

La Serie Universitaria de la Fundación Juan March presenta resúmenes, realizados por el propio autor, de algunos estudios e investigaciones llevados a cabo por los becarios de la Fundación y aprobados por los Asesores Secretarios de los distintos Departamentos.

El texto íntegro de las Memorias correspondientes se encuentra en la Biblioteca de la Fundación (Castello, 77. Madrid-6).

La lista completa de los trabajos aprobados se presenta, en forma de fichas, en los Cuadernos Bibliográficos que publica la Fundación Juan March.

Estos trabajos abarcan las siguientes especialidades: Arquitectura y Urbanismo; Artes Plásticas; Biología; Ciencias Agrarias; Ciencias Sociales; Comunicación Social; Derecho; Economía; Filosofía; Física; Geología; Historia; Ingeniería; Literatura y Filología; Matemáticas; Medicina, Farmacia y Veterinaria; Música; Química; Teología. A ellas corresponden los colores de la cubierta.

Edición no venal de 300 ejemplares, que se reparte gratuitamente a investigadores, Bibliotecas y Centros especializados de toda España.

Este trabajo fue realizado con una Beca de la Convocatoria de España, 1973, individual. Departamento de Química.

Centro de trabajo: Facultad de Ciencias. Universidad de Oviedo.

Fundación Juan March



FJM-Uni 95-Bue
Empleo de polielectrolitos para la fl
Bueno de las Heras, Julio Luis.
1031562



Biblioteca FJM

Fundación Juan March (Madrid)

SERIE UNIVERSITARIA



Fundación Juan March

Empleo de polielectrolitos para la floculación de suspensiones de partículas de carbón

Julio Luis Bueno de las Heras

FJM
Uni-
95
Bue

95

Empleo de polielectrolitos para la floculación de suspensiones de partículas de carbón/Julio Luis Bueno de las Heras

95

Fundación Juan March

Serie Universitaria

95

Empleo de polielectrolitos
para la floculación
de suspensiones de
partículas de carbón

Julio Luis Bueno de las Heras



Fundación Juan March
Castelló, 77. Teléf. 225 44 55
Madrid - 6

Fundación Juan March (Madrid)

La Fundación Juan March no se solidariza necesariamente con las opiniones de los autores cuyas obras publica.

Depósito Legal : M - 15254 - 1979

I.S.B.N., 84 - 7075 - 132 - 8

Ibérica, Tarragona, 34. - Madrid - 7

I N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION Y JUSTIFICACION DEL TRABAJO	5
Problemática de la contaminación ocasionada por la minería del carbón . . .	6
Tratamientos de aguas residuales	8
2. TEORIA BASICA	
2.1. Descripción hidrodinámica para sistemas dispersos sólido-líquidos	10
2.1.1. Partículas aisladas	10
a) Modelo de movimiento relativo	10
b) Técnicas de separación	12
2.1.2. Suspensiones y lodos	15
a) Modelos de sedimentación	15
b) Técnicas de separación	18
2.2. Descripción electrocinética para sistemas dispersos sólido-líquidos	22
2.2.1. Fenómenos de superficie	22
2.2.2. Coagulación y floculación	26
2.2.3. Naturaleza físico-química de coagulantes y floculantes	27
3. EXPERIMENTACION	
3.1. Pruebas de sedimentación	33
3.1.1. Sedimentación individualizada	33
a) Técnica de Andreasen	34
b) Técnica de Wiegner	34
c) Técnica gravimétrica	37
3.1.2. Sedimentación impedida	37
a) Equipo	39
b) Procedimiento	41
3.2. Pruebas de filtración	51
BIBLIOGRAFIA	53
SIMBOLOS	55

1. INTRODUCCION Y JUSTIFICACION DEL TRABAJO

El gran volumen de agua utilizado en los procesos industriales, junto con la eliminación de residuos urbanos con base en este medio, hacen que el estudio de la descontaminación de aguas residuales tenga una importancia y características propias, dando lugar al desarrollo de técnicas bien diferenciadas, (1).

El agua es un sistema dinámico, capaz de retener sólidos, líquidos y gases, y en el caso de aguas naturales, constituye un complejo biótomo. Las aguas se consideran contaminadas cuando no permiten el desarrollo de organismos vivos, o bien cuando no pueden utilizarse para sus fines generales: domésticos, industriales o agrícolas.

Durante mucho tiempo la descontaminación de aguas ha sido un proceso *a priori* de su utilización, reservándose los procesos de descontaminación *a posteriori* para efluentes que hubiesen de reciclarse en razón a su volumen, escasez o tratamientos especialmente costosos. Las consecuencias de esta política, que no han sido excesivamente graves respecto al vertido indiscriminado de residuos urbanos de elevado índice de biodegradabilidad, han resultado catastróficas en regiones de densa actividad industrial o minera, donde los ríos han sido utilizados como vehículo cómodo para la eliminación de todo tipo de residuos hacia la gran cloaca marina, cuyo envenenamiento es sólo cuestión de tiempo.

La contaminación de las cuencas fluviales adquiere sus proporciones más alarmantes en zonas mineras, donde los residuos sólidos sedimentados constituyen, al margen de consideraciones es-

téticas, un medio adsorbente que dificulta la total eliminación de compuestos químicos en disolución. Esta contaminación, al no ser absorbida por los mecanismos naturales, altera profundamente las características biológicas de las corrientes líquidas, produciéndose notables desequilibrios difícilmente reparables.

Problemática de la contaminación ocasionada por la minería del carbón

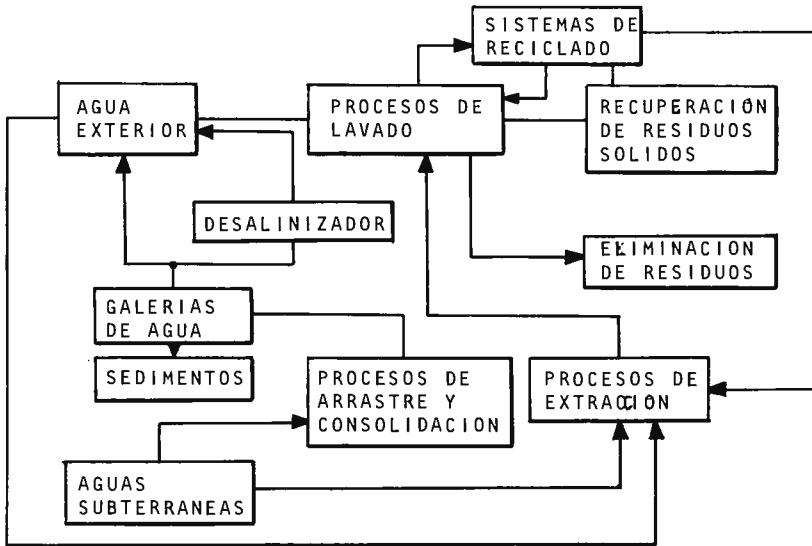
Los procesos que tienen por objeto la explotación, extracción de mineral, sustentación y consolidación de galerías, troceado, lavado, transporte y recuperación de menas en una zona minera carbonífera, se llevan a cabo sobre la base de una utilización masiva de agua (2) (3).

Las alteraciones en la distribución hidrológica subterránea, al traspasar las capas freáticas, exigen la eliminación constante -o al menos en determinadas épocas del año -de aguas interiores de composición salina variable, y portadoras de numerosos residuos en suspensión.

Las aguas residuales procedentes de minas de carbón, ya sea de carbones duros o bituminosos, pueden agruparse de la siguiente forma:

- a. Aguas subterráneas que se obtienen como consecuencias de la extracción de minerales.
- b. Aguas procedentes de procesos de consolidación del terreno.
- c. Aguas producidas en las operaciones y tratamientos realizados con el carbón en la superficie.

La cantidad y composición de estas aguas residuales depende de las características hidrológicas de la mina, por un lado, y de los procesos seguidos, por otro, pudiendo estimarse un valor aproximado de 6-10 m³/Tm de carbón tratado. En la Fig. 1 se ilustra el ciclo de utilización de agua en una mina de carbón.



— Fig.1. Ciclo de utilización del agua en una mina de carbón

Como resultado se vierten en la red fluvial, o en los canales de drenaje, unas aguas turbias, opacas e incluso negras, con gran cantidad de partículas suspendidas, hasta el punto de que en determinados casos permiten la recuperación con fines energéticos de gran cantidad de carbón, aguas abajo de los lavaderos.

Y si bien las objeciones que pueden hacerse a la descarga de sólidos suspendidos son más de naturaleza física que debidos a motivaciones de orden químico o bioquímico, ya que, en general, estas partículas -carbón y fragmentos de roca- son estables en agua, es de destacar que estos contaminantes pueden servir como centros para el crecimiento de bacterias y contribuir al transporte de otras sustancias contaminantes. Las partículas sólidas dan origen a sedimentos, y debido a las propiedades adsorbentes de las mismas pueden ser una fuente de reserva de subs-

tancias tóxicas muy difíciles de eliminar. De esta forma se daña grandemente la ecología del medio y las aguas quedan en gran parte inutilizadas para su ulterior empleo, incluso con fines industriales.

Tratamiento de aguas residuales

Desde el punto de vista ingenieril, las operaciones de tratamiento de aguas residuales pueden clasificarse en dos grupos:

1. Procesos mecánicos para la eliminación de sólidos en suspensión: sedimentación, flotación y filtración.

2. Procesos químicos, físico-químicos y biológicos para la eliminación de las sustancias disueltas o en estado coloidal: floculación, precipitación, adsorción, cambio iónico, oxidación y tratamiento biológico, (4,5).

El tratamiento de los lodos, asociado con el tratamiento de los efluentes, comprende las operaciones de secado, espesado e incineración.

Los procesos mecánicos constituyen el tratamiento primario de efluentes, basado en la dinámica de partículas sólidas. Los procesos de flotación son en realidad técnicas competitivas de la sedimentación, siendo la densidad de las partículas en suspensión el factor determinante de la elección de una u otra.

La sedimentación primaria se basa en la tendencia a decantar que experimentan las partículas suspendidas en un fluido, como consecuencia de la acción de la gravedad. Los sólidos decantados en forma de lodos se eliminan del tanque de sedimentación por medios mecánicos (paletas rasadoras) o mediante sistemas hidráulicos de succión, y son sometidos a procesos de filtración en los que la suspensión se hace pasar a través de un lecho poroso filtrante que retiene las partículas permitiéndose el paso del líquido claro.

Sin embargo, los tratamientos primarios no permiten una recuperación suficiente de los sólidos en suspensión, sobre todo de partículas de pequeño tamaño.

La eliminación de las partículas coloidales y supracoloidales en un proceso primario requeriría la utilización de inmensos tanque de sedimentación para operar con tiempos de residencia elevados, por los que se recurre a procesos de floculación. La adición de coagulantes al efluente determina un aumento del tamaño aparente de las micelas, produciéndose sedimentaciones copiosas en tiempos relativamente reducidos, y lográndose una mayor clarificación del sobrenadante. Son los tratamientos secundarios.

La adición de coagulantes inorgánicos (álcalis, sales de aluminio) u orgánicos (geles de almidón, agarosa, etc.) se acepta como opción viable económicamente cuando se tratan los lodos de baja carga. La utilización de procedimientos de coprecipitación (hidróxidos metálicos) resulta poco práctica por el volumen de sedimentos y por la alteración de sus propiedades combustibles.

Recientemente se han introducido derivados polielectrolíticos como agentes de floculación por ser sustancias que actúan con gran eficacia en muy pequeñas proporciones. Sin embargo su coste es elevado y muchas veces presentan propiedades tóxicas no previsibles. Por esta razón, la utilización de floculantes sintéticos en el tratamiento de lodos de gran carga (lavaderos de carbón) permite vislumbrar el riesgo del vertido de aditivos disueltos en el efluente clarificado.

Los polielectrolitos resultan de gran utilidad en los casos en que se efectúa el reciclado de aguas, ya que puede mantenerse en un nivel de concentración relativamente alto actuando como control para las fluctuaciones en la carga de sólidos.

Tanto en sistemas ideales de lavado que operasen en circuito cerrado como en el caso más frecuente de reciclado parcial, el estudio de la eficacia y dosificación de los floculantes es una etapa previa e imprescindible para el dimensionado de cualquier instalación.

2. TEORIA BASICA

2.1. Descripción hidrodinámica para sistemas dispersos sólido-líquido

Los procesos de sedimentación y flotación de partículas sólidas en suspensiones concentradas -con fines separativos y a escala industrial -son operaciones cuyo estudio se ha abordado por un método esencialmente empírico, si bien su fundamento se basa en leyes físicas bien conocidas.

La sedimentación de partículas puede describirse satisfactoriamente por sucesivas correcciones del modelo de esfera rígida, para introducir posteriormente el modelo de sedimentación impedida o de pistón.

2.1.1. Partículas aisladas

a. Modelo de movimiento relativo

El movimiento de partículas en medios fluidos está determinado por diferentes fuerzas. Los desplazamientos que producen pueden considerarse desde el punto de vista microscópico (a) o macroscópico (b), según se indica en la clasificación siguiente:

- 1.- Desplazamiento bajo influencia de campos gravitatorios o centrífugos
 - a. No tienen influencia.
 - b. Sedimentación de partículas.
- 2.- Desplazamientos térmicos.
 - a. Movimiento browniano.
 - b. Difusión y ósmosis.
- 3.- Desplazamientos en presencia de campos eléctricos.
 - a. Movimiento iónico y fenómenos electrolíticos.
 - b. Electroforesis y electrósmosis.

Desde el punto de vista hidrodinámico, este movimiento se rige por ecuaciones empíricas, en las cuales la

velocidad de la partícula viene dada en función de un factor de fricción f que es función del número de Reynolds (δ), y de una fuerza impulsora característica, (γ).

Todos los experimentos se realizan habitualmente con partículas esféricas, por lo que la mayor parte de las correlaciones están definidas para esta geometría. Para utilizarlas de forma generalizada es preciso introducir el concepto de *esfericidad*.

El cálculo de esfericidades es fácil mediante observación microscópica de las partículas, ya que el diámetro de tamizado $\langle D \rangle$ es tan sólo una magnitud ilustrativa o aproximada a la segunda dimensión de las partículas (asimilables al modelo paralelepédico). Normalmente la esfericidad se determina por interpolación a partir de datos tabulados de la esfericidad del modelo de partícula, en función de la luz de malla y la forma geométrica, (δ).

Cuando existen varias partículas en el seno del fluido se producen interacciones entre las mismas que afectan a las velocidades de sedimentación obtenidas para partículas aisladas. Al aumentar la concentración de sólidos en recipientes de dimensiones finitas el desplazamiento de las partículas para su sedimentación provoca un desplazamiento del líquido en sentido contrario, de forma que la velocidad neta de descenso de las partículas, para un observador estacionario, está relacionada con la velocidad corregida para conjuntos de partículas, a través de la velocidad ascensional del fluido.

Para suspensiones que sedimentan en el intervalo de la ley de Stokes (9) se han propuesto ecuaciones, que son en esencia modificaciones de aquella ecuación para partículas aisladas, tales las de STEINOUR, HAWKSLEY y ROBINSON (10 a 17). Estas correcciones tienen en cuenta la modificación a escala global de los valores aparentes de viscosidad y densidad de la suspensión.

La viscosidad aparente de la suspensión puede estimarse mediante expresiones como la propuesta por EINS-TEIN ó VAND (10).

La función de STEINOUR se encuentra en gráficos generalizados (11) en función de la fracción volumétrica de fluido retenido.

La velocidad de las partículas v_p que interviene en las expresiones citadas, es una velocidad real relativa sólido/fluido, definida análogamente a la velocidad de aproximación, v_∞ , considerada para partículas aisladas en el seno de un medio fluido de extensión indefinida. La diferencia entre ambas proviene de la alteración de las líneas de corriente y de la modificación de la fuerza cinética característica por efecto de la interacción de cada partícula con el conjunto de la suspensión, en el seno de un sistema de extensión limitada.

Las correcciones impuestas para geometrías no esféricas se efectúan en forma análoga a la descrita para partículas aisladas o para lechos porosos. El efecto de fricción con las paredes del recipiente (efecto de pared) puede ignorarse en primeras estimaciones o en procesos de sedimentación en recipientes de gran tamaño; en los demás casos deben utilizarse factores de corrección (11) e incluyendo el recorrido de sedimentación (12) o el recorrido libre medio (13) en el caso de que las partículas, por razón de su tamaño, sean susceptibles al movimiento browniano.

