



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**EVALUACIÓN DE CURVAS Y CAPACIDADES DE NEUTRALIZACIÓN DE CALES Y
CALIZAS GUATEMALTECAS PARA EL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE GASES**

Marcia Stevie Salguero y Salguero
Asesorada por el Ing. Marco Vinicio Carballo

Guatemala, mayo de 2017

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE CURVAS Y CAPACIDADES DE NEUTRALIZACIÓN DE CALES Y
CALIZAS GUATEMALTECAS PARA EL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE GASES**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

MARCIA STEVIE SALGUERO Y SALGUERO

ASESORADO POR EL ING. MARCO VINICIO CARBALLO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

GUATEMALA, MAYO DE 2017

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL I	Ing. Angel Roberto Sic Gacía
VOCAL II	Ing. Pablo Christian de León Rodríguez
VOCAL III	Ing. José Milton de León Bran
VOCAL IV	Br. Jorgen Andoni Ramírez Ramírez
VOCAL V	Br. Oscar Humberto Galicia Nuñez
SECRETARIA	Inga. Lesbia Magalí Herrera López

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADORA	Inga. Teresa Lisely de León Arana
EXAMINADORA	Inga. Casta Petrona Zeceña Zeceña
EXAMINADOR	Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivonne Véliz Vargas

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

EVALUACIÓN DE CURVAS Y CAPACIDADES DE NEUTRALIZACIÓN DE CALES Y CALIZAS GUATEMALTECAS PARA EL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE GASES

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 30 de octubre de 2015.

Marcia Stevie Salguero y Salguero

Guatemala 12 de Enero de 2017

Ing. Carlos Wong

Director

Escuela de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería Química

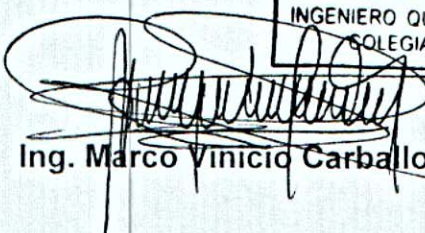
Universidad de San Carlos de Guatemala

Le saludo cordialmente, deseándole muchos éxitos en sus labores diarias.

Por este medio quiero hacer constar que apruebo el informe final como asesor del trabajo de graduación: **EVALUACIÓN DE CURVAS Y CAPACIDADES DE NEUTRALIZACIÓN DE CALES Y CALIZAS GUATEMALTECAS PARA EL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE GASES** realizado por la estudiante Marcia Stevie Salguero De Carranza, quien se identifica con el Carnet 2003-12611.

Muchas gracias por su atención.

Atte.



Ing. Marco Vinicio Carballo García

Gerente de Investigación y Desarrollo /Cales y Pulverizados

Grupo Progreso, S.A.

Ing. Químico-Industrial Colegiado 1181



Guatemala, 01 de febrero de 2017.
Ref. EIQ.TG-IF.003.2017.

Ingeniero
Carlos Salvador Wong Davi
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Wong:

Como consta en el registro de evaluación del informe final EIQ-PRO-REG-007 correlativo **277-2011** le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN

Solicitado por la estudiante universitaria: **Marcia Stevie Salguero y Salguero**.
Identificada con número de carné: **2003-12611**.
Previo a optar al título de **INGENIERA QUÍMICA**.

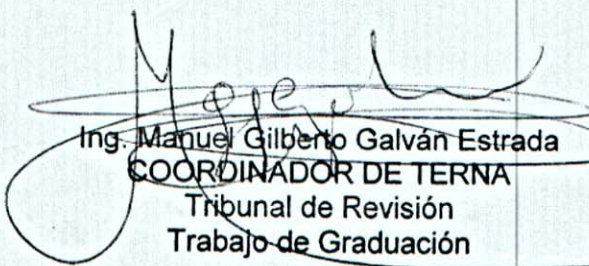
Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

EVALUACIÓN DE CURVAS Y CAPACIDADES DE NEUTRALIZACIÓN DE CALES Y CALIZAS GUATEMALTECAS PARA EL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE GASES

El Trabajo de Graduación ha sido asesorada por el Ingeniero Químico: **Marco Vinicio Carballo García**.

Habiendo encontrado el referido informe final del trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑAD A TODOS"


Ing. Manuel Gilberto Galván Estrada
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación



C.c.: archivo



Ref.EIQ.TG.025.2017

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación de la estudiante, **MARCIA STEVIE SALGUERO Y SALGUERO** titulado: **"EVALUACIÓN DE CURVAS Y CAPACIDADES DE NEUTRALIZACIÓN DE CALES Y CALIZAS GUATEMALTECAS PARA EL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE GASES"**. Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

"Id y Enseñad a Todos"

Ing. Carlos Salvador Wong Davi
Director
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, mayo 2017

Cc: Archivo
CSWD/ale

Universidad de San Carlos
de Guatemala

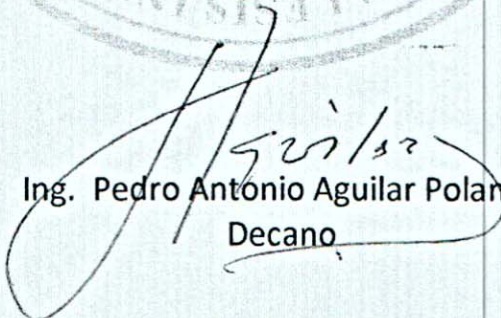


Facultad de Ingeniería
Decanato

DTG. 238.2017

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al Trabajo de Graduación titulado: **EVALUACIÓN DE CURVAS Y CAPACIDADES DE NEUTRALIZACIÓN DE CALES Y CALIZAS GUATEMALTECAS PARA EL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE GASES**, presentado por la estudiante universitaria: **Marcia Stevie Salguero y Salguero**, y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:


Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
Decano

Guatemala, mayo de 2017

/gdech



ACTO QUE DEDICO A:

Dios	Mi fuente de inspiración en todo tiempo, al que todo le debo, mi luz, mi fortaleza.
Mis padres	Jorge Oswaldo Salguero y Rosa Elena de Salguero. Su apoyo incondicional será siempre mi modelo por seguir.
Mi esposo	Lester Carranza. El amor de mi vida y mi compañero, gracias por su amor y comprensión en la carrera que elegí.
Mis hijos	Marco André Carranza Salguero. El primer fruto de amor que Dios me regaló, este logro es para ti, mi amor, para darte el mejor ejemplo. A mi segunda bendición como madre, Imanol, te tengo presente en todo lo que hago, desde el vientre me diste la fuerza para concluir esta meta.
Mis abuelos	Papa Juan, papa Jorge, mama María y mama Agusta. Siempre los tengo en mis recuerdos, gracias, por estar al pendiente de mí siempre.

Mis tíos	Gracias por sus consejos y por enseñarme a ser esforzada y valiente.
Mis primos	Gracias por su apoyo, espero darles el mejor de los ejemplos con la culminación de ésta meta.
Mis líderes	Hector y Lily Suchini, Luis y Cory Corzo. Gracias por motivarme a tener influencia y a utilizarla correctamente.
Mis amigos	Por motivarme y mostrarme todo su apoyo en mi carrera laboral y profesional.
Mis jefes	Marco Vinicio Carballo, Luis Velásquez, Hans Ritz, Mario De León, por acompañarme en la culminación de mi carrera.
Mis asesores	Por motivarme en todo momento para cumplir con la meta de ser mejor profesional cada día.

AGRADECIMIENTOS A:

**Universidad de San
Carlos de Guatemala**

Por brindarme la oportunidad de poder ser mejor persona al profesionalizarme en sus aulas.

Facultad de Ingeniería

Por formar mis bases científicas y por enseñarme que luchando es como se obtienen los grandes sueños.

