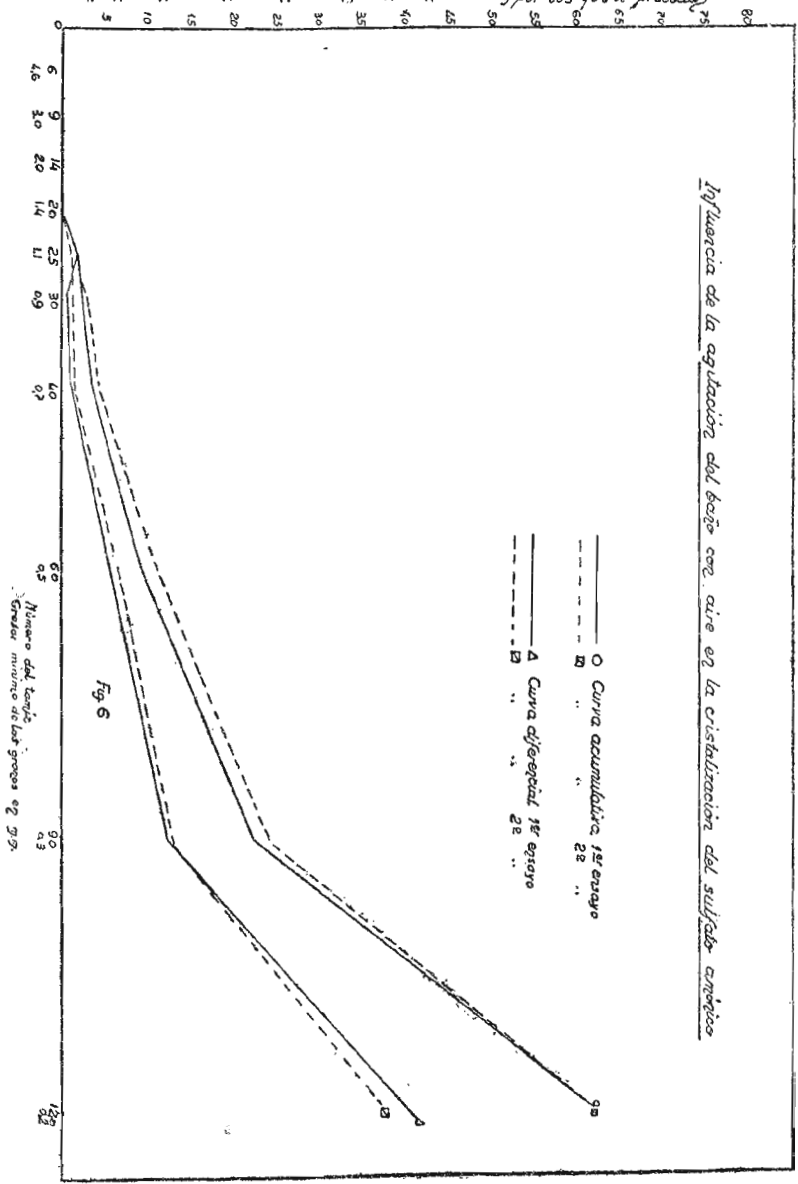
En segundo lugar, por las proyecciones de salmuera muy concentradas contra las paredes y la cubierta del saturador, se forman estalactitas que terminan obstruyendo el aparato. Para obviar este inconveniente, conviene hacer uso de un saturador de dimensiones exageradas, o incorporar a la mezcla aeriforme 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./cm<sup>2</sup> de presión. Funcionaba mediante un electromotor Thompson enlazado con una correa plana de transmisión.

gto del sulfato amónico total rotajido por cada tamiz y por los que le preceden



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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
6	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	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 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	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 m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. efectivo de saturador = 0,95 Tm.

TABLA VI

Horas	Amoniaco	AIRE	Acido Sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm <sup>2</sup> .	P kg/cm <sup>2</sup> .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 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 m<sup>3</sup>/sat. = 0,70 Tm.

La proporción de aire y amoníaco era 3,7 kg. de amoníaco por m<sup>3</sup>. de aire, para la primera marcha, y para la segunda, 2,8 kg. NH<sub>3</sub> por m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. En algunas coquerías, el gas que llega a los saturadores tiene una proporción de amoníaco de 5-6 g. por m<sup>3</sup>., saliendo de aquellos con unos 0,05 g. por m<sup>3</sup>.

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 m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. 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 <sup>2</sup>	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
10	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	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 <sup>2</sup>	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
14	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	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 Robatel 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 <sup>2</sup>	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
18	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	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 Robotel. 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.	»	»	»	0,2	0,2
»	»	0,9 » » 0,7 » » » » » »	»	»	»	0,5	0,7
»	»	0,7 » » 0,5 » » » » » »	»	»	»	13,8	14,5
»	»	0,5 » » 0,3 » » » » » »	»	»	»	6,8	21,3
»	»	0,3 » » 0,2 » » » » » »	»	»	»	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 <sup>2</sup>	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
22	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	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 Robatel 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 <sup>2</sup>	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	Aspec.
2	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	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 <sup>2</sup>	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	»	—	—	—	—	—	—	—	—	»	

