

Limpieza Húmeda de SO₂ en Lavadores con Pulpas Caliza/Agua

Carlos Velasco Hurtado
Jorge Tejerina Ledo

Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Técnica de Oruro

cvelascohu@yahoo.es

Resumen

Se ha estudiado la limpieza de SO₂ en concentraciones que se dan en los procesos industriales, utilizando columnas de relleno con pulpa de caliza-agua como absorbente, con el objeto de valorar la influencia de las variables del proceso sobre el grado de absorción de SO₂.

El estudio ha sido realizado empleando una columna de 4 pulgadas de diámetro y 1,40 m de altura, rellena de anillos de PVC. Se ha estudiado el efecto de las siguientes variables: caudal de gas, relación flujo de líquido/flujo de gas, concentración del gas, área de relleno y relación moles de caliza/moles de SO₂. Para valorar el efecto de estas variables sobre el grado de absorción, se ha utilizado el diseño factorial 2ⁿ.

Los resultados obtenidos, muestran que es posible lograr un grado de absorción mayor a 97% para concentraciones de gas menores a 1.5%, que disminuye a medida que se incrementa la concentración de gas.

Asimismo, se ha encontrado una expresión para la velocidad de absorción de SO₂, que permite la cuantificación del aporte de la caliza en la absorción del gas por la pulpa caliza-agua.

Palabras clave: Lavado de gases, limpieza de SO₂, caliza, absorción.

Abstracts

The removal of SO₂ was studied with contents that are found in industrial processes, this is accomplished by using columns filled with a pulp limestone-water as absorbent to raise the value of the influence of the process variables on the grade of SO₂ absorption.

The study was done with a column 4 inches in diameter and 1.40 meter height, filled with PVC rings. It has been studied the effect of the following variables: gas flow rate, the ratio liquid flow-gas flow, gas concentration, area of the fillings and the ratio limestone moles/SO₂ moles. So, to estimate the effect of these variables on the grade of absorption, the factorial design 2ⁿ was used.

The accomplished results show, that it is possible to get an absorption grade bigger than 97% of gas concentration smaller than 1.5%, results that decrease as the gas concentration increases.

In the same way, it was found an expression for the absorption rate, that allows to quantify the amount of limestone in the gas absorption for the pulp limestone-water.

Key works: Gas scrubbing, removal of SO₂, limestone, absorption.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a limpeza de SO₂ em concentrações típicas de processos industriais, utilizando colunas recheadas com polpa de caliza-água como absorbente, com o objetivo de avaliar a influência das variáveis de processo sobre o grau de absorção de SO₂.

O estudo foi realizado empregando uma coluna de 4 polegadas de diâmetro e 1,40 m de altura, preenchida com anéis de PVC. Estudou-se o efeito das seguintes variáveis: a vazão de gás, a razão da vazão de líquido à vazão de gás, a concentração de gás, a

área de recheio e a razão dos mols de caliza aos mols de SO₂. Para avaliar o efeito destas variáveis sobre o grau de absorção, utilizou-se o planeamento fatorial 2ⁿ.

Os resultados obtidos mostram que é possível alcançar um grau de absorção maior a 97% para concentrações de gás menores que 1.5%, grau que diminui à medida que se incrementa a concentração de gás.

Além disso, determinou-se uma expressão para a velocidade de absorção de SO₂, a qual permite a quantificação da contribuição da caliza na absorção do gás pela polpa caliza-água.

Palavras-chave: Lavagem de gases; limpeza de SO₂, caliza, absorção.

Introducción

El procesamiento industrial de materiales sulfurosos a elevadas temperaturas casi siempre lleva en alguna de las etapas a la generación de SO₂, compuesto que debe ser depurado de la corriente gaseosa antes de que este sea vertido hacia la atmósfera.

La combustión de carbón en las centrales eléctricas, los procesos de tostación, conversión de matas y volatilización de estaño en la metalurgia, la fabricación de ácido sulfúrico, etc., son ejemplos de procesos en los que se generan efluentes gaseosos con contenidos de SO₂.

La tecnología dominante en la desulfurización de gases está basada en la absorción de SO₂ en una pulpa de caliza o cal. Esta forma de limpieza se usa sobre todo en la limpieza de los gases de combustión de centrales eléctricas, que se caracterizan por tener concentraciones de SO₂ gas en el rango de 0.07 a 1.5%. La adopción de esta tecnología para la limpieza de gases más concentrados no es sencilla. Las dificultades surgen del hecho que la concentración de SO₂ en los gases de los reactores que tratan materiales sulfurosos depende de la materia prima, del proceso, del tipo de reactor, etc., y puede variar con el tiempo dentro del ciclo del reactor.

El uso de lavadores de gas con piedra caliza en plantas metalúrgicas tiene las siguientes ventajas [2, 3, 4].

- Los lavadores tienen un diseño sencillo.
- Se tienen pocas pérdidas de presión.
- Bajo consumo de energía comparada con otros tipos de lavador.
- Razones de L/G no muy elevadas.
- Tiempo de retención adecuado para las reacciones de absorción – neutralización.
- Es posible la inoculación de semillas de cristalización, mediante recirculación del lodo.
- Bajos costos de inversión comparados con otros procesos.
- Bajos costos en adquisición de reactivos en lugares donde se tienen yacimientos de caliza.
- La construcción en plástico reforzado con fibra de vidrio (PRF), permite su uso en atmósferas muy corrosivas.

