

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA PIEDRA CALIZA
CON DIFERENTE CONTENIDO DE CARBONATO DE MAGNESIO
(MgCO₃) A TRAVÉS DEL PROCESO DE CALCINACIÓN A 850°C
Y 640 mm Hg EN LA OBTENCIÓN DE CAL VIVA MEDIANTE LA
DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE (ASTM 188-95)**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

HUGO ALEJANDRO GÁLVEZ BARRERA

ASESORADO POR ING. QCO. CÉSAR ALFONSO GARCÍA GUERRA

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA SEPTIEMBRE DE 2003

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	III
RESUMEN.....	VI
OBJETIVOS.....	VII
HIPÓTESIS.....	VIII
INTRODUCCIÓN.....	IX
1. MARCO TEÓRICO.....	1
1.1 Mineralogía de las calizas.....	1
1.1.1 Impurezas.....	1
1.1.2 Estructura cristalina.....	3
1.2 Mecanismos de precipitación de carbonatos.....	4
1.3 Propiedades fisicoquímicas de la caliza y la cal.....	5
1.4 Comportamiento de la caliza en el proceso de calcinación	7
1.4.1 Oxido cálcico (Cal) propiedades.....	9
1.5 La caliza y la cal viva.....	10
1.6 Descomposición térmica de la caliza: calcinación.....	12
1.7 Cal.....	14
1.7.1 Variedades comerciales.....	15
1.7.1.1 Cal viva.....	15
1.7.1.2 Cal hidratada.....	15
1.7.1.3 Cal hidráulica.....	15
1.7.2 Procesos de obtención.....	15
1.7.2.1 Extracción.....	15
1.7.2.2 Trituración.....	16
1.7.2.3 Calcinación.....	16
1.7.2.4 Enfriamiento.....	16
1.7.2.5 Inspección.....	16

1.7.2.6	Cribado.....	16
1.7.2.7	Trituración y pulverización.....	17
1.7.2.8	Hidratación.....	17
1.7.2.9	Envase y embarque.....	17
1.7.3	Hidratación de la cal viva.....	17
1.7.4	Fraguado de la cal.....	18
1.8	Interés práctico y uso de las rocas carbonatadas.....	19
1.8.1	Principales usos de la cal.....	22
1.9	Antecedentes.....	22
2.	METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN.....	26
2.1	Localización.....	26
2.2	Recursos humanos.....	26
2.3	Materiales.....	26
2.4	Equipo.....	27
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	28
3.1	Diseño de tratamientos.....	28
3.2	Diseño experimental.....	28
3.3	Unidad experimental.....	30
3.4	Manejo del experimento.....	30
4.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	32
5.	RESULTADOS.....	35
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	41
	CONCLUSIONES.....	53
	RECOMENDACIONES.....	54
	REFERENCIAS.....	55
	ANEXOS.....	57

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1	Estructura celular de caliza	3
2	Estructura celular de la dolomita	3
3	Comportamiento de la roca CALIZA en cuanto a % de conversión a cal viva vrs densidad aparente (g /cm ³)	37
4	Comportamiento de la roca MAGNESITA en cuanto a % de conversión a cal viva vrs densidad aparente (g /cm ³)	37
5	Comportamiento de la roca DOLOMITA en cuanto a % de conversión a cal viva vrs densidad aparente (g /cm ³)	38
6	Gráfica comparativa para cualquier tipo de roca caliza, para el % de conversión a cal viva a 850 ⁰ C vrs. densidad aparente (g /cm ³) según norma ASTM 188-95	38
7	Evaluación por tipo de caliza de la densidad aparente (g /cm ³) para rangos de conversión a cal viva de 94% y 98%, obtenidos por medio de las ecuaciones de regresión para cada tipo de caliza	39

8	Gráfica comparativa para los diferentes tipos de calizas evaluadas en función de la densidad aparente (ASTM 188-95) vrs periodos de calcinación (horas) a 850 ⁰ C y 640 mm Hg	39
9	Gráfica densidad aparente (g/cm ³) vrs. Periodos de calcinación (horas) donde se denota la expansión-contracción en la densidad para los diferentes tipos de calizas analizados en la investigación	40

TABLAS

I	Principales atribuciones de la cal, según tipo de industria	22
II	Codificación de tratamientos según contenido magnésiano y periodo de calcinación	28
III	Análisis de varianza de dos factores con tres repeticiones	33
IV	Promedios de las tres repeticiones realizadas para conversión a cal viva y densidad aparente (ASTM 188-95) para los distintos periodos de calcinación a 850 ⁰ C para CALIZA	35
V	Promedios de las tres repeticiones realizadas para conversión a cal viva y densidad aparente (ASTM 188-95) para los distintos periodos de Calcinación a 850 ⁰ C para MAGNESITA	35
VI	Promedios de las tres repeticiones realizadas para conversión a cal viva y densidad aparente (ASTM 188-95) para los distintos periodos de calcinación a 850 ⁰ C para DOLOMITA	36

VII	Análisis de varianza de los datos obtenidos en función de la densidad aparente (ASTM 188-95)	36
VIII	Composición química de los diferentes tipos de calizas que se utilizaron en la investigación	64
IX	Peso resultante en gramos después de la 2da calcinación a peso constante (24 horas)	64
X	Datos obtenidos en el experimento para roca CALIZA	65
XI	Datos obtenidos del experimento para roca CALIZA (continuación)	66
XII	Datos obtenidos en el experimento para roca MAGNESITA	67
XIII	Datos obtenidos del experimento para roca MAGNESITA (continuación)	68
XIV	Datos obtenidos en el experimento para roca DOLOMITA	69
XV	Datos obtenidos del experimento para roca DOLOMITA (continuación)	70
XVI	Análisis de varianza para los datos obtenidos en función de la densidad aparente	71

RESUMEN

Se ha evaluado el comportamiento de la piedra caliza con diferente contenido de carbonato de magnesio en tres diferentes calizas (2.322 % MgCO_3 (caliza), 22.572 % MgCO_3 (magnesita) y 39.183 % MgCO_3 (dolomita)) a una temperatura constante (850°C) a diferentes periodos de calcinación (2, 3, 5, 7, 10 horas). Se realizaron tres repeticiones para cada una de las diferentes calizas en cada uno de los periodos de calcinación, resultando 45 tratamientos, obteniéndose para cada una de estos el porcentaje de conversión y su densidad aparente (norma ASTM 188 – 95).

Al inicio de la investigación se contempló evaluar la calcinación a cero y una hora, determinándose que a este periodo de tiempo, la conversión a cal es extremadamente baja (< 15 %), así mismo presentó una tendencia de expansión y contracción en la densidad obtenida en periodos de calcinación de hasta tres horas.

Al porcentaje de conversión obtenido se aplicó un análisis de varianza binomial, para corroborar que los datos obtenidos posean relación. Los datos obtenidos muestran conversiones altas (arriba del 94 %) en periodos de calcinación menores de cinco horas; se determinó la relación entre la densidad aparente y el porcentaje de conversión para cada una de las calizas con diferente contenido magnesiano por medio de una correlación matemática no lineal de orden 3.

De igual forma se determinó que existe una relación inversamente proporcional entre el % de conversión de las calizas estudiadas con relación al contenido de carbonato de magnesio.

OBJETIVOS

General:

Determinar la correlación entre el grado de conversión de calizas a cal viva (CaO) mediante la relación resultante que se obtiene con la densidad aparente (según norma ASTM 188-95)

Específicos:

1. Evaluar el % de calcinación con rocas calizas con diferentes % de carbonato de magnesio ($MgCO_3$) (entre diferentes rangos < 5 %; entre 5% - 30 %; entre 30 % - 50%) a 850 °C.
2. Determinar el efecto del tiempo (en 2, 3, 5, 7 y 10 horas) en la calcinación de calizas con diferentes porcentajes de carbonato de magnesio ($MgCO_3$).
3. Obtener una relación entre el grado de conversión encontrada para cada diferente tiempo y la densidad aparente para cada una de los tiempos en que se realizó el experimento.
4. Determinar la densidad aparente (según norma ASTM 188- 95) para cada uno de los tratamientos en cada uno de los periodos de tiempo por evaluar en el proceso de calcinación.

HIPÓTESIS

General:

Existe una relación entre el grado de conversión en una caliza y la densidad aparente de la misma al realizar el proceso de calcinación bajo una presión de 640 mm Hg y una temperatura de 850 °C

Hipótesis estadística:

Hipótesis nula

H_0 : no existe variación significativa en los porcentajes de conversión de rocas calizas de distinto % de $MgCO_3$ sometidas al mismo periodo de reacción y de rocas calizas de distinto % de $MgCO_3$ sometidas a diferentes periodos de reacción.

$$H'_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$$

$$H''_0: \beta_1 = \beta_2 = 0$$

$$H'''_0: (\alpha\beta)_{11} = (\alpha\beta)_{12} = \dots = (\alpha\beta)_{32} = 0$$

Hipótesis alterna

H_1 : existe variación significativa

$$H'_1: \alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3 \neq 0$$

$$H''_1: \beta_1 \neq \beta_2 \neq 0$$

$$H'''_1: (\alpha\beta)_{11} \neq (\alpha\beta)_{12} \neq \dots \neq (\alpha\beta)_{32} \neq 0$$

INTRODUCCIÓN

El proceso para la obtención de cal viva se realiza por medio de la calcinación de la piedra caliza, este proceso necesita un tiempo considerable y una alta demanda energética para llegar a obtener conversiones altas; el proceso en sí, requiere de constante supervisión para evaluar el avance de la conversión de la caliza a cal viva, actualmente esta evaluación se realiza por medio de análisis químicos, generando retrasos en la toma de decisiones debido a que los resultados de los análisis no son inmediatos. Esta situación ha motivado la búsqueda de soluciones o nuevas formas de evaluación del avance que se lleva, para tomar decisiones inmediatas y lograr así la optimización del proceso, de esta forma se han realizado experimentaciones donde varían factores como el tiempo y distintas calizas con diferente contenido magnesiano.

La finalidad de esta investigación ha sido evaluar las variaciones en el porcentaje de conversión de calizas a cal viva, entre tres calizas de diferente contenido magnesiano sometidas a calcinaciones con temperatura constante (850°C) en distintos periodos de calcinación, basándose en la relación con la densidad aparente (ASTM 188-95) para cada tipo de caliza en diferente periodo de calcinación.

El presente trabajo de graduación presenta la evaluación del comportamiento de las calizas durante el proceso de calcinación para la obtención de cal viva, el enfoque relaciona la densidad aparente (según norma ASTM 188-95) con el grado de calcinación para calizas con diferentes porcentajes de MgCO_3 bajo las condiciones de temperatura de 850°C y 640 mm Hg

1. MARCO TEÓRICO

1.1 MINERALOGÍA DE LAS CALIZAS

La caliza es una roca calcárea estratificada compuesta, principalmente del mineral calcita. La metamorfosis geológica produce yacimientos enormes de piedra caliza, mármol o cristales incoloros de calcita, sin embargo, aunque todas las formas difieren en apariencia, son carbonatos de calcio (CaCO_3)

El carbonato cálcico, principalmente en forma de calcita y el carbonato magnésico en forma de dolomita, son constituyentes principales de las rocas sedimentarias carbonatadas, llamadas respectivamente calizas y dolomitas. Estas rocas son extraordinariamente abundantes en las series sedimentarias y constituyen un porcentaje muy considerable de todos los sedimentos que hoy se encuentran en la superficie terrestre.

Las calizas, que son las más importantes, proceden en último término de la precipitación de calcio y el anhídrido carbónico que existe en la disolución de las aguas continentales u oceánicas; el calcio, a la vez, procede de la alteración de los minerales de las rocas calcáreas formadas en una época anterior; el anhídrido carbónico, del que existe en la atmósfera, producido fundamentalmente en los fenómenos de oxidación de los seres vivos o de descomposición de sus residuos y de los gases expulsados de los volcanes.

1.1.1 Impurezas

Existen dos clasificaciones de impurezas:

1.1.1.1 Homogéneas

En donde las impurezas en forma de arcilla, arena y fango (u otras formas de silica como cuarzo) contaminan la roca cuando es por primera vez depositada y en la cual las impurezas son bien dispersadas a través de la formación

1.1.1.2 Heterogéneas

En donde las impurezas son colectadas únicamente en las grietas o entre la *strata* o piezas de silicio o módulos de arena, o cristal suelto encajado en la caliza. Esta es la fuente de silica y alumina de mayores impurezas. A menor fuente de silica es derivado, tanto el fedespalto, mica, talco y serpentina.

Hierro: es la tercera mayor impureza y puede ser homogéneamente diseminado, después de que la caliza haya sido encendida para formar por desplazamiento químico del calcio, haciendo carbonatos de hierro.

Fósforo y sulfuro: usualmente ocurre, pero generalmente son pequeñas cantidades. El desplazamiento químico del radical carbonato por radicales óxido ácido de estos dos elementos es una fuente homogénea de impurezas. Adicionalmente, los fosfuros son también derivados de ciertos esqueletos fósiles féreos (invertebrados) formando núcleos de depósitos calcáreos, la pirita es otra fuente de sulfuros.

Las demás impurezas son tan pequeñas que pueden considerarse “vestigios de impurezas” en relativas piedras puras. Entre estas podemos encontrar el manganeso, cobre, titanio, sodio y potasio (así como óxidos), fluorhídrico, arsénico, estrodio, y otros (Ref 4)

1.1.2 Estructura cristalina

Los rayos X revelan que todas las calizas dolomitas y calcitas fueron cristalizadas en el sistema romboédrico. En contraste la aragonita CaCO_3 es

ortohédrico. La estructura molecular de la calcita y la dolomita es detallada en las figura 1 y 2 demostrando las ligeras diferencias que ocurren en las dimensiones y ángulos de las celdas unitarias. La inclusión del pequeñísimo átomo de magnesio en el enrejado de la dolomita reduce el borde de la celda de 6.36 Å a calcita de 6.02 Å y en el ángulo de celda de $47^{\circ} 6'$ a $46^{\circ} 6'$. Pura Magnesita (MgCO_3) tiene aun un pequeño borde de dimensión de 5.61 Å pero un largo ángulo de $48^{\circ} 12'$. (Ref 4).

Figura 1 Estructura celular de la calcita

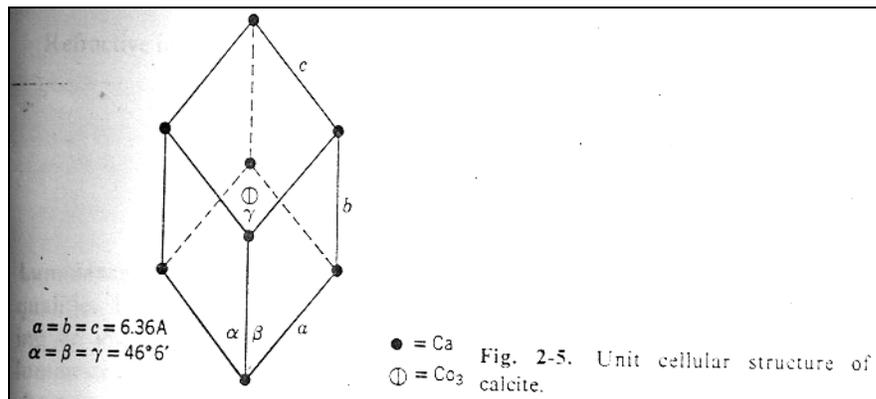
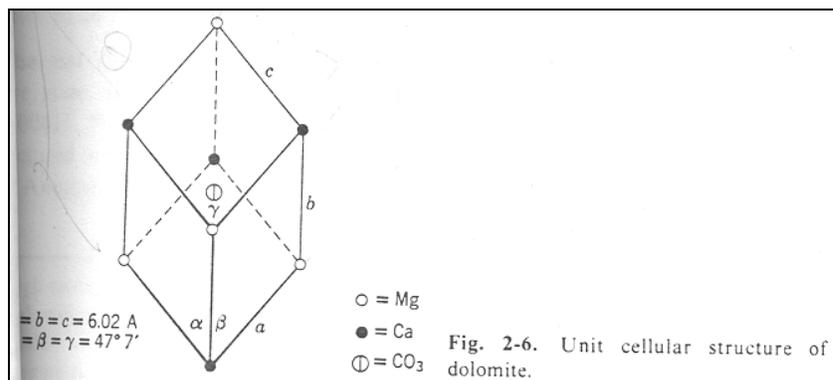


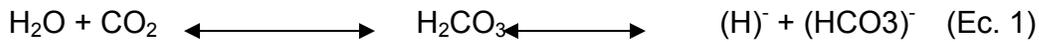
Figura 2 Estructura celular de la dolomita



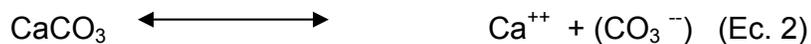
1.2 Mecanismo de precipitación de los carbonatos

La proporción de CO_2 que puede disolverse en las aguas dependiendo de varios factores externos, entre otros: la presión y la temperatura. La presión atmosférica aumenta la solubilidad mientras que la temperatura la disminuye.