**Mis amigos de la
Facultad**

William Fagiani, Michele Lara, Roberto Lainfiesta, Dulcemaria Dubón, Adolfo Macario, por su apoyo durante toda la carrera, y por su amistad, no hubiera sido lo mismo sin ustedes.

Ing. Marco Carballo

Por ser un excelente asesor y amigo, el cual me ha instruido no solo a nivel técnico sino también con su ejemplo de calidad personal.

Ing. César García

Por compartir sus conocimientos y experiencias desde el inicio de esta investigación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS	IX
GLOSARIO	XI
RESUMEN.....	XV
OBJETIVOS.....	XVII
INTRODUCCIÓN	XIX
1. ANTECEDENTES	1
2. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. Óxidos de azufre (SO _x)	5
2.2. Desulfuración de gases de combustión (FGD)	9
2.2.1. Sistemas húmedos de desulfuración de gases (FGD).....	13
2.2.1.1. Reacciones químicas.....	16
2.3. Especies de análisis del estudio.....	18
2.3.1. Carbonato de calcio	18
2.3.2. Caliza.....	19
2.3.3. Carbonato de magnesio	20
2.3.4. Cal viva	21
2.3.5. Cal hidratada o hidróxido de calcio	22
2.3.6. Óxido de magnesio	23
2.4. Metodologías empleadas en el control de calidad de la materia prima para FGD	25

2.4.1.	Análisis químico mediante fluorescencia de rayos X	25
2.4.2.	Test de reactividad de calizas	25
2.4.3.	Determinación de la capacidad total de neutralización en la cal utilizada en procesos de desulfuración de gases (FGD).....	27
3.	DISEÑO METODOLÓGICO.....	29
3.1.	Variables	29
3.1.1.	Variables de control.....	29
3.1.2.	Variables de medición	29
3.2.	Delimitación del campo de estudio.....	31
3.2.1.	Localización.....	31
3.3.	Recursos humanos disponibles	32
3.4.	Recursos materiales disponibles.....	32
3.5.	Técnica cuantitativa.....	38
3.6.	Recolección y ordenamiento de la información	38
3.6.1.	Selección del tipo de diseño experimental	39
3.6.2.	Procedimiento experimental	39
3.6.2.1.	Análisis químico mediante fluorescencia de Rayos X.....	39
3.6.2.2.	Test de reactividad de calizas	41
3.6.2.3.	Determinación de la capacidad total de neutralización en la cal utilizada en procesos de desulfuración de gases (FGD).....	44
3.7.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información	45
3.8.	Análisis estadístico.....	45
3.8.1.	Dato promedio estadístico.....	46

3.8.2.	Desviación estándar	46
3.8.3.	Análisis de varianza.....	47
4.	RESULTADOS	51
4.1.	Datos de composición química porcentual (W/W) de las especies consideradas en el estudio (objetivo específico No. 1)51	
4.2.	Curvas de reactividad según metodología Wartsilä Finlad Oy	53
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	71
5.1.	Respecto de la prueba de reactividad de calizas (método Warstila)	71
5.2.	Respecto de las comparaciones con la prueba referida en la norma ASTM C 1318 para determinar el poder total de neutralización	73
5.3.	Respecto del análisis estadístico para las diferentes pruebas	74
	CONCLUSIONES	75
	RECOMENDACIONES	77
	BIBLIOGRAFÍA.....	79
	APÉNDICES	81

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Efectos negativos de los óxidos de azufre	7
2.	Fotografías de una escultura tomadas con 60 años de diferencia (1908, 1969), que muestran los efectos devastadores de los contaminantes del aire, como el SO ₂	9
3.	Típica central térmica de combustión.....	10
4.	Reacciones químicas típicas en procesos de desulfuración de gases por vía húmeda utilizando carbonato de calcio	12
5.	Carbonato de calcio reactivo utilizado marca Fisher Scientific.....	19
6.	Rocas de piedra caliza	20
7.	Rocas de carbonato de magnesio.....	21
8.	Rocas de cal viva	22
9.	Cal hidratada o hidróxido de calcio	23
10.	Cal hidratada o hidróxido de calcio	24
11.	Prueba de reactividad de calizas	26
12.	Balanza analítica clase I: Sartorius. Modelo BP 2215. Serie No. 13103881	32
13.	Medidor digital de pH*.....	33
14.	Titulador automático Titrino Plus 848 Modelo 848.8002 EN, No de serie: 184800101578	33
15.	ARL (Equipo de medición de concentración química porcentual por fluorescencia de rayos X).....	34
16.	Mufla RFH CARBOLITE 1400.....	34
17.	Pulverizador vibratorio marca Herzog Modelo HSM-100P	35

18.	Crisoles de platino-oro empleados para el estudio	35
19.	Curva de reactividad de caliza	43
20.	Prueba de Fisher	50
21.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de calcio 97 P85 en solución a 60 °C y 600 rpm	54
22.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de calcio 97 P90 en solución a 60 °C y 600 rpm	56
23.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de magnesio 66 P86 en solución a 60 °C y 600 rpm.....	58
24.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para hidróxido de calcio 94 P 97 en solución a 60 °C y 600 rpm	62
25.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para óxido de magnesio 60 P87en solución a 60 °C y 600 rpm	66
26.	Comparación de porcentaje de carbonato de calcio equivalente (CCE) 68	
27.	Comparación de TNC porcentual promedio.....	69
28.	Comparación del tiempo de eficiencia de reacción.....	70

TABLAS

I.	Emisiones de gases de efecto invernadero durante el período 1990- 2000 en Guatemala, en miles de toneladas	6
II.	Calidad del aire en la ciudad de Guatemala, según el contaminante dióxido de azufre (2006-2007)	8
III.	Variables del estudio.....	30

IV.	Reactivos y demás sustancias químicas	36
V.	Cristalería en general	37
VI.	Otros.....	38
VII.	Resumen de análisis del estudio	39
VIII.	Curva o programa disponible para leer pastillas fundidas	41
IX.	Nomenclatura de análisis de varianza.....	47
X.	Análisis de varianza de dos factores con repetición	49
XI.	Características químicas de las muestras de estudio en porcentaje W/W.....	52
XII.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de calcio 97 P85	53
XIII.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de calcio 97 P90	55
XIV.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición.....	57
XV.	de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de magnesio calcio 97 P90 en solución a 60 °C y 600 rpm	57
XVI.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición.....	59
XVII.	de ácido sulfúrico 1.0N para hidróxido de calcio 94 P 97 en solución a 60 °C y 600 rpm.....	59
XVIII.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para hidróxido de calcio 94 P 97 en solución a 60 °C y 600 rpm	60
XIX.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para hidróxido de calcio 92 P 96 en solución a 60 °C y 600 rpm	61
XX.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para óxido de calcio 89 P88 en solución a 60 °C y 600 rpm	63

XXI.	Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para óxido de magnesio 60 P87 en solución a 60 °C y 600 rpm.....	65
XXII.	Capacidad total de neutralización porcentual (TNC).....	67

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
%TNC	Capacidad total de neutralización porcentual.
P	Materia pasante del tamiz No. 20
%W/W	Porcentaje peso-peso

GLOSARIO

ASTM	American Society for Testing Materials. Está entre los mayores contribuyentes técnicos del ISO, y mantiene un sólido liderazgo en la definición de los materiales y métodos de prueba en casi todas las industrias, con un casi monopolio en las industrias petrolera y petroquímica.
CCE	Carbonato de calcio equivalente
Combustión	Proceso químico de oxidación rápida que va acompañado de desprendimiento de energía en forma de calor y luz. Para que este proceso se dé, es necesaria la presencia de un combustible, un comburente y calor.
Combustible fósil	Término general para designar los depósitos geológicos de materiales orgánicos combustibles que se encuentran enterrados y que se formaron por la descomposición de plantas y animales que fueron posteriormente convertidos en petróleo crudo, carbón, gas natural o aceites pesados al estar sometidos al calor y presión de la corteza terrestre durante cientos de millones de años.