Entre las desventajas se pueden citar:

- Deposición de sólidos y formación de incrustaciones.
- Bajo grado de utilización de la caliza.
- Mala separación sólido – líquido.
- Obstrucción del lecho.

- El yeso obtenido, puede estar contaminado con polvos metalúrgicos que contienen metales pesados tóxicos, y por consiguiente, se necesitan áreas especiales para su deposición.

A pesar de estas desventajas, su uso en las operaciones de limpieza de gases, sobre todo en plantas pequeñas de países no desarrollados, se justifica por las bajas inversiones que son necesarias y por la simplicidad del proceso.

Los lavadores del tipo de columnas con relleno son escogidos para la limpieza de SO₂ a pequeña escala, que requieren diámetros de columna menores a 0.6 m [5]. El tipo de relleno se selecciona en base a su resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, capacidad de manejar los flujos requeridos, la eficacia de transferencia de masa y su costo.

Por las razones anotadas, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo general estudiar la limpieza de SO₂ generado en los procesos de tratamiento de materiales sulfurosos, utilizando caliza como absorbente, de manera de aprovechar esta materia prima abundante y barata, como reactivo para el lavado de estos gases.

Reacciones de Absorción de SO₂

Se ha reportado que las reacciones químicas principales del proceso son [6]:

1. Disolución de caliza
$$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$$
2. Absorción de SO₂
pH < 5:
$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2 \text{SO}_2 = \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + 2\text{CO}_2$$

pH > 5:
$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{CO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O}$$
3. Oxidación
pH < 5:
$$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
4. Formación de yeso
pH < 5:
$$\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$$

Materiales y Método de Experimentación

La caliza utilizada en la experimentación analiza: Ca 37,60%; CO₂ 42,3%; SiO₂ 2,0%, y ha sido molida hasta un tamaño de grano 61% > 12 micrones. Los gases con diferentes concentraciones de SO₂, fueron fabricados de manera sintética mediante la mezcla de SO₂ de 99,99% de pureza y aire. El agua fue tomada de la red doméstica domiciliaria y tiene un contenido de Ca⁺⁺ de 21,9 mg/l y un pH de 7,6

La experimentación fue realizada en el laboratorio de Pirometalurgia de la Universidad Técnica de Oruro. El

laboratorio se encuentra situado a 3.720 m.s.n.m, la presión atmosférica es 0,64 atm., la temperatura promedio de 18 °C y la humedad 45%.

Las pruebas experimentales fueron realizadas en un lavador de gases cilíndrico de PVC de 4 pulgadas de diámetro interior, diseñado y construido de manera específica para esta investigación. El relleno utilizado en la experimentación, fue construido de cañería de PVC de diámetros exteriores de ¼ y ½ pulgadas.

TABLA 1. Características del relleno de anillos de PVC.

	Anillos de ¼"	Anillos de ½"
Diámetro, mm	6,3	12,7
Número aproximado de elementos por m ³	3.9 x 10 ⁵	6.5 x 10 ⁴
Peso aproximado por m ³ , kg	158	102
Area superficial aproximada, m ² /m ³	413	245
Porcentaje de espacios vacíos	85	89

Estas características, son propias de este tipo de relleno, y en algunos parámetros muestran valores similares a los de los anillos Rasching.

Para formar la pulpa, se utilizó un tanque de mezcla con agitación al que se alimentaron de manera continua flujos medidos de agua y caliza. La pulpa luego fue alimentada por la parte superior de la columna.

La mezcla aire – SO₂ fue alimentada por la parte inferior de la columna, en contracorriente con el sentido de flujo de la pulpa.

El equipo de lavado fue provisto de sensores digitales de temperatura en el tanque de mezcla y a diferentes alturas de la torre de lavado. El esquema del equipo utilizado se puede ver en la figura 1.

La medición de los flujos de agua, aire y SO₂ fue realizada mediante flujómetros ROTA, la alimentación de caliza se realizó mediante un tornillo sin fin regulado electrónicamente para proporcionar un flujo constante de caliza. La toma de muestras de pulpa se realizó de manera simultánea en puntos de muestreo situados cada 25 cm a partir de la base.

Las muestras de pulpa para análisis químico por azufre fueron tomadas una vez que el sistema se encontraba en estado estacionario, filtradas y las soluciones analizadas por un método colorimétrico, siguiendo las recomendaciones para el monitoreo atmosférico de la Organización Panamericana de Salud, OPS.