En resumen, las partículas granulares sedimentan independientemente unas de otras, con velocidades características de su tamaño, densidad y forma. Las partículas floculables, resultado de una agrupación espontánea o inducida de partículas en suspensión, presentan un comportamiento muy diferente, (14 a 17).

b. Técnicas de separación

En suspensiones relativamente diluidas, los flóculos dispersos sedimentan como partículas aisladas, pero su velocidad de descenso varía al producirse la floculación. La situación límite, correspondiente al proceso de sedimentación impedida o de flujo de pistón, se analiza en un apartado posterior. En la Fig. 2 se representa el avance de fracciones de

diferente tamaño en una situación imaginaria marcadamente discontinua (tres tamaños de partículas, distribuidos inicialmente en una zona de espesor Δz). En la práctica, sin embargo, ha de operarse con una suspensión homogénea perfectamente embebida, para evitar los fenómenos de flotación de finos. Por tanto, si la suspensión de sólidos hubiese ocupado inicialmente todo el volumen del sedimentador, al alcanzarse el tiempo de sedimentación correspondiente a la fracción de mayor tamaño, para partículas que hubiese recorrido la distancia Z , habrían sedimentado todas las correspondientes al tamaño indicado, más todas aquellas que, siendo inferiores, se encontrasen a una altura del fondo inferior de Z . Por tanto, habrían de elegirse, en la observación microscópica, las partículas de mayor tamaño de cada muestra con representativas del tiempo de sedimentación correspondiente.

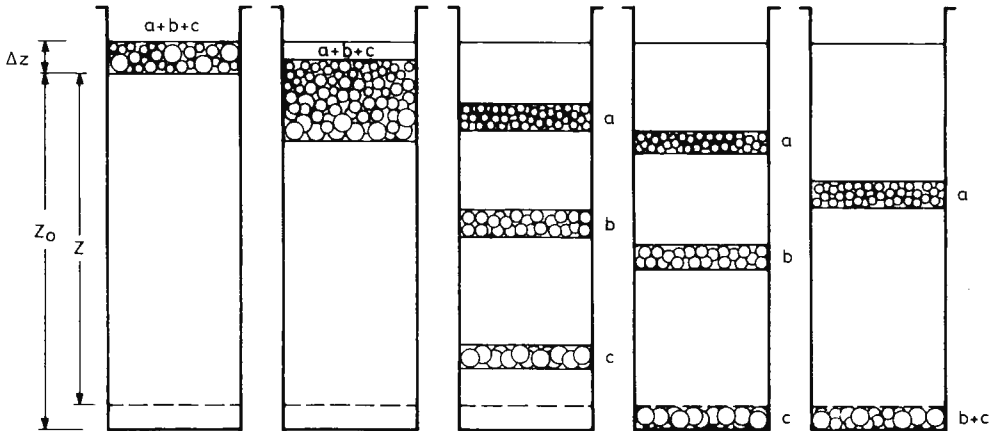


Fig. 2 .- Etapas del proceso de sedimentación difusa de tres fracciones de partículas sólidas de diferente tamaño.

En estos sencillos principio se fundamenta la técnica, ya clásica de ANDREASEN (3), que consiste en un muestreo estadístico verificado en una probeta de pruebas.

Otra técnica convencional, basada ésta en el análisis del equilibrio hidrostático que se da en un sistema de flujo relativo como el que se viene describiendo, es la de WIEGNER (3).

Como es fácil suponer, la determinación de velocidades de sedimentación difusa en muestras que presentan una amplia distribución granulométrica no puede llevarse a cabo sin apreciable error por estos métodos de observación aludidos líneas atrás. La realización de pesadas progresivas de sedimentos, mediante balanzas de taraje automático provistas de registro gráfico, permite obtener-directamente o mediante sencillos cálculos-un análisis granulométrico de la muestra.

Si se representase gráficamente la situación descrita en la Fig. 2. , sedimentación de tres fracciones discretas de partículas de la misma naturaleza y diferente tamaño, el trazo (I) daría el tiempo de sedimentación correspondiente a cada una de las fracciones, Fig. 3.

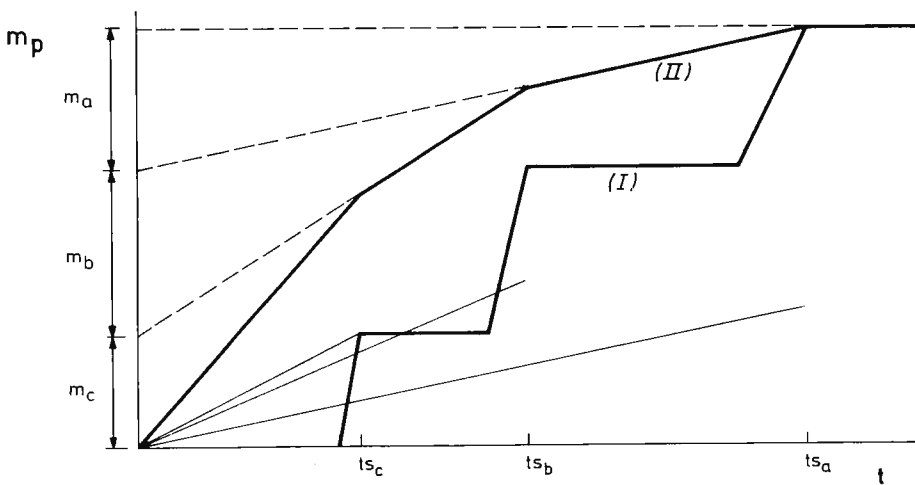


Fig. 3.- Curvas de sedimentación características de una suspensión integrada por partículas que presentan una distribución discontinua de tamaños.

Suponiendo una suspensión homogénea de partículas, y para iguales fracciones másicas, el incremento de sedimentos con el tiempo vendría representado por el trazo (II) obtenido por adición de los sedimentos simultáneos de las tres fracciones, de forma que la prolongación de la línea de sedimentación después de cada inflexión corta al eje de ordenadas determinando segmentos que son precisamente m_a , m_b y m_c .

Si suponemos ahora una suspensión de partículas con un amplio intervalo de distribución de tamaños, la adición de los diferentes caudales de sedimentación simultánea daría lugar a una curva de tipo continuo, como la representada en la Fig. 4 .

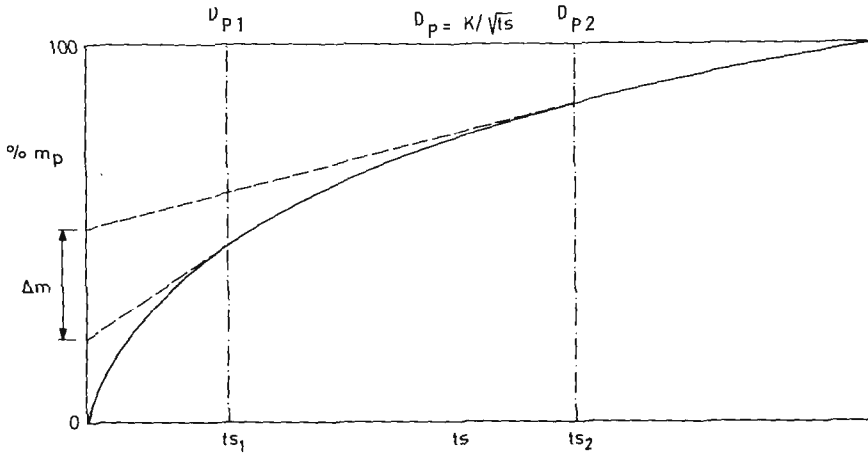


Fig. 4.- Curva de sedimentación característica de una suspensión integrada por partículas que presentan una distribución continua de tamaños.

La construcción gráfica descrita resulta especialmente útil en este tipo de representación, ya que trazando las tangentes a la curva de sedimentación, para diferentes valores del tiempo de sedimentación, se obtiene un análisis gravimétrico de las diversas fracciones correspondientes a partículas de tamaño comprendido entre los límites fijados.

A partir de este gráfico (escala lineal para t) puede confeccionarse el gráfico m vs. D_p (escala lineal para D_p) y la curva de distribución porcentual de tamaños.

2.1.2. Suspensiones y lodos

a. Modelos de sedimentación

Para suspensiones de concentración elevada, las interacciones entre las partículas que sedimentan son tan acusadas

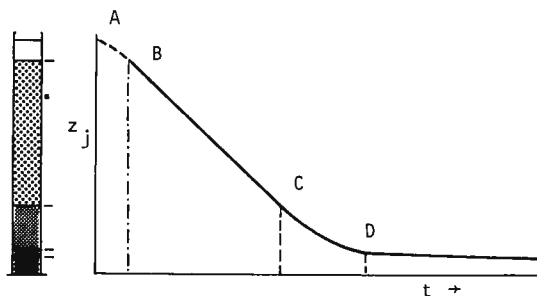
que se produce la llamada *sedimentación impedida, retardada* o de flujo de pistón. Se caracteriza por un avance conjunto del frente de sedimentos, dando lugar a la formación de una frontera nítida entre la suspensión y una zona de líquido clarificado, que representada en coordenadas (posición del frente de sedimentos) *vs.* (tiempo) da lugar a una curva característica, como la representada en la Fig.5., en la que se distinguen diferentes fases:

a. Un intervalo metaestable, \overline{AB} , en el que es difícil determinar la posición del frente y que corresponde a un período de sedimentación difusa.

b. Un intervalo de avance del frente de sedimentos con velocidad constante, v_{sm} , \overline{BC} .

c. Una etapa de compactado de sedimentos, \overline{CD} , que implica una disminución progresiva de la velocidad de sedimentación.

y d. Una última etapa en la que se produce un apelmazamiento de los flóculos, comprimiéndose el sedimento.

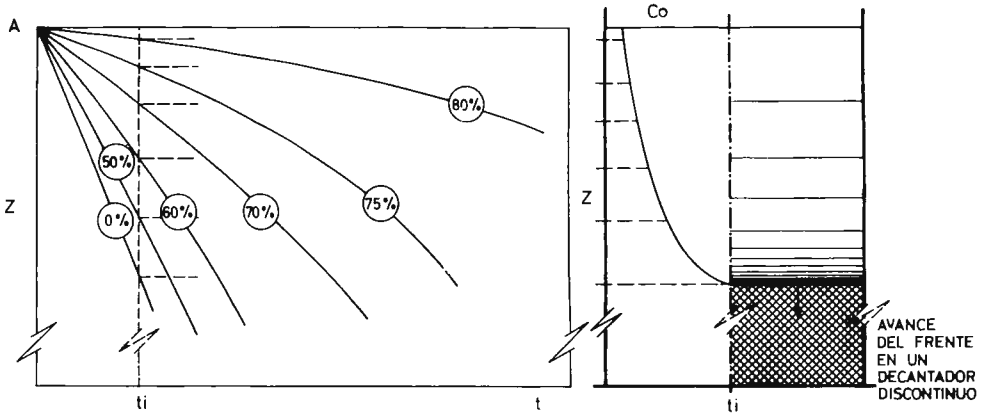


— Fig.5 — Curva de sedimentación retardada.

Según el modelo de sedimentación impedida propuesto por KYNCH (16), la velocidad de sedimentación es función exclusiva de la concentración local de partículas. De este modelo pueden extraerse interesantes conclusiones en orden al diseño de sedimentadores para lodos floculados, tal y como se indicará en un subapartado posterior.

El diámetro de las partículas (en el caso de floculos el diámetro aparente D_p^*) está relacionado con la porosidad del medio mediante la ecuación de RICHARDSON y ZAKI (18) modificada.

SHIRATO y KATO (19) han desarrollado un estudio matemático del mecanismo de compactado, aceptando que el coeficiente de consolidación permanece constante (lo cual puede implicar un error notable) ante la imposibilidad de establecer expresiones analíticas que interpreten su variación.



— Fig. 6 Isolíneas de eficacia de sedimentación.

De acuerdo con este modelo de sedimentación pueden establecerse diversos parámetros para caracterizar la sedimentación impedida de suspensiones: La *eficacia de sedimentación* (E_0), característica de equilibrio definida como la relación: $\frac{(\text{conc. inicial}) - (\text{conc. final})}{(\text{conc. inicial})}$, que en el caso de sedimentación individualizada podría representarse por medio de diversas isolíneas, que en sedimentación impedida se agrupan en un estrecho haz (Fig 6); la propia *velocidad de sedimentación*, que ilustra sobre la cinética del proceso, y la *capacidad de espesamiento* (índice de Molhman, por ejemplo) y el *índice de compresión de lodos*, que caracterizan la densidad aparente o el volumen específico del lodo resultante.

b. Técnicas de separación

El diseño de sedimentadores para suspensiones concentradas se basa en el análisis de datos de sedimentación discontinua mediante diversos métodos analíticos y gráficos, algunos de los cuales aceptan los supuestos de la teoría de KYNCH. Entre ellos cabe destacar los de COE y CLAVENGER (20), YOSHIOCA (21) y TALMAGE Y FITCH (22).

La teoría de KYNCH de sedimentación consiste en una descripción matemática de la influencia de las fuerzas gravitacionales que intervienen en el proceso. Mediante la aplicación de la ecuación de continuidad a una película de espesor diferencial se pone de manifiesto que, si la velocidad de sedimentación de la suspensión es una función única de su concentración local, la interfase de sedimentos tendría que desplazarse hacia arriba a velocidad uniforme. La velocidad de propagación del cambio de concentración desde el fondo del sedimentador debido a este movimiento de los sólidos sería

$$u^* = - \left(\frac{dS}{dc_p} \right) \quad (1)$$

S tiene el significado y dimensiones de concentración de cantidad de movimiento,

$$S = v_{s_i} c_{p_i} \quad (2)$$

siendo v_{s_i} la velocidad de sedimentación de un lodo de concentración c_{p_i} en sólidos suspendidos.

Considerando la curva de sedimentación correspondiente al avance del frente durante una prueba de "jar test" Fig. 7. el intervalo \overline{AB} representa el período inicial de floculación y vestigios de turbulencia. El tramo \overline{BC} representa el período de velocidad de sedimentación constante v_{sm} correspondiente a la suspensión de concentración c_{p0} . Simultáneamente, un estrato de concentración c_{p1} se propaga de acuerdo con la ecuación Ec. (1) con una velocidad u_A (pendiente de la línea \overline{OB}). En el punto C, la velocidad de la interfase se reduce a la velocidad de sedimentación v_{s_i} correspondiente a la concentración de suspensión c_{p_i} (pendiente de la recta \overline{CD}).

En un espesador ideal que opera en régimen continuo, se supone que la concentración de sólidos suspendidos es tá uniformemente distribuída para cada capa horizontal $c_{pi} \leftrightarrow z_i$ y que la eliminación de lodos se lleva a cabo con velocidad uniforme a través de la sección horizontal del tanque.