Deleznabilidad	Tendencia de algunos sólidos de romperse o fragmentarse con facilidad.
Desulfuración	Operación consistente en la eliminación de los compuestos de azufre contenidos en los gases combustibles. También se la conoce como purificación del gas.
Dióxido de azufre	Gas incoloro con un característico olor asfixiante. Se trata de una sustancia reductora que, con el tiempo, el contacto con el aire y la humedad, se convierte en trióxido de azufre.
Electricidad	Conjunto de fenómenos físicos derivados del efecto producido por el movimiento y la interacción entre cargas eléctricas positivas y negativas.
Energía	Capacidad de los cuerpos o conjunto de estos para efectuar un trabajo. Todo cuerpo material que pasa de un estado a otro produce fenómenos físicos que no son otra cosa que manifestaciones de alguna transformación de la energía.
ISO	La Organización Internacional de Normalización es el organismo encargado de promover el desarrollo de normas internacionales de fabricación (tanto de productos como de servicios), comercio y comunicación para todas las ramas industriales. Su función principal es buscar la estandarización de

normas de productos y seguridad para las empresas u organizaciones (públicas o privadas) a nivel internacional.

Lluvia ácida

Fenómeno que se forma cuando la humedad en el aire se combina con los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre emitidos por fábricas, centrales eléctricas y vehículos que queman carbón o productos derivados del petróleo.

Neutralización

La adición de sustancias para neutralizar el agua, tal que no sea ácida ni tampoco básica. Neutralización no significa especialmente pH de 7.0, solamente significa el punto de equivalencia de una reacción ácido-base.

pH

Es una forma de representar el carácter ácido, neutro o básico de una solución acuosa. Cuando la cantidad de iones hidronio es mayor a la de iones hidroxilo la solución es ácida. En caso inverso la solución es básica; dicho de otra forma es el logaritmo de la concentración de iones H^+ , con el signo cambiado.

rpm

Las revoluciones por minuto son unidades de frecuencia que se usan también para expresar velocidad angular. En este contexto, se indica el número de rotaciones completadas cada minuto por un cuerpo que gira alrededor de un eje.

RESUMEN

En el presente estudio se llevaron a cabo comparaciones de calidad entre distintos tipos de cales y calizas, como materiales para procesos de desulfuración de gases vía húmeda, utilizando el método “WDAAA193060f” de Wartsila Finland Oy¹, el cual fue desarrollado por General Electric para plantas de energía eléctrica.

El objeto de estudio fue un conjunto de cales y calizas con una composición química variada, esto mostró una tendencia para cada tipo de material analizado que posteriormente se cotejó con una curva estándar teórica propuesta por el método², en donde se evaluó también la primera derivada de la misma para valores de tiempo conocidos con el fin de comparar también la velocidad del cambio de pH para cada material analizado a razón de los valores predefinidos teóricamente por el carbonato de calcio grado reactivo.

Se realizaron análisis para determinar los índices totales de neutralización de todos los materiales, de acuerdo con el estándar internacional ASTM C 1318³. Con ello se obtuvo una gama de resultados que permitirá establecer la caracterización de diversos materiales calizos para ser utilizados en el proceso de desulfuración de gases de combustión como apoyo a la iniciativa de impulsar políticas de limpieza de gases industriales de combustión por un desarrollo industrial ambientalmente sostenible.

¹ WDAAA193060f. *Wartsila Finland Oy para plantas de energía*. p. 2

² Ibid.

³ ASTM D 1318 – 95

OBJETIVOS

General

Evaluar las capacidades y tendencias de neutralización de siete cales y calizas diferentes con el fin de poder caracterizarlas.

Específicos

1. Determinar cuantitativamente la composición de los siguientes materiales: caliza, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, óxido de calcio e hidróxido de calcio; mediante metodologías de fluorescencia de rayos x.
2. Determinar las evoluciones de reactividad y capacidades de neutralización con los siguientes materiales: carbonato de calcio (grado reactivo), caliza, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, óxido de calcio e hidróxido de calcio; mediante metodologías General Electric y ASTM C 1318.
3. Evaluar las eficiencias de reacción para cada material analizado respecto del estándar más utilizado en la industria: carbonato de calcio, mediante medidas de significancia en relación al mismo.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental se define a partir de la presencia de sustancias, energía u organismos extraños en el ambiente en cantidades, tiempo y condiciones tales que puedan causar desequilibrio en los distintos ecosistemas. Algunos ejemplos de contaminación son la presencia de compuestos gaseosos en el aire de la ciudad de Guatemala. En términos físicos, el origen de la contaminación se explica con el concepto de entropía, que establece que la energía tiende a degradarse, de energía útil a energía no aprovechable. La utilización de cualquier combustible significa, forzosamente, un grado de desperdicio que puede convertirse en contaminación, si el ecosistema no lo absorbe a la velocidad en que se genera. En 1952 la muerte de 4 000 personas por la denominada “niebla” de Londres fue lo que sirvió de catalizador para la introducción en 1956 de la Ley del aire limpio en el Reino Unido. En Estados Unidos fue en 1955 cuando se introdujo la Ley de control de la contaminación atmosférica.

En las décadas anteriores a la de 1950, la contaminación atmosférica fue un problema en áreas urbanas muy industrializadas donde se quemaba carbón como combustible tanto doméstico como industrial. Dentro de los compuestos contaminantes del carbón se incluían las partículas (humo negro) de dióxido de carbono e hidrocarburos sin quemar. A medida que las dificultades asociadas a este problema crecen, las sociedades han tratado de involucrarse en la medida posible, no obstante, en la sociedad guatemalteca existe un bloqueo acerca de este tema.

El Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales, en su informe de 2007, titulado *Inventario nacional de gases de efecto invernadero*, revela que los niveles de emisión de estos gases van en aumento, lo cual significa que el país se encamina hacia un balance desfavorable entre la capacidad de emisión y de absorción de estos contaminantes.

La capacidad del aire para dispersar una emisión producida dependerá de muchos factores, incluyendo la calidad del ambiente y la densidad de la emisión, es por ello que a mayor concentración de un compuesto contaminante en la atmósfera, menor será la capacidad para dispersar la emisión y es ahí donde radica el problema. Se dice que una condición atmosférica, en la que existen sustancias con concentraciones más altas que el fondo normal o que los niveles del ambiente, está contaminada si tiene efectos que se puedan medir sobre los humanos, animales, flora o materiales (por ejemplo, la lluvia ácida sobre los edificios).

Es necesario como guatemaltecos el involucrarse en el mantenimiento del ambiente en óptimas condiciones, es por ello que en el presente estudio se estarán caracterizando diversos tipos de materiales calizos y cales para ser utilizados en reactores de desulfuración de gases (FGD) mediante vía húmeda. El fin es proporcionar información para que, más adelante, se puedan establecer soluciones a una problemática ambiental creciente en el país: la contaminación del aire con anhídrido sulfúrico a través de los procesos industriales que involucran la combustión de carbón y la búsqueda de la solución económica más rentable, eficiente y viable.

1. ANTECEDENTES

En la actualidad, el tema del desarrollo sostenible es utilizado con mucha frecuencia, es por ello que al hablar de industria es importante tomar en cuenta las probables repercusiones ambientales que la misma pueda conllevar. El proceso de combustión por ejemplo, utilizado con frecuencia, lamentablemente, tiene como consecuencia la contaminación del aire.

Esta contaminación consiste en la expulsión de gases a la atmósfera que provocan la presencia de una o varias sustancias en concentraciones tales que puedan originar riesgos, daños o molestias a las personas y al resto de seres vivos, además de perjuicios a los bienes y también cambios de clima. Algunas de estas sustancias en particular son los óxidos de azufre, SO_2 y SO_3 , los cuales son los agentes contaminantes más habituales en el aire, siendo su principal peligro las reacciones químicas a las que dan lugar en condiciones de humedad, formando lluvia ácida y con ello destrucción de bosques, lagos de escasa profundidad y monumentos.