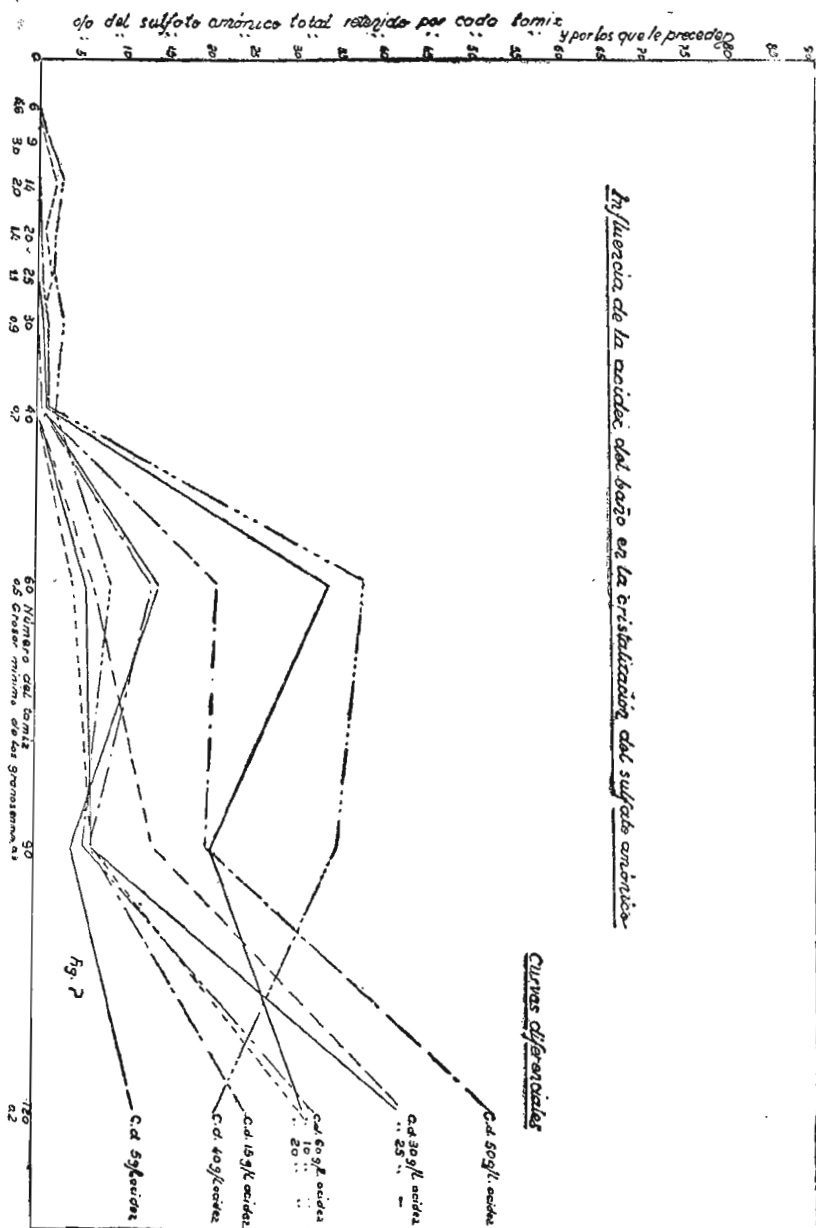
OBSERVACIONES.—Con agitación natural, circulación de lejías madres por el depósito de espumas. Con centrifugadora Robatel horizontal. Baño y lejías madres ligeramente amarillentas.

Producción de sulfato húmedo = 15.400 kgs; producción de sulfato húmedo por m<sup>3</sup>/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 <sup>2</sup> .	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 m<sup>3</sup>/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.