Para este estudio, se utilizaron diseños factoriales 2ⁿ; las variables de proceso fueron agrupadas en dos diseños experimentales:

Diseño 1

Variables Estudiadas	Parámetros Constantes
Flujo de gas Relación de flujo líquido / gas Área de contacto (dimensiones del relleno)	Concentración de SO ₂ Relación molar caliza/ SO ₂ Temperatura del gas Temperatura de la pulpa

Diseño 2

Variables Estudiadas	Parámetros Constantes
Concentración de SO ₂ en el gas Relación molar caliza/SO ₂ Área de contacto (dimensiones del relleno)	Flujo de gas Relación de flujo líquido/gas Temperatura del gas Temperatura de la pulpa

Los niveles de las variables estudiadas, fueron los siguientes:

Caudal de gas.	G : 45 y 54 l/min.
Relación líquido-gas.	L/G: 30 y 40 l/m ³ .
Dimensiones del relleno.	DR: ¼ y ½ pulgadas, diámetro/altura 1/1
Razón molar caliza/SO ₂ .	1,2 y 1,6
Concentración de SO ₂ .	1,5 y 3% SO ₂ .

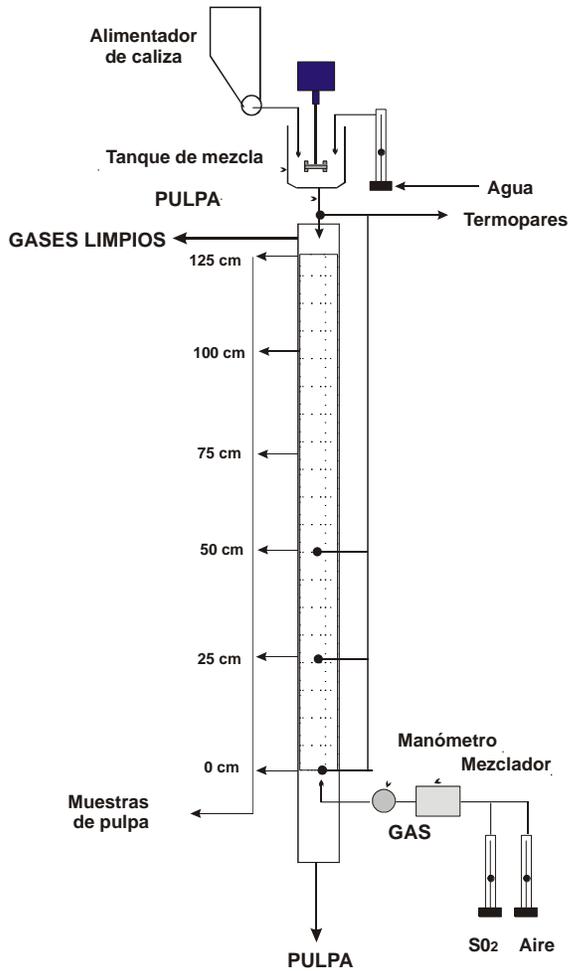


Figura 1. Esquema del equipo experimental.

Resultados y Discusión

La torre lavadora utilizada en la experimentación permitía la toma de muestras de pulpa de manera simultánea en la descarga del lavador, y a distancias de 0.25, 0.50, 0.75, 1 y 1.25 metros medidos desde el punto de descarga, de manera de que se pueden obtener las concentraciones de Ca⁺⁺, azufre total, SO_{2(a)} y pH como una función de la altura del lavador, como se muestran en las siguientes figuras:

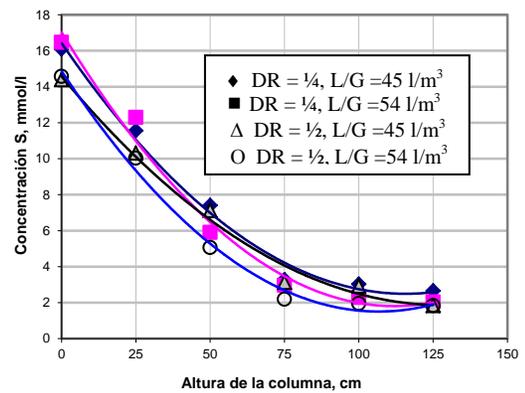


Figura 2. Concentración de azufre total absorbido a diferentes alturas de la columna, para caudal de gas de 45 l/min, 3% de SO₂, y relación caliza/SO₂ de 1.6.

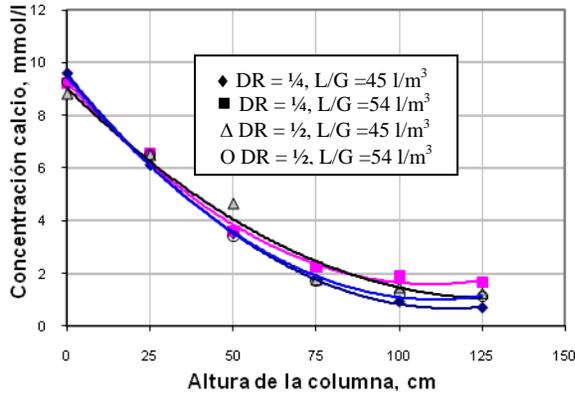


Figura 3. Concentración de Ca⁺⁺ a diferentes alturas de la columna, para caudal de gas de 45 l/min, 3% de SO₂, y relación caliza/SO₂ de 1.6.