A fin de reducir las emisiones de óxidos de azufre, existen dos alternativas: utilizar combustibles con poco azufre o bien limpiar los gases de emisión producidos por su combustión. Una alternativa en limpieza de gases de combustión es el proceso de desulfuración o depuración de SO_2 , en donde típicamente se utiliza un reactivo alcalino de base de calcio o sodio.

En este proceso el reactivo es inyectado al gas de salida en una torre de aspersión o directamente dentro del conducto. El SO_2 es absorbido, neutralizado y/u oxidado por el reactivo alcalino y convertido en un compuesto

sólido como sulfato de calcio. El sólido formado (yeso) es removido de la corriente de gas residual usando equipo “corriente abajo”, el cual es utilizado como un subproducto o bien es desechado.

Este proceso ha sido ampliamente estudiado en otros países por ejemplo en el boletín de la National Lime Association denominado *Acid Neutralization with lime for Environmental Control and Manufacturing Processes*, de Clifford J. Lewis y Robert S. Boynton.

También han sido ampliamente discutidos en las siguientes revistas electrónicas:

- *Desulfurization kinetics of coal combustion gases*. Braz. J. Chem. Eng. [en línea]. 2003, vol.20, n.2, pp. 161-169.
- De BRAGANCA, S.R.; JABLONSKI, A. y CASTELLAN, J.L.;
- *The behavior of heavy metals in the process of desulfurization of Brazilian coal combustion gases by the addition of limestone* Braz. J. Chem. Eng. [en línea]. 2001, vol.18, n.2, pp. 139-147. De SEBAG, M.G.; BRAGANCA, S.R.; NORMANN, M. y JABLONSKI, A.

Las explicaciones de estas fuentes hacen entendible al proceso y, por supuesto, otorgan un preámbulo para determinar la calidad de las cales y calizas a través de normativas internacionales como las ASTM (*American Society for Testing Materials*), entre otras.

En Guatemala existen trabajos de graduación que han elaborado bosquejos de distintos aspectos acerca de las cales y calizas, como por ejemplo el estudio realizado por los ingenieros Hugo Gálvez y César García, en los cuales se estudió el comportamiento de la piedra caliza durante su calcinación

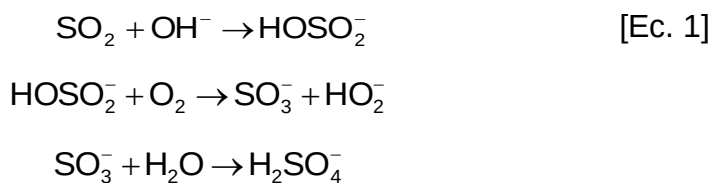
tomando en consideración que las muestras utilizadas, tenían un contenido diferente de carbonato de magnesio, motivo por el cual se correlacionó este factor con la densidad aparente que presentaban, realizándose también diversos análisis curvas termogravimétricas resultado de la calcinación de las muestras de estas calizas. Otro estudio que también vale la pena mencionar, fue el realizado por la ingeniera Karen Ochaeta Paz, en donde se refieren ampliamente las características de este tipo de materiales. Existe, además, variada bibliografía referente al tema de comportamiento de cales y calizas, estudios sobre los cuales, en los que se basó esta investigación para cumplir con los objetivos propuestos.

2. MARCO TEÓRICO

Para comenzar el estudio de la desulfuración, es necesario iniciar por las sustancias que generan la necesidad de dicho proceso.

2.1. Óxidos de azufre (SO_x)

Los óxidos de azufre son producto de la combustión de combustibles fósiles, normalmente derivados del petróleo y carbón. Naturalmente se producen por erupciones volcánicas. La emisión gaseosa predominante de azufre se encuentra en la forma de dióxido de azufre con pequeñas cantidades de trióxido de azufre. Los combustibles contienen cantidades significativas de azufre (menores al 1 %) bien como sulfuros inorgánicos o azufre orgánico que, una vez quemado, se liberan en la forma de SO₂ y SO₃. Las siguientes reacciones muestran cómo el SO₂ se convierte en ácido sulfúrico:



Las partículas de sulfato (SO₄²⁻) se encuentran en forma de depósitos secos o húmedos. Para la formación de depósitos húmedos el vapor de agua se combina con H₂SO₄ para producir las gotas de lluvia ácida. El pH del agua de lluvia normalmente tiene un valor de 5,7 y por definición ésta se considera ácida si el pH es inferior a 5,5.

La lluvia ácida es frecuente en la parte central y aún más en la zona este de Estados Unidos de América. También es común en Europa, particularmente en la parte central, con países como Alemania e incluso más al este como zonas más afectadas.

En Guatemala, el compendio de resultados se estima por el Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales (MARN) en el inventario de gases de efecto invernadero (MARN, 2007), a continuación los datos:

Tabla I. **Emisiones de gases de efecto invernadero durante el período 1990-2000 en Guatemala, en miles de toneladas**

Año	Dióxido de carbono		Metano (CH ₄)	Óxi-do nitro-so (N ₂ O)	Óxidos de nitróge-no (NO _x)	Monóxi-do de carbono (CO)	Compues-tos volátiles (COVDM)	Dióxi-do de azufre (SO ₂)
	Emisiones	Remocio-nes*						
1990	7 489,62	-42 903,73	199,56	20,71	43,79	961,66	105,95	74,50
2000	21 320,82	-26 718,01	230,29	55,33	89,72	1 651,45	3 256,85	75,15
Dife-rencia	13 831,20	-16 185,71	30,74	34,62	45,93	689,8	3 150,90	0,65

Fuente: MARN, 2007

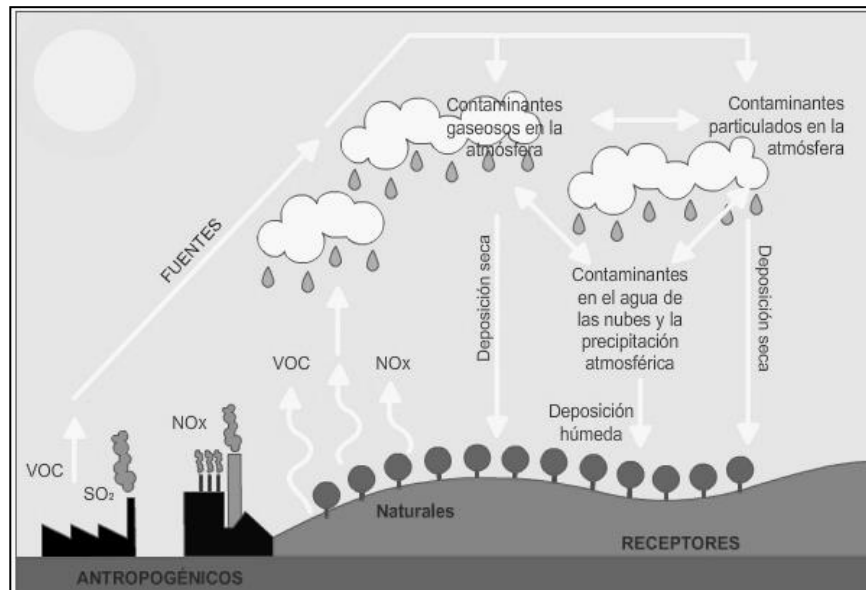
*Los valores con signo negativo significan que son absorciones de CO₂.

En términos generales, todos los gases de efecto invernadero muestran un incremento neto en sus emisiones, lo cual es preocupante pues el impacto negativo de los niveles de SO₂ se produce sobre todo en personas y plantas. En ambientes con unos niveles de aproximadamente 25 mg/m³ durante exposiciones de 10 minutos se perjudica en las personas el funcionamiento de

los bronquios. También se ha encontrado que el crecimiento de la masa forestal se inhibe a niveles tan bajos como 50 g/m^3 .