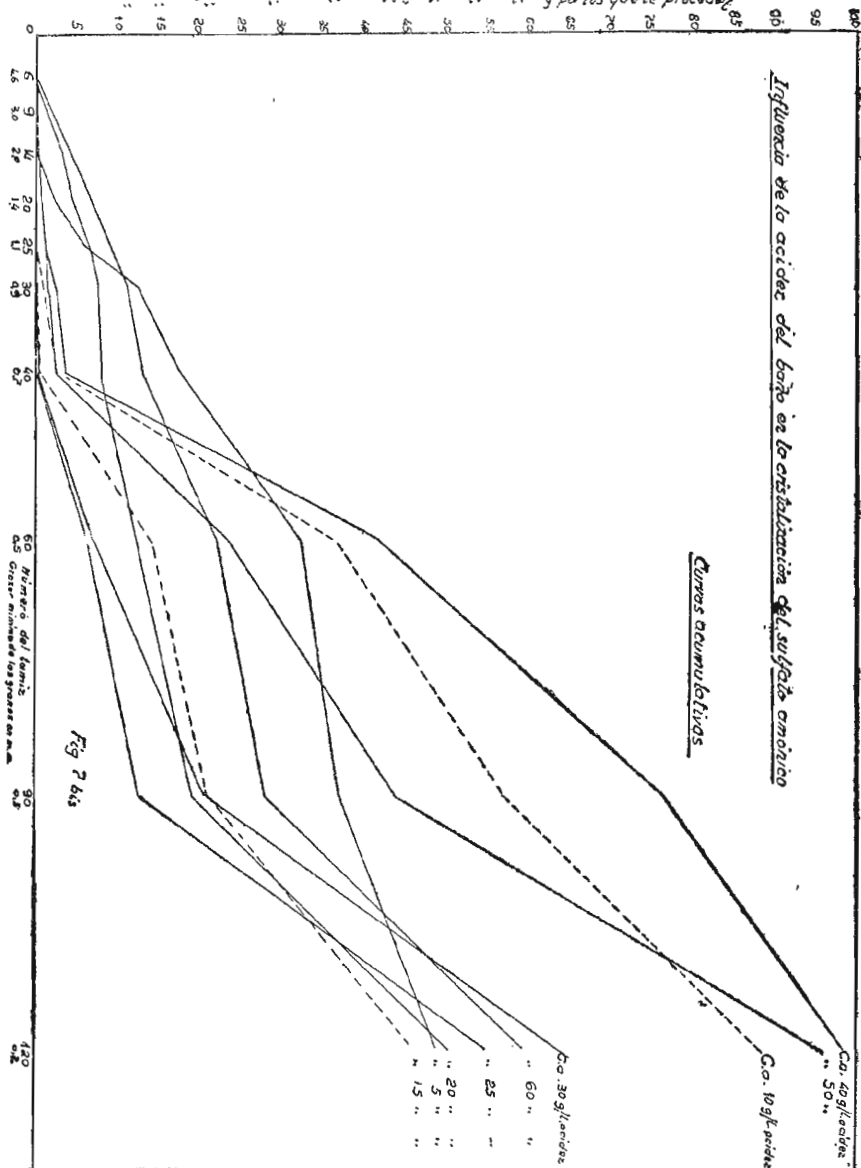
TABLA XIV

Horas	Amoniaco	Acido Sulfúrico		BAÑO			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm <sup>2</sup> .	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 m<sup>3</sup>/sat. = 0,95 Tm.

*Porcentaje del sulfato amónico total referido por cada tonne y partes que le preceden*





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.
» entre 3,0 mm. y 2,0 mm. » » »	14	0,5	0,5
» » 2,0 » » 1,4 » » » » »	20	0,5	1,0
» » 1,4 » » 1,1 » » » » »	25	0,5	1,5
» » 1,1 » » 0,9 » » » » »	30	0,5	2,0
» » 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	4,0	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 <sup>2</sup> .	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 Robotel horizontal. Baño y lejías madres ligeramente amarillentas.

Producción de sulfato húmedo = 13.600 kgs.; producción de sulfato húmedo por m<sup>3</sup>/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	°/o
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 m<sup>3</sup>. 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.

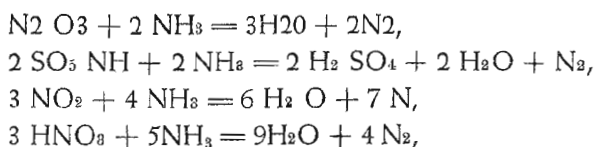
6.—El contenido de sulfato ferroso o cualquier otra sal nunca debe exceder de 0,3 por 100 del ácido sulfúrico en peso.

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.<sup>a</sup> 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 m<sup>3</sup>. 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<sup>+++</sup> 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Res. fijo %	Cloruros en Cl. %	Nitritos en HNO <sub>2</sub> %
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 <sub>2</sub> %	Arsénico total en As %	As <sup>+++</sup> en As 203 %	As <sup>++++</sup> 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 <sub>2</sub> ...	3,50	% en barrilete
CO.	7,20	» » »
CH <sub>4</sub>	26,00	» » »
CnH <sub>2n</sub>	1,66	» » »
O <sub>2</sub> ...	0,50	» » »
H <sub>2</sub> ...	51,00	» » »
N <sub>2</sub> ...	9,00	» » »
S inorgánico en H <sub>2</sub> S	5,20	g m <sup>3</sup> . »
» » » S	4,80	» » »
» orgánico » S <sub>2</sub> 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:

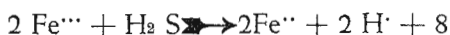
Cristales mayores de 1,1 mm. retenidos por tamiz n.º 25	% d.	% a.
» entre 1,1 mm. y 0,9 mm. » » » 30	2,0	2,0
» » 0,9 » » 0,7 » » » 40	15,0	17,0
» » 0,7 » » 0,5 » » » 60	66,5	83,5
» » 0,5 » » 0,3 » » » 90	5,0	88,5
» » 0,3 » » 0,2 » » » 120	9,0	97,5
» menores de 0,2 mm. pasados » » » 120	2,5	100,0
	100,0	

