

C3

SIMULACIÓN DE PROCESOS CON DISOLUCIONES ALTAMENTE CONCENTRADAS: UNA LIBRERÍA ECOSIMPRO PARA APLICACIONES AMBIENTALES

Ana Belen Mejias Cordero
Técnicas Reunidas, División I+D
C/ Sierra Nevada Nº 16 San Fernando de Henares (28830)
abmejias@tecnicasreunidas.es

Jesús Palma del Val
Técnicas Reunidas, División I+D
C/ Sierra Nevada Nº 16 San Fernando de Henares (28830)
jpalma@tecnicasreunidas.es

Resumen

En esta presentación se resume el trabajo realizado por la división de investigación y desarrollo de Técnicas Reunidas durante los años 1999 – 2000 para el proyecto SIMTECO de la comunidad europea en colaboración con Empresarios Agrupados y Bristol Water. En el se estudió las posibles aplicaciones que ECOSIMPRO ofrecía a la división de investigación y desarrollo, y las mejoras que podía aportar el uso de un simulador versátil como Ecosimpro en el desarrollo de procesos industriales. Para ello se eligió como proceso base a simular un proceso de recuperación de Zinc de elevada pureza por un ciclo combinado de extracción con disolventes y electrolisis, partiendo de materias primas o secundarios de zinc ya sea en forma sólida o líquida. Este proceso fue elegido por contener la mayoría de las etapas usadas normalmente en la recuperación de metales pesados de efluentes industriales y mineros.

Palabras Clave: Tratamiento de efluentes industriales, extracción de Zinc, lixiviación, neutralización, electrolisis, sedimentación, filtración.

1 INTRODUCCIÓN

Las actividades de investigación de la división de investigación y desarrollo de Técnicas Reunidas (TR), se centran fundamentalmente en la recuperación de reactivos químicos agotados, recuperación de metales pesados de efluentes líquidos y sólidos, el beneficio de materiales secundarios, etc.

El objetivo principal de estas investigaciones es el desarrollo de un proceso con aplicación industrial. El salto que se produce desde la investigación de un proceso a nivel de laboratorio a su incorporación al mercado como planta industrial pasa por el testeo del nuevo proceso en planta piloto, para comprobar su validez técnica y económica.

Este pilotaje conlleva numerosos costes de instalación, operación y mano de obra, consumo de reactivos y electricidad, etc, que pueden ser minimizados con el uso de un simulador dinámico como ECOSIMPRO.

Otra ventaja fundamental del uso de simuladores en estos casos es la reducción de tiempo que se necesita para obtener las condiciones óptimas de operación, ya que la velocidad de simulación es mucho más elevada. Esto unido a la posibilidad de ser usada como herramienta de entrenamiento para operarios, hace que los elementos de simulación sean necesarios para el desarrollo de nuevos procesos.

Debido al desconocimiento que existe sobre estos nuevos procesos, la herramienta que debe usarse tiene que ser sencilla de programar (para evitar que su programación lleve mas tiempo que la propia construcción de la planta piloto), flexible y versátil (para poder re-programarla de manera sencilla según se avance en la investigación), intuitiva y fácil de manejar (para que los operarios que se entrenen con ella puedan manejarla de manera similar a la planta industrial, sin conocer su programa interno).

Ecosimpro cumple estos requisitos y por ello se presenta como una buena herramienta de apoyo a la

investigación de nuevas tecnologías, así como herramienta de marketing para dichos procesos.

2 APLICACIÓN DE ECOSIMPRO AL TRATAMIENTO DE EFLUENTES.

Con objeto de evaluar el beneficio real que supone el uso de ECOSIMPRO en los procesos desarrollados en la división de Investigación y desarrollo de Técnicas Reunidas, se planteó la aplicación de este simulador a un proceso de extracción de zinc electrolítico.

Se trata de un proceso de purificación de un sólido o un líquido por extracción con disolventes y su posterior sometimiento a electrolisis para obtener zinc metálico de elevada pureza.