Claramente se puede inferir que el SO_2 es un problema de fuente estacionaria, ya que el 66 % del SO_2 proviene de las centrales térmicas de carbón o de combustibles líquidos⁴.

Figura 1. **Efectos negativos de los óxidos de azufre**



Fuente: http://www.newsmatic.e-pol.com.ar/usi/544/4180/infografia_lluvia_acida.jpg.

Consulta: junio de 2012

El dióxido de azufre se ha medido en limitadas ocasiones como proyectos temporales del Laboratorio de Monitoreo del Aire. Por ejemplo en el año 1997, se obtuvieron valores relativamente bajos en los puntos de muestreo

⁴ KIELY, Gerard. *Ingeniería ambiental, fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*, p. 466.

correspondientes. Los principales factores de emisión de dióxido de azufre para la ciudad son el parque automotor diésel y las actividades industriales que utilizan como combustible diésel y bunker.

El SO₂ solamente fue evaluado en tres estaciones: INCAP, MUSAC y USAC. En las estaciones de INCAP y MUSAC el promedio anual sobrepasó al valor guía que es de 20 microgramos por metro cúbico (µg/m³). En el caso de la estación de INCAP, el promedio mensual más alto se observó en junio.

Tabla II. **Calidad del aire en la ciudad de Guatemala, según el contaminante dióxido de azufre (2006-2007)**

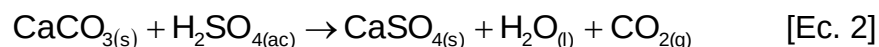
Contaminante	Año	Promedio anual	Punto de muestreo		
			INCAP	MUSAC	USAC
		µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
SO ₂	2006	4,0	7	2	3
	2007	29,0	43	33	11

INCAP: Instituto de Nutrición para Centroamérica y Panamá; MUSAC, Museo de la Universidad de San Carlos de Guatemala; Facultad de CCQQ y Farmacia de la USAC. Valor guía: 20µg/m³ (24 horas) promedio (OMS).

Fuente: INE, 2008

Los criterios guía para evaluar la calidad del aire son los valores de referencia de la Organización Mundial de la Salud (2005), que para una medición de 24 horas es de 20 µg/m³.

Con el tiempo la lluvia ácida corroe las construcciones de piedra caliza y mármol (CaCO₃). La reacción más común es:



El dióxido de azufre también ataca directamente al carbonato de calcio:

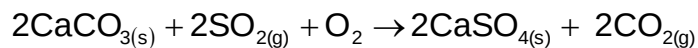


Figura 2. Fotografías de una escultura tomadas con 60 años de diferencia (1908, 1969), que muestran los efectos devastadores de los contaminantes del aire, como el SO₂



Fuente: CHANG, Raymond. *Química*. p. 659.

2.2. Desulfuración de gases de combustión (FGD)

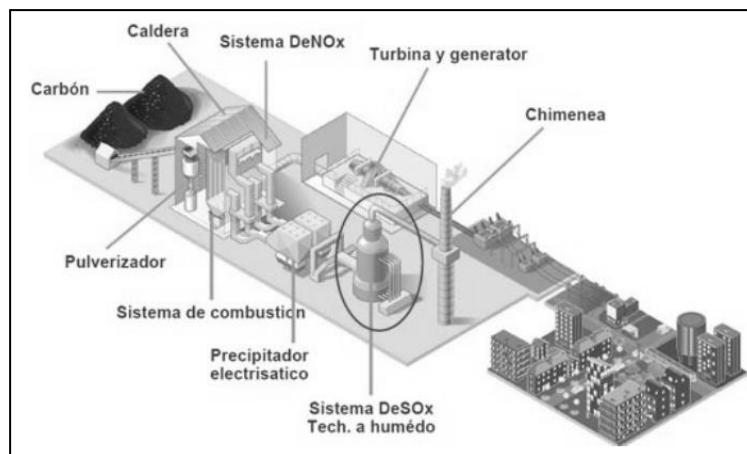
En la actualidad es la tecnología más avanzada utilizada para extraer el dióxido de azufre (SO₂), producido por el escape de gases de combustión, en centrales eléctricas que queman carbón o petróleo, para producir vapor para las turbinas de vapor que impulsan sus generadores de electricidad.

El dióxido de azufre es el responsable de la formación de lluvia ácida. Lo que algunas empresas actualmente realizan es eliminar sus gases de chimenea a la atmósfera con el fin de dispersar las emisiones mediante la dilución de los contaminantes en el ambiente, lo cual es efectivo para no contaminar su región, pero la contaminación llega a otras regiones aledañas. Debido a esto un número de países ahora tienen disposiciones que limitan la altura de pilas de gases de combustión.

Hay dos tipos principales de sistemas de desulfuración de gases de combustión (FDG). Uno de ellos genera un residuo que se debe desechar. El segundo, convierte el dióxido de azufre (y el trióxido de azufre) en un producto comercializable.

Aproximadamente del 95 al 98 % de los sistemas FGD del mundo son del primer tipo, es decir, no regenerativos. El proceso caliza-yeso es el más económico de llevar a cabo y corresponde al 40 % de los sistemas instalados.

Figura 3. **Típica central térmica de combustión**



Fuente: <http://www.estrucplan.com.ar>. Consulta: febrero de 2012.

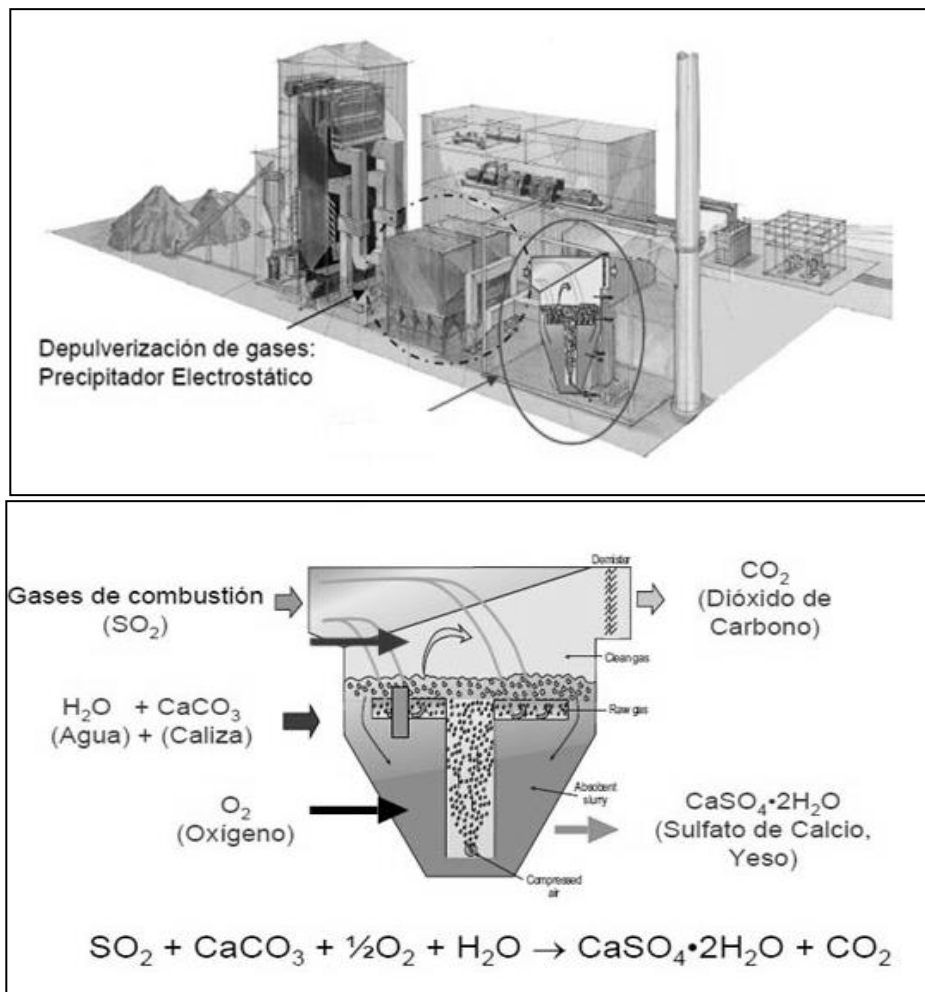
En un futuro lejano es muy probable que los procesos regenerativos y catalíticos aparezcan como más deseables para la desulfuración, por dos razones. Primero, las cantidades de residuos que se deben descargar a vertederos crecen con el número de plantas de FGD. Esto se combina con el hecho de que es probable que el coste del vertedero aumente sustancialmente con los requerimientos de control y vigilancia. Segundo, el público es reacio a aceptar que un residuo que no puede regenerarse sea la mejor opción posible para el ambiente, cuando existen también varias opciones de regeneración.