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 félicas 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 ( $\text{H}^+$  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 <sup>2</sup> .	P kg/cm <sup>2</sup> .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cont.	Áspec.
6	2	1 1/2	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	1 1/2	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 m<sup>3</sup>/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 m<sup>3</sup> 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 m<sup>3</sup>. 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.		
»	entre	4,6 mm. y 3,0 mm.	»	»	»	9	0,5	0,5	
»	»	3,0 » » 2,0 » »	»	»	»	14	0,8	1,3	
»	»	2,0 » » 1,4 » »	»	»	»	20	0,4	1,7	
»	»	1,4 » » 1,1 » »	»	»	»	25	0,8	2,5	
»	»	1,1 » » 0,9 » »	»	»	»	30	0,5	3,0	
»	»	0,9 » » 0,7 » »	»	»	»	40	0,3	3,3	
»	»	0,7 » » 0,5 » »	»	»	»	60	9,0	12,3	
»	»	0,5 » » 0,3 » »	»	»	»	90	10,0	22,3	
»	»	0,3 » » 0,2 » »	»	»	»	120	20,5	42,8	
»	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  $\text{NH}_3$  por  $\text{m}^3$  de gas, para la primera marcha, y de 3,05 kgs. de  $\text{NH}_3$  por  $\text{m}^3$  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 m<sup>3</sup>. de aire, y centrifugando con la centrifugadora Robotel horizontal, para una producción diaria de 20.000 kgs. de sulfato húmedo, o sea, 1,34 Tm. por m<sup>3</sup>. 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 NH<sub>3</sub> por m<sup>3</sup>. de aire y para una producción diaria de 12.800 kgs. de sulfato húmedo, o sea, 0,85 Tm. por m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. 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.<sup>3</sup> 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/cm<sup>2</sup>. 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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.

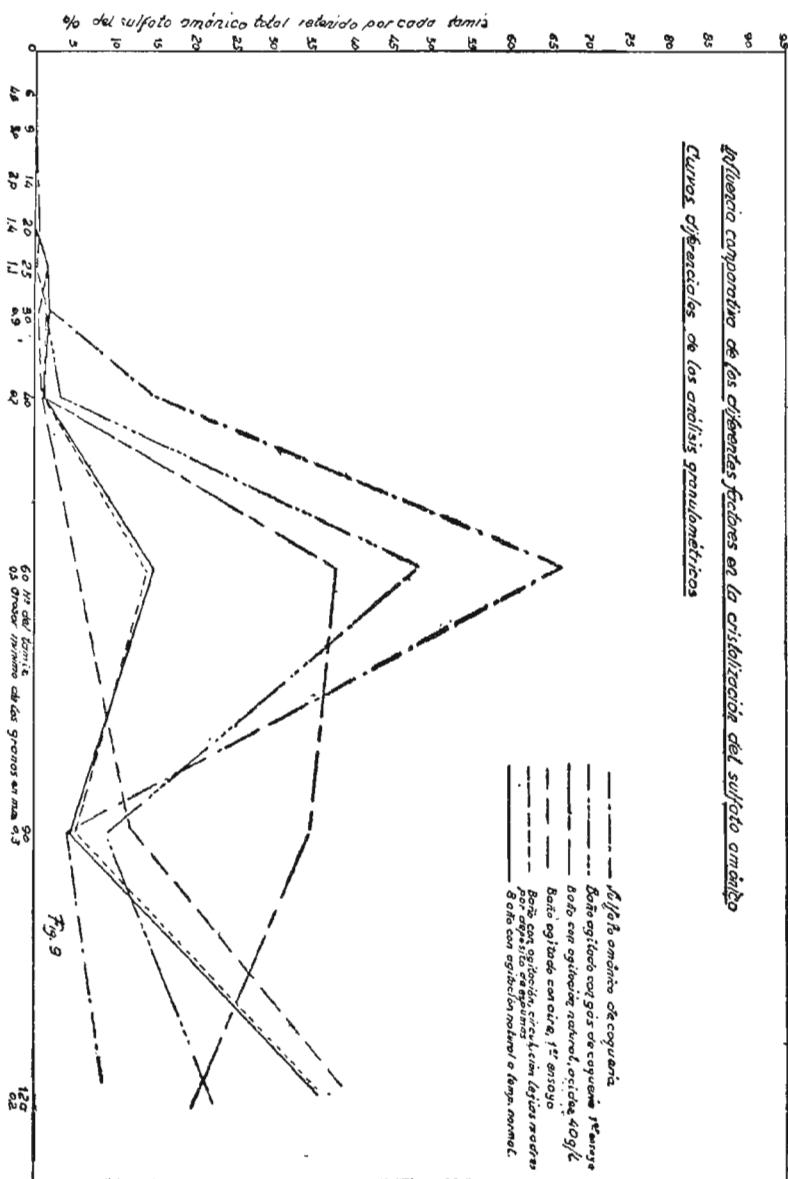


TABLA XXII.

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	Sellado de coquería	
CONSUMOS	Amoniaco, presión..... kg/cm. <sup>2</sup>	2	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	1	1	1	2	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—
	Aire, gas .....	—	—	3	2	—	—	—	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	200 mm. H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 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. <sup>3</sup> /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 <sub>2</sub> O	2,12	2,60	4,42	4,64	4,60	4,90	3,42	1,48	0,84	2,92
» » ácido libre. .... H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	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. <sup>2</sup>	2	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	1	1	1	2	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—
	Aire, gas .....	—	—	3	2	—	—	—	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	200 mm. H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	38	39	31	31	31	41	50	40	31	4 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
	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. <sup>3</sup> /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	19,3	9,3	11,3	7,1	41,3	23,5	54,5	12,3	33,5
	» » » » » 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 <sub>2</sub> O	2,12	2,60	4,42	4,64	4,60	4,90	3,42	1,48	0,84	2,92
» » » » » ácido libre. .... H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	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-