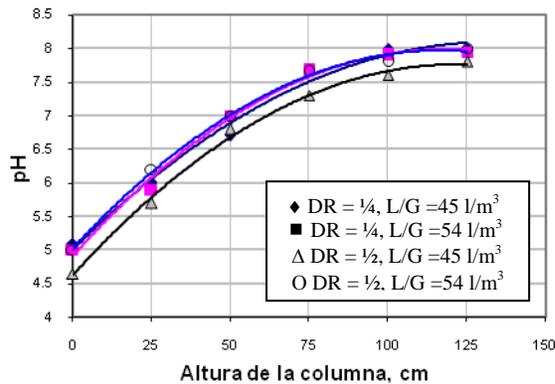


Figura 4. pH de la pulpa a diferentes alturas de la columna, para caudal de gas de 45 l/min, 3% de SO₂, y relación caliza/SO₂ de 1.6.

Se observa una disminución continua de la concentración de azufre total, Ca⁺⁺ y SO_{2(a)} desde el punto de descarga de pulpa hasta aproximadamente 75 cm de altura de relleno. Para mayores alturas de relleno, el descenso de concentración de estas especies se hace menos marcado. El pH muestra un comportamiento inverso, con un mínimo en la descarga de pulpa e incrementando de valor con la altura de la torre de lavado. Todas las pruebas experimentales realizadas, muestran este tipo de comportamiento.

El grado de absorción de SO₂ por la pulpa alimentada al lavador, ha sido calculado a partir de la relación:

$$\% \text{ Absorción SO}_2 = \frac{\text{moles de SO}_2 \text{ absorbidos en la pulpa}}{\text{moles de SO}_2 \text{ a limentados en el gas}} \times 100$$

Los moles de SO₂ absorbidos por la pulpa han sido medidos por un método colorimétrico de análisis químico en muestras tomadas de la descarga del lavador.

Los resultados de la siguiente tabla, indican el grado de absorción del SO₂ en la longitud total del lavador, y se calcularon a partir del análisis de SO₂ de muestras de pulpa tomadas en la descarga. El contenido de SO₂ en la fase gaseosa ha sido calculado a partir del balance de masa:

$$[\text{SO}_2 \text{ perdido por la fase gaseosa}] = [\text{SO}_2 \text{ absorbido en la fase líquida}]$$

El análisis de varianza de los resultados obtenidos, muestra que la influencia de las variables sobre la absorción de SO₂, en orden de importancia, son la relación L/G, el caudal de gas, el diámetro del relleno, y la interacción entre el diámetro del relleno - caudal de gas, que tienen valores de P menores que 0,05, indicando que estos son significativamente diferentes de cero para un nivel de confianza de 95%.

TABLA 2. Absorción de SO₂ en la pulpa caliza-agua, en porcentaje, para el diseño factorial 1.

Relación líquido/gas l/m ³	Caudal de Gas			
	45 l/min		54 l/min	
	DR = 1/4"	DR = 1/2"	DR = 1/4"	DR = 1/2"
30	62,64	52,99	72,57	68,69
40	83,68	71,87	88,85	83,25

TABLA 3. Análisis de varianza para la absorción de SO₂, diseño 1.

Variable	Suma de Cuadrados	Grados Libertad	Radio-F	Valor P
A: Diámetro del relleno	115,824	1	1048,66	0,0197
B: Caudal de gas	217,153	1	1966,07	0,0144
C: L/G	617,058	1	5586,77	0,0085
AB	19,469	1	176,27	0,0497
AC	1,428	1	12,93	0,1727
BC	11,472	1	103,87	0,0623
Error total	0,110	1		
Total (corr.)	982,515	7		

R-cuadrado = 99,9888%
 Error estándar de la estimación = 0,33234

El análisis de azufre en los sólidos de la pulpa es:

TABLA 4. Porcentaje de azufre en la fase sólida de la pulpa, diseño 1.

Relación líquido/gas l/m ³	Caudal de Gas			
	45 l/min		54 l/min	
	DR = ¼"	DR = ½"	DR = ¼"	DR = ½"
30	1,18	0,63	0,7	0,67
40	0,74	0,62	0,59	0,665

Para los niveles de las variables estudiadas en este diseño, las mejores absorciones de SO₂ (88,85%) se han conseguido para un flujo de gas en el lavador de 54 l/min, L/G = 40 l/m³, y relleno de 1/4". Además, a partir de los análisis de azufre de la tabla 4, se puede afirmar que en el lavador no existe la

formación de compuestos sólidos que lleven en su composición azufre.

Los resultados del estudio de la influencia de las variables consideradas en el diseño factorial 2, sobre el grado de absorción de SO₂ por la pulpa son mostrados en la siguiente tabla:

TABLA 5. Absorción de SO₂ en la pulpa caliza-agua, en porcentaje, para el diseño factorial 2.

Concentración de SO ₂ Fase Gaseosa, %	Radio molar caliza/SO ₂			
	1,2		1,6	
	DR = ¼"	DR = ½"	DR = ¼"	DR = ½"
1,5	99,75	89,79	99,78	95,33
3	83,99	80,48	87,69	84,13

TABLA 6. Análisis de varianza para la absorción de SO₂, diseño 2.