El sólido o el líquido que alimenta este proceso puede tener diversas procedencias tales como:

- Polvo de baterías domésticas gastadas
- Materiales primarios y secundarios de zinc naturales.
- Tratamiento de efluentes de minería.
- Tratamientos de oxidados de zinc procedentes de diversas industrias como la fabricación de botes de cerveza.
- Cualquier materia con un contenido en zinc aceptable.

La librería se ha desarrollado sin tener en cuenta balances energéticos ni térmicos, solo atendiendo a las reacciones químicas producidas y su evolución en el tiempo.

La librería consta de cuatro puertos y siete componentes básicos.

PUERTOS:

- Líquido
- Sólido
- Pulpa
- Orgánica

COMPONENTES

- Lixiviación
- Neutralización
- Extracción
- Reextracción
- Espesador
- Filtro
- Electrolisis

Para finalizar el estudio se han comparado las mejoras que ofrece la utilización de ECOSIMPRO frente a otras herramientas de cálculo y/o simulación,

obteniéndose una impresión favorable de esta nueva herramienta.

2.1 MEJORA QUE OFRECE ECOSIMPRO FRENTE A HOJAS DE CALCULO.

Las ventajas de esta herramienta frente a las hojas de cálculo tales como EXCEL, Lotus 123 etc, son bastante claras:

- Ecosimpro permite realizar multitud de experimentos sin necesidad de cambiar la formulación, es decir permite cambiar las condiciones de contorno que definen el sistema sin necesidad de reformular todas las ecuaciones (sin tener que despejar unas variables en función de las nuevas condiciones de contorno).
- Posibilidad de introducir ecuaciones cinéticas, si se conocen, en el estudio, permitiendo conocer pues la evolución de las especies en puntos distintos del equilibrio.
- Posibilita el estudio de puntos de transición del sistema cuando se introduce algún cambio como puede ser: cambio del equilibrio por cambio en la temperatura, acumulación de volumen, vaciado de tanques etc.

2.2 MEJORA QUE OFRECE ECOSIMPRO FRENTE A OTROS SIMULADORES.

También se encuentran diferencias importantes cuando se compara ECOSIMPRO con otros simuladores dinámicos especializados en la industria Química tal y como ASPEN o METSIM, especialmente atendiendo a su sencillez y a su versatilidad.

- Facilidad de adaptación de elementos creados previamente, como por ejemplo sustituir una ecuación por una tabla de datos, o el cambio de una ecuación cinética por otra que ajuste mejor el nuevo sistema.
- Facilidad de creación de elementos de nueva tecnología inexistentes en las bases de datos prefabricadas de ASPEN o METSIM tales como unidad de osmosis inversa, ozonizaciones, reductores de materia orgánica, resinas de intercambio. Además estos componentes pueden crearse tan complejos como permita el conocimiento matemático y químico del proceso (desde su simple estudio de balance de materia de un solo ión en estado estacionario, hasta un estudio

cinético incluyendo balance de materia de infinitos compuestos e iones, balance de energía y calor, estudios hidráulicos etc.)

2.3 MEJORA QUE SUPONE EL USO DE SMARTSKETCH.

El programa SmartSketch asociado a ECOSIMPRO permite la asociación de colores a cada puerto, la asociación de iconos a cada componente, y la creación de nuevos componentes más complejos basados en los componentes básicos, por unión gráfica de sus puertos.

El uso de esta herramienta asociada permite hacer mucho más intuitivo el uso de ECOSIMPRO, puesto que puede llegar a manejarse sin necesidad de saber como esta realizada la formulación matemática.

Esta herramienta permite que de manera sencilla, ECOSIMPRO pueda ser utilizado como elemento de entrenamiento para nuevos operarios o para operarios de nuevos procesos.

3 PUERTOS CREADOS PARA LA LIBRERÍA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES.

Los puertos son los puntos de conexión entre un componente y otro, en química se asemejan con las corrientes.

Con ellos se transmiten las características de un puerto a otro.

¿Qué variables hay que introducir en un puerto?. Todas aquellas que se transmiten de un reactor o tanque a otro (salida de un tanque - entrada de otro) sin cambios aunque cambien dentro de un reactor. Son variables del estilo: concentraciones, caudales, temperatura de la corriente, densidades, viscosidades etc. En definitiva todo lo que caracteriza un sólido o un fluido o una corriente eléctrica.