El anhídrido carbónico contenido en el agua origina ácido carbónico y este último, a su vez, se disocia en iones (H^+) y $(\text{CO}_3\text{H})^-$ en la siguiente forma:



Como consecuencia del aumento de los iones (H^+) en el agua, ésta tiene un carácter ácido y en estas condiciones la proporción de iones Ca^{++} puede existir en solución considerable.



Si el agua está saturada en determinadas condiciones de iones (Ca^{++}) y por cualquier caudal disminuye la cantidad inicial de (CO_2) descenso de presión, aumento de temperatura, etc. La reacción primera se desplazará de derecha a izquierda; parte de los iones (HCO_3) y (H^+) , tendrán que formar ácido carbónico y, éste, a su vez se descompondrá para originar el (CO_2) que se elimina, al descender la proporción de iones (H^+) las aguas pierden acidez y entonces, precipitan en forma de carbonatos.

Otro mecanismo de precipitación del carbonato cálcico, puede ser debido a la acción de ciertas bacterias que producen amoníaco, el cual reacciona con los carbonatos disueltos en el agua de mar, formando carbonatos amónicos; a su vez, el carbonato amónico reacciona con el sulfato cálcico, que también existe en el mar y precipita, finalmente, carbonato cálcico.

1.3 Propiedades fisicoquímicas de la caliza y la cal

Las propiedades físicas de las calizas son variadas, como la coloración, la cual depende de las impurezas que se encuentren presentes y que puede variar entre blanco puro y negro.

La dureza, densidad, la porosidad y textura varían de un yacimiento a otro. Estructuralmente la caliza es cristalina e insoluble en agua pura. "El grado de

calentamiento posterior a la calcinación afecta a la rapidez del apagado, a la plasticidad la densidad y la actividad química de la cal” (Ref 5).

La cal es poco soluble, pero tiene una alcalinidad disponible mayor que el hidróxido de sodio. La lechada de cal es el nombre que recibe una mezcla de agua y cal en solución y en suspensión. Como piedra de cantería, la resistencia de la caliza es una propiedad importante y oscila entre 98.4 y 583.5 kg/cm² la cual excede de la carga máxima de seguridad, que suele ser entre 25 y 63 kg/cm². La densidad de la caliza, prescindiendo de los poros llenos de aire, oscila entre 2.2 y 2.9 kg/dm³. La densidad de las cales, además de estar estrechamente relacionada con el origen, la estructura y la porosidad del material, depende de la temperatura de calcinación. Cuanto más alta es la temperatura de calcinación, tanto mayor es la densidad de la cal viva producida (Ref 4).

En cuanto a su aspecto físico, todas las calizas tienen textura cristalina, ésta es una característica de menor importancia en la industria. Referente a la dureza de la caliza, ésta influye en la facilidad para trabajarla, pues, es una propiedad importante en la piedra de cantería.

La porosidad es una propiedad muy variable en las calizas y se expresa en porcentaje del espacio ocupado por los poros, referido al volumen total de la roca. Las piedras más densas, con poca porosidad, pueden pesar 2.402 a 2.723 kg/dm³. La caliza muy porosa y humedad, exige más combustible para convertirla en cal. La dureza de la cal viva depende de la pureza de la piedra original y de la temperatura de calcinación; una caliza impura da una cal dura si se calcina a temperatura elevada. La porosidad de la cal viva es una propiedad importante que influye en la actividad química de la sustancia.

Al referirse a la plasticidad, se habla de la facilidad o capacidad de una masa de cal para cambiar su forma, cuando se le somete a presión sin que se produzca la ruptura y pueda retener la forma alterada. Generalmente, las pastas de cal dolomítica tienen plasticidades mayores que las pastas de cales ricas en calcio. Las cales dolomíticas muy hidratadas desarrollan gran plasticidad instantáneamente, al mezclarse con agua, mientras que las cales dolomíticas hidratadas ricas en calcio

suelen exigir un período prolongado de contacto con agua o envejecimiento, antes de la prueba o la aplicación para desarrollar toda su plasticidad.

La composición química y las propiedades de la cal y la caliza dependen de la naturaleza y cantidad de las impurezas de la piedra original. La alúmina en combinación con la sílice está en la caliza, principalmente, en forma de arcilla, aunque pueden encontrarse otros silicatos de aluminio en forma de feldespato y mica. Las calizas que contienen 5 - 10 % de materia arcillosa dan cales hidráulicas débiles. Las que contienen 15-30% producen cales altamente hidráulicas.

La presencia de un 5% o más de materia silíceo en una caliza puede ser perjudicial para el rendimiento en la fabricación de cal y para la calidad de cal producida. Las calizas metalúrgicas y químicas deben contener menos del 1% de alúmina y menos del 2% de sílice.

Los compuestos de hierro de una caliza, son pocas veces perjudiciales para la cal, a menos que se necesite una cal muy pura. Referente a los compuestos de sodio y potasio, cuando se encuentran en proporciones pequeñas se volatilizan durante la calcinación.

Los compuestos de azufre y fósforo son impurezas perjudiciales en la cal y la caliza química. En los procesos metalúrgicos que exigen cal y caliza química pura para fundente, esos componentes ácidos no deben estar en cantidades mayores de 0.05% de azufre y 0.02% de fósforo.

1.4 Comportamiento de la caliza en el proceso de calcinación

Cuando se somete a calentamiento, la caliza pierde la humedad y las materias orgánicas volátiles que contenga. A medida que aumenta la temperatura de calcinación, los carbonatos presentes se disocian gradualmente; para el carbonato de calcio la presión del dióxido de carbono en equilibrio de descomposición es bastante baja a temperaturas inferiores de 650°C , a temperaturas mayores la presión de descomposición aumenta, rápidamente. Haciendo referencia a experimentos realizados con magnesita y calcita, las temperaturas de disociación media para el carbonato de magnesio puro y el

carbonato de calcio puro, pueden tomarse como 515⁰C y 897⁰C, respectivamente; sin embargo, las temperaturas de disociación de las mezclas de carbonatos de calizas comerciales impuras difieren considerablemente de esos valores. Esto es debido a que la coordinación cristalina es capaz de elevar el valor de la temperatura de disociación.

Análisis térmicos diferenciales de calizas dolomíticas revelan que la disociación del carbonato magnésico se produce en su mayor parte entre 700⁰C y 770⁰C, para otras piedras la descomposición se produce entre 500⁰C y 700⁰C. Sin embargo se sabe que “ la temperatura óptima de calcinación para cada piedra caliza puede ser determinada solamente por experimentación “ (Ref 2).

Se observa que para llevar a cabo el proceso de calcinación se requiere de una considerable cantidad de calor. Esto es debido a las altas temperaturas que deben alcanzarse en grandes hornos de tratamiento. El requerimiento de calor para dicho proceso puede ser calculado por el calor específico de cada caliza según la siguiente fórmula:

$$Q = C_p * 2000 \text{ lb.} * \Delta T (^{\circ}\text{F}) \text{ (Ec. 3)}$$

Donde:

Q = Calor requerido para el proceso expresado en Btu / Ton.

C_p = Calor específico de la caliza

ΔT = Diferencia de temperatura en ⁰F

Si se asume que el calor específico calculado para el CaCO₃ es de 0.255 la piedra se encuentra inicialmente, a una temperatura de 50⁰F y la menor temperatura de disociación es de 1648⁰F. Al sustituir valores en la ecuación 3 se obtiene que se requerirán 814,980 Btu / Ton (405.55 Kcal /kg) para la caliza teóricamente.

Los valores reportados de calor requerido para este proceso varían entre 2.5 y 3 millones de Btu / Ton (aproximadamente 695 a 834 Kcal /kg) para piedras calizas y para calizas dolomíticas varia de 2.77 a 2.6 millones de Btu / Ton (aproximadamente de 770 a 722.8 Kcal /kg). De donde se observa que el requerimiento de calor es alto y hasta la presente fecha no se ha sugerido ninguna mejora en el proceso de manufactura de la caliza que permite un mejor aprovechamiento de energía.

Durante el proceso de calcinación la pérdida de dióxido de carbono, deja los óxidos de la cal en un estado poroso y muy activo. Si se sigue calentando hay contracción del material con pérdida de actividad química. A temperatura suficientemente elevada, la densidad de la cal viva aumenta rápidamente y el material se acerca a lo que se llama estado inerte de la caliza quemada. En la fabricación, conviene retirar la cal a una temperatura lo más próxima posible a la de disociación. Aunque se ha demostrado en trabajos de laboratorio que la temperatura media de disociación del carbonato magnésico es de 760°C y la del carbonato cálcico es de 899°C en las condiciones normales de fabricación la caliza no empieza a desprender gas carbónico de manera abundante en la fabricación de cal a, por lo menos 1093°C a 1370°C si se desea acortar el tiempo necesario para la calcinación completa.

1.4.1 Oxido cálcico (Cal)

El óxido cálcico se forma cuando el calcio se quema en el aire. Se obtiene en gran escala industrial calentando la caliza en grandes hornos, llamados hornos de cal. La reacción que sigue el proceso de calcinación es la siguiente:



Dos de las sustancias que intervienen en el equilibrio, el óxido y el carbonato son sólidas. Los sólidos toman parte en los cambios químicos solamente en su superficie, puesto que es su única parte que se pone en contacto con otras sustancias, con las que reacciona. Mientras que el área de la superficie de un sólido puede variar con su finura o subdivisión, la concentración el número de moléculas en una unidad de área de superficie queda constante.

A una temperatura definida la concentración del dióxido de carbono en equilibrio con una mezcla de cal y carbonato cálcico tiene un valor fijo. Puesto que la concentración de un gas puede ser representada por su presión parcial. Si a una temperatura, la presión parcial del (CO₂) es menor que el de la presión de equilibrio, la caliza se descompondrá para aumentar la presión hasta el valor de equilibrio. Por el contrario, si la presión parcial es mayor que el valor de equilibrio, la cal se

combinará con el dióxido de carbono para formar el carbonato, disminuye así su presión hasta el valor de equilibrio.

En la fabricación de la cal, la presión parcial del dióxido de carbono se mantiene por debajo del valor de equilibrio, forzando una corriente de aire a través del horno, que arrastra fuera (CO_2) y mantiene una atmósfera de bajo contenido en (CO_2) en contacto con la caliza.

1.5 La caliza y la cal viva

La calcinación se ha llevado a cabo desde tiempos prehistóricos. Se han descubierto hornos primitivos, fabricados durante la edad de piedra; se cree que fueron utilizados para producir cal viva que luego era utilizada como material cementante y de recubrimiento. Los egipcios fabricaron enlucidos con la cal; los romanos utilizaban el mortero de cal hidráulica; aparece también en las construcciones mayas. Actualmente el uso de la cal se ha extendido; ya no sólo se la usa en la construcción, sino que se aplica en agricultura, siderurgia, tratamiento de aguas, etc.

La caliza es una roca calcárea estratificada, que está compuesta principalmente del mineral calcita (carbonato de calcio, CaCO_3). Con esta definición, cumplen el mármol, el coral, la creta, la marga, etc., cuyas propiedades varían de acuerdo con su composición química (Ref 5). La cal viva es un material cementante y aglomerante, producto de la descomposición térmica de la caliza (Ref 6).

Los elementos que componen la caliza son:

ELEMENTO	FORMA EN QUE SE ENCUENTRA EN LA CALIZA
Calcio (Ca)	CaCO_3
Magnesio (Mg)	MgCO_3
Sílice (Si)	SiO_2
Aluminio (Al)	Al_2O_3
Hierro (Fe)	Fe_2O_3
Sodio (Na)	Na_2O
Potasio (K)	K_2O
Azufre (S)	SO_4^{-2}
Fósforo (P)	PO_4^{-3}
Materia carbonácea	(Ref 6)

El calcio y el magnesio son los componentes principales; los otros son considerados como impurezas. La caliza comercial se ha clasificado, según el contenido de carbonato de magnesio que tenga si tiene menos de 5%, se le llama rica en calcio o calcita; si tiene más de 5% pero menos de 30%, magnesiana; y si tiene entre 30% y 46%, dolomítica (Ref 5). También se la ha clasificado de acuerdo con el contenido de arcilla. La arcilla está formada por sílice y óxido de aluminio. Si la caliza tiene menos de 15% de arcilla, se le llama margosa; si tiene entre 15% y 30%, marga; y si tiene entre 30 y 75%, marga arcillosa (Ref 6).

Porcentajes de sílice mayores que 5 pueden ser perjudiciales para la calidad y el rendimiento en la fabricación de cal: la sílice reacciona con el óxido de calcio y produce silicatos fundidos que se reúnen en la “zona caliente del horno” y obstaculizan el paso del material (principalmente en hornos rotativos); además, la materia silicosa es muy dura y perjudicial para la cal. En general, se recomienda que las calizas tengan menos de 1% de óxido de aluminio y menos de 2% de sílice. Los compuestos de hierro, sodio y potasio son poco perjudiciales en la fabricación de cal; el proceso de calcinación volatiliza los dos últimos. Los compuestos de azufre y fósforo son perjudiciales para que la cal sea aceptable, es necesario que la cantidad de azufre sea menor que 0.05%, y la de fósforo, menor que 0.02% (Ref 5).

Las propiedades fisicoquímicas de la caliza y de la cal que se obtiene de ella, dependen de la cantidad en que se encuentren los componentes principales y las impurezas, del grado de calcinación y la manera de realizarla. Las propiedades que deberá tener una cal están directamente ligadas al uso que se le dé. Las fábricas de cal reducen las impurezas tamizando y seleccionando la roca antes de calcinarla (Ref 1, 5).

1.6 Descomposición térmica de la caliza: calcinación

La calcinación es la descomposición de carbonato de calcio (CaCO_3) en óxido de calcio (C.O) y dióxido de carbono (CO_2), por medio de la agregación de energía calorífica. La reacción estequiométrica para una caliza pura:



Esta reacción, endotérmica, teóricamente absorbe 425 kcal/kg caliza; Sin embargo, en el proceso de calcinación también se requiere de energía para volatilizar algunas impurezas y cambiar de estado a otras. El proceso implica un aumento de temperatura desde la temperatura ambiental hasta la temperatura de calcinación; después, se mantiene constante esta temperatura durante el lapso necesario para que la descomposición de toda la caliza se lleve a cabo. El efecto del calor sobre la roca caliza es, generalmente, el siguiente: hasta 100⁰C, se precalienta la roca; de 100⁰C a 450⁰C, se evapora agua higroscópica; de 450⁰C a 800⁰C, se disocian los carbonatos de magnesio y algunos carbonatos de calcio; de 800⁰C a 900⁰C, se disocian los carbonatos de calcio y se descompone la arcilla; de 900⁰C a 1500⁰C, se aumenta la velocidad de disociación; arriba de 1500⁰C. se empieza a sobre quemar la caliza que está cerca de la fuente de calor (Ref 4).