El flujo de sólidos, operando en régimen continuo pue de representarse por

$$\dot{S} = c_{pi} v_{si} + c_{pi} u^* \quad (3)$$

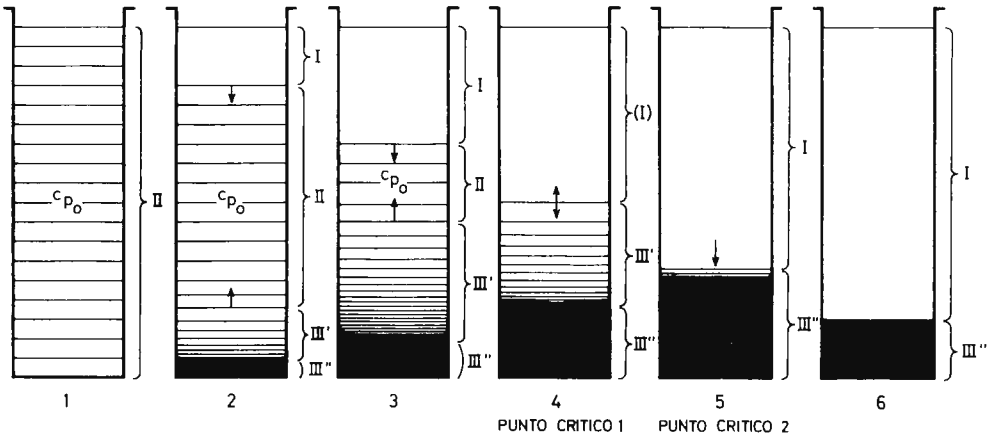
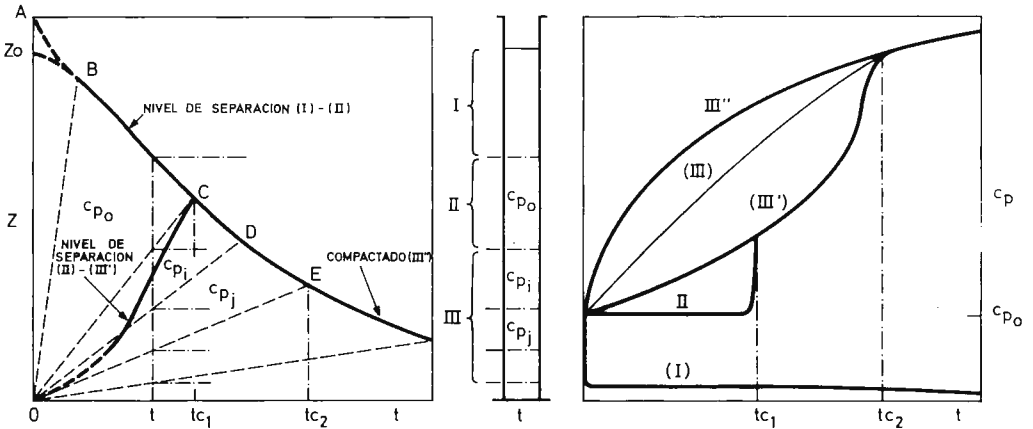


Fig. Esquema de distribución de concentración de partículas y avance del frente de sedimentos durante una prueba de 'jar test'.

Si una suspensión ha de concentrarse desde un valor inicial c_{pF} en la alimentación a un valor deseado c_{pW} para los lodos, la representación gráfica de la densidad de flujo de sólidos frente a la concentración de partículas, Ec.(3) permite caracterizar un valor, c_{pM} , al que correspondería una capacidad total mínima de flujo de sólidos, \hat{S}_M , valor que limita la carga de sólidos, de forma que, si se superase este valor, se produciría un estancamiento, por lo que el sedimentador tendería a estabilizarse en una concentración próxima a c_{pM} , incluso en el sobrenadante:

$$\frac{\hat{F} \hat{c}_P F}{A} = \hat{S} = \frac{\hat{W} \hat{c}_P W}{A} \leq \hat{S}_M \quad (4)$$

Esta situación podría corregirse incrementando el área de sedimentación o incrementando el término convectivo, lo que implica una reducción en el grado de espesamiento.

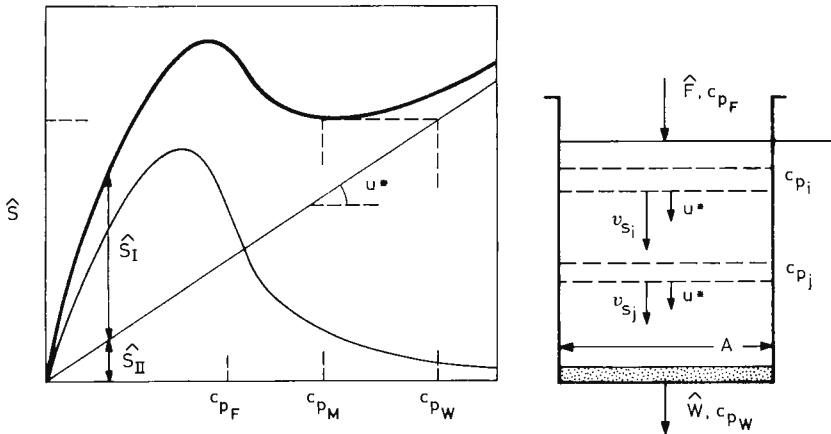


Fig. 8 .- Construcción gráfica para el balance de la Ec.18 = Flujo de sólidos en un sedimentador continuo.

La resolución de este dilema de optimización de variables de diseño puede abordarse de forma más simple mediante el análisis gráfico de YOSHIOCA.

Trazando la tangente a la curva $S = f(c_{pi})$ para c_{pM} Fig. 9 su pendiente representa la velocidad de propaga-

ción del gradiente de concentración en un sedimentador que opere por cargas o bien la velocidad lineal de eliminación de lodos en un sedimentador que opere en régimen continuo.

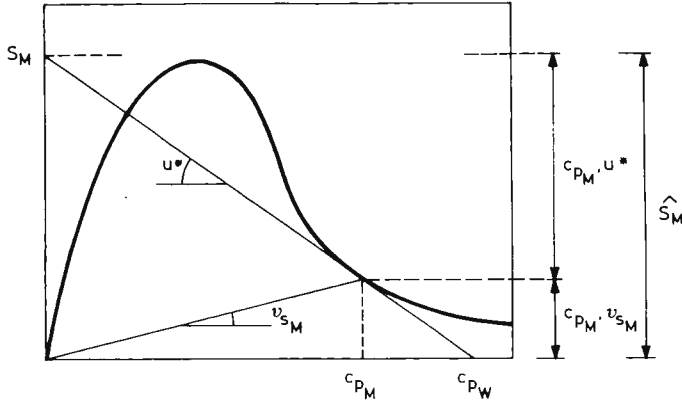


Fig. 9. - Flujo máximo de sólidos y velocidad de depuración de lodos en un sedimentador

Fijando en abscisas la concentración de lodo deseable, la tangente a la curva de sedimentación determina el flujo máximo de sólidos y la velocidad de depuración de lodos. De esta forma se puede establecer el área eficaz en función de las condiciones de los lodos en orden a un dimensionado económico.

Por otra parte, la velocidad de sedimentación correspondiente a la capa límite para la concentración c_{pM} corresponde a la pendiente de la secante a la curva en el punto descrito, trazada desde el origen.

En el diseño de un espesador habrá de tenerse en cuenta la posibilidad de compensar, en un determinado momento, las posibles variaciones de flujo de sólidos en la alimentación sin sobrepasar los límites de operación, por lo cual es preferible eliminar lodos de ($c_{pW} < c_{pM}$) con el objeto que S_M sea mayor. El cálculo de la superficie eficaz es inmediato a partir de los términos $(Q_W \cdot c_{pW}) \delta (F \cdot c_{pF})$, que son datos disponibles para el diseño.

2.2. Descripción electrocinética para sistemas dispersos sólido-líquido

La situación de equilibrio que se da en un sistema hidrodinámico como el descrito en los apartados anteriores -partícula que sedimenta espontáneamente en un medio fluido- puede verse modificada por la presencia de un tercer componente, dé o no lugar a la aparición de una nueva fase. La descripción del fenómeno mediante coeficientes de fricción resulta insuficiente en el caso de partículas de rango coloidal, y aún en agregados de mayor tamaño, cuando la energía interfacial es un factor condicionante -e incluso controlante- de la dinámica del proceso.

En los subapartados que siguen se justifican las manifestaciones macroscópicas de los fenómenos de superficie mediante diversos modelos de potencial. De esta forma se establece una relación entre las variaciones de potencial zeta y la eficacia de coagulación de determinados aditivos. Finalmente se hace un breve estudio químico-físico de los polielectrolitos como agentes coagulantes y floculantes.

2.2.1. Fenómenos de superficie

La tensión superficial de las fases sólida y líquida, así como la tensión interfacial existente entre ambas, determinan un sistema en equilibrio que se caracteriza por un valor de la energía libre en la interfase, expresión que puede establecerse de forma análoga a la ecuación de KELVIN (5).

Cuando la fase líquida tiene un valor relativamente pequeño de la viscosidad, las energías de adhesión, cohesión y extensión pueden ilustrarse mediante los valores numéricos análogos de las respectivas tensiones.

En forma semejante a la ecuación de DUPRE (5), el trabajo de adhesión de un líquido L a un sólido P vendría dado como la diferencia entre las energías de los estados inicial y final, es decir,

$$W_{P/G} = (\gamma_{P/G} + \gamma_{L/G} - \gamma_{P/L}) \quad (5)$$

siendo $W_{P/L}$ el trabajo de adhesión y γ_i las respectivas tensiones interfacial.

Según la ecuación de YOUNG, el mojado del sólido, y por lo tanto su fricción con la fase líquida, dependen de la tensión superficial de ésta y de la energía de adhesión de ambas fases.

La presencia de contaminación o de agentes tensoacti

vos modifica $\gamma_{L/G}$ haciéndola disminuir para W_p/L constante lo que favorece el mojado de la partícula.

Por otro lado, la adición de aceites colectores modifica la naturaleza de la interfase del lado del sólido y la presencia de rugosidades (agregados de geometría complicada, determina la existencia de fenómenos de histéresis y reproductibilidad deficiente para los procesos experimentales.

Aun cuando la combinación de aditivos de características antagónicas alcanza su verdadera utilidad en los procesos de flotación (tres fases) es indudable que la consideración de estos factores quede plenamente justificada en los procesos de sedimentación con floculantes, la mayor parte de ellos constituidos por moléculas de características surfactantes.

La fijación de moléculas surfactantes en la superficie de sólidos sumergidos se produce frecuentemente por mecanismos de adsorción química, caracterizados por energías de reacción relativamente elevadas (superiores a 50 kcal/mol-g).

En partículas de marcado carácter no iónico, como las de carbón, la afinidad por el aditivo se basa en mecanismos de polarización inducida y atracción polar, caracterizados por energías de adsorción mas bajas (inferiores a 10 kcal/mol).

El mecanismo de ionización se acepta fácilmente en partículas que pudieran dar lugar a ionización de grupos metálicos. Sin embargo, en substancias de naturaleza no iónica, la aparición de carga superficial negativa no puede explicarse más que por adsorción de contraiones (25). El fenómeno de adsorción se explica por la inducción de cargas superficiales que darían lugar a una posterior atracción dipolo-dipolo. La energía del enlace depende de la carga, tamaño, hidratación y polarizabilidad del ión y la polarizabilidad de la superficie de la partícula. La estabilidad del coloi- de depende, de la neutralización de los iones en disolución

Dada la electroneutralidad global del medio fluido, la distribución heterogénea de cargas en las inmediaciones de la micela motiva la aparición del potencial electrocinético, cuya distribución caracteriza uan verdadera esfera de

influencia que condiciona el comportamiento de la micela con respecto a las paredes de la vasija y con respecto a las demás micelas. La presencia de co- y contra-iones, su carga y concentración, así como los fenómenos antagónicos de atracción electrostática y agitación térmica, determinan en última instancia, la estabilidad de la suspensión.

Las propiedades eléctricas de las partículas coloidales fueron caracterizadas por WIEDMAN en 1850 mediante experimentos de electroósmosis.

QUINKE, en 1860 estudió el fenómeno del potencial de flujo y en 1880 DORN caracterizó el efecto que lleva su nombre, más conocido por potencial de sedimentación. El desarrollo de la teoría de la doble capa eléctrica data de 1879 a partir de un trabajo de HELMHOLTZ (23).

La teoría de GOUY-CHAPMAN atribuye un carácter difuso a esta doble capa. La interpretación fisico-matemática del sistema se basa en aceptar la distribución de BOLTZMAN para cargas puntuales, y la existencia de una superficie plana de extensión indefinida.

Esta teoría ha sido modificada por GRAHAME (9) y STERN (24). La teoría de STERN acepta la constitución de una capa compacta de contraiones de dimensiones finitas en la interfase caracterizando el potencial efectivo existente entre la capa ligada y el medio (potencial zeta, ζ).

Aún para una misma substancia, el potencial zeta ζ depende del pH del medio. Puesto que la repulsión entre las micelas determina la estabilidad de la suspensión (bajas velocidades de sedimentación) la modificación de este potencial puede influir en la reducción de las distancias eficaces entre las micelas y por otra parte en la aglutinación de las mismas. Al anularse el potencial zeta se produce la floculación del coloide (el potencial crítico zeta oscila entre 20-30 milivoltios.)

El estudio de la inestabilidad de los coloides liofílicos en presencia de electrolitos llevó a LINDER y PICTON (17) a experimentar sobre la migración de partículas en el seno de campos eléctricos, caracterizando el fenómeno de cataforesis o electroforesis de gran utilidad en la determinación de la esfera de influencia D'_p de las micelas y del potencial zeta (a partir de datos de movilidades elec-

troforéticas.

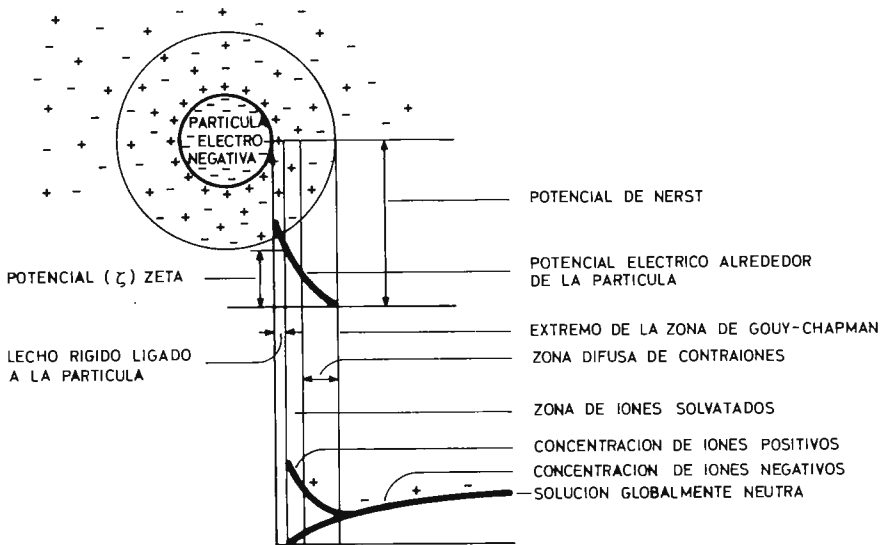


Fig.10. Distribución de potencial para una partícula solvatada.

En la Fig.10 se indica como el potencial eléctrico es función de la distancia a la superficie de la partícula. La zona de STERN representa un nivel de estabilidad asociado a la partícula que queda ligado a ella en sus desplazamientos a través de la solución, creando las diferencias de potencial que entran en juego en los fenómenos de electroforesis, electroósmosis, potencial de sedimentación, potencial de flujo y otros procesos electrocinéticos.

Al considerar el fenómeno de la solvatación de iones de tamaño finito, DEVANATHAN (11) ha desarrollado recientemente el concepto de triple capa. En la primera zona de esta triple capa se sitúan los iones no solvatados, adsorbidos específicamente de acuerdo con el modelo de HELMHOLTZ. Le seguiría una capa de iones solvatados, cuyo límite exterior entroncaría en la capa difusa de GOUY-CHAPMAN. Si la unión es fuerte comparada con la agitación térmica del ión, éste queda ligado en el seno de la capa de HELMHOLTZ.

2.2.2. Coagulación y floculación

Las partículas coloidales no se conglomeran de forma espontánea a causa de las cargas eléctricas superficiales que muy frecuentemente son de signo negativo. La adición de una sal que en disolución de lugar a un ión fuertemente cargado y de signo contrario, provoca una desestabilización en la suspensión.

Resulta, sin embargo, difícil explicar el problema de la coagulación de las partículas en presencia de electrolitos, máxime cuando los grandes iones en disolución (polielectrolitos) pueden a su vez dar lugar a la formación de doble capa en su entorno. Por ello ha de considerarse el problema no sólo desde el punto de vista de la repulsión entre partículas de igual carga sino también de las interacciones entre las respectivas dobles capas, ya que el estudio del poder coagulante de los iones de gran carga es de una dificultad notable para explicar la floculación de acuerdo con las teorías de la estabilidad de los iones.

El proceso parece ser el resultado de dos etapas distintas e independientes (23).

a) Desestabilización de las partículas coloidales por mecanismos de adsorción o agregación.

b) Aglomeración de los coloides desactivados a causa de los choques que se producen entre ellos como consecuencia de una agitación moderada.