Variable	Suma De Cuadrados	Grados Libertad	Radio-F	Valor P
A: Diámetro del relleno	69,502	1	48,31	0,0061
D: moles caliza/moles SO ₂	15,125	1	10,51	0,0478
E: Concentración de SO ₂	267,498	1	185,93	0,0009
AD	9,159	1	6,37	0,0859
Error total	4,316	3		
Total (corr.)	365,601	7		

R-cuadrado = 98,8195%
 Error estándar de la estimación = 1,19945

El análisis de varianza de los resultados obtenidos, muestra que la influencia de las variables sobre la absorción de SO₂, en orden de importancia, son la concentración de SO₂ en el gas, el diámetro del material utilizado como relleno en el lavador y la relación moles de caliza/moles de SO₂, que

tienen valores de P, menores que 0.05, indicando que estos son significativamente diferentes de cero para un nivel de confianza de 95%.

El análisis de azufre en los sólidos de la pulpa que se descarga del lavador está dado en la siguiente tabla:

TABLA 7. Porcentaje de azufre en la fase sólida de la descarga de pulpa, diseño 2

Concentración de SO ₂ Fase Gaseosa, %	Radio molar caliza/SO ₂			
	1.2		1.6	
	DR = ¼"	DR = ½"	DR = ¼"	DR = ½"
1.5	0.87	0.65	0.58	0.64
3	0.62	0.6	0.62	0.61

Los resultados de este diseño, permiten ver que se pueden lograr elevados grados de absorción en la limpieza de SO₂ con pulpas de caliza-agua (99.78% de absorción para caliza/SO₂ = 1,6, 1,5% SO₂ en el gas que ingresa al lavador y relleno de diámetro ¼”), a condición que la concentración del gas no sea muy elevada, y se tengan condiciones adecuadas de flujo de gas y líquido, de manera de lograr un buen contacto entre estas fases.

El estudio estadístico de los resultados experimentales para los dos diseños, muestra que las variables relación de flujo líquido/gas, velocidad de gas y concentración de SO₂ en la fase gaseosa son las más importantes desde el punto de vista del porcentaje de absorción que se logra en el lavador, siendo variables de menor importancia la relación molar caliza/agua y el área del relleno.

Esto puede explicarse a partir de las características de la transferencia de masa en los lechos rellenos, usando relaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa encontradas para este tipo de reactores por diferentes investigadores, en función de las variables estudiadas.

Sherwood y Holloway [5, 7] encontraron que el coeficiente de transferencia de masa de la película líquida era función del flujo de líquido, pero independiente del flujo de gas hasta el punto de carga, y que se puede calcular a partir de la relación:

$$\frac{k_1 a_e}{D_1} = \alpha \left(305 \frac{L_m}{\mu_1} \right)^{1-n} \left(\frac{\mu_1}{\rho_1 D_1} \right)^{0.5}$$

donde:

- k₁ Coeficiente de transferencia de masa, kg.mol/[(s.m²)(kg.mol/m³)]
- a_e Área eficaz, m²/m³
- D₁ Coeficiente de difusión del líquido, m²/s
- L_m Flujo de líquido, kg/s.m²
- μ₁ Viscosidad del líquido, Pa.s
- ρ₁ Densidad del líquido, kg/m³
- α, n Constantes que dependen del tipo de empaque

Onda, Takeuchi y Okumoto [5] correlacionaron datos disponibles de absorción en fase gas con la ecuación adimensional

$$\frac{k_g RT}{a_t D_g} = C_1 \left(\frac{G_m}{a_t \mu_g} \right)^{0.7} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_g} \right)^{1/3} (a_t D_p)^{-2.0}$$

en la que:

- k_g Coeficiente de transferencia de masa en la fase gas, kg.mol/(s.m².Pa)
- a_t Área total del relleno
- D_g Coeficiente de difusión de la fase gas, m²/s.
- G_m Flujo másico de la corriente de gas, kg/s.m²
- μ_g Viscosidad de la corriente de gas, mPa.s
- ρ_g Densidad del gas, kg/m³

- D_p Diámetro equivalente del empaque, m
- C₁ 5,23 para anillos mayores que ½ pulgada y 2 para empaques menores.

Estas ecuaciones, tomadas de las muchas que presenta la literatura, muestran que el coeficiente de transferencia de masa para la absorción en fase líquida o gaseosa, es función de las propiedades moleculares del fluido, del área de contacto líquido-gas, y del flujo másico de líquido o gas.

La absorción de dióxido de azufre por agua representa un sistema en la que son importantes tanto la resistencia del líquido como la del gas. Whitney y Vivian [5], estudiaron este sistema, y bajo la suposición de que el flujo de gas no afectaba la velocidad de transferencia de la película líquida, desarrollaron la relación que sigue, válida para el intervalo de 1,2 < L_m < 15,8 kg/s.m² y 0,09 < G_m < 1,1 kg/s.m².

$$\frac{1}{K_1 a} = \frac{1}{0.44 L_m^{0.82}} + \frac{H'}{0.028 G_m^{0.7} L_m^{0.5}}$$

en donde:

- K_{1a} Coeficiente global de transferencia de masa, (lb.mol)/[(h.ft³)(lb.mol/ft³)
- H' Constante modificada de la ley de Henry
- L_m Flujo de líquido, lb/h.ft²
- G_m Flujo de gas, lb/h.ft²

El primer término en la relación representa el comportamiento de la película líquida, y el segundo el de la película de gas.