Para este proyecto se han definido 4 puertos diferentes:

3.1 PUERTO LIQUIDO

Este puerto reproduce una disolución acuosa de sulfatos metálicos y ácido sulfúrico cualquiera caracterizada por su caudal, pH, densidad, concentración de diferentes iones metálicos, temperatura.

El puerto se limita a disoluciones en medio sulfato por la introducción de una ecuación que ajusta la densidad en este medio en función de las

concentraciones metálicas, pero puede adaptarse a una disolución acuosa de iones metálicos eliminando esa ecuación e introduciendo el valor en cada caso como condición de contorno, o ajustando a la ecuación que corresponda en cada caso.

3.2 PUERTO SÓLIDO

Este puerto define una corriente sólida de óxidos metálicos de concentración variable.

Al igual que en el puerto anterior la limitación a este tipo de elementos la impone el calculo de la densidad, pero eliminando ese calculo a priori y definiendo desde fuera ese parámetro se puede usar el mismo puerto para cualquier tipo de sólido.

Las demás variables que definen el puerto son el caudal, la composición en metales del elemento.

Este puerto puede mejorarse introduciendo parámetros del estilo ángulo de reposo, tamaño de partícula etc. que pueden resultar interesantes para definir el sólido.

3.3 PUERTO PULPA

Este componente es una suspensión sin disolución de un sólido en una disolución acuosa.

Transmite las mismas propiedades que los 2 puertos anteriores y algunas específicas de las pulpas tales como densidad de pulpa, etc.

Este puerto se creó por la necesidad de trabajar en este proyecto con suspensiones sólido – líquido en las primeras etapas del proceso.

3.4 PUERTO ORGÁNICO

Este puerto representa una disolución líquida orgánica muy particular usada como extractante selectivo de zinc e inmiscible con agua como es el ácido di-etil hexil fosfórico (D₂EPHA) disuelto, si es necesario, en queroseno.

Las propiedades que transmite este puerto son las mismas que las de cualquier puerto líquido, a excepción del pH que solo se define en las disoluciones líquidas.

Además se deben incluir un nuevo parámetro que defina la relación D₂EPHA / queroseno utilizada en cada experimento. También se define como constante el peso molecular del citado compuesto orgánico (D₂EPHA).

4 COMPONENTES BÁSICOS DE LA LIBRERÍA.

Podemos asemejar la palabra “Componente” utilizada en ECOSIMPRO, con algo mucho más intuitivo en química como son: Reactores, tanques de almacenamiento, tanques agitados y demás partes físicas que componen un proceso químico.

Para definir un componente debe expresarse como cambian las variables de los puertos en el interior de ese componente, (variaciones sufridas entre la entrada y la salida), así pues se deben incluir ecuaciones de la forma:

$$T_{in} = T_{out} \quad (1)$$

$$C_{out} = 10 C_{in} \quad (2)$$

En estos componentes se incluye, si es preciso variables propias del tanque, reactores o reacciones tales como: rendimiento de la reacción, volumen del tanque, temperatura de la reacción (distinta de la temperatura de la corriente de entrada).

Indicar que las conexiones entre componentes deben realizarse entre puertos de las mismas características.

Los componentes básicos realizados en esta librería son:

- Lixiviación
- Neutralización
- Extracción con disolventes
- Reextracción
- Espesado
- Filtración
- Electrolisis

Una vez terminados los componentes se han realizado numerosos experimentos para validar dichos componentes.

También se han realizado numerosas pruebas de conexión entre los distintos componentes creados con objeto de validar los componentes básicos, y para conseguir simular el proceso de extracción – electrodeposición de zinc completo.

4.1 LIXIVIACION

Este componente representa un reactor de lixiviación. Las reacciones químicas estudiadas en él es la disolución de óxidos metálicos con ácido sulfúrico como agente lixivante. Esta reacción produce el sulfato metálico correspondiente y agua:



(Subrayado aparecen los sólidos)

A este componente llegan pues dos corrientes: una corriente sólida (representada por un puerto sólido) con los óxidos metálicos, y una corriente líquida (representada por un puerto líquido), y lo abandona una pulpa (puerto pulpa) compuesta por la disolución acuosa y el sólido residual que no ha reaccionado con el ácido.