Muchos de los procesos de desulfuración de gases de combustión se centran en torres de absorción donde los dióxidos de azufre se absorben químicamente por una corriente líquida alcalina. Se clasifican en húmedos o secos, dependiendo de la fase en que ocurra la reacción. Al principio fue conjeturado que el mejor método era el sistema seco, esto implicaba la inyección de caliza finamente pulverizada cálcica o dolomítica en una caldera en un segundo o menos, las micro-partículas de caliza eran calcinadas debido a la temperatura elevada y los óxidos resultantes absorbían el dióxido de azufre, formando sulfatos y sulfitos de calcio como un sólido que, como la ceniza volante, es atrapado en colectores de polvo externos.

Aunque el proceso parecía viable en la teoría y en pruebas de planta piloto, sobre la operación de planta a escala natural ocurrieron problemas serios en las operaciones y la eficacia constante de remoción de SO_2 fue decepcionante. Por consiguiente, los futuros desarrollos fueron enfocados en procesos de desulfuración vía húmeda, motivo por el cual para efectos de estudio de la presente investigación únicamente se consideró este sistema. Muchos de los sistemas FGD actualmente en uso son proceso húmedos no regenerativos.

Los sistemas no regenerativos se basan en la reacción del dióxido de azufre con un material calizo. Los mecanismos de reacción no están bien definidos y vienen influidos tanto por el origen como por el método de procesamiento de las materias primas. Algunas de las reacciones generales ocurren como describen las figuras siguientes:

Figura 4. **Reacciones químicas típicas en procesos de desulfuración de gases por vía húmeda utilizando carbonato de calcio**



Fuente: <http://www.estrucplan.com.ar>. Consulta: febrero de 2012.

Las ecuaciones anteriores muestran cómo operan los dos compuestos más usados en FGD. La cal reacciona produciendo sulfito de calcio (CaSO_3), parte del cual se convierte en sulfato de calcio (CaSO_4) tanto por la reacción del exceso de oxígeno de los gases de combustión como por la posterior aireación de los residuos.

El sulfito es un gel tixotrópico, difícil de depositar en un vertedero. El sulfato es un sólido estable; por lo tanto, las balsas de sedimentación se airean frecuentemente para separar el sulfato del gel. Además, el sulfato (conocido como yeso) es el ingrediente fundamental del cartón-yeso, ampliamente utilizado en procesos constructivos y también puede ser utilizado en la producción de cemento.

Respecto del CO_2 producido en la misma reacción existen métodos para poderlo capturar para su posterior venta o comercialización en industrias como: carbonatación de bebidas, envasado en atmósfera protectora, electrónica, extracción de petróleo, inertizaciones metales; pasta, papel, pruebas medioambientales, siderurgia, soldadura, transporte de alimentos y tratamiento de aguas, otorgando ingresos económicos favorables a las empresas que constituyan este método dentro de su proceso industrial principal.

2.2.1. Sistemas húmedos de desulfuración de gases (FGD)

En un sistema de torre de limpieza húmeda, el gas de salida es conducido hacia la torre de aspersion, donde se inyecta un lodo acuoso del sorbente en el gas de salida. Para proporcionar un buen contacto entre el gas y el sorbente, la ubicación de las boquillas de inyección es diseñada para optimizar el tamaño y la densidad de las gotas de lodo formadas por el sistema.

Una parte del agua en el lodo es evaporada y la corriente de gas residual se satura con vapor de agua. El dióxido de azufre se disuelve en las gotas de lodo donde reacciona con las partículas alcalinas. El lodo cae hacia el fondo del absorbedor donde es recolectado. El gas de salida ya tratado, pasa a través de un eliminador de vapor antes de salir del absorbedor, el cual remueve cualquier gota de lodo arrastrada. El efluente del absorbedor es enviado al tanque de reacción donde se completa la reacción SO_2 -álcali formando la sal neutra, sulfato de calcio.

En un sistema regenerable, el lodo utilizado es reciclado hacia el absorbedor. Los sistemas de un solo uso, deshidratan el lodo empleado para su disposición o para su uso como subproducto.

El material sorbente típico es la piedra caliza o la cal. La piedra caliza es bastante económica pero las eficiencias de control de los sistemas de piedra caliza están limitadas a aproximadamente un 90 %. La cal es más fácil de manejar y tiene eficiencias de control de hasta 95 % pero es significativamente más cara. Los sorbentes patentados con aditivos que aumentan su reactividad, proveen eficiencias de control más altas del 95 %, pero son muy costosas.

Las plantas eléctricas almacenan grandes volúmenes de piedra caliza o cal en el sitio y preparan el sorbente para la inyección, pero esto no es generalmente efectivo en costo para aplicaciones industriales más pequeñas. La oxidación del lodo en el absorbedor causa la formación de incrustaciones de yeso (sulfato de calcio) en el absorbedor.

La oxidación forzada de la piedra caliza (*limestone forced oxidation*, LSFO) es un proceso más reciente basado en la depuración húmeda, la cual

reduce la formación de hojuelas. En la LSFO, se añade aire al tanque de reacción, el cual oxida al lodo usado, convirtiéndolo en yeso.

El yeso es removido del tanque de reacción antes de ser reciclado en el absorbedor. El lodo reciclado tiene una menor concentración de yeso y se reduce considerablemente la incrustación en el absorbedor. El yeso puede ser vendido comercialmente, eliminando la necesidad de su desecho en un relleno sanitario. Además del control de la incrustación, los cristales de yeso formados en la LSFO son más grandes y se sedimentan y deshidratan más eficientemente, reduciendo el tamaño del equipo de manejo del subproducto. Sin embargo, la LSFO requiere ventiladores adicionales lo cual incrementa los costos de capital y anual del sistema.

La limpieza húmeda con caliza tiene altos costos de capital y de operación debido al manejo del líquido reactivo y del residuo. No obstante, es el proceso preferido por las plantas generadoras de electricidad que queman carbón debido al bajo costo de la piedra caliza y las eficiencias de control de SO_2 de 90 % hasta 98 %.

Las principales ventajas del proceso de desulfuración de gases son:

- Altas eficiencias de remoción de SO_2 , de 50 % hasta 98 %
- Los productos de la reacción pueden ser reutilizables
- La dificultad de reconversión es moderada o baja
- Los reactivos son económicos y están fácilmente disponibles

Y sus desventajas:

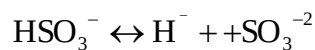
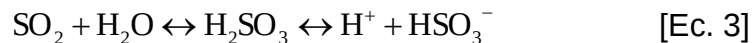
- Altos costos capitales.

- Incrustación y deposición de sólidos húmedos en el absorbedor y en el equipo corriente abajo.
- Los sistemas húmedos generan un producto de desecho húmedo.
- No pueden ser usados para concentraciones de SO₂ en gases residuales mayores de 2 000 ppm.