En trabajos de laboratorio, se ha determinado que la temperatura media de disociación del carbonato de calcio es, a presión de una atmósfera, 898⁰C, y la del carbonato de magnesio es de 756⁰C. Los valores de disociación, en las calizas difieren de esos valores teóricos, debido a la presencia de impurezas que le dan una coordinación cristalina diferente. En calizas ricas en calcio, la disociación se produce casi siempre entre 830⁰C y 905⁰C sin embargo, deben considerarse, Además del tamaño del grumo y la duración de la calcinación (Ref 2). La disociación se refiere a la descomposición del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono, es decir, se pierde el 44% de peso en la materia sólida al liberarse el dióxido da carbono gaseoso (Ref 3)

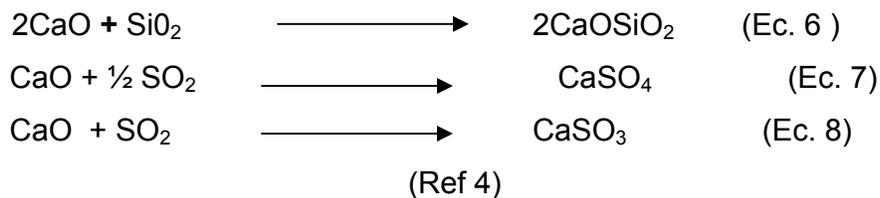
La presencia del gas produce un aumento en la presión del sistema, la cual se hace mayor a medida que aumenta la temperatura. La presión ejercida por el desprendimiento de dióxido de carbono hace que la caliza aumente de tamaño al calcinar, de manera que la cal producida se compone de cristales muy finos, cuyo diámetro depende de la temperatura y del tiempo que dure la calcinación. Durante el proceso, el dióxido de carbono debe removerse del horno, porque la reacción de

calcinación es reversible. Si la presión del dióxido de carbono se hace mayor que la presión de equilibrio, el dióxido de carbono reacciona con el óxido de calcio para regenerar el carbonato de calcio (Ref 4).

El rendimiento de la calcinación depende también de la forma y del tamaño de la caliza; es necesaria la regularidad en las dimensiones de la roca con el fin de evitar las partes no cocidas o sobrecocidas. Las partes sobrecocidas se originan como consecuencia de calentar demasiado la caliza. Si una caliza se sigue calentando más de lo necesario, se llega a un punto donde la cal producida empieza a perder actividad química, se vuelve densa, y al final se quema y queda completamente inerte. Las cales sobrecocidas tienen aplicación en la fabricación de material refractario (Ref 4).

Al final de la calcinación, siempre quedan partículas de carbonatos de calcio o de magnesio que no se descompusieron; si esta cantidad de partículas es muy grande, la cual será pobre o un producto con poca cal disponible; a esta cantidad se le llama pérdida al fuego del producto (Ref 1).

Las impurezas pueden complicar el proceso de calcinación, al producir reacciones laterales con el óxido de calcio, cuyas partículas se sintetizan en una estructura densa. Cuando esto ocurre, la superficie de la roca se cierra e impide el escape del dióxido de carbono. Algunas posibles reacciones laterales son las siguientes:



1.7 CAL

Es el producto que se obtiene calcinando la piedra caliza por debajo de la temperatura de descomposición del óxido de calcio. En ese estado se denomina cal viva (óxido de calcio) y si se apaga sometiéndola al tratamiento de agua, se le llama cal apagada (hidróxido de calcio).

1.7.1 Variedades comerciales

1.7.1.1 Cal viva

Material obtenido de la calcinación de la caliza que al desprender anhídrido carbónico, se transforma en óxido de calcio. La cal viva debe ser capaz de combinarse con el agua, para transformarse de óxido a hidróxido y una vez apagada (hidratada), se aplique en la construcción, principalmente en la elaboración del mortero de albañilería.

1.7.1.2 Cal hidratada

Se conoce con el nombre comercial de cal hidratada a la especie química de hidróxido de calcio, la cual es una base fuerte formada por el metal calcio, unido a dos grupos hidróxidos. El óxido de calcio al combinarse con el agua se transforma en hidróxido de calcio.

1.7.1.3 Cal hidráulica

Cal compuesta principalmente de hidróxido de calcio, sílica (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) o mezclas sintéticas de composición similar. Tiene la propiedad de fraguar y endurecer incluso debajo del agua.

1.7.2 Proceso de obtención

Los procesos para la obtención de cal que se presentan a continuación están simplificados.

1.7.2.1 Extracción

Se desmonta el área por trabajar y se lleva a cabo el descapote, posteriormente se barrena, aplicando el plan de minado diseñado, se realiza la carga de explosivos y se procede a la voladura primaria, moneo, tumba y rezagado, carga y acarreo a planta de trituración.

1.7.2.2 Trituración

En esta etapa es sometida a un proceso de trituración, que arrojará como producto trozos de menor tamaño que serán calcinados en hornos verticales. La

trituration secundaria se realiza cuando se requieren fragmentos de menor tamaño y se tienen hornos rotatorios para calcinar.

1.7.2.3 Calcinación

La cal es producida por calcinación de la caliza y/o dolomita triturada por exposición directa al fuego en los hornos. En esta etapa las rocas sometidas a calcinación pierden bióxido de carbono y se produce el óxido de calcio (cal viva).

Es importante que el tamaño de la roca sometida a calcinación sea, homogéneo, para que la calcinación se realice en forma efectiva y en su totalidad en todos los fragmentos.

1.7.2.3 Enfriamiento

Posteriormente se somete a un proceso de enfriamiento, para que la cal pueda ser manejada y los gases calientes regresan al horno como aire secundario.

1.7.2.4 Inspección

El proceso siguiente es la inspección cuidadosa de muestras, para evitar núcleos o piezas de roca sin calcinar.

1.7.2.6 Cribado

Se somete a cribado, separando la cal viva en trozo y en guijarros de la porción que pasará por un proceso de trituración y pulverización.

1.7.2.7 Trituración y pulverización

Este paso se realiza con el objeto de reducir más el tamaño y así obtener cal viva molida y pulverizada, la cual se separa de la que será enviada al proceso de hidratación.

1.7.2.8 Hidratación

Consiste en agregar agua a la cal viva para obtener la cal hidratada. A la cal viva dolomítica y alta en calcio se le agrega agua y es sometida a un separador de residuos para obtener cal hidratada normal dolomítica y alta en calcio. Únicamente

la cal viva dolomítica pasa por un hidratador a presión y posteriormente a molienda para obtener cal dolomítica hidratada a presión.

1.7.2.9 Envase y embarque

La cal es llevada a una tolva de envase e introducida en sacos y transportada a través de bandas, hasta el medio de transporte que la llevará al cliente.

1.7.3 Hidratación de la cal viva

La temperatura a la que se lleve a cabo la calcinación influye en la actividad de la cal producida a partir de una caliza rica en calcio. Las que han sido calcinadas a baja temperatura se hidratan violentamente, mientras que las calcinadas a temperaturas altas, y durante el mismo periodo, se vuelven más duras y se hidratan lentamente. La reacción entre la cal viva (óxido de calcio) y el agua produce hidróxido de calcio, al que se le llama cal apagada:



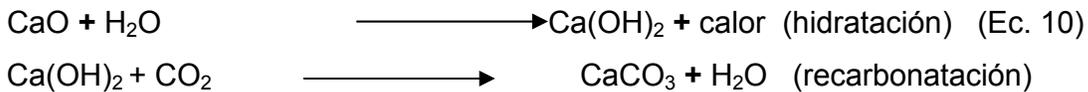
Cuando se hidrata con el mínimo de agua, la cal viva da un polvo seco, al que se le llama cal seca hidratada; cuando es terminada con exceso de agua, da una mezcla de cal, a la que se le llama pasta de cal y cuando se hidrata con un exceso grande de agua, da una suspensión, a la que se le llama cal lechosa.

La cal apagada en pasta (mezcla suficiente de Ca(OH)_2 y agua) endurece lentamente en el aire. Este endurecimiento se llama también fraguado, y se debe a la desecación por evaporación del agua y la recarbonatación subsiguiente por absorción de dióxido de carbono del aire (Ref 1).

1.7.4 Fraguado de la cal

La recarbonatación o el fraguado de la cal no se produce en condiciones anhidras. La humedad del aire cataliza la reacción entre el óxido de calcio y el dióxido de carbono del aire. La reacción general se produce mediante la formación

del hidróxido, que después reacciona con el dióxido de carbono regenerando el agua es la siguiente:



La recarbonatación atmosférica del óxido de magnesio es muy lenta, pero el óxido de calcio se recarbonata con una rapidez relativamente grande. A temperaturas ligeramente inferiores a las de disociación del carbonato de calcio, el óxido de calcio se recarbonata fácilmente en la atmósfera del dióxido de carbono. El óxido de magnesio se recarbonata con gran dificultad, si es que llega a recarbonatarse, a temperatura elevada, cuando se expone al contacto del dióxido de carbono (Ref 5).

La reacción de recarbonatación empieza a las veinticuatro horas y puede durar más de seis meses. Al fraguar, se produce una contracción que puede producir, en algunos casos, asentamientos y grietas. Las soluciones de óxidos de calcio y magnesio absorben dióxido de carbono y precipitan los carbonatos; si continúa el paso del gas, se vuelven a disolver los precipitados de carbonatos con la formación de los bicarbonatos de calcio y magnesio. Se puede hacer una clasificación de las cales, según el medio donde pueden fraguar:

- a) Cales aéreas: endurecen en el aire y no en el agua.
- b) Cales hidráulicas: endurecen en el aire y en el agua.

Las cales serán aéreas o hidráulicas, según los componentes de la caliza que les dieron origen (Ref 1, 6)

1.8 Interés práctico y utilización de las rocas carbonatadas

Las calizas y dolomitas son quizá las rocas sedimentarias de mayor interés económico, pues, son materias primas usadas corrientemente como materiales de construcción; algunas variedades como piedras ornamentales.

Aparte de esta aplicación directa, las calizas y dolomitas son utilizadas en grandes cantidades en la industria siderúrgica como material fundente, en la industria de vidrio, como correctores de suelos, como materias primas fundamentales en la elaboración de cal, cementos y todo tipo de refractarios y de otros productos.

La utilización de las calizas y dolomitas para fabricación de óxido de calcio, por simple calentamiento a más de 1000°C en hornos apropiados se viene realizando desde casi los orígenes de la civilización. La cal viva mezclada con agua y arena, forma un mortero que, después de fraguado, adquiere mayor dureza a medida que pasa el tiempo. Aunque hoy se utiliza en mayor proporción, porque el cemento tiene mayor velocidad de fraguado y otra serie de propiedades técnicas que lo hacen insustituible. En la construcción actual se siguen utilizando grandes cantidades de calizas, en la industria química es en donde ocupa un lugar muy destacado por sus usos.

Mayor importancia tiene el consumo de caliza en la elaboración de cemento, cuya producción sirve como índice de desarrollo económico de un país.

La cal viva, que se prepara calentando (CaCO_3) , tiene muchos usos cuando se apaga formando $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$. También se usa para ablandar el agua y como germicida suave en edificaciones.

La cal apagada es un importante fundente en la reducción de minerales de hierro en los altos hornos, y es el ingrediente principal del mortero y la argamasa, en los que el $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ se convierte gradualmente en (CaCO_3) por la acción del (CO_2) del aire, dando una superficie extremadamente dura, la cal apagada se usa también, como suspensión finamente dividida en agua, para uso medicinal, para suavizar tierras ácidas, y en la manufactura del vidrio.

Otros compuestos de calcio tienen aplicaciones. El sulfuro de calcio (CaS) , se usa como depilatorio en la industria de curtidos, en cosméticos y como un constituyente de pinturas luminosas. El cloruro cálcico hidratado, $(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, es

muy deliquescente; lo que hace útil en el laboratorio como agente desecante. Varios compuestos de calcio se usan en la industria del papel como (CaSO_3) y $(\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2)$.

En las fábricas de papel, el proceso al sulfito utiliza lechadas de cal, junto al anhídrido sulfuroso para obtener los bisulfitos de calcio y magnesio del líquido ácido disolvente. También se emplea en el proceso de la sosa y sulfato en la fabricación de papel.

En las fábricas de vidrio, es el constituyente alcalinotérreo de la horneada que debe unirse en sílice. En la industria de los curtidos, la cal sirve para quitar el pelo y retardar la putrefacción. Entre los numerosos empleos industriales de la cal, algunos de los más importantes son: refinado de azúcar, ladrillos, purificación de gas, insecticidas, fungicidas y desinfectantes, pinturas, refinado del petróleo, gelatina, cola, polvo desecador, grasa, blanqueador, jabón, refinación de sal, pulimentadores y compensadores.

La cal se emplea en la agricultura para corregir la acidez del suelo, granular los terrenos muy arcillosos y aportar alimento a los vegetales, asimismo, fomenta la digestión de otros fertilizantes, la descomposición de la materia vegetal para formar nitratos y contrarrestar ciertos venenos del suelo, pocas plantas cultivables prefieren un terreno ácido; la mayoría de ellas prefiere una tierra que sea ligeramente o sólo de manera moderada, y algunas como el trébol, la alfalfa y la remolacha prosperan más en terreno neutro. La acidez del suelo es un indicativo de la cantidad de cal que hay que añadirle. La caliza para ser utilizada como fertilizante tiene pocas restricciones en cuanto a su pureza, con tal que posea un elevado equivalente de carbonato cálcico o valor neutralizante, se prefiere con algo de magnesio, además la cal empleada puede ser hidratada o bien cal viva.

Dentro de los principales usos de la cal viva, se pueden mencionar: la metalurgia, en fábricas de vidrios, en los curtidos, purificación de aguas, fábricas de papel, en la agricultura y en todo tipo de construcción.

1.8.1 Principales usos de la cal

Tabla I. Principales atribuciones de la cal, según tipo de industria

Metalurgia Industria del acero Fabricación de magnesio y alúmina Flotado de metales Fundición de metales no ferrosos	Construcción Materiales de construcción Estabilización de suelos y carreteras
Pulpa y papel	Productos químicos
Medio Ambiente Tratamiento de agua Tratamiento de desechos industriales Tratamiento en plantas empacadoras de alimentos Eliminación de azufre de los gases de combustión Neutralizador de tierras ácidas	Cerámica Vidrio Refractarios
Recubrimientos Pigmentos Pinturas de agua Barnices	Alimentos Industria lechera Industria azucarera Industria de gelatina y goma animal Industria panificadora Almacenaje de frutas y legumbres

1.8 Antecedentes

En trabajos de graduación anteriores, asesorados por el Ing. Cesar García como parte de los trabajos de investigación del laboratorio de la sección de Química Industrial del Centro de Investigaciones de Ingeniería, se han evaluado diversos factores que influyen en el rendimiento de la calcinación de rocas ricas en calcio: temperatura de calcinación, período de calcinación, porcentaje y tipo de carbón vegetal agregado, y tamaño de partícula.

Los trabajos de los ingenieros María Ana de la Piedad Morales (1990) y Edy Haroldo Pérez Orozco (1991) llevaron a establecer las siguientes condiciones de operación como las más apropiadas: temperatura de calcinación: 750°C ; período: cinco horas; carbón vegetal: de alto poder calorífico (alrededor de 7,500 kcal/kg),

agregado en una proporción de 10% en peso; no se ha llegado a establecer la variación respecto al tamaño de partícula. En estas investigaciones, se trabajó con tamaños de roca menores o iguales a 4.76 mm y una presión barométrica de 640 mm Hg (Ref 9,13).

En una investigación más reciente (1996) la Inga. Verónica López determinó que la mejor conversión a cal viva es el tratamiento de calcinación de la caliza dolomítica a una temperatura de 850⁰C, independientemente del tiempo de calcinación y contenidos de MgCO₃. Así mismo determinó que para roca dolomítica en un rango de -8 +10 mallas, con porcentajes de dolomitación de 9.09%, 22.15 % y 35.93% de MgCO₃ (que son rangos similares a los que se trabaja en esta investigación) no ejercen un efecto retardante en la conversión máxima de caliza dolomítica a cal viva; independientemente de las distintas condiciones de temperatura, tiempo y granulometría.

En una de las primeras investigaciones realizadas el Ing. Manuel de León (1990) determinó que las condiciones óptimas de operación para la calcinación de la caliza dolomítica permiten establecer un tiempo de tres horas, a una temperatura de 850⁰C y un grosor de 100 – 150 mesh.

La Inga. Maria Morales (1990) trabajó con tres períodos: 3, 5 y 7 horas; tres temperaturas 650⁰C, 750⁰C y 850⁰C y tres porcentajes de carbón vegetal de: 0, 10 y 20% y con una capacidad calorífica de 6,700 kcal/kg. Los resultados mostraron que a 650⁰C el porcentaje de conversión aumenta cuando aumenta la duración de la calcinación y/o el porcentaje de carbón vegetal agregado; sin embargo, la conversión máxima que se obtuvo fue de 34.45%, correspondiente al mayor periodo, siete horas, y al mayor porcentaje de carbón agregado 20%.