La figura 1 es el icono asignado a este reactor con smartsketch. Se pueden observar las corrientes de entrada y salida.

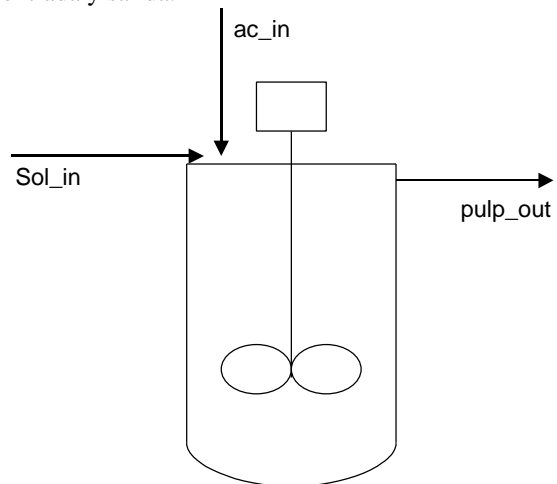


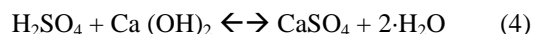
Figura 1: representación en SmartSketch del componente lixiviación

Por el momento la simulación cinética de esta reacción se ha hecho depender del pH de la pulpa final y del tamaño de partícula del sólido inicial. En cualquier caso se ha supuesto una reacción en exceso de ácido.

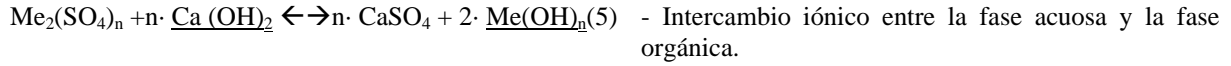
4.2 NEUTRALIZACION

Este componente representa un reactor de neutralización, del ácido sulfúrico con hidróxido cálcico. En estos reactores se producen dos tipos de reacciones diferentes:

- La neutralización con hidróxido cálcico de del ácido sulfúrico. En este proceso se produce una pérdida de pH entre la pulpa de entrada y la de salida.



- Una precipitación durante la que se produce la aparición de un sólido. La aparición de este precipitado se produce cuando la concentración de un particular compuesto se hace mayor que su producto de solubilidad. En este caso se estudia la reacción de precipitación de los sulfatos metálicos como hidróxidos metálicos con hidróxido cálcico:



(Subrayado aparecen los sólidos)

A este componente llegan pues dos corrientes: una corriente sólida (representada por un puerto sólido) que representa la cal, y una corriente pulpa (representada por un puerto pulpa) y que puede provenir de la etapa anterior, y lo abandona una pulpa (puerto pulpa) compuesta por la disolución acuosa y el sólido formado en la reacción de precipitación.

La figura 2 es el icono asignado a este reactor con smartsketch. Se pueden observar las corrientes de entrada y salida:

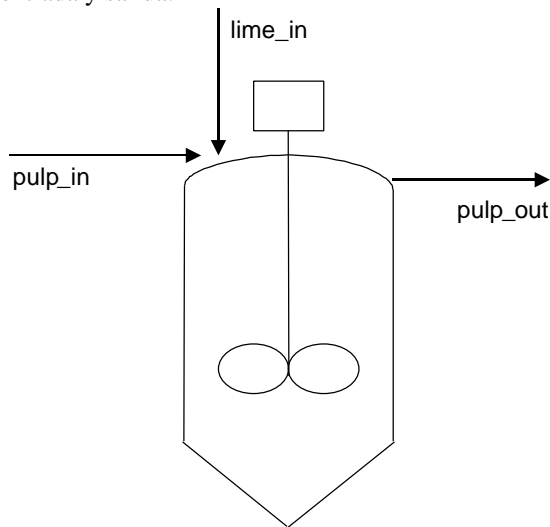


Figura 2: representación en SmartSketch del componente neutralización

Este componente está formulado suponiendo que el agente precipitante es la cal, que la cal neutraliza el ácido sulfúrico, que la reducción de pH producida es la responsable de la precipitación de los hidróxidos. También se supone que la cal se añade como sólido y no como lechada, y que además ese sólido no tiene humedad.