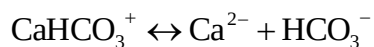
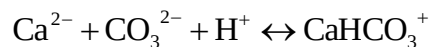
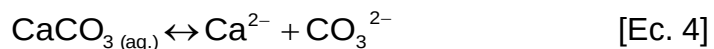
2.2.1.1. Reacciones químicas

Mucha controversia rodea a las reacciones químicas que ocurren en el proceso de desulfuración de gases, pero la mayor parte de expertos está conforme con las siguientes reacciones primarias reversibles:

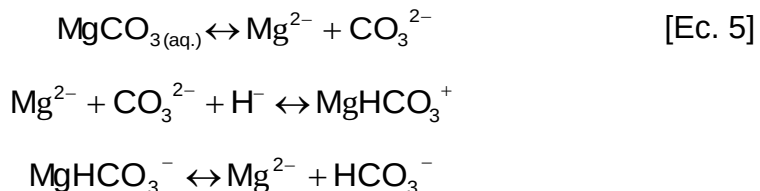
- Primero el SO₂ gaseoso es difundido a la fase líquida.
- Luego ocurre una hidrólisis e ionización del SO₂ con el agua:



- La leve disolución e ionización de caliza ocurren en un medio ácido que contiene ácido carbónico del gas inicial contaminado.



- La reacción de los componentes del carbonato de magnesio (MgCO_3) es muy similar:



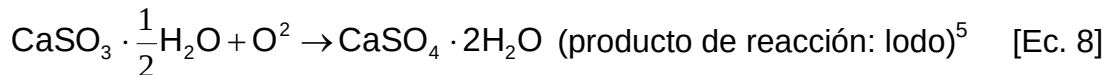
- En el caso del hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) se lleva a cabo de la siguiente manera:



- La desulfuración ocurre cuando los iones de Ca^{2+} , Mg^{2-} y SO_3^{2-} reaccionan:



- Finalmente, el sulfito de calcio es oxidado, al menos parcialmente:



Cuando un lavador FGD es manejado en condiciones balanceadas, cerca de condiciones óptimas, las reacciones precedentes ocurren muy rápidamente en los segundos de tiempo de residencia. Basado en el funcionamiento, la mayor parte de los lavadores funcionan con caliza de exceso del 40-50 % que

⁵ FELDER, Richard. *Principios elementales de los procesos químicos*. p. 607.

la estequiometria indica es necesario para remover SO_2 de un volumen dado de gas, cuando las normas confieren por mandato sólo el 60-75 % de remoción de SO_2 , la dosificación de caliza puede ser disminuida a alrededor del 85-107 % de la cantidad estequiométrica de SO_2 presentado.

Un regulador de pH automático es esencial para impedir al sistema hacerse demasiado ácido, debido a que una medición de menos de pH 5.0, se excluyen probables corrosiones al evitarse la formación de calcio sumamente soluble o sales de bisulfito, por ejemplo.

La recirculación parcial de las sales de calcio que han reaccionado es practicado porque esto induce una mayor eficiencia en la utilización de caliza y crea los núcleos de sulfito y sulfato de calcio, que proporcionan el medio ideal en el cual más moléculas de SO_2 y SO_3 puedan reaccionar, facilitando una producción de lodo más densa en el espesador.

2.3. Especies de análisis del estudio

Las muestras de esta investigación están compuestas por diferentes especies químicas que deben ser cuantificadas.

2.3.1. Carbonato de calcio

El carbonato de calcio es un compuesto químico, de fórmula CaCO_3 . Es una sustancia muy abundante en la naturaleza, formando rocas, como componente principal, en todas partes del mundo, y es el principal componente de conchas y esqueletos de muchos organismos (por ejemplo: moluscos y corales) o de las cáscaras de huevo. Es fundamental en la producción de vidrio

y cemento, entre otros productos. Es el componente de los siguientes minerales y rocas: calcita, aragonita, caliza, travertino y mármol.

Figura 5. **Carbonato de calcio reactivo utilizado marca Fisher Scientific**



Fuente: elaboración propia.

2.3.2. Caliza

La caliza es una roca sedimentaria porosa de origen químico, formada mineralógicamente por carbonatos, principalmente de calcio. Cuando tiene alta proporción de carbonatos de magnesio se le conoce como dolomita. Petrográficamente tiene tres tipos de componentes: granos, matriz y cemento. La fórmula de la caliza es $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Estudios en base a difracción por rayos X revelan que las calizas cálcicas y dolomíticas están cristalizadas mediante un sistema romboédrico⁶.

⁶ BOYNTON, Robert. *Chemistry and technology of lime and limestone*, p. 7

Figura 6. **Rocas de piedra caliza**



Fuente: http://thumbs.dreamstime.com/thumblarge_245/1204796487mzBBio.jpg. Consulta: febrero de 2012

2.3.3. Carbonato de magnesio

El carbonato de magnesio es un compuesto químico de fórmula MgCO_3 . Este sólido blanco existe en la naturaleza como mineral y se le denomina dolomita. Existen también varias formas hidratadas y básicas del carbonato de magnesio como minerales. Adicionalmente, el MgCO_3 tiene varias aplicaciones y usos.

La dolomita es un mineral frecuente en muchas rocas sedimentarias carbonatadas, normalmente reemplazando a carbonatos de calcio preexistentes. Ópticamente, la dolomita es similar a la calcita, pero en las rocas sedimentarias la dolomita frecuentemente se presenta con hábito romboédrico, con secciones en forma de paralelogramo bastante distintivas. Posee un brillo vítreo y una dureza entre 3 y 4.

Figura 7. **Rocas de carbonato de magnesio**



Fuente: <http://www.fotosimagenes.org/carbonato-de-magnesio>. Consulta: febrero de 2012.

2.3.4. Cal viva

Es un óxido de cal formado por la calcinación de la caliza de modo que el dióxido de carbono sea liberado. Este puede ser el alto calcio, magnésico, o dolomítico y de varios grados de pureza química. Generalmente, la cal viva es blanca de varios grados de intensidad, dependiendo de su pureza química. Las más blancas cales vivas son las más puras. Debido a menor pureza o calcinación inapropiada, la cal viva puede tener un color gris de ceniza leve o amarillenta.

La cal viva es invariablemente igual de blanca que la caliza de la cual deriva. La difracción de rayos x revela que un óxido de calcio puro cristaliza en un sistema cúbico. Los lados del cubo son de $4,797 \text{ \AA}$ de longitud, con átomos de calcio localizados en medio de las caras.

Figura 8. **Rocas de cal viva**



Fuente: http://envasadosalas.com/familia_cales.html. Consulta: febrero de 2012.

2.3.5. Cal hidratada o hidróxido de calcio

Se obtiene de las rocas calizas calcinadas a una temperatura entre 900 y 1,200 ° C, durante días, en un horno rotatorio o en un horno tradicional, romano o árabe.

Como parte subsecuente de su proceso industrial, la cal viva obtenida, se hidrata (o se apaga), según la reacción:



Como se ve en la reacción, el proceso de hidratación va acompañado de un fuerte desprendimiento de calor que provoca una pulverización natural muy fina. El producto así obtenido se denomina hidrato de cal o cal apagada.

Para la realización industrial de este proceso, se utiliza un aparato denominado hidratador, equipado con una serie de dispositivos para el control

de la reacción de hidratación y de la humedad de la cal hidratada. El producto así formado, debe sufrir posteriormente un proceso de separación de alta eficiencia, a fin de lograr un producto final con una finura inferior a 60 micras.

Figura 9. **Cal hidratada o hidróxido de calcio**



Fuente: http://www.ancade.com/Multimedias_es_4.html. Consulta: marzo de 2012

2.3.6. Óxido de magnesio

El magnesio es un elemento químico que representa el 2 % de la corteza terrestre, lo que lo convierte en el séptimo elemento químico en abundancia en el planeta. En la naturaleza, el magnesio no se puede encontrar en forma pura, es parte de compuestos, en general óxidos y sales, por lo que se le debe separar para tenerlo en estado puro.