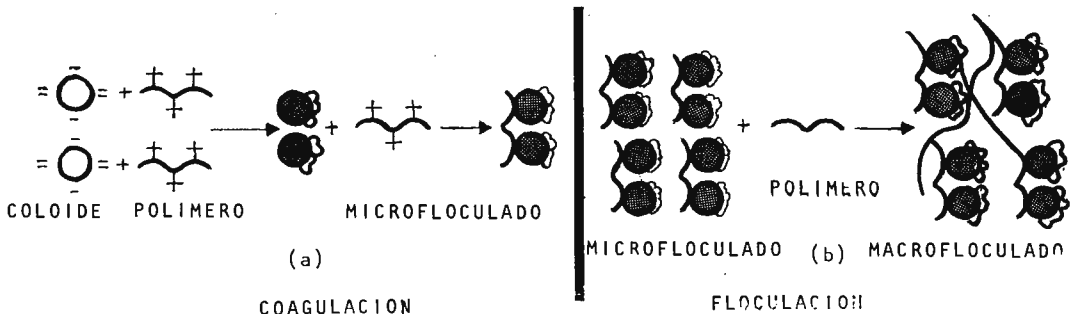


Fig. 11.- Mecanismos de coagulación y floculación.

VERWEY y OVERBEEK (25) aplicando la teoría de DEBYE-HUCKEL para electrolitos fuertes consideran la interacción de partículas coloidales esféricas y combinando expresiones para la fuerza atractiva y repulsiva obtienen ecuaciones de energía potencial en función de la distancia entre partículas. Cuando dicha distancia es del orden del espesor de la doble capa, el potencial de repulsión puede exceder al potencial de atracción. Calculando la concentración teórica mínima de electrolito para producir floculación, demuestran que aquélla es inversamente proporcional a la sexta potencia de la valencia. En todo este tratamiento no resulta tan evidente la importancia del potencial zeta como ilustrativo de la estabilidad de la partícula aislada o interviniendo el potencial total de la doble capa. La concentración de electrolitos reduce el espesor de la doble capa, permitiendo la aproximación de las micelas hasta distancias en las que predominan las fuerzas de VAN DER WAALS.

Las partículas de carbón, por ejemplo, tienen una carga superficial negativa, por lo que en disoluciones electrolíticas muy diluidas, o bien en agua pura, su estabilidad es relativamente baja a causa de la reducida eficacia de la doble capa de solvatación de (-H) de las moléculas de H₂O, y que corresponde al caso de medios acuosos naturales neutros o ligeramente alcalinos.

A pesar de todo, la floculación espontánea o por variación del pH no conduce a agregaciones lo suficientemente permanentes como para dar lugar a sedimentaciones intensas. El hecho de que la floculación de coloides carbonosos resulte viable con aditivos polielectrolíticos en forma casi indiscriminada respecto a su naturaleza iónica prueba que la floculación se lleva a cabo por un mecanismo mucho más complejo que la mera anulación de los potenciales zeta.

2.2.3. Naturaleza físico-química de coagulantes y floculantes

El empleo de sales minerales de cationes polivalentes como agentes coagulantes se ha generalizado desde finales del siglo pasado basándose en la regla de SCHULZE-HARDY (4) que establece una relación directa entre la valencia de los iones y su poder coagulante. De acuerdo con esta regla se explica por qué las sales de aluminio y hierro se emplean de forma generalizada en todos los procesos de se

dimentación, (25) si se tiene presente, además, su moderado coste. Sin embargo, la coprecipitación de hidróxidos metálicos no deja de ser un inconveniente para determinados usos posteriores de los lodos.

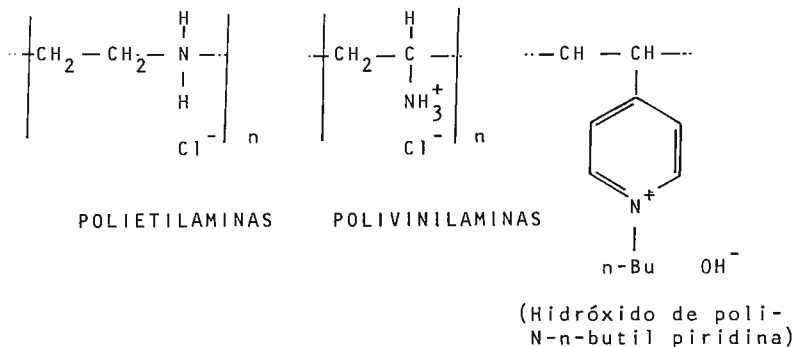
En la actualidad se tiende a utilizar floculantes de naturaleza polielectrolítica, que actúan en muy pequeñas concentraciones con el inconveniente de su elevado coste y su posible toxicidad, por lo que su empleo se halla limitado a procesos de descontaminación de efluentes y en sistemas que operan con reciclado. En descontaminación para la obtención de agua potable su uso es regulado por consideraciones de tipo sanitario.

Estas sustancias se forman generalmente durante la polimerización de carboxil-metil celulosa o como derivados del ácido acrílico, sustituyendo el grupo alquilo por hidrógeno y efectuándose una copolimerización al sustituir grupos amida, nitrilo y alcohol por el grupo del ácido. La longitud de la cadena determina la actividad del floculante, pudiendo ser controlada de acuerdo con las exigencias. Una cadena corta determina una mejor solubilidad a costa de flocular peor, ya que el proceso se lleva a cabo, en gran parte, por la formación de un retículo que enlaza numerosas micelas. Una cadena larga da lugar a insolubilidad del polímero y dificulta su utilización como floculante.

Su naturaleza química es la de macromoléculas con numerosos grupos ionizables, que en disolución dan lugar a un voluminoso ión polivalente de cadena compleja (poliión) y a numerosos iones de carga opuesta (contraiones), que son atraídos hacia la zona de actividad del macroión. Esta energética interdependencia motiva muchas de las especiales características de estos electrolitos.

Los polielectrolitos sintéticos sirven de modelo sencillo de estudio, si bien su índice de polimerización no es constante, por presentar unidades repetidas a lo largo de la cadena. No debe olvidarse que numerosos biopolímeros naturales (como los ácidos nucleicos) presentan una relativa constancia en su índice de polimerización, aunque la secuencia y la naturaleza de las unidades resulte mucho más compleja.

c). Polielectrolitos catiónicos. Son macromoléculas de masa inferior a 10^6 con presencia de grupos amino, imino o amonio cuaternario



El coeficiente de actividad de los contraiones es muy reducido incluso para bajas concentraciones y la constante dieléctrica de la solución es muy elevada.

La posibilidad de apantallamiento del macroión por la presencia de pequeños contraiones se aborda experimentalmente. Sin embargo se encuentran leyes empíricas sencillas para describir las propiedades termodinámicas, al englobar las contribuciones correspondientes a la presencia de mezclas de polielectrolitos y simples electrolitos, que determinan efectos superpuestos. El aspecto más complejo se aborda al estudiar la morfología del ión polivalente. Los poliones se presentan en largas cadenas cuyo tamaño, conformación y densidad de carga dependen en gran parte de las condiciones del medio. Una elevada población iónica determina que estas cadenas se presenten extendidas, mientras que una baja concentración de electrolitos los condiciona a adoptar formas circunscribibles en la geometría esférica. Frecuentemente se dan estructuras helicoidales interconexas mediante puentes de hidrógeno, internos y externos, evidenciando transformaciones energéticas a nivel molecular. La relación existente entre el estado eléctrico y la estructura molecular determina que un gel polielectrolítico sea un verdadero transformador de energía química en trabajo mecánico.

OOSAWA (12) ha propuesto un modelo aproximado, relativamente sencillo, para describir las interrelaciones entre el macroión y los iones de la disolución, que se distribuyen dentro del volumen de influencia de la cadena en zonas claramente delimitadas, dando lugar -en ocasiones- a verdaderos enlaces químicos. El equilibrio entre los iones fijados y aquellos que, situados en el valle de potencial coaxial a la cadena, tienen una cierta movilidad, es uno de los factores determinantes de las propiedades termodinámicas de los polielectrolitos.

Los factores que influyen en la función de distribución de potencial podrían resumirse como sigue:

- 1.- Valencia de los contraiones
En la aproximación descrita, la condensación de los contraiones no está influenciada por la valencia de cada grupo cargado en el macroión para un valor dado de la densidad de carga.
- 2.- Mezcla de contraiones de diferentes valencias.
- 3.- Tamaño de los contraiones.
- 4.- Polarizabilidad del área de influencia y fluctuaciones de la distribución iónica.
- 5.- Equilibrio de iones H^+ . La localización de puentes de hidrógeno es un factor controlante en la relación entre el grado de neutralización y el pH. En el caso del ácido poliacrílico, por ejemplo, existen en disolución dos tipos de contraiones, el álcali y el hidrógeno. La concentración de iones de hidrógeno libres es inferior a la de iones alcalinos. El número de hidrógenos localizados es el número de grupos ácidos, es muy superior al de hidrógeniones, excepto a muy bajas concentraciones del polielectrolito. La alcalinización del medio determina un decrecimiento equimolar en el número de hidrógenos fijados.
- 6.- Hidratación del macroión. En los procesos de neutralización de un poliácido, por ejemplo, los contraiones cambian la disposición de las moléculas de agua que le rodean y es difícil aislar el efecto debido a la formación del soluto por ionización, del efecto debido al macroión aislado.
- 7.- Hidratación de los contraiones.
- 8.- Efecto salino.

3. EXPERIMENTACION

La interpretación de datos de sedimentación discontinua en presencia de floculantes conduce, en última instancia, a la determinación de la ecuación de diseño de un sedimentador espesador que opere a toda escala en régimen continuo entre unas condiciones preestablecidas.

El trabajo, cuyo resumen se recoge en esta breve memoria, se halla integrado en una línea de investigación más amplia sobre *Tratamiento de aguas residuales en zonas mineras*. Por ello es preciso hacer referencia a otros artículos en los que se podrá encontrar información más detallada sobre aspectos concretos o colaterales del mismo. Tal es la breve serie (8, 26, 27) aparecida en *Ingeniería Química* en la que se resumen los aspectos hidrodinámicos y electrocinéticos de la interfase sólido-líquido, y se hace un breve resumen comparativo de los métodos propuestos para el análisis de datos de *jar-test*. En él se ha establecido la base de un método experimental rutinario para el análisis de la eficacia de floculantes polielectrolíticos (28) en la clarificación de suspensiones carbonosas, así como en las propiedades del lodo con vistas a su ulterior filtración (29).

Para ello se ha diseñado, construido y puesto a punto el equipo complementario preciso. Finalmente, y para reducir los errores de experimentación en la rutina clásica de *jar-test*, se ha construido un prototipo de sedimentador discontinuo fotosensible (30).

La información obtenida durante la realización de este trabajo ha permitido diseñar un tanque de sedimentación a escala de planta piloto (31) en el que se pretende establecer las condiciones de operación de un lavadero de carbón que opere en circuito cerrado.

Se han desarrollado las siguientes etapas de acuerdo con un esquema conjunto de trabajo representado en la Fig.12.

1.- Pruebas de sedimentación.

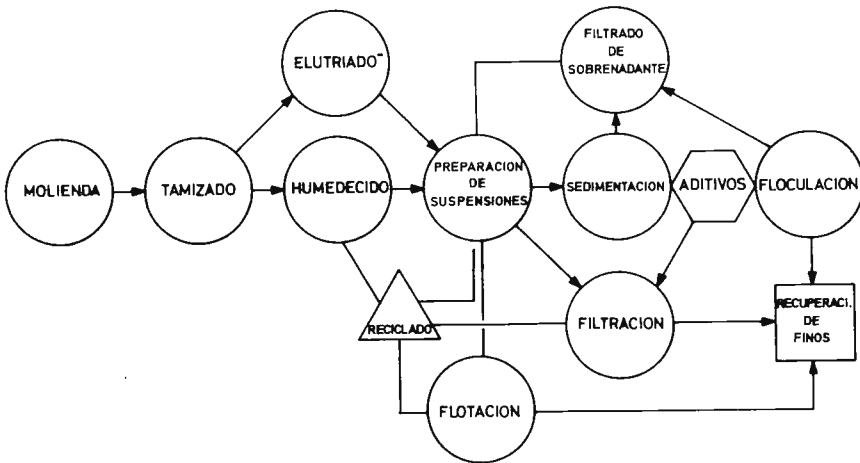
Pruebas de sedimentación difusa:
-Análisis granulométrico de sedimentos.

Pruebas de sedimentación-floculación:

Análisis del empleo de floculantes naturales y polielectrolitos en pruebas de "jar-test".

2.- Pruebas de Filtración.

Determinación de las variaciones de los parámetros de filtración mediante el empleo de diferentes floculantes naturales y polielectrolitos.



— Fig.12.-Interdependencia de las distintas etapas de experimentación

3.1. Pruebas de sedimentación

3.1.1. Sedimentación individualizada

Con el objeto de determinar la distribución de tamaños en los finos de carbón a utilizar, tras las operaciones mecánicas previas de molienda y tamizado, se han realizado numerosas pruebas en blanco con partículas de granulometría diversa, tanto por las técnicas clásicas como por la variación de la presión de sólidos, o mediante la balanza de sedimentación, ya que la diversidad de tamaños de partículas hace patente la dificultad de un análisis granulométrico directo, por tamizado seco, debido al elevado índice de adherencia mutua de los finos del carbón.

La distribución de tamaños en el tamizado puede representarse por la ecuación de SCHUMAN (32), con módulo 0.85.

En un principio se utilizó una pipeta de jeringa para extraer muestras a diferentes alturas en una probeta de ensayos. Las muestras se depositaban en portaobjetos y eran estudiadas mediante un microscopio mineralógico provisto de platina deslizante y objetivo con retículo calibrado. Sin embargo la distribución observada era muy irregular. Para obviar las dificultades del sondeo de pi-

peto o salida lateral, que dan lugar a una considerable distorsión en el perfil de velocidad, se ha diseñado una probeta encamisada para termostatación con bocas laterales para succión de muestra mediante jeringa hipodérmica

a. Técnica de Andreasen

Consta, en esencia, de un cilindro interior /1/ de vidrio pirex de 10 cm de diámetro y 75 cm de longitud, encamisado formando un cuerpo de 16 cm de diámetro. En su parte superior e inferior va provisto de sendos ajustes esmerilados cónicos. Lateralmente y a 16,5 y 50 cm del nivel de envase de la suspensión se sitúan dos salidas laterales cerradas mediante roscado SOVIREL sobre un disco (septum) de caucho /2/ que permite la inserción de una jeringa hipodérmica. En la base se dispone de un depósito receptor de sedimentos /3/ intercambiable y provisto de una salida de desagüe. El circuito de termostatación permite un control de temperatura de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. (Fig. 13)

b. La técnica de WIEGNER (3) se ha utilizado de forma cualitativa, con el objeto de comprobar las modificaciones de la presión hidráulica en exceso, ya que se requieren concentraciones elevadas para producir un desnivel apreciable, por lo que los resultados son poco representativos desde el punto de vista de análisis de sedimentos.

En la Fig. 15 se representa la probeta utilizada. Es un cilindro de 8 cm de diámetro y 750 cm de longitud /1/ provisto de diez salidas laterales /2/ en las que se insertan sondas de acero inoxidable de 1/18" que se conectan a ramas de manómetros diferenciales /4/ a través de un dispositivo de estrangulamiento /3/ que evita la obstrucción y permite la limpieza de las sondas. En la Fig. 14(II) se presenta un detalle de la probeta utilizada.

Con el objeto de separar los finos de carbón, partículas de diámetros inferiores a 0.010 mm, operación prácticamente inabordable por el método habitual de tamizado, se ha diseñado una columna múltiple (4-6 cuerpos) ajustable por medio de juntas cónicas esmeriladas, con una altura total de dos metros, Fig. 16.

La separación de las distintas fracciones se lleva a cabo por medio de salidas laterales. La suspensión de carbón se introduce por la parte superior, mediante una pequeña tolva, en contracorriente con caudales conocidos de agua, de forma que el sistema pueda utilizarse en la determinación de velocidades de sedimentación y en la separación, mediante el sistema complementario de filtración y centrifugado, de las partículas de granulometría adecuada para determinación electroforética de potenciales zeta.