Cuando se calcina a una temperatura de 750⁰C, el porcentaje de conversión, aumenta al aumentar la duración de la calcinación si no se agrega carbón vegetal. Si se agrega un 10% de carbón, a esta temperatura, la conversión después de cinco horas es mayor que después de tres horas, pero entre períodos de cinco y siete horas no existe diferencia significativa. Si se agrega 20% de carbón vegetal, no existe diferencia en la conversión que sea efecto del período

calcinación: tres, cinco y siete horas dan la misma conversión. Cuando se calcina a 850^oC, la conversión es la misma sin importar el porcentaje de carbón vegetal agregado ni el período de calcinación. Tales son los resultados de la investigación de la Inga. Morales (Ref 9).

El Ing. Edy Pérez (1991) trabajó con dos temperaturas: 650^oC y 750^oC; cuatro períodos de calcinación: cero, tres, cinco y siete horas; 10% de carbones vegetales de tres poderes caloríficos: 5,740, 6,861 y 7,514 kcal/kg.

A 650^oC, sus resultados concuerdan con los de la Inga. Morales: el porcentaje de conversión aumenta al aumentar la duración de la calcinación. El porcentaje de conversión también aumenta al aumentar el poder calorífico del carbón; sin embargo, a esta temperatura, aunque la diferencia sea significativa entre un carbón y otro, y entre un período y otro, la conversión es menor que el 40%, en condiciones de máxima duración, siete horas; y máximo poder calorífico, 7,514 kcal/kg.

A 750^oC, la conversión aumenta al aumentar el poder calorífico del carbón: el máximo rendimiento se obtiene con el carbón de 7,514 kcal/kg. El efecto del período es el siguiente: con el carbón de menor poder calorífico 5,740 kcal/kg, el porcentaje de conversión aumenta cuando aumenta la duración de la calcinación. Para los otros carbones, la conversión después de cinco horas es mayor que después de tres, pero no existe diferencia significativa entre períodos de cinco y siete horas (Ref 13).

En su trabajo de graduación el ingeniero José Gabriel May (1997) trabajó con una temperatura 750^oC; tres períodos de calcinación: tres, cinco y siete horas; dos porcentajes de carbón vegetal de 7,563 kcal/kgs: 5% y 10%; dos tamaños de partícula. 2.38 - 3.36 mm y 3.36- 4.76 mm. Sus resultados son los siguientes: no hubo variación significativa entre un porcentaje de carbón y otro, y tampoco entre un tamaño y otro. El periodo de cinco horas dio un porcentaje de conversión mayor que el de tres horas, pero, nuevamente, no hay variación significativa entre períodos de cinco y siete horas.

El ingeniero Byron Aguilar (1996) investigó el efecto del tamaño de la caliza sobre el proceso de calcinación a 700°C , encontrando que como consecuencia de la variación del tamaño de la roca que se calcina, para un tiempo de calcinación cualquiera, el porcentaje de conversión de una roca grande es menor que el de una pequeña.

El ingeniero Jorge Quiroa (2003) correlacionó la densidad aparente con el grado de conversión a una temperatura de 700°C , obteniendo únicamente una conversión del 30 % de la caliza.

2. MÉTODO DE INVESTIGACIÓN

2.1 Localización

La parte experimental de la investigación se llevó a cabo en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala en las instalaciones siguientes:

Laboratorio de Química Industrial Centro de Investigación de Ingeniería,
Universidad de San Carlos de Guatemala

Laboratorio Químico Cementos Progreso Planta La Pedrera, en donde se calcinaron las muestras.

Laboratorio Tecnológico Cementos Progreso Planta La Pedrera, donde se realizaron los análisis químicos de la materia prima, así como todos los análisis físicos (medición de la densidad).

2.2 Recursos humanos

Investigador	Hugo Alejandro Gálvez Barrera
Asesor	Ing. Químico César Alfonso García Guerra

2.3 Materiales

Materiales:

60 lb. de rocas calizas de diferentes tamaños con el siguiente porcentaje de carbonato de magnesio (CaCO_3)

20 lb de rocas calizas con < 5 % de carbonato de magnesio (CaCO_3)
(llamada normalmente calcita)

20 lb de rocas calizas entre 5% - 30% de carbonato de magnesio (CaCO_3)
(llamada comúnmente magnesia)

20 lb de rocas calizas entre 30% - 50% de carbonato de magnesio (CaCO_3)
(llamada comúnmente dolomítica)

2.4.1 Equipo:

Crisoles de porcelana

Bandejas para colocar muestras en el desecador

Balanza analítica con capacidad de 160 g y resolución de 0.0001g marca
Mettler AE 200

Desecador VWR Scientific Products 135 OG

Mufla de 1500°C Termolyne Type 30400 Furnance

Molino de bolas "braun Chipmunk"

Pulverizadora Pulverizer Type UA (bico)

Serie de tamices marca Gilson USA Standard Testing Sieve ASTM E-11
Specification

Vibrador para serie de tamices marca Wilson

Deshumificador

Espátula

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Diseño de tratamientos

Para evaluar el efecto que cada una de las variables seleccionadas: contenido de carbonato de magnesio (MgCO_3), tiempo, temperatura, se evaluó calizas de tres diferentes contenidos de carbonato de magnesio a procesos de calcinación de duración variable a una misma temperatura (850°C). De este modo se tienen cinco duraciones (dos, tres, cinco, siete y diez horas) * 3 diferentes tipos de caliza con contenido de Carbonato de Magnesio = 15 tratamientos, con tres repeticiones cada uno = 45 muestras.

3.2 Diseño experimental

Se realizó un experimento factorial con un arreglo combinatorio y una distribución, completamente al azar con cuarenta y cinco tratamientos empleándose un análisis de varianza como método para hacer todas las comparaciones múltiples que son posibles con los tratamientos.

Tabla II. Codificación de tratamientos según contenido magnesiano y periodo de calcinación.

Tratamiento	Codificación	% Carbonato de magnesio	Periodo (h)
1	C21	< 5%	2
2	C22	< 5%	2
3	C23	< 5%	2
4	C31	< 5%	3
5	C32	< 5%	3
6	C33	< 5%	3
7	C51	< 5%	5
8	C52	< 5%	5
9	C53	< 5%	5

10	C71	< 5%	7
11	C72	< 5%	7
12	C73	< 5%	7
13	C101	<5%	10
14	C102	< 5%	10
15	C103	<5%	10
16	M21	5% - 30%	2
17	M22	5% - 30%	2
18	M23	5% - 30%	2
19	M31	5% - 30%	3
20	M32	5% - 30%	3
21	M33	5% - 30%	3
22	M51	5% - 30%	5
23	M52	5% - 30%	5
24	M53	5% - 30%	5
25	M71	5% - 30%	7
26	M72	5% - 30%	7
27	M73	5% - 30%	7
28	M101	5% - 30%	10
29	M102	5% - 30%	10
30	M103	5% - 30%	10
31	D21	30% - 50%	2
32	D22	30% - 50%	2
33	D23	30% - 50%	2
34	D31	30% - 50%	3
35	D32	30% - 50%	3
36	D33	30% - 50%	3
37	D51	30% - 50%	5
38	D52	30% - 50%	5
39	D53	30% - 50%	5
40	D71	30% - 50%	7
41	D72	30% - 50%	7
42	D73	30% - 50%	7
43	D101	30% - 50%	10
44	D102	30% - 50%	10
45	D103	30% - 50%	10

3.3 Unidad experimental

La unidad experimental que se utilizó fue de 10 gramos de caliza como una constante y con tres diferentes contenidos de carbonato de magnesio en

forma cristalizada. Las muestras serán calcinadas a una temperatura constante (850°C) a diferentes periodos de calcinación (dos, tres, cinco, siete y diez horas) realizando tres repeticiones dando un total de cuarenta y cinco tratamientos.

Si en el estudio experimental se encuentra alguna conversión demasiado alta a tres horas, se determina que la conversión es muy alta, y se procederá a realizar pruebas con tiempos menores (una y dos horas).

3.4 Manejo del experimento

Características de las muestras:

La composición química de las muestras se determino por las técnicas de vía húmeda para el calcio y el magnesio y por espectrofotometría de absorción atómica (realizadas en el laboratorio de Cementos Progreso) para la Sílice, Aluminio y Hierro.

Preparación de las muestras:

Se preparo el material geológico, caliza conteniendo tres diferentes rangos de % de carbonato de magnesio (< 5%, 5% - 30% y 30% - 50%) mediante el siguiente circuito de molienda:

Se trituró el material en una quebrantadora de quijadas de la cual el material sale a promedio de ½", luego se pasó a un molino de rodos y se graduó la separación entre ellos, de tal forma que el producto salió aproximadamente a ocho mallas, luego se realizó la separación granulométrica del producto utilizando mallas de 8, 10 y 14, con lo que se obtuvo la caliza a una granulometría constante de – 8 + 10 mallas. Se almacenan en bolsas plásticas cada muestra debidamente rotulada y sellada para proceder a introducirla a una desecadora.

Luego de haber eliminado la humedad cada muestra experimental se pesa y luego se sigue almacenando en una desecadora.

Calcinación de las muestras

Se utiliza una masa representativa constante de 10 g de caliza para cada tratamiento (incluidas las repeticiones).

Se colocan los 10 g de muestra en cápsulas de porcelana previamente taradas.

Se colocan las cápsulas en la mufla a temperatura constante (850⁰C) y tiempos seleccionados.

Durante la calcinación se deben hacer aperturas de la mufla cada media hora con una duración de aproximadamente treinta segundos, con el objetivo de remover el dióxido de carbono producido en la calcinación y renovar el aire dentro del horno.

Se pesan las cápsulas después de enfriarlas en una desecadora con un tiempo de veinte minutos como máximo.

Al obtener los pesos tanto iniciales como finales, se procede a obtener el % de carbonato de calcio que reacciono, así como el % de cal viva (óxido de calcio) producido.

Las muestras calcinadas son guardadas en bolsas selladas para su posterior medición de la densidad siguiendo las instrucciones indicadas en la norma ASTM 188-95

4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE DATOS

Con el objeto de presentar fórmulas generales para el análisis de varianza de un experimento de dos factores (tiempo y calizas con diferente contenido magnesiano) utilizando observaciones repetidas (tres repeticiones) en un diseño totalmente aleatorio, se considerara el caso de n replicas (para este caso $n =$ tres repeticiones) de las combinaciones de tratamiento determinadas por a niveles del factor A (en este caso A = tiempo y $a =$ cinco diferentes tiempos (dos, tres, cinco, siete y diez horas)) y b niveles del factor B (en este caso B = calizas con diferente contenido magnesiano (calizas, magnesitas, dolomitas) y $b =$ tres tipos de calizas).

Las observaciones pueden clasificarse por medio de un arreglo rectangular, en el cual las filas representan los niveles del factor A y las columnas las del factor B. Cada combinación de tratamiento define una celda en el arreglo. Entonces se obtienen ab celdas, y cada celda contiene n repeticiones (Ref 17).

En la siguiente tabla se presentan los cálculos que se han de realizar en el análisis de varianza:

Donde:

$$SSA = \frac{\sum T^2}{bn} - \frac{T^2}{abn} \dots$$

$$SSB = \frac{\sum T^2}{an} - \frac{T^2}{abn} \dots$$

$$SS(AB) = \frac{\sum \sum T^2}{n} - \frac{\sum T^2}{bn} - \frac{\sum T^2}{an} + \frac{T^2 \dots}{abn}$$

$$SSE = SST - SSA - SSB - SS(AB)$$

$$SST = \sum \sum \sum y^2 - \frac{T^2 \dots}{abn}$$

Tabla III. Análisis de varianza de dos factores con tres repeticiones

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	f calculada
Efecto Interacción A	SSA	a - 1	$S_1^2 = \frac{SSA}{a - 1}$	$f_1 = \frac{S_1^2}{S^2}$
B	SSB	b - 1	$S_2^2 = \frac{SSB}{b - 1}$	$f_2 = \frac{S_2^2}{S^2}$
Interacción de dos factores AB	SS(AB)	(a - 1)(b - 1)	$S_3^2 = \frac{SS(AB)}{(a-1)(b-1)}$	$f_3 = \frac{S_3^2}{S^2}$
Error	SSE	ab(n - 1)	$S^2 = \frac{SSE}{Ab(n-1)}$	
Total	SST	abn - 1		

CÁLCULO DE REGIONES CRÍTICAS

El límite de significancia α (alfa) utilizada es de 0.05, como se desea probar la significancia de la hipótesis nula de que todos los tratamientos tienen efectos idénticos sobre la variable respuesta, se realizó un análisis de varianza a los efectos, se obtuvo la F de Fisher

para cada efecto (tiempo, calizas con diferente contenido magnesiano y la interacción de las mismas) comparándola con la F crítica (tabulada) correspondiente al límite de significancia utilizado.

Cuanto mayor sea el efecto de los tratamientos, mayor será el valor obtenido para F; entonces, la varianza puede ser causada por los tratamientos (Ref 17) así, la F obtenida es mayor que la F crítica, el efecto es significativo y se rechaza la hipótesis nula.

$$f_1 > f_{\alpha} [a - 1, ab(n - 1)]$$

Si se cumple se rechaza la hipótesis nula a nivel de significancia α

$$f_2 > f_{\alpha} [b - 1, ab(n - 1)]$$

Si se cumple se rechaza el nivel de significancia α

$$f_3 > f_{\alpha} [(a - 1)(b - 1), ab(n - 1)]$$

Si se cumple se concluye que la interacción está presente

5. RESULTADOS

1. Los resultados obtenidos en el presente estudio se encuentran en las tablas IV - VII

Tabla IV. Promedio de las tres repeticiones realizadas para conversión a cal viva y densidad aparente (ASTM 188-95) para los distintos periodos de calcinación a 850⁰C para CALIZA

<i>Periodo (h.)</i>	<i>Promedio conversión a cal viva</i>	<i>Promedio densidad aparente</i>
0		2.778
1	18.093	2.754
2	69.535	2.638
3	94.124	2.859
5	96.730	3.002
7	98.977	3.116
10	99.239	3.471

Tabla V. Promedios de las tres repeticiones realizadas para conversión a cal viva y densidad aparente (ASTM 188-95) para los distintos periodos de calcinación a 850⁰C para MAGNESITA

<i>Periodo (h)</i>	<i>Promedio conversión a cal viva</i>	<i>Promedio densidad aparente</i>
0		2.859
1	3.124	2.656
2	59.925	2.672
3	89.369	2.994
5	95.869	3.203
7	98.048	3.256
10	98.928	3.469

Tabla VI. Promedios de las tres repeticiones realizadas para conversión a cal viva y densidad aparente (ASTM 188-95) para los distintos periodos de calcinación a 850°C para DOLOMITA

<i>Periodo (h)</i>	<i>Promedio conversión a cal viva</i>	<i>Promedio densidad aparente</i>
0		2.915
1	1.304	2.188
2	42.073	2.708
3	74.770	2.943
5	94.214	3.224
7	95.240	3.308
10	98.398	3.513

Tabla VII. Análisis de varianza de los datos obtenidos en función de la densidad aparente (ASTM 188-95)

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	f	p
Tiempo	3.4	4	0.8	49.72	2.69	<0.0001
Tipo caliza	0.1	2	0.1	3.28	3.32	0.0344
Tiempo x Tipo caliza	0.1	8	0.0	0.44	2.27	0.8873
Error de varianza	0.5	30	0.0			
Total	4.1	44				

2. Figuras comparativas en distintos aspectos relacionadas con la investigación realizada, donde se aprecia el comportamiento para cada tipo de caliza según su contenido magnesiano, su relación con la densidad aparente, y el comportamiento de la densidad conforme el periodo de calcinación sometido a 850°C.

Figura 3 Comportamiento de la roca CALIZA en cuanto a % de conversión a cal viva vrs densidad aparente (g/cm^3), se denota el error típico para los diferentes periodos de calcinación a la que fue sometida.