Otra suposición importante es que se supone que la neutralización tiene lugar al 100%, lo que quiere decir que no va a quedar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin reaccionar en la pulpa de salida.

4.3 EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES

Este componente representa una unidad de extracción con disolventes. Es un proceso químico por el que un componente de una disolución líquida se reparte entre dos líquidos inmiscibles (acuosa y orgánica).

Se trata de un proceso físico-químico bastante complejo que generalmente tiene lugar en varias etapas:

- Intercambio iónico entre la fase acuosa y la fase orgánica.
- Separación por gravedad de las dos fases inmiscibles, debido a la diferencia de densidad existente entre la orgánica y la acuosa.

El proceso de extracción con disolventes es un proceso en el cual un metal disuelto inicialmente en la fase acuosa (soluto) se intercambia con los protones presentes en las moléculas de orgánica.



Es muy importante que las dos fases mezcladas para esta reacción sean inmiscibles. Esto quiere decir que las dos fases deben separarse dando lugar a una interfase neta.

En estos reactores la separación de los líquidos se realiza por diferencia de densidad entre ellos de manera que el líquido más denso se dirige hacia el fondo del sedimentador, mientras que el líquido más ligero queda suspendido sobre el anterior.

A este componente llegan dos corrientes (puertos) líquidos, uno de ellos orgánica (puerto orgánico), y salen también los mismos dos puertos, con el reparto en el metal correspondiente realizado.

La figura 3 es el icono asignado a este reactor con smartsketch. Se pueden observar las corrientes de entrada y salida:

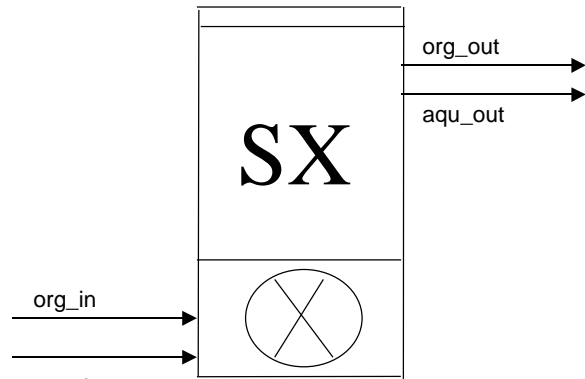


Figura 3: representación en SmartSketch del componente extracción

Este componente está programado con una serie de aproximaciones entre las que podemos destacar que el agente de extracción es D_2EPHA , está ajustado a curvas experimentales, la concentración de protones en la fase acuosa es infinita y la separación líquido-líquido es completa, es decir los volúmenes de entrada y salida son los mismos.

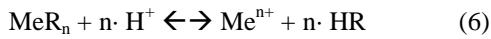
4.4 REEXTRACCIÓN

Con este componente se pretende simular la reacción opuesta a la producida en la unidad de extracción con disolventes.

Al igual que el componente anterior simula un proceso complicado que tiene lugar en dos etapas:

- Intercambio iónico desde la fase orgánica a la fase acuosa.
- Separación por gravedad de las dos fases, debido a la diferencia de densidad.

Un proceso de reextracción es aquel en el cual un metal disuelto en una fase orgánica se intercambia por los protones de la disolución acuosa. En el caso simulado los protones provienen del ácido sulfúrico, aunque también pueden hacerlo del ácido clorhídrico. La reacción es justo la contraria de la tratada en el apartado 4.3, es decir:



A este componente llegan dos corrientes (puertos) líquidos, uno de ellos orgánica (puerto organico), y salen también los mismos dos puertos, con el reparto en el metal correspondiente realizado.