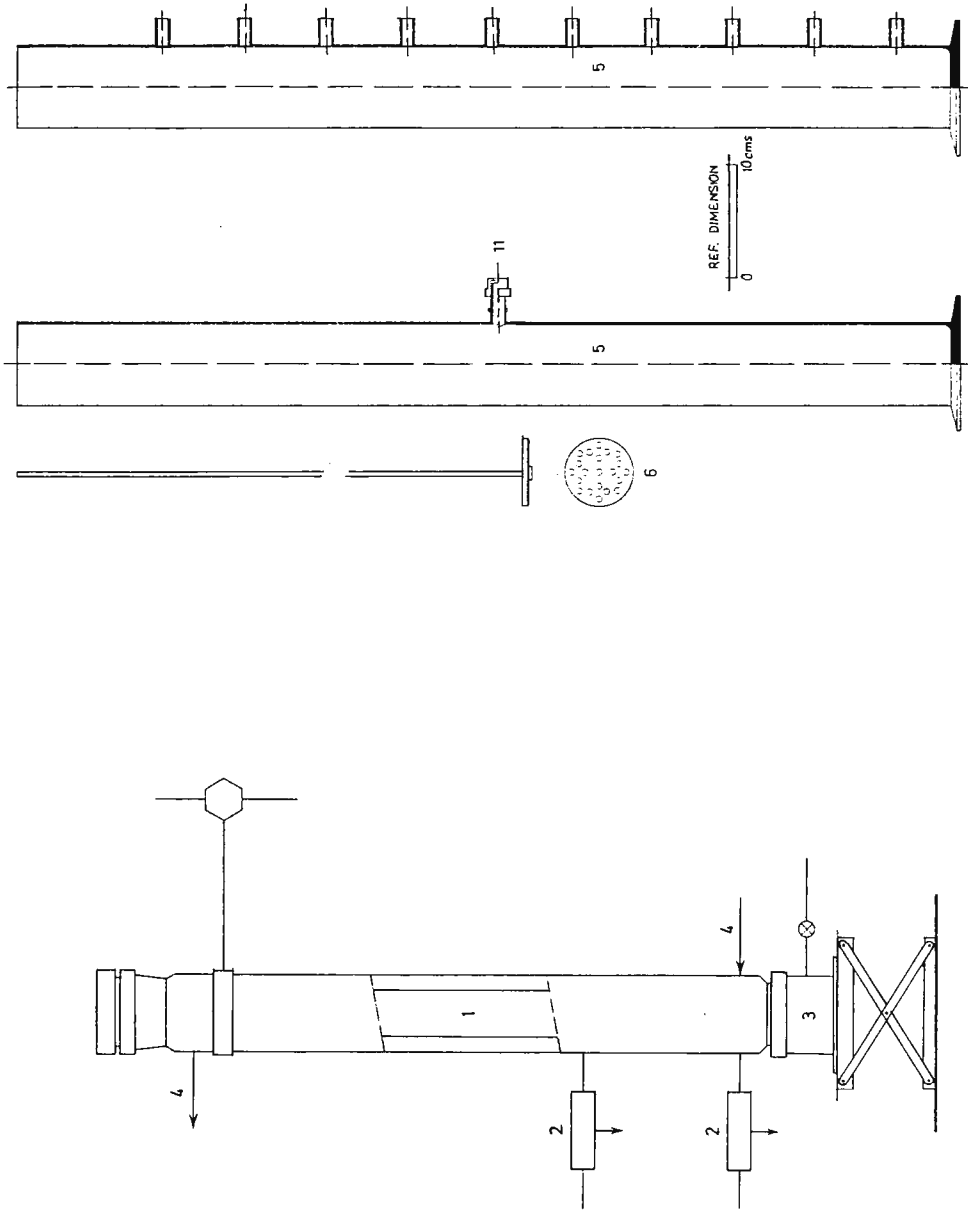


Fig 13 -- Columna termostática de sedimentación.

Fig 14 -- Probetas de sedimentación

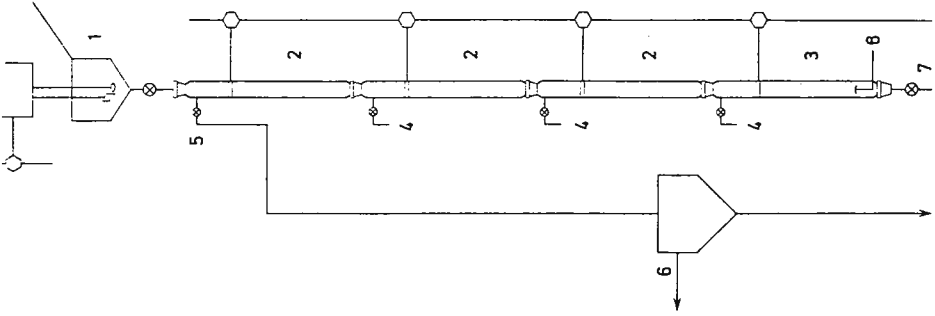


Fig. 16 - Torre de elutriación y sedimentación.

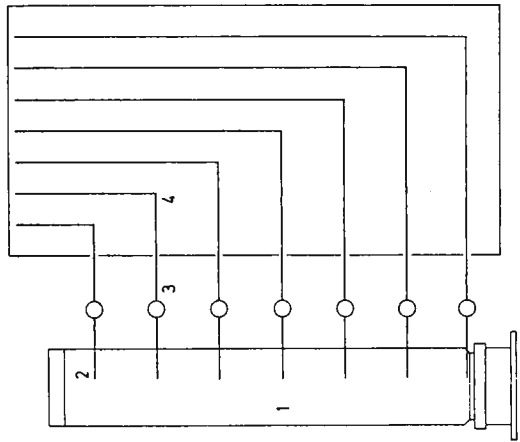
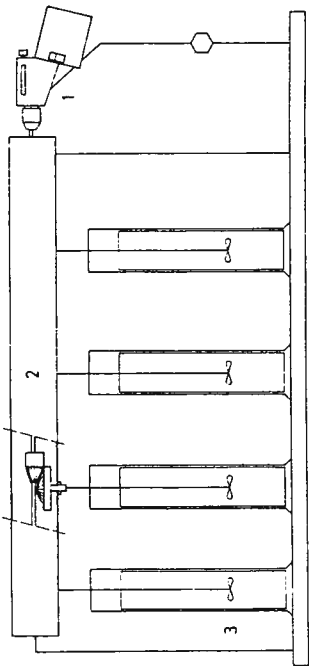
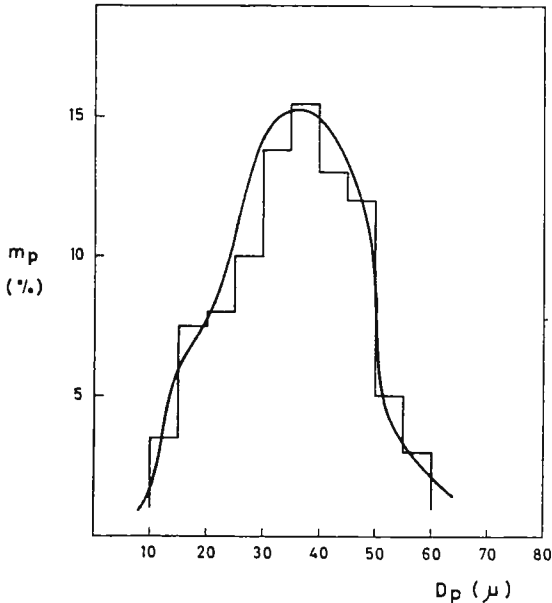


Fig. 15 - Prototipo de celda de agitación y probeta para la determinación de presiones hidráulicas en exceso.

c. Técnica gravimétrica

Para realizar de forma rutinaria y precisa los análisis granulométricos de muestras de baja concentración o partículas de rango coloidal.

Se ha utilizado una balanza de sedimentación "Sartorius" modelo 460, que permite análisis de suspensiones de 550 cm^3 con un recorrido máximo de sedimentación de 20 cm hasta el platillo. El taraje se verifica por fracciones de 2 mg hasta un máximo de 500 mg, registrándose gráficamente la curva m_p vs. t . En la Fig. 17 se recoge, a título de ejemplo, uno de estos análisis.



— Fig 17.- Análisis granulométrico de finos de carbón

3.1.2. Sedimentación impedida

En la determinación de velocidades de sedimentación han de tenerse en cuenta dos fenómenos que contribuyen a las desviaciones del modelo:

Efecto de pared
Alteraciones por la aparición de depósitos

El empleo de recipientes de tamaño relativamente pequeño, limitación inevitable en pruebas a escala de laboratorio, determina la aparición de notables alteraciones en la velocidad de sedimentación, tales como la reducción y desaparición del período \overline{BC} de velocidad constante y la no reproductibilidad de las experiencias (Vease Fig.5, pág.15).

El efecto de pared se traduce en la aparición de componentes axiales de concentración (absorción sobre la superficie del recipiente) y curvatura en el perfil de avance del frente, que puede llegar a detenerse completamente para diámetros suficientemente pequeños.

La modificación de la concentración por efecto de la sedimentación produce alteraciones en la velocidad de sedimentación, en columnas de poca longitud, al transmitirse rápidamente el efecto de espesamiento del sedimento.

Por otra parte, la altura no influye sobre la velocidad inicial de sedimentación, únicamente sobre el período precrítico, observándose que el tiempo necesario para obtener una fracción sedimentada es proporcional a la altura inicial.

En pruebas de sedimentación a concentraciones medias (20-30 g/l) se ha comprobado que la influencia de la longitud del recipiente da lugar a la aparición de un pseudo período crítico entre dos posibles puntos críticos (Fig. 7). Esta situación corresponde a una rápida transmisión del frente de sedimentos y se traduce en una disminución del intervalo \overline{BC} en la curva de sedimentación, alcanzándose pronto un régimen de compresión de sedimentos en dos etapas bien diferenciadas. En la primera (posterior al primer punto crítico) la compresión de sedimentos se produce simultáneamente a las últimas etapas de avance del frente, para una clarificación parcial del sobrenadante. En la segunda etapa se produce una compresión del sedimento en presencia de un sobrenadante ya clarificado totalmente. Esta compresión es mucho más lenta y no supera el 25-30% del volumen de sedimentos para tiempos del orden de 15-30 minutos medidos desde el final de la sedimentación en pistón. Para suspensiones muy concentradas (40-60 g/l) únicamente se aprecia un punto crítico.

a- Equipo utilizado.

a.1.- Probetas de sedimentación.

Inicialmente, y para las etapas de humedecido, embebido y agitación se han utilizado probetas de 1 l, de 35-40 cms de longitud; sin embargo, para el desarrollo de las pruebas de sedimentación se han diseñado probetas especiales, Fig. 14(1), de 75 cm de longitud /5/ con salida lateral /11/ roscada a presión sobre septum de caucho, pudiendo extraerse muestras de sobrenadante para análisis turbidimétrico, mediante una jeringa hipodérmica. Se eliminan así inconvenientes de la introducción de pipetas que provocaría el arrastre de sólidos flotados. La agitación y mezcla durante la floculación se verifica mediante un agitador o "plunge" de desplazamiento vertical/6/ que evita la ruptura de flóculos.

El sistema de agitación durante las etapas de embebido y dispersión está formado por una batería de agitadores HEDIOP en paralelo, tal y como se describe en la Fig. 15.

a.2.- Dispositivo de "Jar-test"

Para observar el abance del frente de sedimentos y con el objeto de reducir al máximo los tiempos muertos entre agitación, dosificación y clarificación, se ha diseñado un sistema de pruebas, descrito en la Fig. 18.

Consta, en esencia, de una caja de 30 x 10 x 70 cm /1/ en cuyo interior se ha dispuesto el sistema de iluminación que consta de dos lámparas fluorescentes de 40 W/2/3/. La luz difunde a través de una pantalla de plexiglás translúcido con un retículo trasversal /4/.

La probeta se sitúa frente a la pantalla sobre un rebaje practicado en la base, de forma que pueda deslizarse en su interior un "plunge" o agitador, que consta de un disco plano de PVC provisto de orificios/6/ montado sobre una varilla deslizante accionada manualmente mediante una pequeña polea, / 7/. Un tornillo situado en la base /8/ permite desplazar la escala hasta enrasar el 0 con el nivel líquido en la probeta dentro de un estrecho margen ± 1 cm.

Sobre la boca de la probeta ajustada se encuentra una bureta de doble enrase, provista de depósito /9/, que permite el vertido del floculante simultáneamente al proceso de agitación, lográndose una buena mezcla (comprobado mediante la adición de suspensiones coloreadas). Un dispositivo de compresión manual /10/ permite acelerar el vertido de floculante para disoluciones de elevada viscosidad.

Este dispositivo permite el acoplamiento de una columna termóstática de sedimentación.

La utilización de estas probetas con una longitud eficaz, para la observación de avance del frente de sedimentos de 70 cm, amplía netamente el margen descrito habitualmente en la bibliografía para este tipo de pruebas.

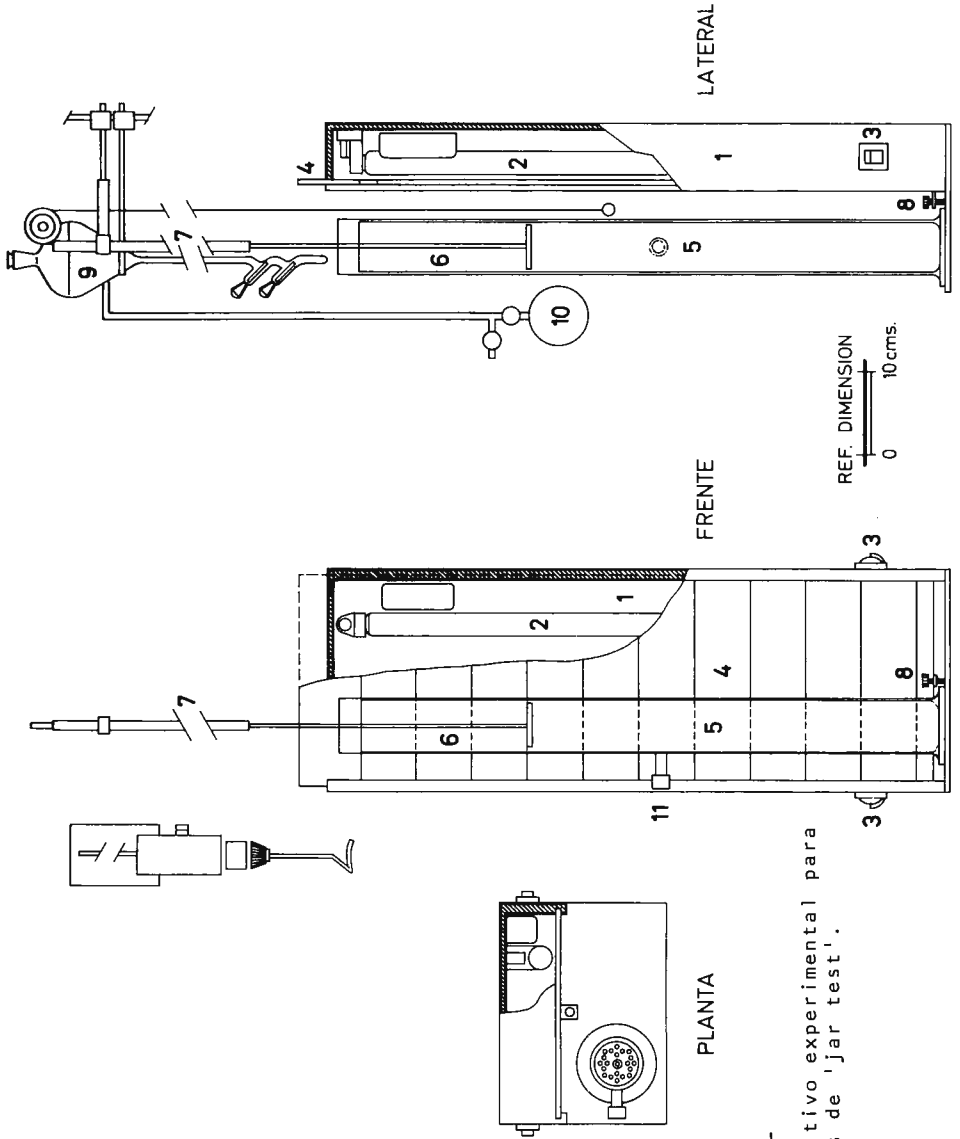


fig. 18.-
Dispositivo experimental para
pruebas de 'jar test'.

a.3 .- Análisis de sobrenadante y sedimentos

El análisis de sobrenadante se verifica por turbidimetría mediante unidades HACH Mod. DR 2 y 2100.