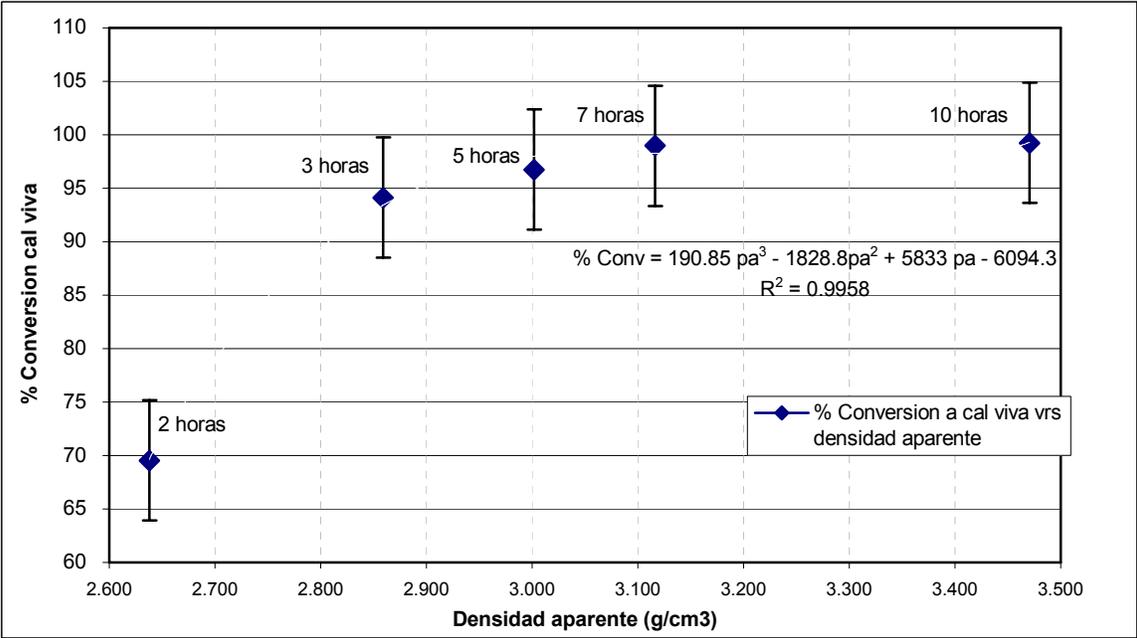


Figura 4 Comportamiento de la roca MAGNESITA en cuanto a % de conversión a cal viva vrs densidad aparente (g/cm^3), se denota el error típico para los diferentes periodos de calcinación a la que fue sometida.

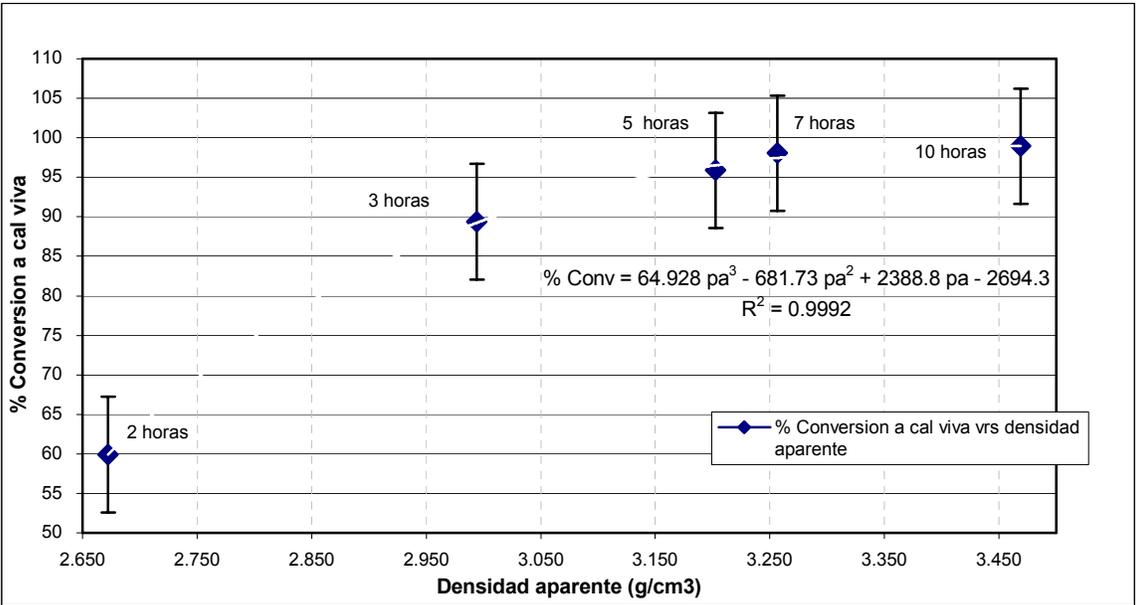


Figura 5 Comportamiento de la roca DOLOMITA en cuanto a % de conversión a cal viva vrs densidad aparente (g/cm^3), se denota el error típico para los diferentes periodos de calcinación a la que fue sometida.

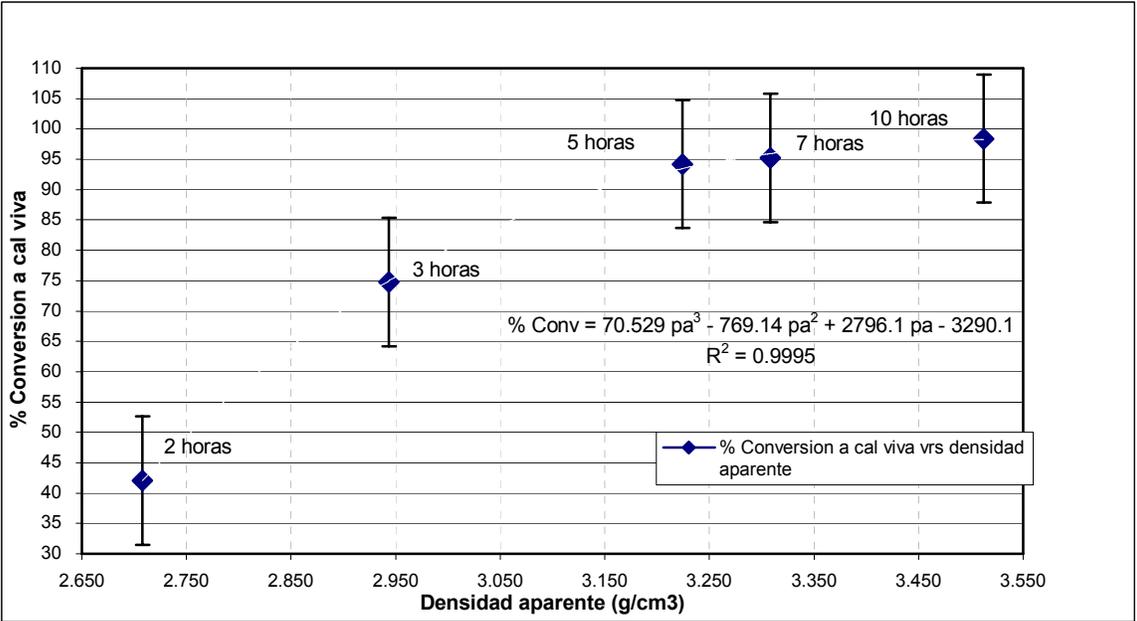


Figura 6 Gráfica comparativa para cualquier tipo de roca caliza, para el % de conversión a cal viva a 850°C vrs. densidad aparente (g/cm^3) según norma ASTM 188-95

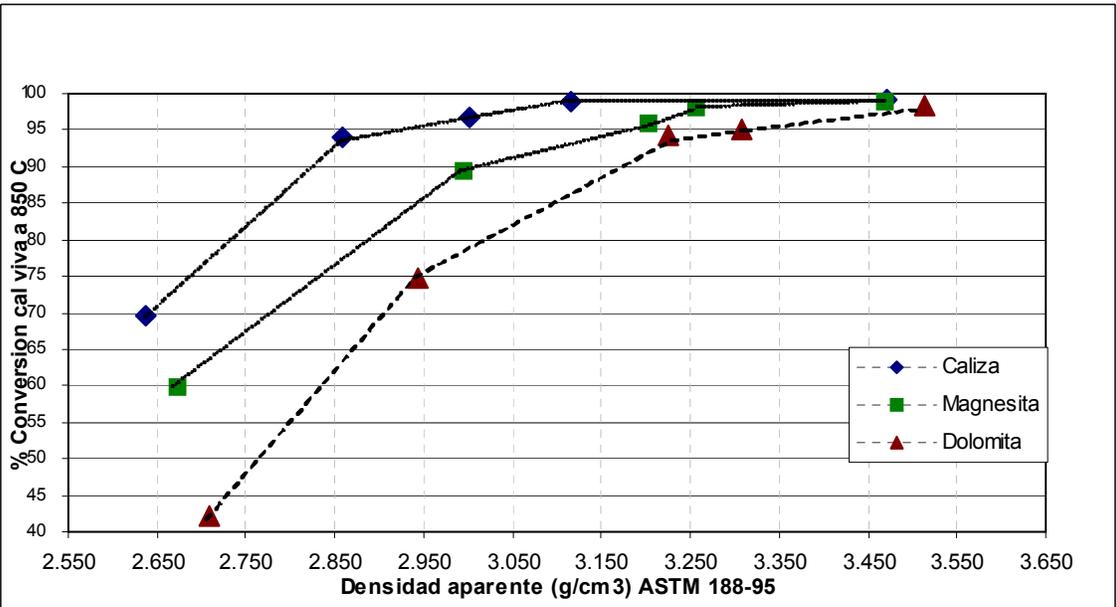


Figura 7 Evaluación por tipo de caliza en función de la densidad aparente (g/cm^3) para rangos de conversión a cal viva de 94% y 98%, obtenidos por medio de las ecuaciones de regresión para cada tipo de caliza.

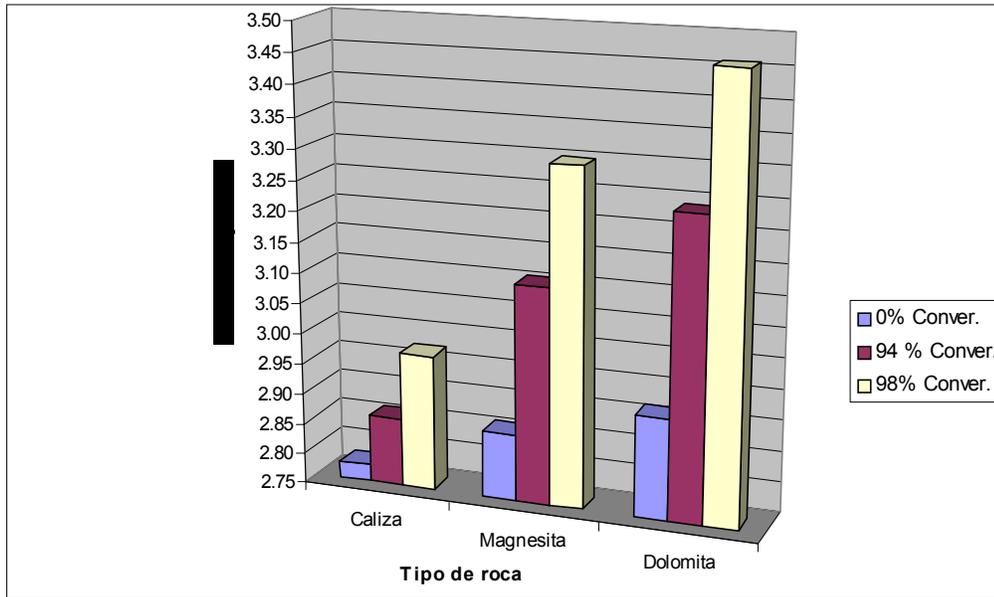


Figura 8 Gráfica comparativa para los diferentes tipos de calizas evaluadas en función de la densidad aparente (ASTM 188-95) vrs periodos de calcinación (horas) a 850°C y 640 mm Hg

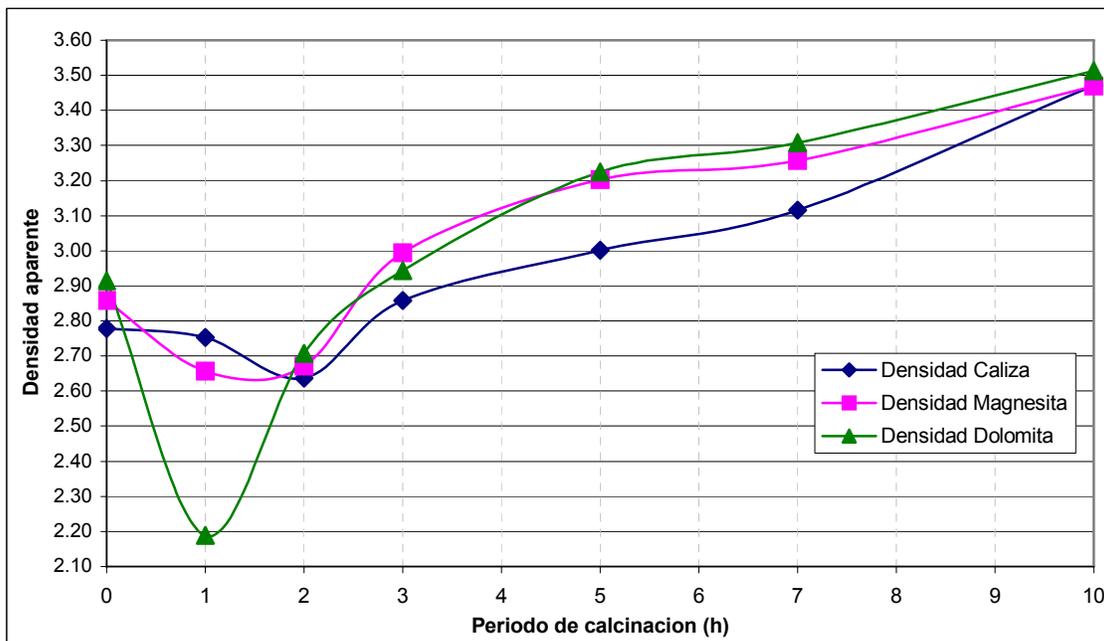
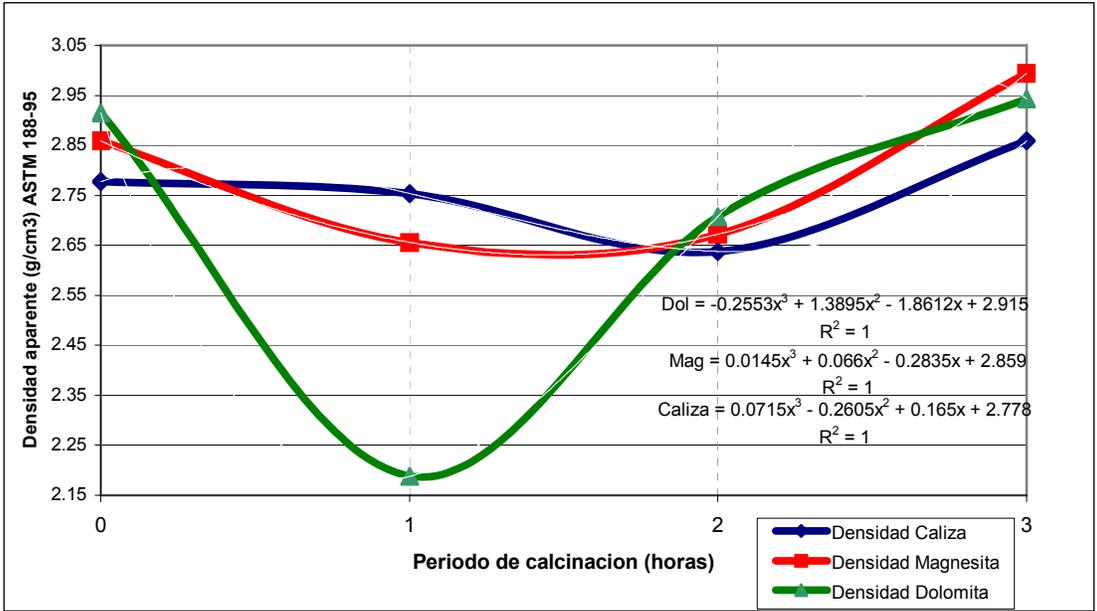


Figura 9 Gráfica densidad aparente (g/cm^3) vrs. Periodos de calcinación (horas) donde se denota la expansión-contracción en la densidad para los diferentes tipos de calizas analizados en la investigación.