Todas estas ecuaciones, muestran que los coeficientes de transferencia de masa son directamente proporcionales a los flujos másicos de los fluidos presentes en el lavador, y por tanto, el grado de absorción de gas para determinadas condiciones de operación será más elevado cuanto mayor sea el flujo de gas y líquido, hecho que concuerda con los datos experimentales obtenidos.

Se ha mostrado a partir de la experimentación realizada que la relación de flujos de líquido/gas es la variable de mayor importancia, y que cuanto mayor sea ésta, se logrará un mayor grado de absorción. La relación de Whitney y Vivian muestra que el flujo de líquido incide directamente en la absorción por la película gaseosa y la líquida, mejorando la misma a mayores flujos de líquido, lo que explica la importancia de esta variable.

Una estimación del grado de absorción que se obtendría incrementando para diferentes valores de la relación L/G y el caudal de gas sobre los estudiados, realizada por extrapolación a partir del análisis estadístico de los resultados, se muestra en la figura 6, que indica que se puede mejorar la absorción de SO₂ por la fase líquida incrementando la velocidad del gas y/o la relación líquido/gas. Para un caudal de líquido dado, el valor máximo del caudal de gas que se puede alimentar al lavador es el correspondiente al punto de inundación.

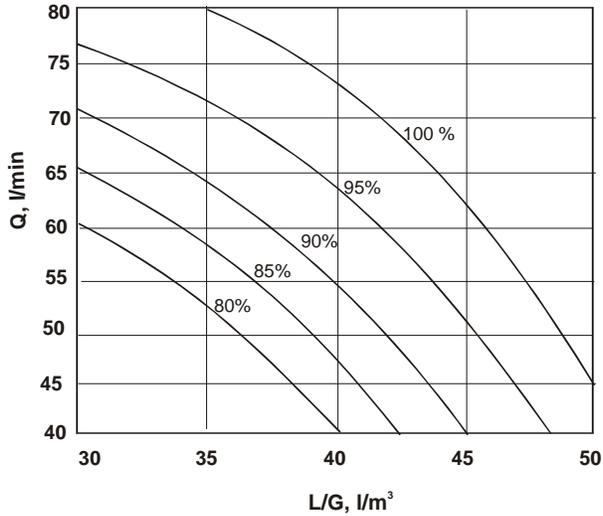


Figura 6. Curvas de nivel estimadas para el % absorción de SO₂, para una concentración de gas de 3% SO₂, anillos de ½" y caliza/SO₂= 1,6.

El diseño factorial a dos niveles supone un comportamiento lineal de la variable dependiente, respecto de los valores de las variables independientes, en el intervalo entre los valores máximo y mínimo de estas. Como se mostró en las ecuaciones desarrolladas para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa, esta relación no es lineal, lo que implica que los valores de las curvas de nivel de los porcentajes de absorción estimados a partir de la ecuación multilineal derivada del análisis estadístico (figura 6), son sólo aproximaciones.

Con el fin de evaluar el grado de absorción de SO₂ en un rango de valores más amplio, se ha realizado experimentación adicional con las variables más importantes identificadas en los diseños factoriales anteriores. Los resultados se muestran en las siguientes gráficas.

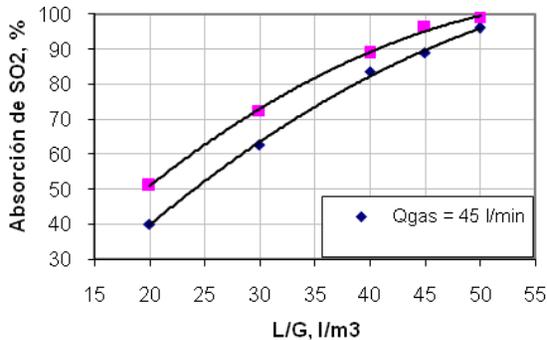


Figura 7. Influencia del radio L/G sobre el grado de absorción de SO₂, para caudales de gas de 45 y 54 l/min, relleno de ¼", concentración de SO₂ de 3% y radio molar caliza/SO₂ = 1.6

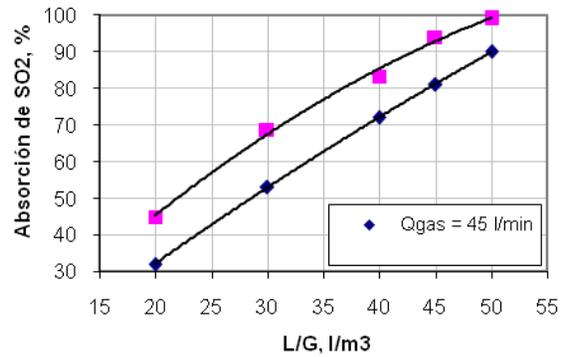


Figura 8. Influencia del radio L/G sobre el grado de absorción de SO₂, para caudales de gas de 45 y 54 l/min, relleno de ½", concentración de SO₂ de 3% y radio molar caliza/SO₂ = 1,6

El grado de absorción de SO₂ determinado experimentalmente, es un poco menor que el calculado a partir de la extrapolación de los datos estadísticos; sin embargo, como se muestra en las gráficas, los datos experimentales mantienen la tendencia observada a partir del diseño factorial.