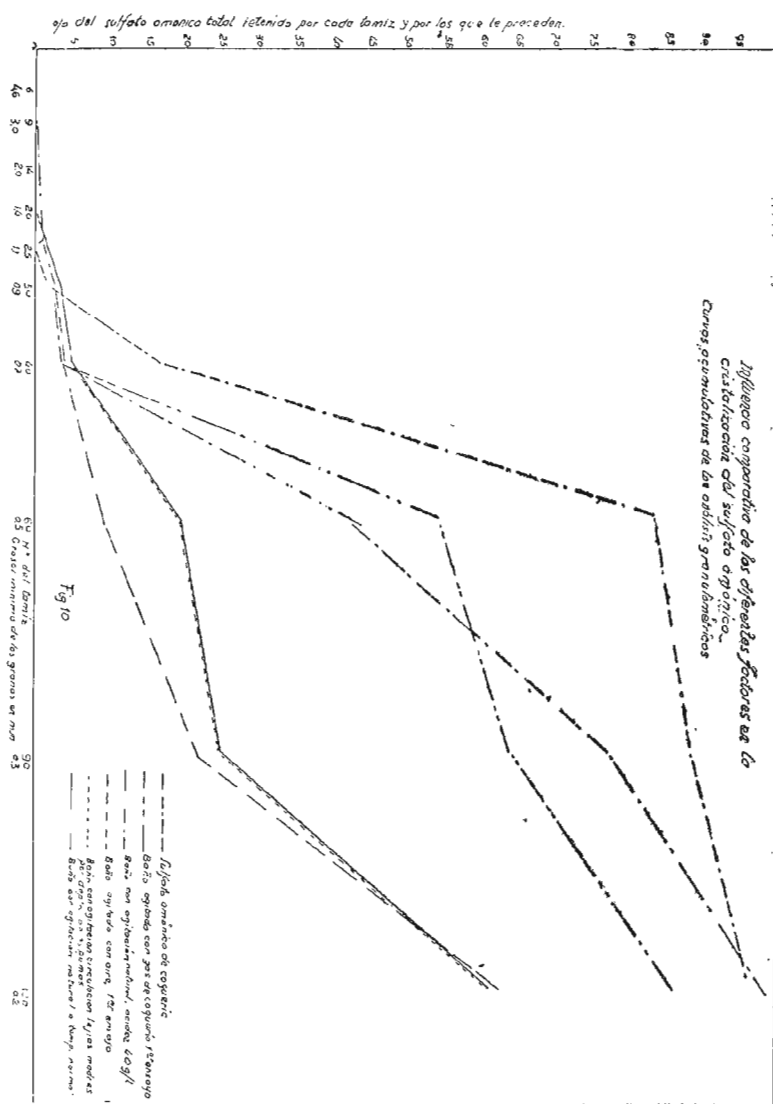
carbonato o carbonato sódico. Utilizando estos medios hay que tener en cuenta que no sea rebajado fuertemente después el contenido en nitrógeno de la sal, no debiendo caer por debajo del 25 por 100 con todo ese tratamiento.

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 lejjas 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 <sub>2</sub> O al estado de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0,04 »
Ca O al estado de Ca SO <sub>4</sub> .....	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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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 N<sub>2</sub>.

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		B A Ñ O			Lejías madres		Sulfato amónico		
	P kg/cm2.	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	A g/l	D ° Bé.	T ° C.	Cent.	kgs.	Áspec.	
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.

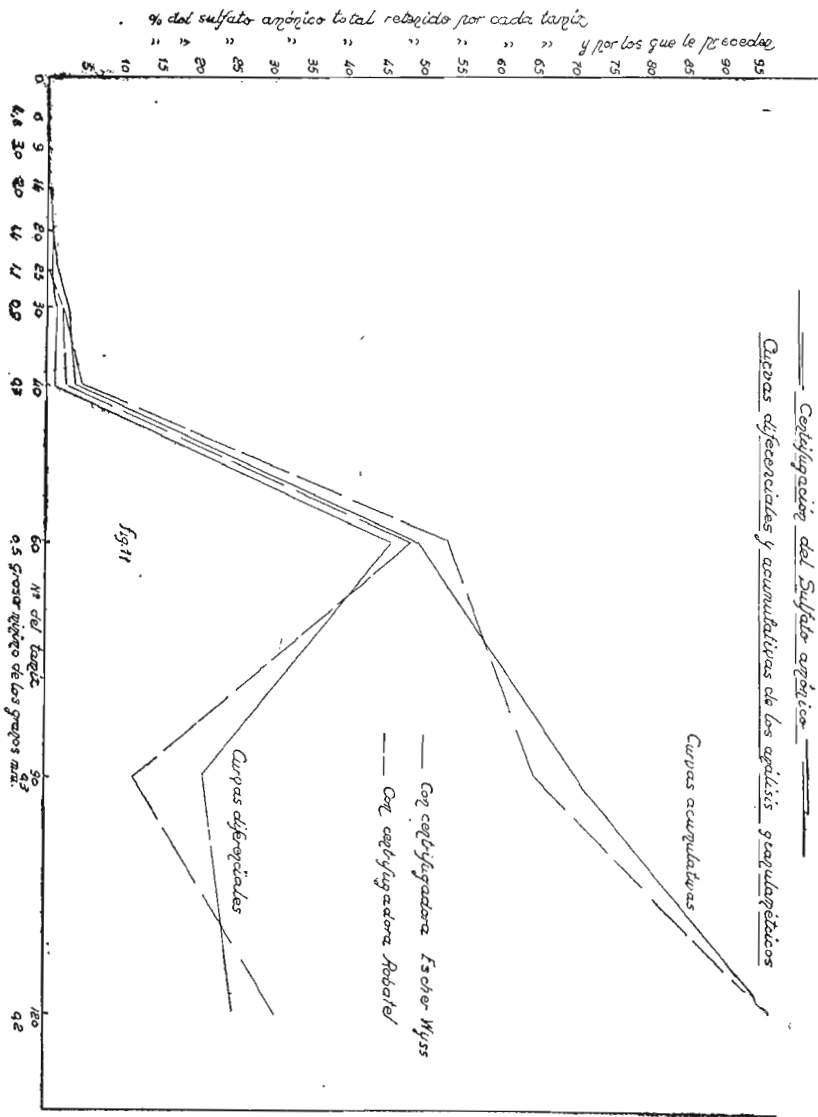
Parada centrifugadora Escher Wyss a las 12.