La figura 4 es el icono asignado a este reactor con smartsketch. Se pueden observar las corrientes de entrada y salida:

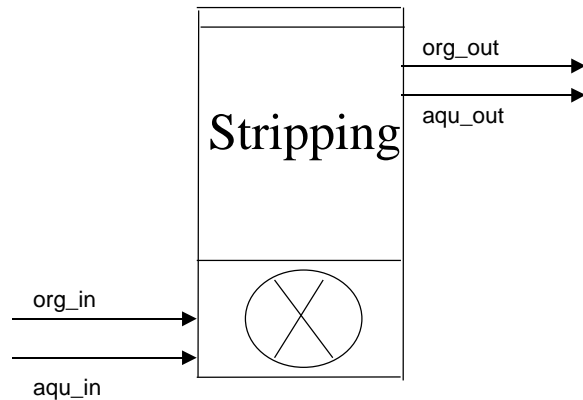


Figura 4: representación en SmartSketch del componente reextracción

Este componente está programado con una serie de aproximaciones entre las que podemos destacar que el agente de extracción es D₂EPHA, está ajustado a curvas experimentales, la concentración de protones en la fase acuosa es infinita y la separación líquido-líquido es completa, es decir los volúmenes de entrada y salida son los mismos.

4.5 ESPESADOR

Este componente estudia el proceso físico de la sedimentación. Mediante este proceso una pulpa se

separa en dos fases, una fase clarificada y otra fase pulpa con un contenido en sólidos mucho mayor.

El tipo de equipo que se simula en este apartado es un espesador – clarificador. El objetivo del proceso de espesado es incrementar la concentración de sólidos de la corriente inicial, el objetivo de la clarificación es eliminar los sólidos en suspensión de la disolución inicial consiguiendo una fase acuosa clara. Estos dos procesos se producen de manera simultanea.

Se trata de un proceso físico, o químico si se utiliza algún agente aglomerante, por el cual las partículas de sólido decantan depositándose en el fondo, mientras que el líquido se recoge con muchísima menos concentración de sólidos por la parte superior del tanque.

Así pues este componente tiene una única corriente de entrada (un puerto pulpa), mientras que tiene dos corrientes de salida (dos puertos pulpa), una con muy poca densidad de pulpa y la otra con una densidad de pulpa mucho mayor.

La figura 5 representa el icono asignado a este reactor con smartsketch. Se pueden observar las corrientes de entrada y salida:

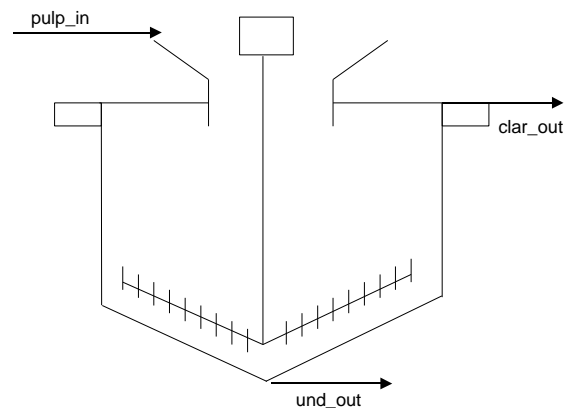


Figura 5: representación del componente espesador elegida para Smartsketch.

Este componente se basa en el cálculo de un área unitaria en función de la concentración de metales en el sólido de la pulpa inicial, de la densidad de pulpa, y de la temperatura de sedimentación. La tabulación de ese área unitaria está basada en datos experimentales, obtenidos por adición de floculante N-100 en cantidades variables.

4.6 FILTRO

Este componente representa un filtro ideal. El principal objetivo de un filtro es conseguir la separación completa de una mezcla liquido-sólido haciendo pasar la pulpa inicial a través de una barrera porosa, la cual permite pasar la mayor parte del

líquido, e impide totalmente el paso de las partículas sólidas.

Un filtro ideal es un filtro que consigue la separación completa del sólido, obteniéndose dos corrientes a la salida: Una corriente líquida (representada por un puerto líquido) totalmente exenta de sólidos y una corriente sólida (un puerto pulpa) que retiene exclusivamente el agua debido a la humedad de la torta.