7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para determinar que los resultados obtenidos posean una base científica que sustente su veracidad. A continuación se discute la metodología experimental y el manejo del experimento:

Todas las muestras de calizas pasaron por un molino para reducir el tamaño de la roca, seguido de esto fueron introducidas a una trituradora hasta obtener una partícula más fina, para finalizar en un tamiz (certificado con norma ASTM E –11) las partículas obtenidas se encuentran entre un tamaño de partícula según escala de tamiz 100 – 80, con este tamaño de partícula se realizó la investigación, según investigación realizada por el Ing. Byron Aguilar (Ref 2) corroboró que entre más grande sea el tamaño de la roca provocará una disminución en el porcentaje de conversión a cal viva. Esto se debe a que en las rocas de menor tamaño, el núcleo está a una distancia menor de la superficie y la calcinación procede desde la superficie al interior de la roca (Ref 2).

Como cualquier material, las calizas poseen cierta cantidad de humedad, ésta varía dependiendo de las condiciones de almacenamiento y de factores ambientales, según el lugar de origen de las mismas. Para evitar que la humedad sea un parámetro que puede llegar a afectar los resultados de la investigación, todas las muestras pasaron por un secador, para eliminar el efecto mencionado.

Al colocarse las muestras (10 g) en los diferentes crisoles para pasar a calcinarse en la mufla, se realizó la colocación de las mismas en una forma que ocupara la mayor parte del área del crisol, de esta forma se disminuye el grosor de la capa de muestra, tratando de que ésta fuera lo más semejante posible,

impidiendo así, formar capas gruesas de muestra para evitar que las partículas que se encuentran en medio de esta capa no fueran debidamente calcinadas, ya que el objetivo es que el calor al que se sometió a cada uno de los tratamientos fuera de forma uniforme en cada una de las partículas, como se comentó anteriormente la calcinación procede desde la superficie al interior de la roca.

Todas las muestras en esta investigación fueron sometidas a un choque térmico, lo que difiere con otras investigaciones en que las rocas no son precalentadas hasta llegar a la temperatura del experimento. Como ocurrió en otras investigaciones anteriormente realizadas. La mufla utilizada presentaba una pequeña abertura en la parte superior de la misma (de aproximadamente 5 cm) que permitía que los gases en la cámara tuviesen una disipación continua al exterior de la cámara, esto ayuda a la renovación interna, de igual manera en todos los tratamientos que fueron sometidos a calcinación se procedió a abrir la cámara cada cuarenta minutos, con el propósito de que el dióxido de carbono pudiera removerse con la misma facilidad en cada una de las muestras; el dióxido de carbono ejerce presión en la superficie de la roca, pudiendo provocar una recarbonatación Durante el proceso, el dióxido de carbono debe removerse del horno, porque la reacción de calcinación es reversible. Si la presión del dióxido de carbono se hace mayor que la presión de equilibrio, el dióxido de carbono reacciona con el óxido de calcio para regenerar el carbonato de calcio (Ref 4) al permitir este tipo de ventilación periódica en la cámara se permite que no existan limitaciones por medio de algún “bloqueo” por CO_2 .

Cuando la muestra está inmersa dentro de la bóveda de la mufla u horno cuyas paredes están a la temperatura de reacción, mientras las paredes de la mufla se encuentren cerradas, las condiciones del crisol que contiene la muestra son adiabáticas (el calor Q se mantiene constante), debido a que las condiciones de operación no sufren ningún cambio, éstas varían cuando se abre la puerta de la mufla para renovar el oxígeno y liberar el CO_2 (producto de la reacción), las condiciones de operación dejan de ser adiabáticas para luego volver a recuperar

su estado de funcionamiento. En esta recuperación del estado adiabático la transmisión de energía de la mufla al material por calcinar (calizas con diferente contenido magnesiano) es por medio de radiación, debido que al hacer este tipo de operación la temperatura de operación sufre una pequeña disminución (aproximadamente 20⁰C, con una recuperación de la temperatura de investigación de menos de 5 minutos) esto se puede llegar a considerar como despreciable porque existe una mínima temperatura de enfriamiento, por lo tanto se llega a concluir que la reacción que se observa en el proceso de calcinación es adiabática. (Texto extraído del trabajo de investigación realizado por el Ing. Edy Pérez) (Ref 13).

Ya que la cal viva se hidrata muy fácilmente y que la recarbonatación o el fraguado de la cal no se produce en condiciones anhidras. La humedad del aire cataliza la reacción entre el óxido de calcio y el dióxido de carbono del aire. Por lo anteriormente descrito todas las muestras después de finalizar su periodo de calcinación, fueron pasadas a un deshumificador (mientras se enfriaban) para luego depositar cada una de las muestras en bolsas herméticas, seguido de esto se procedió al almacenamiento nuevamente en un desecador, con el objetivo como se comentó anteriormente, que la humedad del aire afectara la investigación.

Después de haber obtenido las muestras calcinadas se dejó aproximadamente cuarenta y ocho horas de reposo para que los cristales se formaran, seguido de esto se procedió a medir la densidad aparente de cada una de los tratamientos. Para medir la densidad se siguieron los lineamientos de la norma ASTM 188-95 (Ref 01), donde indica que el kerosene debe estar en el matraz de *Le Chatelier* a una temperatura constante de 20⁰C, para cumplir con este requisito se colocó el kerosene en el matraz y se dejó reposar por 1 ½ horas en cámaras especiales donde la temperatura es constante, posteriormente se introdujo la muestra de cal en el matraz, para luego agitar el mismo, con el propósito de que no quede aire en forma de burbujas dentro de las partículas de

material calcinado que se encuentra en el matraz, se deja nuevamente el matraz a temperatura constante durante una hora (para que la mezcla kerosene + cal se estabilicen y cumplan con el requerimiento de temperatura), se procede a tomar la medición del aumento de volumen en el matraz (Ref 01).

La densidad es una propiedad física de los agregados y está definida por la relación entre el peso y el volumen de una masa determinada, lo que significa que depende directamente de las características de la partícula del agregado. Generalmente las partículas de agregado tienen poros tanto saturables como no saturables, dependiendo de su permeabilidad interna pueden estar vacíos, parcialmente saturados o totalmente llenos de agua se genera una serie de estados de humedad a los que corresponde idéntico número de tipos de densidad; la que más interesa en el campo de la tecnología del concreto, ciencias calcáreas y específicamente en el diseño de mezclas es la densidad aparente que se define como la relación que existe entre el peso del material y el volumen que ocupan las partículas de ese material incluidos todos los poros (saturables y no saturables) (Ref 12).

Los resultados de los porcentajes de conversión de piedra caliza (CaCO_3 + MgCO_3) a cal viva (CaO) vrs densidad Aparente (norma ASTM 188-95) para cada periodo de calcinación aparecen en la tabla IV - VII y figuras 3-5 de la sección de resultados.

Calcinación de roca caliza

En la figura 3 se muestra el comportamiento de la conversión a cal viva vrs densidad aparente para la roca Caliza (< 5% de MgCO_3), para la presente investigación se utilizó una caliza con el 2.322 % de carbonato de magnesio con un bajo porcentaje de impurezas (ver datos originales, tabla VIII apéndice) como se puede apreciar en la gráfica, ésta presenta una correlatividad obtenida por

regresión de mínimos cuadrados no lineal correspondiente a una ecuación cúbica ($Y = 190.85x^3 - 1828.8x^2 + 5833x - 6094.3$ $R^2 = 0.9958$), donde $Y = \%$ conversión a cal viva y $X =$ densidad aparente, con coeficiente de correlación $r^2 = 0.9958$, por lo que demuestra una buena correlación de los datos, al analizar esta gráfica se aprecia que a periodos de tiempo cortos (dos horas) la conversión presenta un porcentaje de conversión con valor alto (69.53%), sin embargo para periodos menores a dos horas de calcinación la conversión es bastante baja (18% a 1 hora) esto demuestra que para que los carbonatos presentes en la muestra se descompongan en una cantidad considerable de CO_2 hace falta un periodo mayor de interacción entre la caliza y la fuente de calor, esta observación ya había sido reportada por el Ing. Edy Pérez en su trabajo de graduación (Ref 13).

En esta misma figura se puede denotar que entre tres y siete horas de calcinación se produce la mayor conversión a cal viva, desde un 94.124% +/- 0.205% hasta un 98.977% +/- 0.315%, con densidades que varían de 2.859 g/cm³ +/- 0.083 a 3.116 g/cm³ +/- 0.161 lo cual nos indica que para producir conversiones mayores al 94% a cal viva a 850⁰C para piedra caliza, se necesita tres horas como mínimo; asimismo se observa que después de siete horas de calcinación la conversión no presenta mayores avances, como se observa para el periodo de diez horas 99.239% +/- 0.646% de conversión, la diferencia con el valor encontrado para siete horas (98.977% +/- 0.315%) no se supone considerable, lo que denota que a periodos demasiados largos no existe mayor conversión que a periodos de calcinación superiores a las siete horas, por lo que sería considerado un mayor gasto energético, sin dar mejores resultados. En un periodo excesivamente prolongado (veinticuatro horas de calcinación) no se pudo determinar una conversión total, esto es debido a que las calizas no están formadas únicamente de carbonatos cálcicos, ya que se encuentran otros minerales como el carbonato de magnesio e impurezas como la sílice, aluminio, hierro, etc., en forma de silicatos.

Calcinación de roca magnesita

En la figura 4 se muestra el comportamiento de la conversión a cal viva vrs densidad aparente para la roca magnesita (entre 5% - 30 % de MgCO_3), para la presente investigación se utilizó una roca con el 22.572 % de carbonato de magnesio que representa una muy buena proporción para este tipo de caliza, al mismo tiempo presenta un bajo porcentaje de impurezas (ver datos originales, tabla VIII, apéndice) como se puede apreciar en la gráfica, esta muestra una correlatividad obtenida por regresión de mínimos cuadrados no lineal correspondiente a una ecuación cúbica ($y = 64.928x^3 - 681.73x^2 + 2388.8x - 2694.3$ $R^2 = 0.9992$), donde $Y = \%$ conversión a cal viva y $X =$ densidad aparente, con coeficiente de correlación $r^2 = 0.9992$ que denota una excelentes correlación.

En esta figura se puede observar que el % de calcinación para un periodo de dos horas es más bajo (59.925%) en comparación al de caliza para el mismo periodo de calcinación, esto se debe a que el aumento de magnesio presente en la muestra, como en investigaciones anteriores realizadas por la inga. Verónica López demostró que la conversión de calizas con mayor contenido magnesiano presenta menor porcentaje en comparación que calizas con menor contenido en el mismo periodo de calcinación (Ref 8) de igual manera que para la caliza para periodos menores de calcinación, el porcentaje de conversión es sumamente inferior (3.124% a una hora) lo que indica que para la temperatura de calcinación utilizada sea efectiva es necesario mantener en contacto la roca magnesita con la fuente de calor por periodos de tiempo mayores a tres horas para obtener resultados satisfactorios en cuanto a producción de cal viva se refiere.

En esta figura para rocas magnesitas se puede apreciar que luego de tres horas de calcinación se producen conversiones altas (89.369% +/- 1.017% con 2.994 g/ cm^3 +/- 0.212), hasta el periodo de siete horas (98.048% +/- 0.980% con 3.256 g/ cm^3 +/- 0.120), sin embargo las conversiones no son tan altas como

las calizas para el mismo periodo de tiempo, pero presentan mayor densidad que las calizas, este aumento, al igual que la conversión se debe a la presencia de cristales de carbonatos y óxidos cuya densidad es mayor. Se determinó nuevamente para periodos largos de calcinación que la conversión a cal viva no varía de forma considerable cotejada con periodos de siete horas.

Calcinación de roca dolomita

Siguiendo con el análisis, se puede observar que para el estudio efectuado en las dolomitas (rocas calizas entre 30% - 50% de $MgCO_3$) se tomó muestras con un 39.183% de carbonato de magnesio con un bajo porcentaje de impurezas (ver datos originales, tabla VIII, apéndice), como se puede apreciar en la gráfica, ésta muestra una correlatividad obtenida por regresión de mínimos cuadrados no lineal correspondiente a una ecuación cúbica ($y = 70.529x^3 - 769.14x^2 + 2796.1x - 3290.1$ $R^2 = 0.9995$), donde $Y = \% \text{ conversión a cal viva}$ y $X = \text{densidad aparente}$, con coeficiente de correlación $r^2 = 0.9995$.

Al analizar de forma detallada esta gráfica se puede observar que al igual que la magnesita, el efecto que realiza el magnesio presente en la muestra, para un mismo lapso de tiempo presenta aún mayor densidad, de igual forma presenta una conversión mucho más pobre, ya que en dos horas de contacto con la fuente de calor a $850^{\circ}C$, se logro una conversión de $42.073\% \pm 0.1983\%$ con una densidad de $2.708 \text{ g/cm}^3 \pm 0.049$ si se comparan estos datos con los obtenidos con la magnesita y la caliza, se concluye que a mayor contenido magnesiano presente en las calizas, implica menor porcentaje de conversión.

Al igual que los otros tipos de calizas, la dolomita presenta mayor conversión a cal viva entre un periodo de tres a siete horas de calcinación, pero debido a su alto contenido de magnesio únicamente entre 5 y 7 horas se logran conversiones arriba del 94%. Como se comentó anteriormente este tipo de caliza presenta mayor densidad, ya que para un periodo de calcinación de siete

horas presenta una densidad aparente de 3.308 g/ cm^3 , siendo esta una densidad bastante grande si se compara con las otras densidades encontradas para este mismo lapso de calcinación en las otras calizas.

El objetivo principal de este trabajo de investigación, es determinar una correlación entre el grado de conversión de las calizas a cal viva (CaO) mediante la relación con la densidad aparente según norma ASTM 188-95, esta correlación puede verse reflejada en las figuras 6 y 7 de la sección de resultados, en la cual aparecen las tendencias para los diferentes tipo de calizas analizadas (analizadas a continuación), y una gráfica comparativa (figura 7) por tipo de caliza en relación con su % de conversión a cal viva y densidad aparente.

Se puede apreciar en la figura 6, que a un inicio los tres tipos de calizas presentan conversiones diferentes, pero al mismo tiempo densidades similares, no encontrándose diferencia significativa entre éstas. Se determinó un alto porcentaje de conversión (69.53%) a un tiempo corto (tres horas) para las calizas. Al comparar estos resultados con lo mostrado por las magnesitas se aprecia que para el mismo periodo de calcinación la conversión es mas baja (59.92%), de igual manera en las dolomitas para el mismo periodo se determina un porcentaje sumamente bajo (42.73%), esto concuerda con el resultado obtenido por la inga. Verónica López (Ref 8) que determinó que entre mayor presencia de carbonato de magnesio (MgCO_3) en la muestra, afecta negativamente en la eficiencia de conversión a CaO, también ratifica lo investigado por el ing. Edy Pérez ya que para periodos de tiempo cortos de calcinación, el porcentaje de conversión será menor (Ref 13).

A las condiciones de investigación (850°C y 640 mm Hg) se obtiene una conversión alta ($> 94\%$) en un periodo de calcinación de cinco horas (sin importar el tipo de caliza que se analice), lo cual confirma la investigación realizada por el Ing. Manuel de León (Ref 05) que indica que “Las condiciones óptimas de operación para la calcinación es a temperatura de 850°C , de igual

manera confirma la investigación realizada por la Inga. Verónica López, (Ref 08) ya que su investigación también afirma que esta temperatura es óptima independientemente del tiempo de calcinación y contenidos magnesianos (en comparación a otras temperaturas evaluadas).

Para los tres tipos de calizas evaluadas (calizas, magnesitas y dolomitas) existe un periodo entre las tres y las siete horas de calcinación que presentan comportamientos similares, tanto en el porcentaje de conversión a cal viva, como en las densidades determinadas para estas conversiones, sin embargo al evaluar la gráfica 6 se puede apreciar que a un mayor contenido magnesiano posea la caliza, mayor densidad muestra a un mismo periodo de calcinación. Esto se debe a que entre estos periodos de calcinación las calizas presentan similares conversiones a cal viva (valores altos, variando entre cada uno de los tipos de caliza por su contenido magnesiano), ya que en esta etapa los carbonatos tanto de calcio como magnesio han logrado una buena parte de su descomposición, liberando la mayor parte del dióxido de carbono presente.