El uso de una mayor cantidad de líquido en el lavador, mejora el grado de absorción del gas, pero disminuye el flujo de gas que puede ingresar al lavador, que hace necesario incrementar el volumen del lavador para alcanzar un cierto grado de limpieza del gas, incrementando el costo de inversión.

En el caso de un incremento de la concentración de gas, se ha determinado que el grado de absorción disminuye, debido a que la etapa más lenta del proceso es la transferencia de masa a través de la película gaseosa, y la absorción en el líquido por el absorbente añadido, está limitada por la velocidad de disolución de la caliza.

Este estudio complementario al diseño factorial, muestra que es posible obtener elevados grados de absorción, si la concentración de gas al lavador no excede la concentración de 1.5% de SO₂. El grado de absorción disminuye a partir de este punto a medida que se incrementa la concentración de SO₂ en el gas. Para 5% SO₂, el grado de absorción disminuye hasta 55%.

Si la concentración de SO₂ es mayor a 1.5%, se puede lograr una mejora en el grado de absorción incrementando el valor de la relación L/G, pero a costa de disminuir la capacidad de admisión de gas en el lavador.

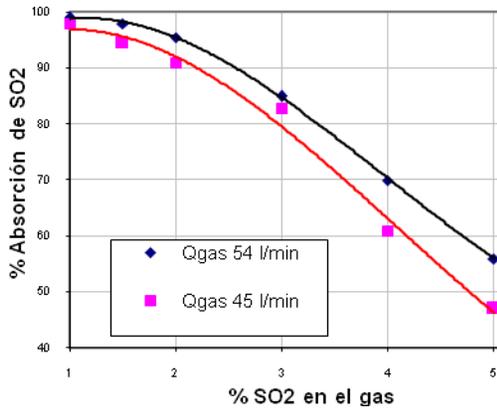


Figura 9. Influencia de la concentración del gas sobre la absorción de SO₂, para caudales de gas de 45 y 54 l/min, L/G de 40 l/m³, diámetro de relleno de ½", radio molar caliza/SO₂ de 1.2.

Se ha encontrado que los datos experimentales ajustan bien a una forma de la ecuación de velocidad de absorción deducida por Danielle [8]:

$$r_{SO_2} = \frac{a \cdot k_{SO_2}}{1 + \frac{C_{Ca^{++}}}{z \cdot C_{s,G}}} y_{SO_2}$$

El término del coeficiente de absorción de la ecuación de Danielle:

$$k^*_{SO_2} = k_{SO_2} \left[1 + \frac{C_{Ca^{++}}}{z \cdot C_{s,G}} \right] = k_{SO_2} \left[1 + \frac{C_{Ca^{++}}}{z \cdot H'' \cdot p^o_{SO_2}} \right]$$

en la que:

- z Factor estequiométrico
- H'' Constante de Henry
- C_{s,G} Concentración del SO₂ en la fase gaseosa (mol/l)

Muestra que en ausencia de caliza, k*_{SO₂} = k_{SO₂}, el proceso está controlado sólo por la absorción física del gas, y que el término C_{Ca⁺⁺}/z.H''·p^o_{SO₂} corresponde a la mejora en la absorción debido a la presencia de la caliza. Esta mejora puede ser visualizada de una manera objetiva a partir de la gráfica de la localización de la línea de operación en un diagrama de las fracciones molares de SO₂ en el gas (y_{SO₂}) y en el líquido (x_{SO₂}); (figura 10).

La diferencia que existe entre el valor de las ordenadas de las líneas de operación para un valor dado de fracción molar de SO₂ en la fase líquida, corresponde a la mejora en la absorción debido al efecto de la caliza, y que está representada en el coeficiente global de absorción de Danielle por el término C_{Ca⁺⁺}/z.H''·p^o_{SO₂}. En esta gráfica, la intersección de las líneas de operación con la ordenada muestra la concentración mínima de gas que se puede lograr en la operación de lavado bajo determinadas condiciones.

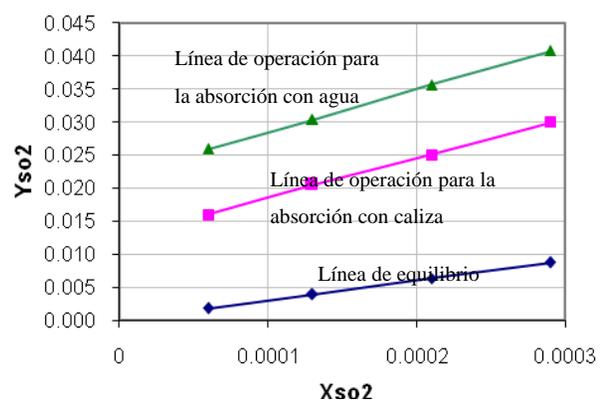


Figura 10. Localización de la línea de operación para la absorción con agua pura y con pulpa de agua-caliza para una concentración de SO₂ de 3%, flujo de agua de 1,35 l/min, flujo de gas de 45 l/min, diámetro del relleno ¼", y relación caliza/SO₂ en la absorción reactiva de 1,2.