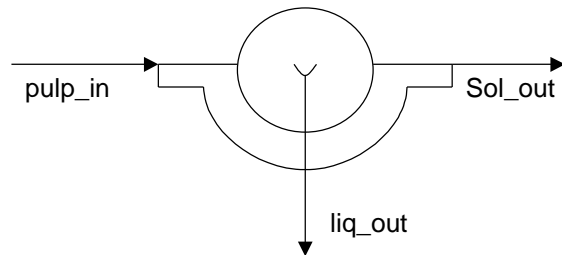


Figura 6: representación utilizada para el componente filtro con SmartSketch.

Como ya se ha citado se trata de la representación de un filtro ideal, es decir la tela filtrante es infinita e impide totalmente el paso de sólido a través de ella, este comportamiento es más parecido al de los filtros continuos que al de los filtros discontinuos tipo Buchner.

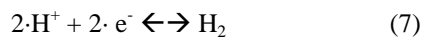
Para la programación de este filtro no se ha tenido en cuenta variables importantes para la filtración tales como espesor de torta, presión de filtrado etc.

4.7 ELECTROLISIS

Este componente representa la reacción de electrolisis de zinc para producir zinc metálico, incluyendo una corriente de recirculación con la que se consigue agotar mucho más el electrolito. Se trata de un sistema muy complejo en el que es posible obtener chapas de zinc metálico con una pureza superior al 99.999%.

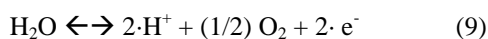
En este tipo de reactores tienen lugar varias reacciones simultaneamente:

Reacciones Catódicas:



Siendo $Me = Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} \dots$

Reacciones anódicas:



La representación de este componente en SmartSketch es la de la figura 7.

Se trata de un componente con una única entrada acuosa (puerto líquido), y con dos salidas, una acuosa y una sólida (puerto sólido) compuesta por la chapa de zinc metálico. Además tiene otros dos puertos líquidos, uno de entrada y otro de salida conectados entre sí que representan la corriente de recirculación de electrolito.

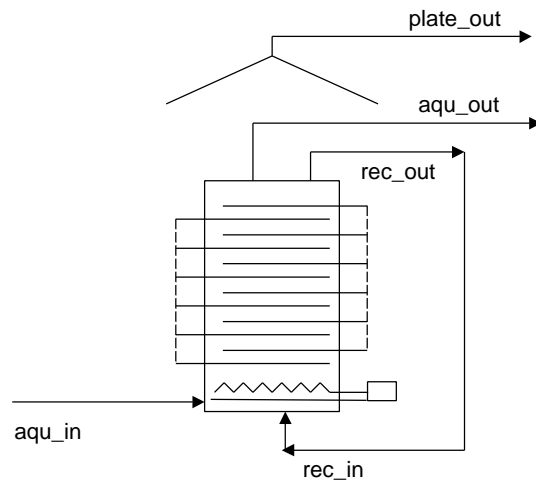


Figura 7: representación de las corrientes de entrada y salida del reactor de electrolisis

Se trata de un componente muy complejo de programar, que maneja mas de 110 variables propias del sistema, además de las que soportan los puertos.

Las limitaciones de este componente se basan en que solo estudia la reacción de deposición del zinc, el resto de las reacciones que se producen se consideran parásitas a esta, además se ha considerado que la extracción de zinc es continua, y que la intensidad de corriente aplicada es continua y no oscilante.

5 COMPONENTES RESULTADO DE LA COMBINACION DE COMPONENTES BÁSICON DE LA LIBRERIA.

En la librería creada por Técnicas Reunidas aparecen tres componentes creados con el programa SmartSketch y que son el resultado de la unión de varios componentes básicos.

La creación de estos nuevos componentes va encaminada a la obtención de un componente final (muy complejo), capaz de simular el proceso químico completo de purificación - extracción de zinc de alta pureza partiendo de diversas materias primas.

5.1 PRETRATAMIENTO

Este componente es el resultado de la unión en serie de los componentes lixiviación, neutralización, espesado y filtro.

Este componente representa la etapa de acondicionamiento de la materia prima usada en cada caso. El hecho de comenzar el proceso con lixiviación indica que en este caso la materia que alimenta el sistema es sólida.