La descomposición del carbonato de calcio a óxido de calcio y dióxido de carbono, pierde el 44% de peso en la materia sólida al liberar el dióxido en forma de gas (Ref 3) Este porcentaje de pérdida de peso (que es diferente para cada tipo de caliza, según su composición química) está estandarizado según la norma ASTM C25, en la cual se calcula la pérdida por ignición o pérdida al fuego como comúnmente se le llama (Ref 1, tabla IV, apéndice).

Los resultados obtenidos de pérdida por calcinación están referidos al total del mineral estudiado (caliza, magnesita o dolomita) y no respecto al porcentaje total de carbonatos cálcicos y magnésicos presentes, por esto que el equivalente de máxima pérdida por calcinación no puede llegar a ser mayor de 44% en calizas (si fuera 100% CaCO_3 en la muestra por analizar) y no mayor a 52.2% en dolomitas (si fuera 100% MgCO_3), por lo tanto la evaluación de

calcinación para la muestra calcita (< 5% de CaCO_3) va a dar como resultado < del 44% y para magnesita y dolomita el % de calcinación va a ser < del 52.2%.

Al analizar la última etapa de la figura 6, se observa que las calizas al lograr convertir casi el 100% de sus carbonatos a óxidos presentan densidades sumamente cercanas, al analizarlas por medio del análisis de varianza se determinó que no existen diferencias significativas entre éstas.

Esto permite construir una gráfica descriptiva de % conversión a cal viva vrs densidad aparente (según ASTM 188-95) que permite corroborar los datos mediante una regresión no lineal con el mayor coeficiente de correlación posible (R^2) que sería la correlación de uso práctico.

Se realizó una gráfica comparativa de la densidad aparente (ASTM 188-95) obtenida a lo largo de los diferentes periodos de calcinación a 850°C para los tres tipos de calizas estudiadas (figuras 8 y 9 sección de resultados) en la cual se observó que en las primeras horas el cristal calcinado se expande, debido a la expulsión de gas (CO_2) y al calentamiento del material (dilatación), luego de esta etapa pasa a una etapa de contracción donde existe descomposición también. Al analizar esta gráfica se determina que la densidad de las calizas disminuye, ya que el cuerpo se dilata, luego se contrae debido a la pérdida de masa, esto provoca que el sistema cristalino cambie (Ref 4); así mismo se observa que en el proceso de calcinación se da una variación de la densidad original al convertir a óxido alcalinotérreo (de carbonatos a óxidos) de una manera pulsante.

Se determinó una relación para cada tipo de caliza (caliza, magnesita, dolomita) mediante una correlación similar. En las que sus diferencias determinan si existe significancia o no entre sí, esto se ha evaluado por medio una análisis de varianza estadístico:

El análisis de varianza estadístico fue realizado por el programa *Analice it for Excel*, con un nivel de tolerancia $\alpha = 0.05$ (ver Ref 10) el cual rindió la siguiente información:

Al analizar la F tabulada con la F crítica (tabla V, sección de resultados) para el primer factor (tiempo) se determinó que existen diferencias significativas, entre las densidades encontradas y los diferentes tiempos de calcinación, esto se debe a que los periodos de tiempo de calcinación con los que se realizó este trabajo de investigación son muy diferentes (dos, tres, cinco, siete y diez horas)

Para el segundo factor (tipo de caliza con diferente contenido magnesiano) se determinó que no existe diferencia significativa entre éstas y la densidad aparente encontrada para cada uno de los tratamientos, lo cual indica que existe relación entre cada uno de los diferentes tratamientos sin llegar a establecer diferencias significativas entre cada tipo de caliza y su densidad.

Para la interacción tiempo – tipo de caliza no se presenta una diferencia significativa con relación a la densidad aparente, esto se debe al influjo del tipo de caliza analizada en función de los diferentes tiempos o periodos de calcinación.

CONCLUSIONES

1. Se obtuvo alta correlatividad matemática, mediante regresión no lineal polinomial (orden 3) para la interacción entre el % de conversión para calcinación de las distintas calizas en relación con la densidad aparente (ASTM 188-95).
2. Existe una relación inversamente proporcional entre el % de conversión de las calizas estudiadas con relación al contenido de carbonato de magnesio.
3. Para cualquiera de las calizas estudiadas se observó que la conversión por calcinación es mayor del 94% en periodos menores a cinco horas, a las condiciones de investigación (850⁰C y 640 mm Hg).
4. Al evaluar las primeras dos horas de calcinación de las calizas estudiadas con relación a la conversión por calcinación respecto a la densidad, se observa alta conversión en la caliza con menor contenido de magnesio disminuyendo su densidad levemente; en contraposición a las calizas con alto contenido de magnesio, cuya respuesta en conversión y densidad resultó totalmente opuesta.
5. Al analizar estadísticamente los resultados del estudio se observó que no existe diferencia significativa entre la densidad aparente (según norma ASTM 188-95) en relación con el % de conversión a cal viva para los diferentes tipos de caliza con distinto contenido magnesiano.

RECOMENDACIONES

1. Efectuar un estudio que evalúe el efecto de las impurezas en las calizas, en especial el efecto de la sílice, como otro factor influyente en la conversión de caliza (a diferentes contenidos magnesianos) a cal viva.
2. Evaluar una investigación con las mismas condiciones en que se realizó este trabajo de graduación, pero con la ayuda de un coadyudante energético como el carbón vegetal, enfocándose en la variación de la densidad aparente.
3. Realizar más estudios sobre el efecto de la densidad aparente en las calizas enfocándose hacia las variaciones por la expansión y contracción del material calcáreo.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 AMERICAN SOCIETY TESTING MATERIALS, **Manual Book of ASTM** Section 04 Construction – Cement, Lime, Gypsum Page 30- 33;17-18
- 2 AGUILAR, Byron **Evaluación del efecto del tamaño de la caliza sobre el proceso de calcinación de periodo variable a 700 °C y 640 mm Hg de presión barométrica cuando se utiliza carbón vegetal como coadyudante energético.** Tesis, Facultad de Ingeniería USAC Guatemala 1996
- 3 AUSTIN, George. **Manual de procesos químicos en la industria** Tomo I 5ta Edición en español, México Editorial McGraw-Hill 1990
- 4 BOYTON Robert S. **Chemistry and Technology of lime and Limestone** John Willey & Sons, Inc. Second Edition 1990
- 5 DE LEON, Manuel **Estudio del grado de conversión de caliza dolomítica comercial con alto grado de dolomitización a cal viva, a diferentes temperaturas y tiempos de procesamiento para una presión atmosférica de 640 mm Hg.** Tesis, Facultad de Ingeniería USAC Guatemala 1990
- 6 KIRK, Raymund ET AL. **Enciclopedia de Tecnología Química** Tomo 3, Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana 1ra. Edición en español, México 1961
- 7 LOPEZ, Luis **Evaluación del diseño de un horno mejorado para cal.** Tesis, Facultad de Ingeniería USAC Guatemala 1985
- 8 LOPEZ, Verónica **Estudio del grado de conversión de caliza dolomítica con diferentes contenidos de carbonato de magnesio a cal viva mediante el procesamiento a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación.** Tesis, Facultad de Ingeniería USAC Guatemala, 1996

- 9 MORALES, Maria de la Piedad **Evaluación de la eficiencia en el grado de conversión de piedra caliza a cal viva por efecto de la incorporación de carbón vegetal, mediante el procesamiento a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación.** Tesis, Facultad de Ingeniería USAC Guatemala 1990
- 10 Programa de análisis estadístico **Analyse it for Excel** www.Analyse-it.com/default.asp Junio - Julio 2003
- 11 Página dedicada a materiales de Construcción **Morteros, cementos y otros materiales de construcción** http://216.239.57.100/search?q=cache:qrJLySkWuzYC:www.minas.upm.es/rimin1/jornadas/01ibermac_pdf/06_Cementos/MoranoA-Espana.pdf+calizas&hl=en&ie=UTF-8 Junio – Julio 2003
- 12 Página dedicada a prácticas de concreto **Materiales de Construcción** http://www.construaprende.com/Lab/17/Prac17_1.html Junio - Julio 2003
- 13 PEREZ, Edy **Evaluación a nivel de laboratorio del efecto en el grado de conversión de piedra caliza a cal viva por la adición de tres tipos de carbón vegetal con diferente poder calorífico, realizada a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación para una presión atmosférica de 640 mm Hg.** Tesis, Facultad de Ingeniería USAC Guatemala 1991
- 14 PERRY, John H. **Manual del Ingeniero Químico** Editorial McGraw Hill 1987
- 15 QUIROA Peralta, Jorge Manuel **Evaluación del método para la determinación de la Densidad Aparente de calizas por medio del matraz de le chatelier (ASTM C188-95) en base a su grado de conversión a cal viva, a una temperatura de 700⁰C y una presión de 640 mm Hg.** Tesis: Facultad de Ingeniería USAC) Guatemala 2003
- 16 Uso industrial de la cal **Ministerio de Economía Mexicano** <http://www.economia.gob.mx/?P=1057> Junio – Julio 2003
- 17 WALPOLE, Ronald, MYERS, Raymond **Probabilidad y Estadística** Editorial McGraw – Hill, 4ta. Edición, México 1997

ANEXO

a. DESARROLLO NUMÉRICO

A.1 Datos predeterminados

Composición química de los diferentes tipos de caliza

% SiO₂

% Al₂O₃

%Fe₂O₃

%CaO

%MgO

% Pérdida al fuego (PF)

%CaCO₃

%MgCO₃

Peso de la unidad experimental

Peso de la roca caliza (10 grs.)

Peso del crisol

Peso molecular

Del CaCO₃

Del MgCO₃

A.2 Datos obtenidos en el proceso

En la realización de la práctica existen tres fases:

- i. La 1ra fase consiste en la etapa de calcinación, en la cual las muestras en los diferentes intervalos de tiempo pasan a calcinar a una temperatura constante (850⁰C), el resultado calcinado se guarda en bolsas herméticas en el deshumificador.

- ii. Obtenida las muestras calcinadas se pasa a la etapa de medición de la densidad aparente, por medio del matraz de *Le Chatelier*, el cual debe de contener kerosén estabilizado a una temperatura de 20⁰C (ver norma ASTM 188-95).
- iii. Esta etapa puede llevarse paralelamente con la fase uno, ésta consiste en colocar muestras de cada una de las calizas (calizas, magnesitas, dolomitas) a proceso de calcinación por un tiempo prolongado (veinticuatro horas) a temperatura constante (850⁰C) hasta obtener peso constante, luego de esto se pasa a depositar la muestra calcinada en bolsas herméticas en el deshumificador para su posterior medición de densidad.

A.3 Datos calculados

Se ha supuesto que, después de la 1ra calcinación (1ra fase), se ha descompuesto todo el carbonato de magnesio con una parte del carbonato de calcio; y que en la segunda calcinación (3ra fase) se descompone todo el carbonato de calcio restante. Lo que se determinó es:

% de CO₂ liberado en la 1ra calcinación

% de CO₂ liberado en la 2da calcinación (peso constante, veinticuatro horas de calcinación).

Peso de carbonatos que no reacciona en la 1ra calcinación

Peso del carbonato de calcio presente en las diferentes muestras de caliza (calizas, magnesitas, dolomitas)

Peso de carbonatos que reacciona en la 1ra calcinación

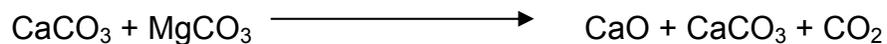
Porcentaje de conversión de caliza a cal viva.

Calculo de la densidad aparente

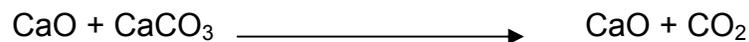
A.4 Muestra de cálculo

Se ha supuesto que, después de la 1ra calcinación, se ha descompuesto parte del carbonato de magnesio, y gran parte del carbonato de calcio; y que en la 2da calcinación, se descompone todo los carbonatos restantes. Lo que se pretende es determinar el porcentaje de carbonatos que reaccionan en la 1ra calcinación. Para mostrar los datos calculados se usara la primera repetición para caliza, con periodo de calcinación de dos horas.

La ecuación química para la 1ra calcinación es:



Y para la 2da calcinación a peso constante se obtiene:



El CO₂ liberado en la 1ra calcinación es:

$$W_2 = W_0 - W_1$$

Donde:

W_2 = CO₂ liberado en la 1ra calcinación

W_0 = Peso de la muestra + crisol para cada una de las muestras de las distintas calizas a los diferentes tiempos de calcinación.

W_1 = Peso final después de la primera calcinación.

Ejemplo:

$$W_0 = 97.026 \text{ g}$$

$$W_1 = 94.079 \text{ g}$$

$$W_2 = 97.026 - 94.079 = 2.947 \text{ g}$$

El CO₂ liberado en la 2da calcinación:

$$W_4 = W_f - W_2$$

Donde:

W_4 = CO₂ liberado en la 2da calcinación

W_f = Diferencia de peso entre la muestra antes y después de la calcinación en la 2da calcinación a peso constante.

W_2 = CO₂ liberado en la 1ra calcinación.

Ejemplo:

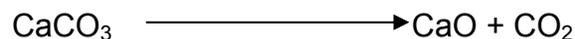
$$W_f = 4.129 \text{ g}$$

$$W_2 = 2.947 \text{ g}$$

$$W_4 = 4.129 - 2.947 = 1.182 \text{ g}$$

El peso de los carbonatos que no reacciona en la 1ra calcinación se calculan de la siguiente forma:

La relación estequiométrica entre el CO₂ y el CaCO₃ está dada por la ecuación química:



Esto significa que por cada mol de CaCO₃ que reacciona se forma un mol de CO₂; luego:

$$W_5 = W_4 * \text{PM CaCO}_3 / \text{PM CO}_2$$

Donde:

W_5 = Peso de los carbonatos que no reaccionan en la 1ra calcinación

PM = Peso molecular para los distintos componentes de la ecuación

Ejemplo:

$$\text{PM CaCO}_3 = 100.08 \text{ g / Mol}$$

PM CO₂ = 40.01 g / Mol

$$W_5 = 1.182 * (100.08 / 40.01) = 2.957 \text{ g}$$

El CaCO₃ presente en la muestra original:

$$W_6 = M * \frac{\% \text{ pureza para la caliza}}{100}$$

Donde:

W₆ = CaCO₃ en la muestra original.

M = El peso de la muestra para el tratamiento dado (para el tipo de caliza a calcinar al tiempo de calcinación, en este trabajo de investigación M = 10 gramos, para cualquier tipo de tratamiento)

% pureza para la caliza = Es el % de CaCO₃ presente para cada tipo de caliza (caliza, magnesita, dolomita).

Ejemplo:

$$M = 10 \text{ g}$$

$$\% \text{ pureza caliza} = 95.354 \%$$

$$W_6 = 10 * (95.354/100) = 9.535 \text{ g}$$

Carbonatos que reaccionan en la 1ra calcinación:

Éste se define como la diferencia entre el que tenía la muestra original y el que no reacciona en la 1ra calcinación.

$$W_7 = W_6 - W_5$$

Donde:

W₇ = Carbonatos que reaccionan en la 1ra calcinación

W₆ = CaCO₃ en la muestra original

W₅ = Peso de carbonatos que no reaccionan en la 1ra calcinación

Ejemplo:

$$W_7 = 9.535 - 2.957 = 6.579 \text{ g}$$

Porcentaje de conversión:

Éste se define como la fracción porcentual de CaCO_3 que reacciona en la 1ra. Calcinación, respecto al que existía al inicio.

$$W_8 = W_7 * 100 / W_6$$

Donde:

W_8 = Porcentaje de conversión de caliza (caliza, magnesita, dolomita) a cal viva.