Las muestras, de 5 cm³, se introducen en las celdas a los 5 y 15 minutos del final de avance del frente.

b. Procedimiento experimental

En la Fig. 19 se ilustra, de forma gráfica, la serie de operaciones desarrolladas durante las pruebas de sedimentación en presencia de floculantes, así como el tiempo invertido en las mismas y la secuencia de experimentos.

La agitación es un factor decisivo para que el floculante llegue a la mayor parte de las micelas y para que la floculación se produzca uniformemente, evitándose distorsiones progresivas en el avance del frente de sedimentos. Sin embargo, se ha comprobado que una agitación vigorosa perjudica la estabilidad de los flóculos ya formados, dando lugar además a turbulencias persistentes que enmascaran la sedimentación.

Se han utilizado muestras correspondientes a rechazos de 42, 50 y 75 μ de hullas de la mina Santa Eulalia (Asturias) con una densidad media de 1.48 g/l y un contenido en arcillas inferior al 5% .

En una primera etapa se emplearon los floculantes naturales más característicos: almidón e hidróxido cálcico.

Se han estudiado asimismo los fenómenos de coprecipitación y arrastre de sedimentos por adsorción en precipitados copiosos de hidróxidos metálicos, lográndose una eficaz clarificación . Estos procedimientos, sin embargo, no resultan viables dada la cantidad de sal metálica (generalmente sulfatos, sulfitos o cloruros) empleada por Kg de carbón y las notables variaciones de pH que tienen lugar, así como la aparición de depósitos de gran volumen (elevada porosidad). Las experiencias se llevaron a cabo mediante hidrólisis fuertemente alcalina (NaOH) de sulfato ferroso.

Los polielectrolitos empleados corresponden a diversos preparados de las series elaboradas por BETZ, HERCULES, NALCO, MERCK, CYANAMID y UNION CARBIDE, utilizados, en principio, de acuerdo con las especificaciones del fabricante (32,33).

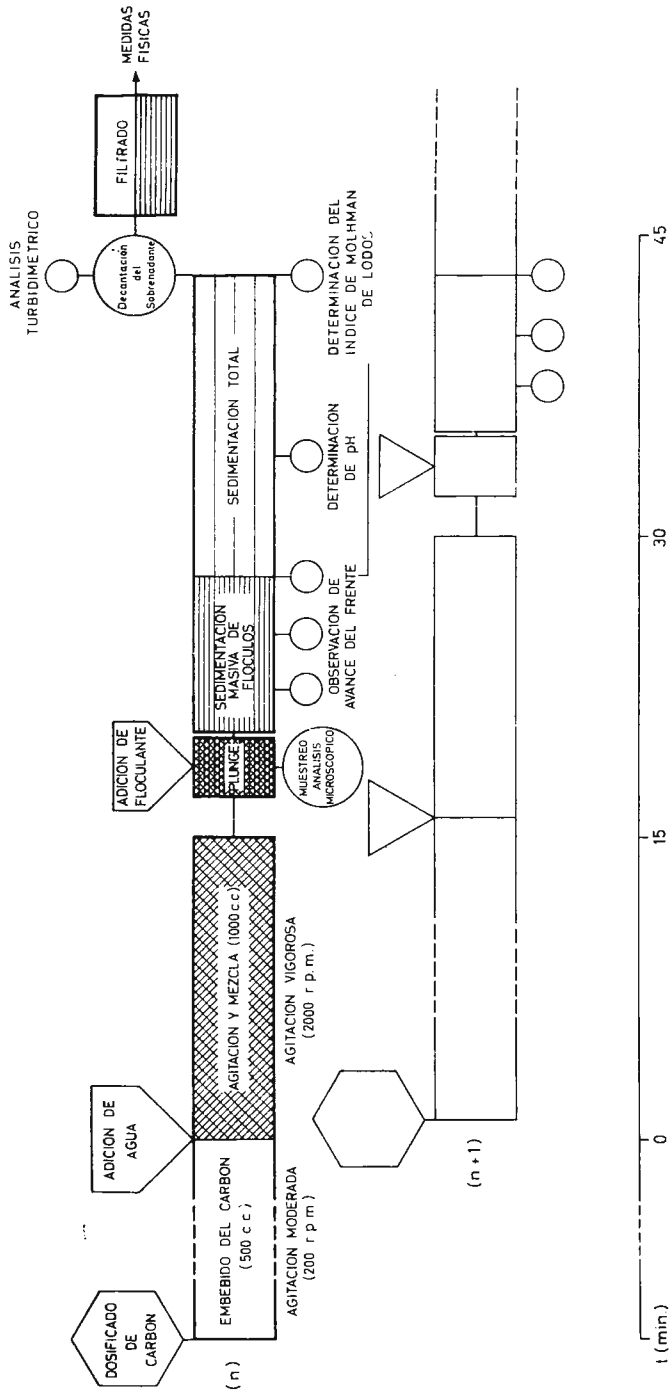


Fig. 19 - Esquema de operación en el estudio comparativo de floculantes.

Con el objeto de utilizar una referencia general, estas disoluciones han sido preparadas al 1%, utilizándose el nomograma propuesto por CHATTOPADHYAY y CHAKRAVARTI (34) que permite una rápida conversión entre las diferentes formas de expresar la dosificación.

Se ha comprobado que una reagitación del sedimento no reproduce los valores obtenidos, debido a la disgregación de los flóculos, obteniéndose sobrenadante de mayor turbidez en partículas de carbón, aún cuando su turbidez sea menor en arcillas, El avance del frente en estas condiciones es menos nítido.

El estudio realizado ha contemplado los siguientes aspectos:

1. Efecto de diferentes tipos de floculantes en la sedimentación de suspensiones para una concentración constante de floculante y de sólidos en suspensión.
- 2.a El efecto de la concentración de sólidos sobre la velocidad de sedimentación para diferentes tipos de floculantes utilizando las mismas dosis.
- 2.b El efecto de la concentración de sólidos sobre la velocidad de sedimentación para diferentes dosis del mismo floculante.
3. Efecto de la dosis de floculante sobre la velocidad de sedimentación para una suspensión de concentración determinada, utilizando diferentes floculantes.
4. Efecto del pH sobre la acción de los floculantes.
5. Efecto combinado del floculante y electrolitos comunes.

La generalización de resultados no es totalmente válida, ya que la actividad relativa de los diferentes floculantes (velocidad de sedimentación y el índice de clarificación) varía en función del intervalo de concentraciones.

En la Fig. 20. se dan ejemplos de las diferentes representaciones gráficas que permiten la elección del floculante, en función del intervalo de composiciones y de la dosificación relativa, para un determinado efluente residual, de acuerdo con el criterio utilizado en nuestros experimentos.

— En el gráfico (20/1) se ilustra el avance del frente de sedimentos en función del tiempo, para diferentes tipos de floculantes, siendo c_{F1} la concentración de floculante y c_{p1} la concentración de sólidos en suspensión. En estas condiciones, la eficacia de la floculación para una misma clarificación sería ($E_I > E_{II} > E_{III}$), Z_W permite obtener el volumen de sedimentos. Para una misma clarificación. Sería preferible un valor de Z_W , mínimo (máxima compresión de lodos).

— En el gráfico (20/2) se indica como la actividad de sedimentación puede invertirse al variar la concentración de la suspensión c_p para una misma dosis de cada floculante c_{F1} . En el gráfico (20/3) se ilustra la variación casi regular de la actividad de sedimentación para determinadas dosis de un floculante, (I), al variar la concentración de la suspensión.

Las pruebas de "jar test" han de hacerse bajo un doble criterio de optimización :

1. Determinar la dosificación más eficaz de floculante c_F/c_p .
2. Determinar el valor de la concentración de sólidos más adecuada para una buena visualización del proceso de sedimentación.

Sin embargo, la velocidad de sedimentación es función de c_p , aún para relaciones constantes c_F/c_p , tal y como se indica en (20/4) lo cual corrobora la dependencia de la velocidad de sedimentación de los flóculos de la porosidad de la suspensión. Una vez superada la capacidad de adsorción, la velocidad de sedimentación no es función de la dosis de floculante.

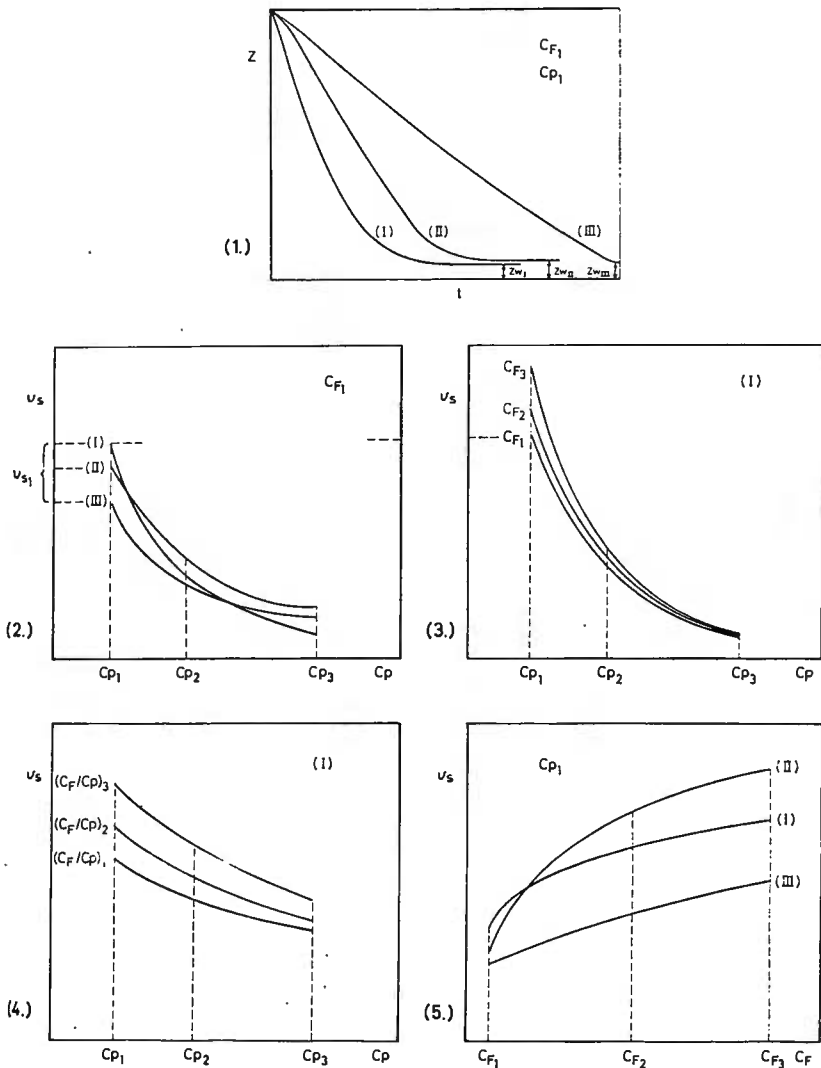


Fig. 20 Criterio de elección y dosificación de de flocculantes.

— En el gráfico (20/5) se pone de manifiesto la posible inversión de la actividad de sedimentación, al variar la dosis de floculante, para una determinada suspensión de sólidos de concentración c_{p1} . lo cual se representaría en el gráfico (20/4) en forma de haces de curvas que se cruzarían.

A partir de los datos de CHATTOPADYHAY (34,35), obtenidos para lodos carbonosos de diversas procedencias, con la serie de floculantes Serofloc y Sedipur y de acuerdo con nuestras propias experiencias, parece factible la determinación experimental de unos parámetros característicos de la actividad de cada floculante. Mediante estos parámetros puede estimarse la conveniencia de uno u otro floculante en función de las condiciones de operación, dosificación, naturaleza de sedimentos, etc. Por supuesto que estos parámetros empíricos tendrían un intervalo de validez relativamente limitado, pero su conocimiento serviría para estimar la eficacia de sedimentación previamente a cualquier experimento.

Considerando el gráfico (20), puede aceptarse que en un intervalo relativamente pequeño, la velocidad de sedimentación se relaciona con la concentración de sólidos en suspensión mediante la expresión aproximada :

$$v_s = k \left(\frac{c_F}{c_P} \right)^n \left[c_P + \left(\frac{v_{s\infty}}{k \left(\frac{c_F}{c_P} \right)^m} \right)^{1/n} \right]^n \quad (6)$$

aceptando que, a dilución infinita la velocidad de sedimentación adopta un valor constante e independiente por tanto del aditivo.

Sin embargo, la necesidad de introducir varios parámetros, a pesar de las simplificaciones aceptadas para el planteamiento de esta aproximación, ponen de manifiesto el grado de empirismo de este tipo de pruebas y la ineludible necesidad de una abundante experimentación- según el esquema descrito y previamente a toda operación a gran escala- para cada efluente en particular.

Esta rutina, que es la que hemos seguido en las etapas iniciales de la puesta a punto de una planta piloto para la si
Fundación Juan March (Madrid)

mulación de las condiciones de lavado de carbón, y posterior floculación, sedimentación y filtración en circuito cerrado (31) ha motivado y justificado el diseño y operación con un sedimentógrafo fotosensible, de concepción original, que permite obviar los errores de experimentación, la fatigosa reiteración de la misma y el difícil análisis del período postcrítico de compresión de lodos (Véase Fig. 5 ,pág.15) (30).

En la pág. 47, Fig.21, se recogen-a título de ejemplo- tres gráficos correspondientes a curvas de sedimentación (en el período de velocidad constante) para diversos floculantes utilizados, en las condiciones particulares que se indican en el margen inferior izquierdo. Las series se han realizado, generalmente, para tres concentraciones de partículas ,10,20 y 40 g/l y tres dosis de floculante para cada concentración,1, 5 y 10 ppm, ajustándose los zatos z vs. t , por mínimos cuadrados, a la ecuación de una recta, obteniéndose siempre regresiones lineales superiores a 0.998 (valores aceptables para la precisión de este tipo de técnicas). Excepcionalmente (36) se hicieron series de 15 valores de la concentración inicial, entre 10 y 100 g/l, con el objeto de determinar la curva característica de densidad de flujo de sólidos,(véase Fig. 8 y 9 ,págs.19 y 20). Estas curvas de sedimentación han de ser analizadas de acuerdo con el criterio expuesto para 20/1, página 43.

En la Fig.22 se presenta la dependencia entre la velocidad de sedimentación y la concentración de partículas (ajustable a diversas formas de la ecuación base de RICHARDSON y ZAKI) para diferentes concentraciones de floculante. Estas curvas han de ser analizadas de acuerdo con el criterio expuesto para 20/2, página 43.

En la Fig.23 se analiza la variación de la velocidad de sedimentación para cada floculante. Esta gráfica ha de analizarse se acuerdo con el criterio expuesto para 20/4 .Como se desprende de su observación, la eficacia de los diferentes polielectrolitos es variable con el intervalo de concentración y dosis, en una forma que, en primera aproximación, se ajustaría a la ecuación (6) .