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 H<sub>2</sub>O 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 liquisarse.

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 sustancia 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 m<sup>3</sup>. efectivo de saturador = 0,77 Tm.

De las pilas del sulfato amónico depositado en el almacén se

TABLA XXVII

Horas	Amoniaco	Acido Sulfúrico		BAÑ O			Lejías madres		Sulfato amónico	
	P kg/cm <sup>2</sup> .	D ° Bé.	T ° C.	D ° Bé.	T ° C.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 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 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	52,3	6	34,0	96	30	36,0	96	7	B.
15	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	52,3	7	34,0	98	31	36,0	97	6	B.
17	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	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 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	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 m<sup>3</sup>/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-

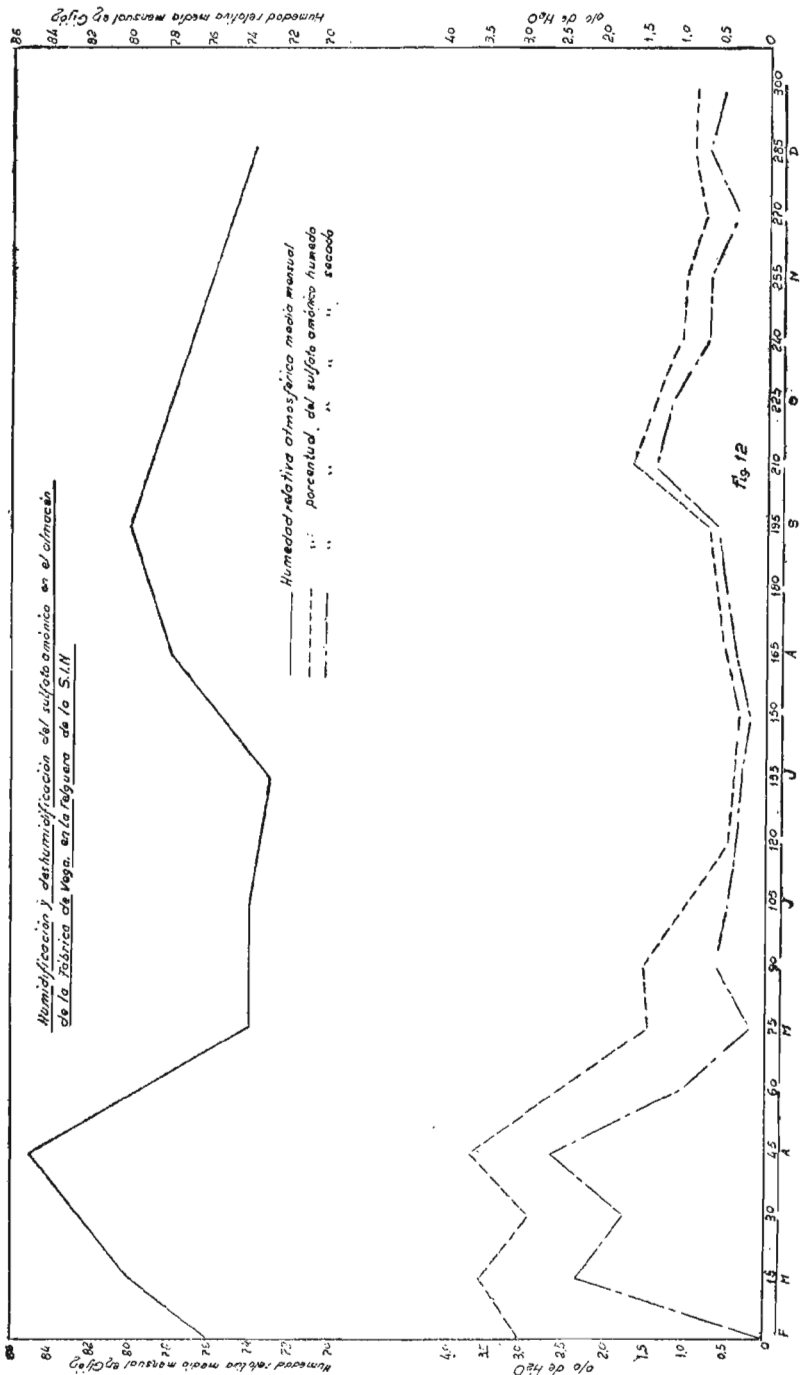


dos de las sucesivas determinaciones, durante los 300 días que duraron los ensayos, se muestran en la siguiente Tabla XXVIII y en