Ejemplo:

$$W_8 = 6.579 * (100/9.535) = 68.993 \%$$

Calculo de densidad aparente:

La densidad aparente según norma ASTM 188- 95 se calcula de la siguiente forma

$$\rho_a = (M - W_2) * (V_f - V_o)$$

Donde:

ρ_a = densidad aparente en g / cm³

M = Peso de la muestra original (10 g)

W_2 = CO₂ liberado en la 1ra calcinación

V_f = Volumen final en el matraz de *Le Chatelier* (luego de haber introducido la muestra calcinada al matraz)

V_o = Volumen inicial en el matraz de *Le Chatelier* (luego de haberse estabilizado la kerosene a 20 °C)

Ejemplo:

$$V_f = 20.70$$

$$V_o = 18.00$$

$$\rho_a = (10 - 2.947) * (20.7 - 18.00) = 2.612 \text{ g / cm}^3$$

b. TABLAS

Tabla VIII. Composición química de los diferentes tipos de calizas que se utilizaron en la investigación. Los datos fueron proporcionados por Cementos Progreso S. A.

	DOLOMITA	MAGNESITA	CALIZA
Componente	%	%	%
% SiO ₂	0.530	2.140	1.000
% Al ₂ O ₃	0.090	0.160	0.300
% Fe ₂ O ₃	0.070	0.100	0.120
% CaO	30.030	41.390	53.420
% MgO	18.730	10.790	1.110
% PF	48.720	43.800	42.560
% CaCO ₃	53.603	73.881	95.354
% MgCO ₃	39.183	22.572	2.322

Tabla IX. Peso resultante en gramos después de la 2da. calcinación a peso constante (24 horas)

	DOLOMITA	MAGNESITA	CALIZA
24 horas	4.654	4.148	4.129

Tabla X. Datos obtenidos en el experimento para roca CALIZA: W_0 = Peso de la caliza + peso del crisol antes de la calcinación; W_1 = Peso después de la 1ra calcinación; W_2 = CO_2 liberado; W_4 = Peso del CO_2 liberado en la 2da calcinación; W_5 = Peso de los carbonatos que no reaccionan en la 1ra calcinación.

<i>Periodo (h)</i>	<i>Código</i>	<i>Peso inicial</i>	<i>Peso final</i>	<i>CO₂ liberado</i>	<i>CO₂ liberado 2da</i>	<i>Carbonatos no reaccionan</i>	<i>Carbonatos en muestra original</i>	<i>Carbonatos que reaccionan</i>	<i>% Conv. a cal viva</i>
1	C11	101.157	100.096	1.061	3.068	7.674	9.5354	1.861	19.519
	C12	98.137	97.199	0.938	3.191	7.982		1.554	16.292
	C13	116.994	115.973	1.021	3.108	7.774		1.761	18.469
2	C21	97.026	94.079	2.947	1.182	2.957		6.579	68.993
	C22	91.459	88.531	2.928	1.201	3.004		6.531	68.495
	C23	100.885	97.857	3.028	1.101	2.754		6.781	71.118
3	C31	97.023	93.081	3.942	0.187	0.468		9.068	95.095
	C32	92.006	88.191	3.815	0.314	0.785		8.750	91.763
	C33	100.888	96.930	3.958	0.171	0.428		9.108	95.514
5	C51	97.026	93.012	4.014	0.115	0.288		9.248	96.983
	C52	91.469	87.425	4.044	0.085	0.213		9.323	97.770
	C53	100.884	96.929	3.955	0.174	0.435		9.100	95.436
7	C71	100.885	96.795	4.090	0.039	0.098		9.438	98.977
	C72	91.454	87.376	4.078	0.051	0.128		9.408	98.662
	C73	97.031	92.929	4.102	0.027	0.068		9.468	99.292
10	C101	101.171	97.097	4.074	0.055	0.138		9.398	98.557
	C102	98.143	94.040	4.103	0.026	0.065		9.470	99.318
	C103	117.003	112.880	4.123	0.006	0.015		9.520	99.843

Tabla XI. Datos obtenidos del experimento para roca CALIZA: V_0 = Volumen en el balón inicial; V_f = Volumen en el balón al final (muestra agregada); ρ_a = Densidad aparente en $\text{gramos} / \text{cm}^3$. Distribución media (promedio) para las tres repeticiones tanto para la densidad aparente como para el % de conversión a cal viva para la caliza a diferente periodo de calcinación.

Periodo (h)	Código	Balón inicial	Balón final	Diferencia	Densidad aparente	Promedio densidad aparente.	Desviación estándar	Promedio conversión a cal viva	Desviación estándar
Original	C1	18.10	21.70	3.60	2.778				
	C2	18.00	21.60	3.60	2.778	2.778	0.000		
	C3	18.30	21.90	3.60	2.778				
1	C11	16.50	19.80	3.300	2.709				
	C12	19.00	22.30	3.300	2.746	2.754	0.049	18.093	1.646
	C13	18.30	21.50	3.200	2.806				
2	C21	18.00	20.70	2.700	2.612				
	C22	19.00	21.70	2.700	2.619	2.638	0.038	69.535	1.393
	C23	18.5	21.1	2.600	2.682				
3	C31	18.70	20.75	2.050	2.955				
	C32	18.10	20.30	2.200	2.811	2.859	0.083	94.124	2.055
	C33	18.80	20.95	2.150	2.810				
5	C51	18.90	20.90	2.000	2.993				
	C52	19.30	21.20	1.900	3.135	3.002	0.128	96.730	1.88
	C53	18.50	20.60	2.100	2.879				
7	C71	20.30	22.30	2.000	2.955				
	C72	19.10	21.00	1.900	3.117	3.116	0.161	98.977	0.315
	C73	18.90	20.70	1.800	3.277				
10	C101	18.70	20.40	1.700	3.486				
	C102	18.70	20.40	1.700	3.469	3.471	0.014	99.239	0.646
	C103	18.70	20.40	1.700	3.457				

Tabla XII. Datos obtenidos en el experimento para roca MAGNESITA: W_0 = Peso de la caliza + peso del crisol antes de la calcinación; W_1 = Peso después de la 1ra calcinación; W_2 = CO_2 liberado; W_4 = Peso del CO_2 liberado en la 2da calcinación; W_5 = Peso de los carbonatos que no reaccionan en la 1ra calcinación.

Periodo (h)	Código	Peso inicial	Peso final	CO_2 liberado	CO_2 liberado 2da	Carbonatos no reaccionan	Carbonatos en muestra original	Carbonatos que reaccionan	% Conv. a cal viva
1	M11	97.026	95.768	1.258	2.890	7.229	7.3881	0.159	2.154
	M12	91.469	90.185	1.284	2.864	7.164		0.224	3.034
	M13	100.887	99.569	1.318	2.830	7.079		0.309	4.185
2	M21	101.179	98.145	3.034	1.114	2.787		4.602	62.284
	M22	98.144	95.262	2.882	1.266	3.167		4.221	57.137
	M23	116.990	114.013	2.977	1.171	2.929		4.459	60.354
3	M31	101.158	97.347	3.811	0.337	0.843		6.545	88.590
	M32	98.145	94.277	3.868	0.280	0.700		6.688	90.520
	M33	117.000	113.177	3.823	0.325	0.813		6.575	88.997
5	M51	116.992	113.009	3.983	0.165	0.413		6.975	94.414
	M52	98.144	94.120	4.024	0.124	0.310		7.078	95.802
	M53	101.165	97.094	4.071	0.077	0.193		7.195	97.393
7	M71	101.169	97.060	4.109	0.039	0.098		7.291	98.680
	M72	98.142	94.037	4.105	0.043	0.108		7.281	98.544
	M73	116.999	112.942	4.057	0.091	0.228		7.160	96.919
10	M101	97.033	92.910	4.123	0.025	0.063		7.326	99.154
	M102	91.464	87.349	4.115	0.033	0.083		7.306	98.883
	M103	100.891	96.780	4.111	0.037	0.093		7.296	98.747

Tabla XIII. Datos obtenidos del experimento para roca MAGNESITA: V_0 = Volumen en el balón inicial; V_f = Volumen en el balón al final (muestra agregada); ρ_a = Densidad aparente en $\text{gramos} / \text{cm}^3$. Distribución media (promedio) para las tres repeticiones tanto para la densidad aparente como para el % de conversión a cal viva para la caliza a diferente periodo de calcinación.

Periodo (h)	Código	Balón inicial	Balón final	Diferencia	Densidad aparente	Promedio densidad aparente.	Desviación estándar	Promedio conversión a cal viva	Desviación estándar	
Magnesita	Original	M1	18.60	22.20	3.60	2.778				
		M2	18.30	21.80	3.50	2.857	2.859	0.082		
		M3	18.60	22.00	3.40	2.941				
	1	M11	18.90	22.30	3.400	2.571				
		M12	19.20	22.50	3.300	2.641	2.656	0.093	3.124	1.019
		M13	18.60	21.75	3.150	2.756				
	2	M21	19.20	21.80	2.600	2.679				
		M22	19.00	21.70	2.700	2.636	2.672	0.033	59.925	2.60
		M23	19.00	21.60	2.600	2.701				
	3	M31	19.00	21.20	2.200	2.813				
		M32	18.90	20.80	1.900	3.227	2.994	0.212	89.369	1.017
		M33	19.10	21.20	2.100	2.941				
	5	M51	19.80	21.60	1.800	3.343				
		M52	19.70	21.60	1.900	3.145	3.203	0.122	95.869	1.491
		M53	19.20	21.10	1.900	3.121				
	7	M71	18.70	20.45	1.750	3.366				
		M72	20.20	22.00	1.800	3.275	3.256	0.120	98.048	0.980
		M73	19.30	21.20	1.900	3.128				
10	M101	19.00	20.70	1.700	3.457					
	M102	18.50	20.10	1.600	3.678	3.469	0.203	98.928	0.207	
	M103	18.30	20.10	1.800	3.272					

Tabla XIV. Datos obtenidos en el experimento para roca DOLOMITA: W_0 = Peso de la caliza + peso del crisol antes de la calcinación; W_1 = Peso después de la 1ra calcinación; W_2 = CO_2 liberado; W_4 = Peso del CO_2 liberado en la 2da calcinación; W_5 = Peso de los carbonatos que no reaccionan en la 1ra calcinación.

Periodo (h)	Código	Peso inicial	Peso final	CO_2 liberado	CO_2 liberado 2da	Carbonatos no reaccionan	Carbonatos en muestra original	Carbonatos que reaccionan	% Conv. a cal viva	
Dolomita	1	D11	117.000	114.462	2.538	2.116	5.293	5.360	0.067	1.257
		D12	97.028	94.495	2.533	2.121	5.305		0.055	1.024
		D13	91.455	88.909	2.546	2.108	5.273		0.087	1.631
		D21	100.884	97.429	3.455	1.199	2.999		2.361	44.049
	2	D22	116.992	113.622	3.370	1.284	3.212		2.149	40.082
		D23	98.146	94.733	3.413	1.241	3.104		2.256	42.089
		D31	101.158	96.993	4.165	0.489	1.223		4.137	77.181
	3	D32	98.136	94.012	4.124	0.530	1.326		4.035	75.268
		D33	116.996	112.945	4.051	0.603	1.508		3.852	71.861
		D51	97.026	92.469	4.557	0.097	0.243		5.118	95.474
	5	D52	91.459	86.926	4.533	0.121	0.303		5.058	94.354
		D53	100.886	96.386	4.500	0.154	0.385		4.975	92.814
		D71	116.992	112.435	4.557	0.097	0.243		5.118	95.474
	7	D72	98.141	93.586	4.555	0.099	0.248		5.113	95.380
		D73	101.159	96.615	4.544	0.110	0.275		5.085	94.867
	D101	101.167	96.522	4.645	0.009	0.023		5.338	99.580	
10	D102	98.148	93.538	4.610	0.044	0.110		5.250	97.947	
	D103	117.001	112.397	4.604	0.050	0.125		5.235	97.667	

Tabla XV. Datos obtenidos del experimento para roca DOLOMITA: V_0 = Volumen en el balón Inicial; V_f = Volumen en el balón al final (muestra agregada); ρ_a = Densidad aparente en gramos / cm³. Distribución media (promedio) para las tres repeticiones tanto para la densidad aparente como para el % de conversión a cal viva para la caliza a diferente periodo de calcinación.

Periodo (h)	Código	Balón inicial	Balón final	Diferencia	Densidad aparente	Promedio densidad aparente.	Desviación estándar	Promedio conversión a cal viva	Desviación estándar	
Dolomita	Original	D1	18.70	22.20	3.50	2.857				
		D2	18.70	22.00	3.30	3.030	2.915	0.100		
		D3	18.30	21.80	3.50	2.857				
	1	D11	18.80	22.60	3.8	1.964				
		D12	20.20	23.30	3.1	2.409	2.188	0.223	1.304	0.306
		D13	19.10	22.50	3.4	2.192				
	2	D21	19.70	22.10	2.400	2.727				
		D22	18.50	21.00	2.500	2.652	2.708	0.049	42.073	1.983
		D23	19.00	21.40	2.400	2.745				
	3	D31	19.20	21.20	2.000	2.918				
		D32	18.70	20.70	2.000	2.938	2.943	0.029	74.770	2.695
		D33	19.10	21.10	2.000	2.975				
	5	D51	19.70	21.30	1.600	3.402				
		D52	19.20	20.90	1.700	3.216	3.224	0.173	94.214	1.335
		D53	18.70	20.50	1.800	3.056				
	7	D71	18.70	20.40	1.700	3.202				
		D72	19.40	21.10	1.700	3.203	3.308	0.183	95.240	0.327
		D73	19.00	20.55	1.550	3.520				
10	D101	19.30	20.90	1.600	3.347					
	D102	19.30	20.80	1.500	3.593	3.513	0.143	98.398	1.033	
	D103	19.20	20.70	1.500	3.597					

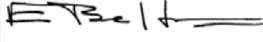
Tabla XVI. Análisis de varianza para los datos obtenidos en función de la densidad aparente, siendo el factor A: Tiempo de calcinación; B: Diferentes calizas con distinto contenido magnesiano.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	f	p
Tiempo	3.4	4	0.8	49.72	2.69	<0.0001
Tipo caliza	0.1	2	0.1	3.28	3.32	0.0344
Tiempo × Tipo caliza	0.1	8	0.0	0.44	2.27	0.8873
Error de varianza	0.5	30	0.0			
Total	4.1	44				

* Éstas indican la significancia de la variación comprobada con el error de variación.

C. OTROS

Datos obtenidos de los análisis químicos realizados en las muestras iniciales de calizas con diferente contenido magnesiano, en el centro tecnológico de Cementos Progreso S.A. planta la Pedrera

		Laboratorio Central Centro Tecnológico 15 Ave. 18-01, zona 6 La Pedrera Tel: 2864178 Fax: 2864181			
INFORME QUIM - 0160					
OT:	4621-2	Laboratorio:	Cem. Y Cales	Fecha Ensayo:	24.06.03
Fecha:	24.06.03	Analista:	BLL	Aprobado:	24.06.03
CLIENTE:	HUGO GALVEZ.				
CONTACTO:	HUGO GALVEZ. (TRABAJO DE TESIS).				
IDENT. LAB.	IDENTIFICACION DE LA MUESTRA (según solicitante)				
1	Dolomita 21.05.2003 (Enlace Agropecuario). Coban				
2	Caliza LP 21.05.2003 (Trituradora Planta LP Z.6).				
3	Caliza LP 29.05.2003 (Cantera Planta LP Z.6).				
	 Ing. Emilio Beltranena M. Gerente de CETEC				
IDENT. LAB.	1	2	3		
Composición Química					
% SiO ₂	0.53	2.14	1.00		
% Al ₂ O ₃	0.09	0.16	0.30		
% Fe ₂ O ₃	0.07	0.10	0.12		
% CaO	30.03	41.39	53.42		
% MgO	18.73	10.79	1.11		
% K ₂ O	--	--	--		
% Na ₂ O	--	--	--		
% SO ₃	--	--	--		
% PF (950°C)	48.72	43.80	42.56		
TOTAL	98.19	98.38	98.53		
Módulos Químicos Calculados					
% LSF	--	--	--		
% MS	--	--	--		
% MA	--	--	--		
% C ₃ S	--	--	--		
% C ₂ S	--	--	--		
% C ₃ A	--	--	--		
% C ₄ AF	--	--	--		
% LIQ	--	--	--		
Otros Análisis					
% RI	--	--	--		
% LCaO	--	--	--		
% CO ₂	--	--	--		
Observaciones: _____					
Los resultados de ensayo se refieren a las muestras presentadas NO debe reproducirse éste informe, salvo que se haga íntegramente y con la aprobación del CETEC.					