La concentración de saturación del SO₂ en el agua, puede ser calculada a partir de la ecuación de la Ley de Henry.

Se puede concluir que la caliza que ingresa al sistema permite mejorar la absorción de SO₂ entre 30 y 80% respecto de la absorción sólo con agua pura, dependiendo de las condiciones de experimentación.

Como se ve en la ecuación (12), este incremento es proporcional a la cantidad de Ca⁺⁺ en el lavador. Se podría lograr una mejora sustancial en la absorción, si se pudiera incrementar la concentración de los iones Ca⁺⁺ en la solución, por ejemplo, consiguiendo que el pH de la solución se encuentre en el rango ácido, como se mostró en los resultados obtenidos en la presente investigación. La adición de un buffer como el ácido adípico puede ayudar a conseguir este propósito.

Conclusiones

Los resultados obtenidos y el análisis de los mismos, permiten obtener las siguientes conclusiones:

- Los lavadores de gas del tipo columna con relleno son equipos adecuados para la limpieza de SO₂ de gases provenientes de procesos metalúrgicos.
- Es posible utilizar caliza como absorbente para la limpieza húmeda de SO₂ de los gases provenientes de las operaciones metalúrgicas, con grados de efectividad

que dependen de la concentración de SO₂. Para concentraciones menores a 1.5%, se ha encontrado que se pueden lograr grados de eliminación de este gas de 97% o mayores. El grado de eliminación disminuye a medida que se incrementa la concentración de SO₂ en el gas. Para 5% SO₂, la eliminación disminuye hasta cerca del 55%.

- La caliza, además de mejorar el grado de absorción, proporciona un medio para la deposición del SO₂ como yeso.
- La eficiencia de la absorción, así como la velocidad con la que se realiza, dependen principalmente de la concentración de SO₂ en la fase gaseosa, la relación L/G y el caudal de gas.
- El exceso de caliza no incrementa sustancialmente la velocidad de absorción, ya que su velocidad de disolución se ve limitada por las condiciones de flujo y el pH de la pulpa.
- El SO₂ absorbido, se descarga del lavador como Ca(HSO₃)₂, que es un compuesto soluble. El sólido de la pulpa está constituido casi completamente por CaCO₃, y sólo contiene hasta un 1.8% de sulfato de calcio. Esto es una ventaja ya que permite que luego de la separación sólido-líquido, la caliza no reaccionada retorne al lavador, y el líquido, luego de la oxidación para la formación del sólido CaSO₄.2H₂O y su filtración, pueda ser nuevamente utilizado. La recirculación del agua, que tiene un pH ácido, mejoraría el grado de absorción del SO₂.
- La velocidad de absorción de SO₂ en la pulpa caliza – agua, tiene por ecuación cinética:

$$r_{\text{SO}_2} = \frac{a \cdot k_y}{1 + \frac{C_{\text{Ca}^{++}}}{z \cdot H'' \cdot p_{\text{SO}_2}^0}} \quad \text{mol/m}^2 \cdot \text{min}$$

en la que k_y es la constante de absorción por agua pura, y el término $\frac{C_{\text{Ca}^{++}}}{z \cdot H'' \cdot p_{\text{SO}_2}^0}$ representa el incremento en el grado de absorción de SO₂ por la adición de caliza.

Referencias

1. VELASCO H., Carlos. "Limpieza húmeda de SO₂ de gases metalúrgicos con caliza". Tutor: Tejerina Ledo, Jorge. Tesis de Maestría, Tecnologías de Protección Ambiental, UTO, 2003.
2. SNACK, A. V. "Application of flue gas desulfurization in the non ferrous metal industry". En: CHATWIN, T; KIKUMOTO, N., editores, *Sulfur Dioxide Control in Pyrometallurgy*. AIME, USA, 1981.
3. EPA – CICA; *Depurador con lecho empacado/torre empacada*. Hoja de datos de Tecnología de Contaminación del Aire, USA, 2001.
4. EPA – CICA; *Depurador con torres de aspersion*. Hoja de datos de Tecnología de Contaminación del Aire, USA, 2001.
5. PERRY, R.; GREEN, D. *Chemical Engineer's Handbook*. 7ma edición, USA, McGraw Hill, 1999.
6. PIRET & STOLBERG PARTNERS. *Estudio Técnico-Económico de los procesos de desulfurización*. Proyecto Ambiental Empresa Metalúrgica Vinto. 1996.
7. WELTY, J.; WICKS, Ch.; WILSON, R. *Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa*. Mexico, Limusa Wiley, 2001.
8. Mc NULTY, K. "Effective Design for absorption and stripping". En: *Chemical Engineering*, noviembre de 1994.
9. RODRIGUEZ, Nancy; VELASCO, Carlos. "Tecnologías de desulfurización de gases". *Revista Metalúrgica*. Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Nacional de Ingeniería. 2005. N° 26, pp 29-40, Oruro-Bolivia