A la salida de este sistema se obtiene (en el filtro) un sólido carente de zinc, y un líquido de características apropiadas para ser tratado en extracción con disolventes.

5.2 CIRCUITO DE SX.

Para crear este componente se conectan tres reactores de extracción y dos de reextracción con los puertos orgánica y acuosa en contracorriente.

Esta etapa permite la purificación de la disolución de zinc, preparándola para la obtención del electrolito adecuado para extraer el zinc (ver figura 8).

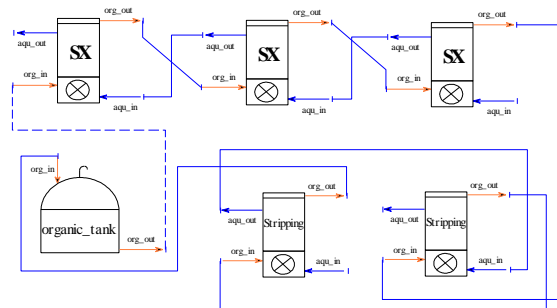


Figura 8: Uniones entre los mezcladores sedimentadores de extracción obtenida con Smartskech.

Este componente sirve, no solo para validar los componentes creados, sino para realizar algunos cálculos ingenieriles, tales como comprobar, de manera muy sencilla, el número de etapas necesarias para conseguir una buena extracción y reextracción de zinc.

5.3 ZINC PROCESS.

Este es el objetivo final de esta librería. Representa cada uno de los reactores y corrientes que aparecen en la planta de producción de zinc. Gracias a este componente se pueden obtener datos importantes sobre el comportamiento de la planta al conectar todas las corrientes.

Sirve a demás para comprobar como se van a ver afectadas unas reacciones debido a la evolución que

sufre la etapa anterior, pudiendo ver así cuanto tiempo se necesita para estabilizar la planta, que parámetros afectan más o menos, y sobre todo comprobar como afecta el cambio de un parámetro en un reactor en el resto del proceso.

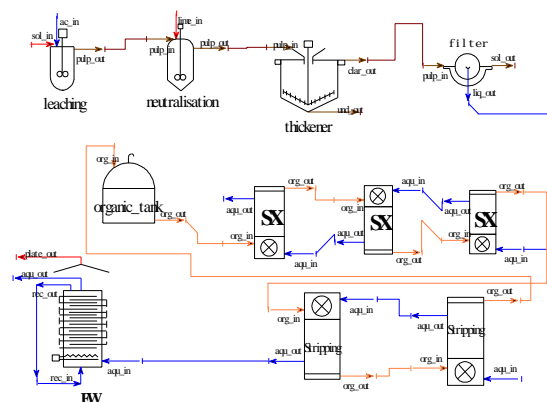


Figura 9: Esquema de la planta completa de producción de zinc.

En realidad se trata de un sistema en el que se han unido una etapa de lixiviación, otra de neutralización, un espesador, un filtro, tres etapas de extracción con disolventes, dos de reextracción y un reactor de electrolisis.

Este es un proceso muy similar al instalado en Barcelona en la planta PROCES, S.A. para el tratamiento de baterías domesticas.

Agradecimientos

A la Comunidad Economica Europea pues la aceptación del proyecto SIMTECO como un proyecto ESPRIT ha hecho posible la creación de esta biblioteca.

A Empresarios Agrupados por el soporte técnico prestado durante todo el proyecto.

A Bristol Water por su colaboración en el proyecto.

Referencias

- [1] Documentación emitida en Julio de 2000 a la Comunidad Europea como resumen del proyecto.
- [2] Informe ITR-4694/018/98 Informe Final de la planta piloto de Skorpion
- [3] Informe ITR- 4696/026/98 Informe final de la planta piloto de Sanyati
- [4] Pagina web www.ecosimpro.com, sección de aplicaciones químicas, librería de tratamiento de efluentes (Waste treatment)

- [5] Perry's Chemical Engineers Handbook.. Varias ediciones.
- [6] Principios de los procesos químicos (Hougen Watson Ragatz) Ed. 1974.