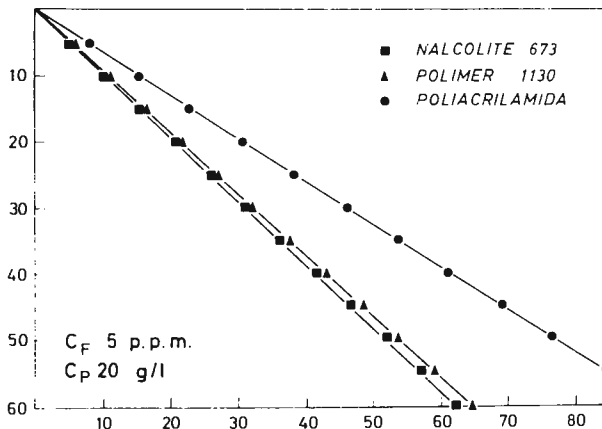
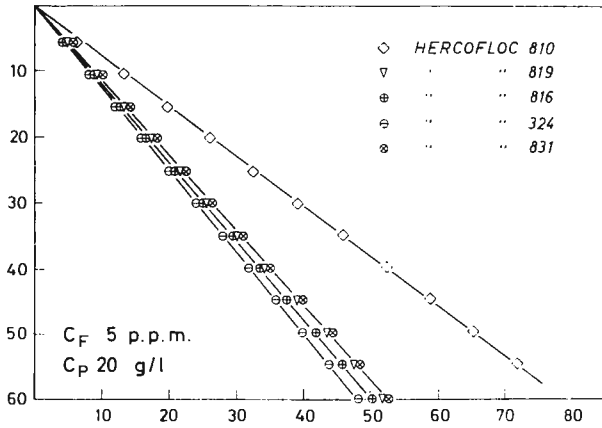
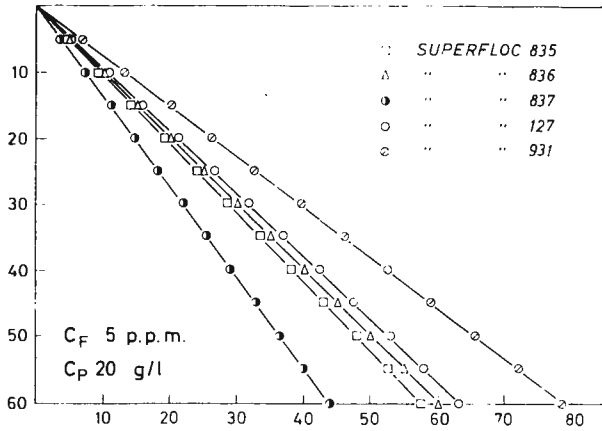


Fig. 21.- Curvas de sedimentación (período de velocidad constante)

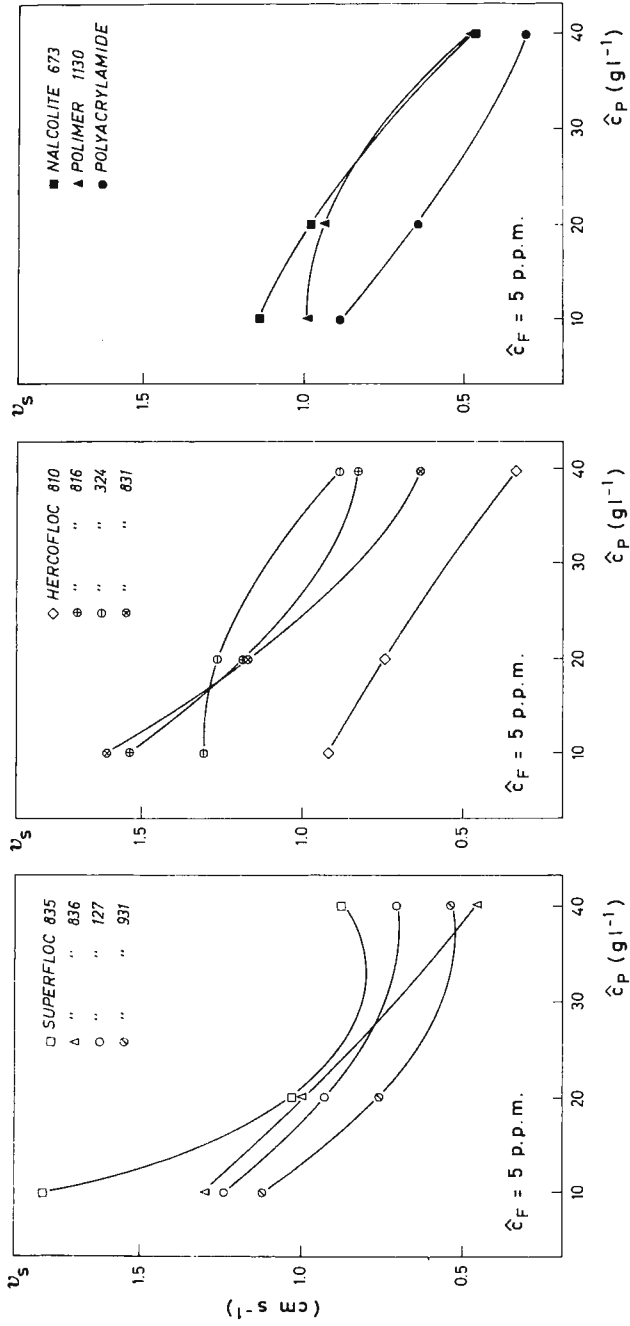


Fig.22.- Dependencia entre la velocidad de sedimentación y la concentración de lodo

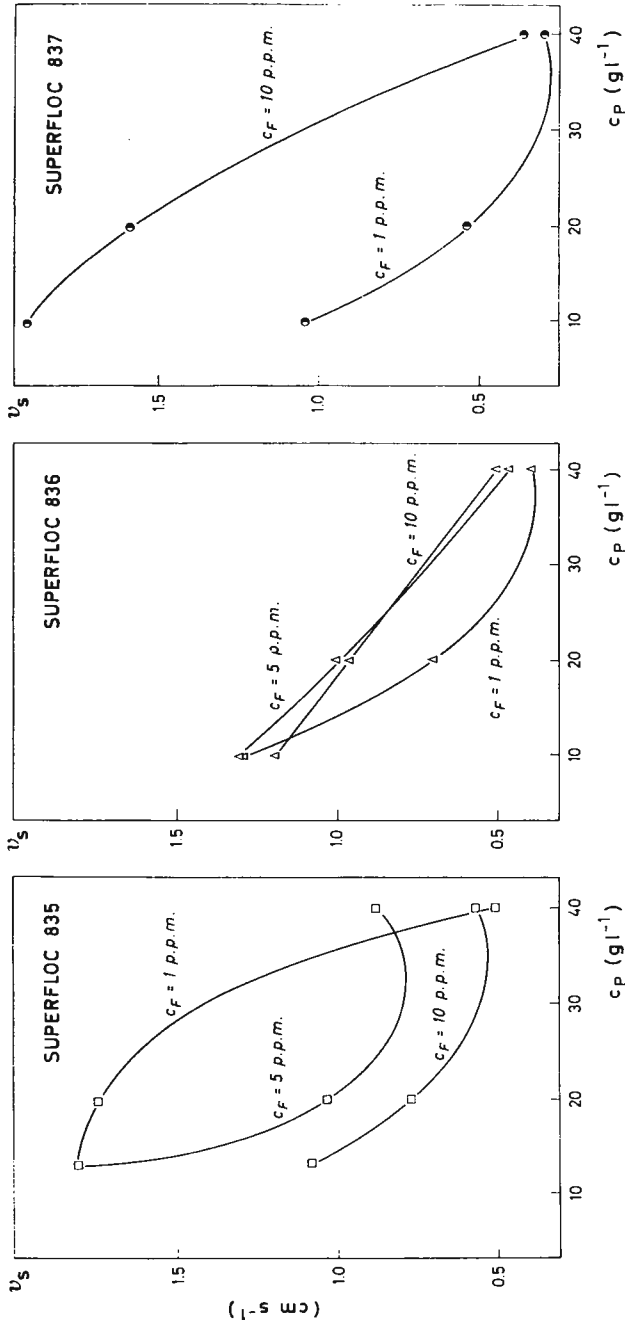


Fig. 23 .- Curvas características de cada floculante

3.2. Pruebas de filtración

Los tratamientos secundarios, flotación y sedimentación de suspensiones floculadas, conectan con las operaciones de concentración, secado e/o incineración a través de una etapa de filtración.

Es preciso, para completar este estudio, hacer un somero análisis de la influencia que el empleo de agentes floculantes pueda tener sobre la filtrabilidad de lodos, ya que el balance global del proceso ha de considerar la clarificación alcanzada frente a la dificultad de su consecución, sin olvidar que el proceso de recuperación de finos de carbón no puede considerarse completo hasta que estas partículas no hayan sido retiradas en forma de *briquets* aptos para su combustión.

La descripción de la técnica utilizada escapa de los límites de esta monografía, encontrándose sintetizada en la cita bibliográfica (29).

Entre las variables cuya intervención en los parámetros de filtración resulta evidente, presión, espesor de la torta, viscosidad del líquido, sección de filtrado y permeabilidad del lecho, esta última magnitud engloba propiedades, como la ponsidad y el tamaño de partícula, condicionadas-aún para un mismo tipo de suspensión (granulometría, y concentración)-por la presencia de aditivos y coadyuvantes.

Ha de tenerse presente el reciclado que determina la presencia de floculantes en las etapas de filtración, y que el comportamiento de los mismos no puede predecirse de forma general.

La independencia de las propiedades del lecho respecto a la presión aplicada depende de la energía superficial de las partículas. Partículas grandes y rígidas permiten filtrados rápidos y uniformes con cargas de presión relativamente bajas. Sin embargo, los flóculos de carbón de acuerdo con su observación al microscopio se presentan como conglomerados de crecimiento irregular, por lo que su depósito sobre el medio filtrante puede dar lugar a la constitución de una torta compacta y sensible a la presión.

Las moléculas de aditivo fijadas sobre la superficie de la micela carbonosa determinan una disminución de su e

nergía superficial, $w_{P/L}$, de forma que el precipitado puede adoptar una contextura ligeramente gelatinosa de baja permeabilidad. GRUMBERG y NISSAN hallaron que la velocidad de flujo en filtración a presión constante depende, no sólo de la viscosidad, sino también de la tensión superficial de la fase fluida.

En estas condiciones, la adición de mayores cantidades de coadyuvante obviaría en parte estas dificultades, lo que implicaría también un incremento en los costes de operación y una modificación de la composición de los finos recuperados.

Por otra parte, al darse un flujo de partículas cargadas superficialmente, a través de un medio también cargado, pueden aparecer fenómenos electrocinéticos, de acuerdo con la teoría de RUTH, por lo que se da lugar a componentes de movimiento debidos a electroósmosis.

El proceso de filtración discontinua transcurre según dos mecanismos diferenciados. Es posible que el cambio de pendiente de la curva $\Delta t/\Delta v$ vs. V :

$$\frac{dt}{dv} = \frac{1}{Kp} V + \frac{\mu R_m}{S(-\Delta p_c)} \quad (7)$$

se deba a un acanalamiento inicial del medio filtrante, que se recluye por las partículas depositadas, lo que incrementa la resistencia específica del proceso de filtración en forma progresiva. Cuando estos poros quedan totalmente ocluidos comienza a formarse la torta y el aumento de resistencia es uniforme. Caso de utilizarse polielectrolitos el período de inducción es menor.

Los polielectrolitos aumentan mucho la resistencia del medio filtrante, mientras que los floculantes convencionales, almidón e hidróxido cálcico, producen pequeñas alteraciones. Esto es debido, sin duda, a la formación de flóculos grandes, es decir, a la naturaleza del proceso de floculación-agregación.

BIBLIOGRAFIA

- (1) REPORT A.C.S., "Cleaning our Environment", Washington D.C. (1969).
- (2) BLANIC R., "Eaux Urbaines et eaux Industrielles", Industrie Minerale, Sup. III (1973).
- (3) VIAN A., OCON J., "Elementos de Ingenieria Quimica", Aguilar S.A., Esp., (1950).
- (4) DEGREMONT, "Memento Technique de l'Eau", (1973).
- (5) SHAW B.J., "Surface and colloids Chemistry", Dep. Chem. and Biol. Publ. Liverpool College (1968) Ed. Alhambra (1970).
- (6) PERRY J.H., "Chemical Engineer's Handbook", Mc Graw Hill Book Co. Inc. (1964).
- (7) PERRY J.H., PERRY R.H., "Engineering Manual", McGraw Hill Book Co. Inc. (1966).
- (8) COCA J., BUENO J.L. Ing. Quim. 98, 153 (1977)
- (9) GRAHAME, D.C., Chem. Rev., 41, 441, (1947).
- (10) LUND H.F., "Industrial Pollution Control Handbook", Mc.Graw Hill, New York, (1971).
- (11) MORELAND C., Canadian Jour. Of Chem. Eng., 41, 108-110 (1963).
- (12) OOSAWA F. "Polyelectrolites", M. Dekker. Inc. N.Y. London (1971).
- (13) COULSON J.M., RICHARDSON J.F. "Chemical Engineering", Pergamon Press London (1955).
- (14) KOTKIN A.M., Rozhnova E.E., Cok Chemistry, 12, 3-7 (1962).
- (15) BROWN G.G. "Unit operations", John Wiley Sons. Inc. N.Y. (1965).
- (16) KYNCH G.J., Trans. Faraday Soc., 48, 166, (1952).
- (17) LINDER S.E., PICTON H., J. Chem. Soc. London, 61, 148, (1892).

- 18) RICHARDSON J.F., ZAKI, W.N., *Trans. Inst. Chem. Eng.* 32 (1954).
- 19) SHIRATO M., KATO H., *Journal of Chem. Eng. of Japan*, 3, 1, 98-104 (1970).
- 20) COE H.S., CLEVENGER G.H., *Trans. Am. I.M.M.E.*, 55, 356, 191
- 21) YOSHIOKA N., *Kagaku Kogaku*, 21, 66, 1957
- 22) TALMAGE W.P., FITCH E.B., *Ind. Eng. Chem.*, 47(1), 38, 1955
- 23) RAO M.N., *Environmental Health*, 10, 2-15, (1968).
- 24) STERN O., *Z. Electrochem*, 30, 508, (1927).
- 25) VERWY E.J., OVERBEEK J., "Theory of the stability of Lyophobic Colloids", Amsterdam, Elsevier Pub.Co. (1948).
- 26) COCA J., BUENO J.L., SASTRE H., *Ing. Quím.*, 108, 105 (1978)
- 27) COCA J., BUENO J.L., LAVIN A.G., *Ing. Quím.* (en prep.)
- 28) COCA J., BUENO J.L., CANIBANO J.G., *Cont.*, VII, 70, 13, 78
- 29) COCA J., HACHON A., BUENO J.L., AGUADO J.M.V., *Acta Científica Compostelana*, 19, 29 (1977)
- 30) BUENO J.L., COCA J., CANIBANO J.G., *1^{er} Cong. Mediterraneo de Ing. Quím.*, Vol. I, 756, (1978)
- 31) LAVIN A.G., *Tesis Doctoral, Univ. de Oviedo* (en realiz.)
- 32) WATER CONTROL RESEARCH, "Studies on dosificación of Coal Mine Drainage Sludge", Ser. 14010 EJT 09, (1971).
- 33) DICK R.I., *Effluent and Water Treatment Jour.* 11, 597-603, (1972).
- 34) CHATTOPAYAY J., CHAKRAVARTI A.D., SARKAR G.G., *Journal of Mines Metals & Fuels, Spec. Iss.* 6/2, 89-97, (1964).
- 35) CHATTOPAYAY J., CHAKRAVARTI A.D., SARKAR G.G., LAHIRI A., *J. of Min. and Fuels*, 6/2, 4, (1961)
- 36) BUENO J.L., COCA J., SANTAMARIA P., *IV Simposio Industria y medio ambiente, Madrid 1978*, (en prensa)
- 37) DARCY H.P.G., "Les Fontaines publiques de la ville de Dijon", Paris (1856)