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 »
Residuo 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-

*Aglomeración del sulfato amónico almacenado*

*Curvas diferenciales y acumulativas de los coeficientes granulométricos del sulfato amónico almacenado*

- Curva acumulativa en el estado seco después de 300 días de almacenamiento
- ..... " " " " original
- " " " " homogeneizado después de 300 días de almacenamiento.
- ..... " " " " original.
- " " " " humedecido después de 300 días de almacenamiento
- ..... " " " " seco

% del sulfato que ha sufrido un cambio total en su peso por cada centímetro, y por los que lo preceden

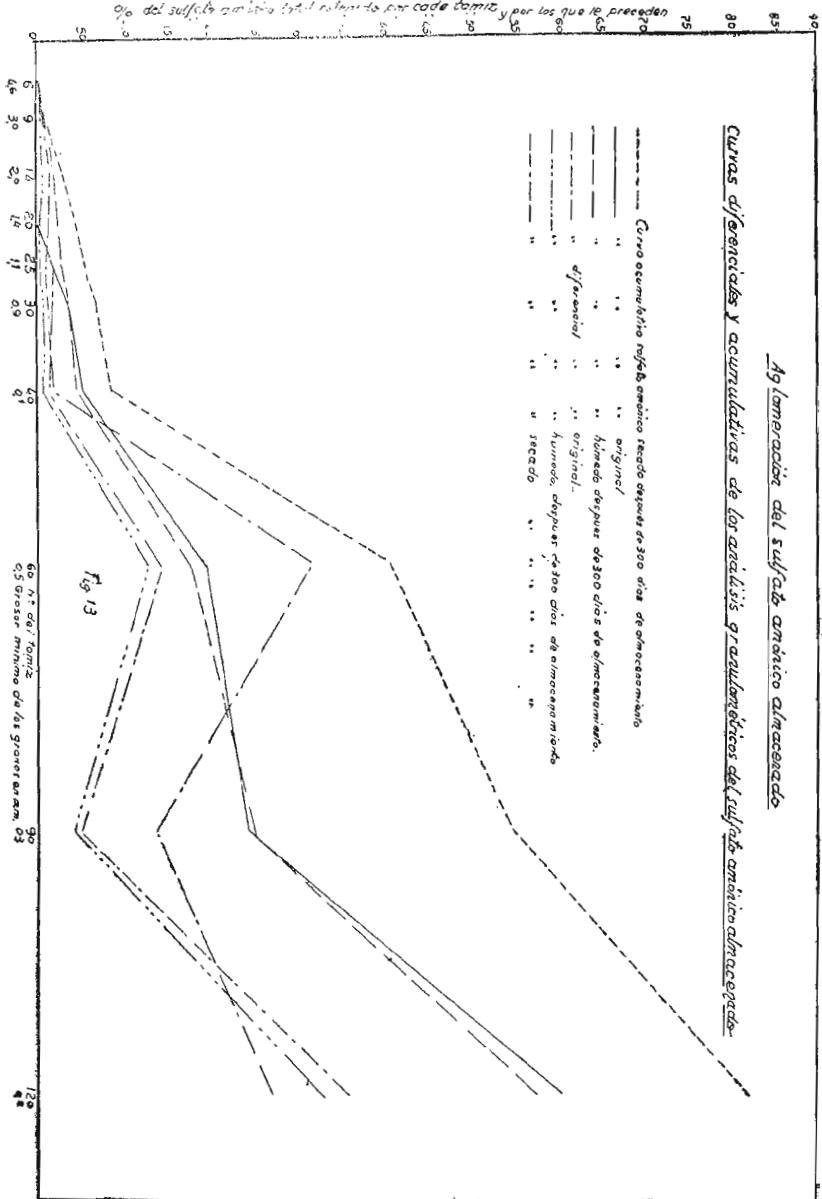


Fig. 13

60 n.º del fondo  
 0,5 grosor mínimo de las gruesas am. 03

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 m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. 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 AS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. 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 m<sup>3</sup>. 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.<sup>a</sup> 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'a 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.<sup>a</sup> edición, Labor, Madrid, 1945.
3. *Berthelot, Ch.* «De la carbonisation aux carburants d' aviation, II, La Coke-rie 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.<sup>a</sup> ed. Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 1932.
6. *Dreus, K.* «Die Technischen ammoniumsalsze», 1.<sup>a</sup> 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.<sup>a</sup> ed., The Interscience Encyclopedia. Inc., Nueva York, 1947.
11. *Perry, J. H.* Chemical Engineers' Handb ok, 2.<sup>a</sup> ed., Mc. Graw Hill Bock Company. Inc., Nueva York, 1941.
12. *Rius y Miró, A.* Introducción a la Ingeniería Química, 1.<sup>a</sup> ed., Ediciones Alfa, Madrid, 1944.
13. *Treadwell, F. P.* Tratado de Química Analítica, I. Análisis Cualitativo, 5.<sup>a</sup> ed., Marín, Barcelona, 1942.
14. *Ullmanu, F.* Enciclopedia de Química Industrial, I, II, XIV, 1.<sup>a</sup> ed., Gustavo Gili, Barcelona, 1931.
15. *Waeser, B.* Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, II, 1.<sup>a</sup> ed., Druck und Verlag von Friedrich, Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1930.
16. *Waeser, B.* Die Luftstickstoff-Industrie, 2.<sup>a</sup> ed., Verlag von Otto Spanier, Leipzig, 1932.
17. *Wigginton, R.* Coal carbonisation, 1.<sup>a</sup> 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 Ríus Miró . . . . .  
Dr. D. Emilio Jimeno Gil . . . . .  
Dr. D. Manuel Lora Tamayo . . . . .

} . . . Vocales.

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

Mereciendo la calificación de Sobresaliente.



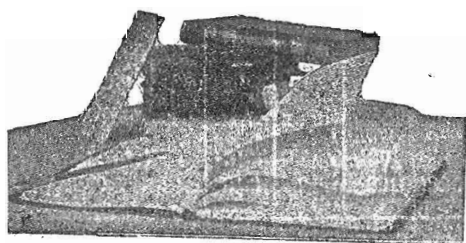
SOCIEDAD METALURGICA  
"DURO-FELGUERA"

(COMPANÍA ANONIMA)

CAPITAL SOCIAL: 125.000.000 DE PESETAS

CARBONES gruesos y menudos de todas clases y especiales para gas de alumbrado -- COK metalúrgico y para usos domésticos -- Subproductos de la destilación de carbones: ALQUITRAN DESHIDRATADO, BENZOLES, SULFATO AMONICO, BREA, CREOSOTA y ACEITES pesadas LINGOTE al cok -- HIERROS Y ACEROS laminados -- ACERO moldeado -- VIGUERIA, CHAPAS Y PLANOS ANCHOS -- CHAPAS especiales para calderas -- CARRILES para minas y ferrocarriles de vía ancha y estrecha TUBERIA fundida verticalmente para conducciones de agua gas y electricidad, desde 40 hasta 1.250 mm. de diámetro y para todas las presiones -- CHAPAS PERFORADAS VIGAS ARMADAS -- ARMADURAS METALICAS DIQUE SECO para la reparación de buques y gradas para la construcción, en Gijón.

**Domicilio Social: MADRID -- Barquillo. 1 -- Apartado 529**  
**Oficinas Centrales: LA FELGUERA (Asturias) " 1**



LIBRERIA

"CIPRIANO MARTINEZ"

(Sucesora: Enedina F. Ojanguren)

Plaza de Riego, 1

OVIEDO



FABRICA DE  
**MIERES**  
SOCIEDAD ANÓNIMA

MIERES - (ASTURIAS) - Apartado 28  
Telf. 5 - MIERES - Teleg. "Fabmieres" - Mieres

**CARBONES** - Gruesos, menudos  
y finos, para todas las aplicaciones.

**COK** - Metalúrgico y para uso doméstico.

**SUBPRODUCTOS** - Sulfato  
amónico, Alquitrán, Brea, Creosotas,  
Naftalina, Antraceno, Benzoles y Tolvol.

**SIDERURGIA** - Lingote de fundición  
y de afino, Acero Siemens-Martin, Palan-  
quilla, Laminados, Vigas, Us, Angulares, Tees,  
Redondos, Cuadrados, etc. Carriles de mina.

**METALURGIA** - Construcciones  
metálicas: armaduras, columnas, postes  
y toda clase de estructuras. Forja y  
Estampación, Tornillería, Piezas de  
hierro fundido, Acero moldeado.

**PROYECTOS Y PRESUPUESTOS**



# ACADEMIA ALLER

**MOREDA (Asturias)**

PREPARACION. TECNICOS INDUSTRIALES, BACHILLER,  
COMERCIO, TAQUIGRAFIA, CAPATACES Y VIGILANTES  
DE MINAS, ETC.

*Toda la correspondencia relacionada con donativos,  
anuncios, suscripciones, etc., debe ser diri-  
gida al Secretariado de Publica-  
ciones de la Universidad  
de Oviedo*

Número suelto , . . . . . 25,00 pesetas

*Fué impresa esta Revista en los  
Talleres de la Imprenta «La Cruz»,  
sita en la calle de San Vicente, de  
la Ciudad de Oviedo, en el mes  
de octubre de 1952.*

# REVISTA DE CIENCIAS

DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO (ESPAÑA)

DIRECCIÓN:

*Prof. Lucas R. Pire*

SECRETARÍA:

*Prof. N. Llopis Lladó*

la suscripción anual es de 50 ptas. para España y de 60 ptas. para el extranjero  
(comprendidos los gastos de envío)

La correspondencia y suscripciones deben dirigirse al Sr. Secretario de la  
REVISTA DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

(ESPAÑA)