SIMBOLOS

A	Superficie de un sedimentador, L^2
c_F	Concentración de floculante, ML^{-3}
c_P	Concentración de partículas en suspensión, ML^{-3}
c_W	Composición de lodos, ML^{-3}
D	Diámetro del sedimentador, L
<D>	Diámetro aparente de tamizado, L
D	Diámetro de una partícula sólida, L
D^p	Diámetro de un agregado flocular, L
E^p	Eficacia de Sedimentación, ()
F^o	Caudal de alimentación, L^3T^{-1}
f	Coefficiente de rozamiento, MT^{-1}
G	Concentración de cantidad de movimiento, $ML^{-2}T^{-1}$
g	Aceleración de la gravedad, LT^{-2}
K^-	Coefficiente de corrección de la ecuación de Stokes, ()
K_L	Parámetro de flujo, ()
m, n, k_1, k_2	Parámetros característicos de cada floculante
m_p	Masa de una partícula, M
R	Densidad de flujo de cantidad de movimiento a través de un sedimentador, $ML^{-1}T^{-2}$
Re	Número de Reynolds, ()
R_m	Resistencia de un medio filtrante, ()
S^m	Concentración de flujo de sólidos, $ML^{-2}T^{-1}$
T	Temperatura absoluta, θ
t	Tiempo, T
u	Velocidad de transmisión del compactado, LT^{-1}
v_F	Velocidad media de una fase fluída, LT^{-1}
v^F	Velocidad libre de una fase fluída, LT^{-1}
V	Capacidad de espesamiento, $M^{-1}L^3, ()$
v_∞	Velocidad límite de caída libre de una partícula, LT^{-1}
v_o	Velocidad de la partícula a dilución infinita en recipientes de dimensiones limitadas, LT^{-1}
v_L	Velocidad de flujo de desplazamiento líquido, LT^{-1}
v_s	Velocidad de avance del frente de sedimentos, LT^{-1}
v_{sm}	Velocidad de sedimentación en el período de sedimentación constante, LT^{-1}
v_p	Velocidad relativa partícula fluído para conjuntos de partículas, $LT^{-1} ()^{-2}$
W	Trabajo de adhesión, MT^{-2}
Z_w	Espesor de sedimentos, L



FUNDACION JUAN MARCH
SERIE UNIVERSITARIA

Títulos Publicados:

1. — *Semántica del lenguaje religioso.* / A. Fierro
(Teología. España, 1973)
2. — *Calculador en una operación de rectificación discontinua.* / A. Mulet
(Química. Extranjero, 1974)
3. — *Skarns en el batolito de Santa Olalla.* / F. Velasco
(Geología. España, 1974)
4. — *Combustión de compuestos oxigenados.* / J. M. Santiuste
(Química. España, 1974)
5. — *Películas ferromagnéticas a baja temperatura.* / José Luis Vicent López
(Física. España, 1974)
6. — *Flujo inestable de los polímeros fundidos.* / José Alemán Vega
(Ingeniería. Extranjero, 1975)
7. — *Mantenimiento del hígado dador in vitro en cirugía experimental.* /
José Antonio Salva Lacombe (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1973)
8. — *Estructuras algebraicas de los sistemas lógicos deductivos.* / José Plá Carrera
(Matemáticas. España, 1974)
9. — *El fenómeno de inercia en la renovación de la estructura urbana.* /
Francisco Fernández-Longoria Pinazo (Urbanización del Plan Europa 2.000
a través de la Fundación Europea de la Cultura)
10. — *El teatro español en Francia (1935—1973).* / F. Torres Monreal
(Literatura y Filología. Extranjero, 1971)
11. — *Simulación electrónica del aparato vestibular.* / J. M. Drake Moyano
(Métodos Físicos aplicados a la Biología. España, 1974)
12. — *Estructura de los libros españoles de caballerías en el siglo XVI.* /
Federico Francisco Curto Herrero (Literatura y Filología. España, 1972)
13. — *Estudio geomorfológico del Macizo Central de Gredos.* /
M. Paloma Fernández García (Geología. España, 1975)
14. — *La obra gramatical de Abraham Ibn c Ezra.* / Carlos del Valle Rodríguez
(Literatura y Filología. Extranjero, 1970)

- 15.— *Evaluación de Proyectos de Inversión en una Empresa de producción y distribución de Energía Eléctrica.* / Felipe Ruíz López (Ingeniería. Extranjero, 1974)
- 16.— *El significado teórico de los términos descriptivos.* / Carlos Solís Santos (Filosofía. España, 1973)
- 17.— *Encaje de los modelos econométricos en el enfoque objetivos-instrumentos relativos de política económica.* / Gumersindo Ruíz Bravo (Economía. España, 1971)
- 18.— *La imaginación natural (estudios sobre la literatura fantástica norteamericana).* / Pedro García Montalvo (Literatura y Filología. Extranjero, 1974)
- 19.— *Estudios sobre la hormona Natriurética.* / Andrés Purroy Unanua (Medicina, Farmacia y Veterinaria. Extranjero, 1973)
- 20.— *Análisis farmacológico de las acciones miocárdicas de bloqueantes Beta-adrenérgicos.* / José Salvador Serrano Molina (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1970)
- 21.— *El hombre y el diseño industrial.* / Miguel Durán-Lóriga (Artes Plásticas. España, 1974)
- 22.— *Algunos tópicos sobre teoría de la información.* / Antonio Pascual Acosta (Matemáticas. España, 1975)
- 23.— *Un modelo simple estático. Aplicación a Santiago de Chile.* / Manuel Bastarache Alfaro (Arquitectura y Urbanismo. Extranjero, 1973)
- 24.— *Moderna teoría de control: método adaptativo-predictivo. Teoría y realizaciones.* / Juan Manuel Martín Sánchez (Ingeniería. España, 1973)
- 25.— *Neurobiología (I Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1977)*
- 26.— *Genética (I Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1977)*
- 27.— *Genética (I Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1977)*
- 28.— *Investigación y desarrollo de un analizador diferencial digital (A.D.D.) para control en tiempo real.* / Vicente Zugasti Arbizu (Física. España, 1975)
- 29.— *Transferencia de carga en aleaciones binarias.* / Julio A. Alonso (Física. Extranjero, 1975)
- 30.— *Estabilidad de osciladores no sinusoidales en el rango de microondas.* / José Luis Sebastián Franco (Física. Extranjero, 1974)

- 31.— *Estudio de los transistores FET de microondas en puerta común.*/ Juan Zapata Ferrer. (Ingeniería. Extranjero, 1975).
- 32.— *Estudios sobre la moral de Epicuro y el Aristóteles esotérico.*/ Eduardo Acosta Méndez. (Filosofía. España, 1973).
- 33.— *Las Bauxitas Españolas como mena de aluminio.*/ Salvador Ordóñez Delgado. (Geología. España, 1975).
- 34.— *Los grupos profesionales en la prestación de trabajo: obreros y empleados.*/ Federico Durán López. (Derecho. España, 1975).
- 35.— *Obtención de Series aneuploides (monosómicas y ditelosómicas) en variedades españolas de trigo común.*/ Nicolás Jouve de la Barreda. (Ciencias Agrarias. España, 1975).
- 36.— *Efectos dinámicos aleatorios en túneles y obras subterráneas.*/ Enrique Alarcón Alvarez. (Ingeniería. España, 1975).
- 37.— *Lenguaje en periodismo escrito.*/ Fernando Lázaro Carreter, Luis Michelena Elissalt, Robert Escarpit, Eugenio de Bustos, Víctor de la Serna, Emilio Alarcos Llorach y Juan Luis Cebrián. (Seminario organizado por la Fundación Juan March los días 30 y 31 de mayo de 1977).
- 38.— *Factores que influyen en el espigado de la remolacha azucarera, Beta vulgaris L.*/ José Manuel Lasa Dolhagaray y Antonio Silván López. (Ciencias Agrarias. España, 1974).
- 39.— *Compacidad numerable y pseudocompacidad del producto de dos espacios topológicos. Productos finitos de espacios con topologías proyectivas de funciones reales.*/ José Luis Blasco Olcina. (Matemáticas. España, 1975).
- 40.— *Estructuras de la épica latina.*/ M^a. del Dulce Nombre Estefanía Alvarez. (Literatura y Filología. España, 1971).
- 41.— *Comunicación por fibras ópticas.*/ Francisco Sandoval Hernández. (Ingeniería. España, 1975).
- 42.— *Representación tridimensional de texturas en chapas metálicas del sistema cúbico.*/ José Antonio Pero-Sanz Elorz. (Ingeniería. España, 1974).
- 43.— *Virus de insectos: multiplicación, aislamiento y bioensayo de Baculovirus.*/ Cándido Santiago-Alvarez. (Ciencias Agrarias. Extranjero, 1976).
- 44.— *Estudio de mutantes de saccharomyces cerevisiae alterados en la biosíntesis de proteínas.*/ Lucas Sánchez Rodríguez. (Biología. España, 1976).

45. — *Sistema automático para la exploración del campo visual.* José Ignacio Acha Catalina. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1975).
46. — *Propiedades físicas de las variedades de tomate para recolección mecánica.* Margarita Ruiz Altisent. (Ciencias Agrarias. España 1975).
47. — *El uso del ácido salicílico para la medida del pH intracelular en las células de Ehrlich y en escherichia coli.* Francisco Javier García-Sancho Martín. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. Extranjero, 1974).
48. — *Relación entre iones calcio, fármacos ionóforos y liberación de noradrenalina en la neurona adrenérgica periférica.* Antonio García García. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1975).
49. — *Introducción a los espacios métricos generalizados.* Enrique Trillas y Claudi Alsina. (Matemáticas. España, 1974).
50. — *Síntesis de antibióticos aminoglicosídicos modificados.* Enrique Pando Ramos. (Química. España, 1975).
51. — *Utilización óptima de las diferencias genéticas entre razas en la mejora.* Fernando Orozco y Carlos López-Fanjul. (Biología Genética. España, 1973).
52. — *Mecanismos neurales de adaptación visual a nivel de la capa plexiforme externa de la retina.* Antonio Gallego Fernández. (Biología Neurobiología. España, 1975).
53. — *Compendio de la salud humana de Johannes de Ketham.* M^a. Teresa Herrera Hernández. (Literatura y Filología. España, 1976).
54. — *Breve introducción a la historia del Señorío de Buitrago.* Rafael Flaquer Montequi. (Historia. España, 1975).
55. — *Una contribución al estudio de las teorías de cohomología generalizadas.* Manuel Castellet Solanas. (Matemáticas. Extranjero, 1974).
56. — *Fructosa 1,6 Bisfosfatasa de hígado de conejo: modificación por proteasas lisosomales.* Pedro Sánchez Lazo. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. Extranjero, 1975).
57. — *Estudios sobre la expresión genética de virus animales.* Luis Carrasco Llamas. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. Extranjero, 1975).
58. — *Crecimiento, eficacia biológica y variabilidad genética en poblaciones de dípteros.* Juan M. Serradilla Manrique. (Ciencias Agrarias. Extranjero, 1974).

- 59.— *Efectos magneto-ópticos de simetría par en metales ferromagnéticos.* / Carmen Nieves Afonso Rodríguez. (Física. España, 1975).
- 60.— *El sistema de Servet.* / Angel Alcalá Galve. (Filosofía. España, 1974).
- 61.— *Dos estudios sobre literatura portuguesa contemporánea.* / David Mourão-Ferreira y Vergilio Ferreira. (Literatura y Filología, 1977).
- 62.— *Sistemas intermedios.* / María Manzano Arjona. (Filosofía. España, 1975).
- 63.— *A la escucha de los sonidos cerca de T_λ en el ^4He líquido.* / Félix Vidal Costa. (Física. Extranjero, 1974).
- 64.— *Simulación cardiovascular mediante un computador híbrido.* José Ramón Farré Muntaner. (Ingeniería. España, 1976).
- 65.— *Desnaturalización de una proteína asociada a membrana y caracterización molecular de sus subunidades.* / José Manuel Andreu Morales. (Biología. España, 1976).
- 66.— *Desarrollo ontogénico de los receptores de membrana para insulina y glucagón.* / Enrique Blázquez Fernández. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1976).
- 67.— *La teoría de los juegos semánticos. Una presentación.* / Juan José Acero Fernández. (Filosofía. Extranjero, 1974).
- 68.— *El problema de la tierra en el expediente de Ley Agraria.* / Margarita Ortega López. (Historia. España, 1976).
- 69.— *Razas vacunas autóctonas en vías de extinción. (Aportaciones al estudio genético).* / Miguel Vallejo Vicente. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1976).
- 70.— *Desviaciones del sistema y de la norma de la lengua en las construcciones pronominales españolas.* / María Antonia Martín Zorraquino. (Literatura y Filología. España, 1974).
- 71.— *Sociología del ejército español en el siglo XIX.* / Fernando Fernández Bastarreche. (Historia. España, 1977).
- 72.— *La filosofía hegeliana en la España del siglo XIX.* / Juan Francisco García Casanova. (Filosofía. España, 1976).

73. – *Procesamiento de datos lingüísticos. Modelo de traducción automática del español al alemán.* / Montserrat Meya Llopart. (Literatura y Filología. Extranjero, 1976).
74. – *La Constitución de 1931 y la autonomía regional.* / Adolfo Hernández Lafuente. (Ciencias Sociales. España, 1976).
75. – *El modelo constitucional español del siglo XIX.* / Miguel Artola Gallego. (Historia, 1979).
76. – *Estudio de la susceptibilidad magnetoeléctrica en el Cr_2O_3 policristalino, por el método de la constante dieléctrica.* / Rafael C. Martín Pérez. (Ciencias Físicas. España, 1970).
77. – *C-14 y Prehistoria de la Península Ibérica.* / M. Almagro-Gorbea, F. Bernaldo de Quirós, G. A. Clark, R. de Balbín-Behrmann, G. Delibes, J. J. Eiroa, U. Espinosa, M. Fernández-Miranda, M. D. Garralda, A. González, M. González, F. Gusi, P. López, B. Martí, C. Martín de Guzmán, A. Morales, A. Moure, C. Olaria, M. Sierra y L. G. Strauss. (Reunión celebrada en la Fundación Juan March el día 14 de abril de 1978).
78. – *Cultura en periodismo.* / Manuel Martín Serrano, Juan Ramón Masoliver, Rafael Conte Oroz, Carlos Luis Alvarez, Amando de Miguel, Manuel Seco, José Luis Abellán, André Fontaine. (Seminario de "Cultura en periodismo", celebrado en la Fundación Juan March, los días 26 y 27 de junio de 1978).
79. – *Las Giberelinas. Aportaciones al estudio de su ruta biosintética.* / Braulio M. Fraga González. (Ciencias Agrarias. Extranjero, 1976).
80. – *Reacción de Amidas con compuestos organoaluminicos.* / María Dolores Guerra Suárez. (Química. España, 1976).
81. – *Sobre Arquitectura Solar.* / Guillermo Yáñez Parareda. (Arquitectura y Urbanismo. España, 1974).
82. – *Mecanismo de las reacciones de iodación y acoplamiento en el tiroides.* / Luis Lamas de León. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1977).
83. – *La Economía y la Geomatemática en prospección geoquímica.* / Carlos Díez Viejobueno. (Geología. España, 1976).
84. – *Nitrosación de aminas secundarias como factor de carcinogénesis ambiental.* / José Repollés Moliner. (Química. Extranjero, 1975).

- 85.— *Las enseñanzas secundarias en el País Valenciano.* / María José Sirera Oliag. (Ciencias Sociales. España, 1977).
- 86.— *Flora y fauna acuáticas.* / José Manuel Viéitez Martín, Ricardo Anadón Alvarez, Jesús Angel Ortea Rato, Isabel Moreno Castillo, Manuel Rubió Lois, José Carlos Pena Alvarez, María Rosa Miracle Solé. (II Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1979).
- 87.— *Botánica.* / Salvador Rivas Martínez, Arnoldo Santos Guerra, César Gómez Campo, Miguel Carravedo Fantova, Nicolás Jouve de la Barreda, Fernando Pérez Camacho. (II Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1979).
- 88.— *Zoología.* / Miguel Cordero del Campillo, Antonio Palanca Soler, Alfredo Salvador Milla, José M. Génis Gálvez, María Teresa Alberdi Alonso. (II Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1979).
- 89.— *Zoología.* / Juan Mayol Serra, Francisco Bernis Madrazo, Miguel Delibes de Castro, Isaías Zarazaga Burillo. (II Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1979).
- 90.— *Master en Planificación y Diseño de Servicios Sanitarios.* / Francisco Pernas Gali. (Arquitectura y Urbanismo. Extranjero, 1977).
- 91.— *Ecología comparada de dos playas de las Rías de Pontevedra y Vigo.* / José M. Viéitez Martín. (Biología. España, 1976).
- 92.— *Estudios estructurales de la glucógeno fosoforilasa b.* / Manuel Cortijo Mérida y Francisco García Blanco. (Biología. España, 1973).
- 93.— *Regulación de la secreción de LH y prolactina en cuadros anovulatorios experimentales.* / Enrique Aguilar Benitez de Lugo. (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1977).
- 94.— *La Catedral de Sevilla.* / Teodoro Falcón Márquez. (Artes Plásticas. España, 1976).