Las principales características del magnesio incluyen su insolubilidad, su color blanco plateado, reacciona con el agua a temperatura ambiente, es un metal con altas propiedades inflamables, no necesita almacenarse en lugares libres de oxígeno (a diferencia de otros metales). La característica inflamable del magnesio aumenta cuando está en forma de polvo y se reduce cuando se le encuentra como una masa sólida.

Uno de los compuestos que se puede obtener con el magnesio es el óxido de magnesio.

El óxido de magnesio, como su nombre indica, es el resultado de la combinación del magnesio con el oxígeno, esto se obtiene mediante un proceso controlado de calcinación de la magnesita, también conocida como carbonato de magnesio. También se le conoce como magnesia y sus principales características son:

- Material inodoro
- Aspecto de polvo fino de color blanco
- Insoluble en agua
- Capacidad de absorber humedad
- Su punto de fusión es de 852,0°C

Figura 10. **Cal hidratada o hidróxido de calcio**



Fuente: <http://spanish.alibaba.com/product-gs/magnesium-oxide-220310320.html>. Consulta: marzo de 2012.

2.4. Metodologías empleadas en el control de calidad de la materia prima para FGD

Los procedimientos para los diferentes controles de calidad de los materiales son los siguientes:

2.4.1. Análisis químico mediante fluorescencia de rayos X

El presente procedimiento aplica para la realización de la operación de análisis en aparatos de rayos x, Arl Optim'x, partiendo de una muestra fina lista para ser analizada hasta la obtención de los resultados.

Con este procedimiento una muestra de referencia debe mantener un porcentaje de error de $\pm 5 \%$ en cada elemento que lea el aparato de rayos X.

2.4.2. Test de reactividad de calizas

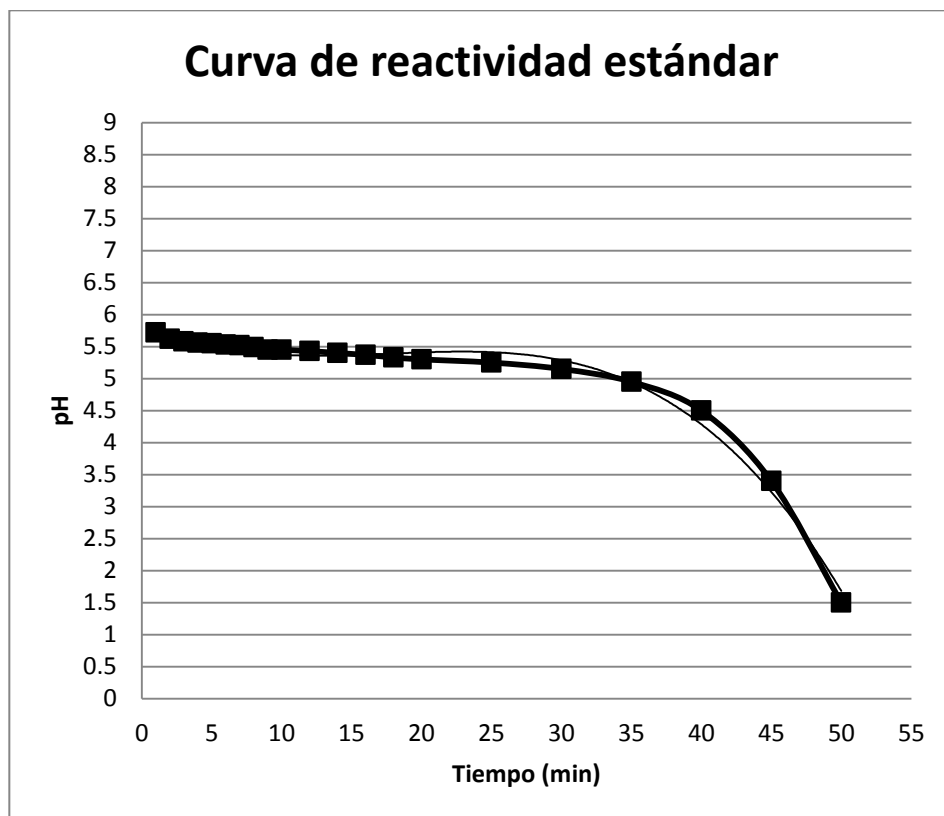
Este ensayo fue desarrollado por General Electric como una base para determinar el rango de aceptabilidad de calizas para uso en un sistema húmedo de FGD (Desulfuración de gases de combustión). El método puede también ser utilizado para r comparar varios tipos de calizas y enlistar sus reactividades, definiendo cuál es el mejor candidato para ser utilizado en el proceso.

El principio del método es la desintegración del sólido suspendido en una mezcla de distintos materiales de origen calizo, utilizando para ello ácido sulfúrico, simulando a nivel laboratorio, el comportamiento del material analizado en solución, en el momento en que el efluente de gases de combustión llega al lavador de gases por vía húmeda. El ácido sulfúrico es adicionado continuamente a esta mezcla por un período aproximado de 50

minutos, en los cuales es añadida una cantidad teórica del mismo para neutralizar a la mezcla.

El pH de la mezcla es medido continuamente, lo cual permite la elaboración de una curva del mismo frente al pH, que definirá su comportamiento en una hora. En el final del ensayo, la curva obtenida se coteja con una curva estándar, esta curva es la siguiente:

Figura 11. **Prueba de reactividad de calizas**



Fuente: Warsila Finland Oy. Documento WDAAA193060f. 14/12/2001. P. 11(13).

2.4.3. Determinación de la capacidad total de neutralización en la cal utilizada en procesos de desulfuración de gases (FGD)

Este método de prueba cubre el análisis de cales magnésicas, dolomíticas y altas en calcio para determinar su capacidad total de neutralización. El calcio y magnesio disueltos son las especies principales que neutralizan el ácido bajo las condiciones de la prueba.

Las condiciones del ensayo han sido seleccionadas para medir la capacidad de neutralización ácida en hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio, ambos contenidos en la cal apagada. Por medio del control de la neutralización a un pH de 6, el hidróxido y óxido de magnesio son titulados, además de la fracción de hidróxido de calcio presente.

En la realización del método de ensayo, la cal es apagada mediante ebullición y se pone a reaccionar con ácido a un pH y tiempo de residencia similar al que podría encontrarse en tanques de reacción en proceso de FGD de alta escala. Luego, la muestra de cal es titulada con ácido clorhídrico 1N, manteniendo un pH de 6 durante 30 minutos.

Después de los 30 minutos, el consumo total de ácido es registrado. La capacidad total de neutralización es calculada mediante el consumo de ácido y reportada como CaO.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

Para alcanzar los objetivos propuestos, fue necesario realizar las siguientes definiciones y etapas en el proceso experimental.

3.1. Variables

Las variables relacionadas fueron clasificadas de la siguiente manera:

3.1.1. Variables de control

Estas son las variables que arbitrariamente fueron modificadas o establecidas:

- Tamaño de partícula de materiales: para efectos del estudio se analizó el porcentaje pasante de todos los materiales por el tamiz No. 325.
- Temperatura de la solución: para la prueba de reactividad de calizas, se monitoreó la temperatura de la solución para cumplir con 60°C (± 1).

3.1.2. Variables de medición

Los parámetros determinados a partir de la metodología experimental fueron:

- Composición química de las muestras: establecida según análisis químico mediante fluorescencia de rayos X.

- Potencial ácido (pH): como parte de la elaboración del test de reactividad de calizas.
- Capacidad total de neutralización (% TNC).

Tabla III. **Variables del estudio**

Variables	Independientes	Dependientes	Monitoreables	No monitoreables	Respuesta
Capacidades de neutralización (%)		X		X	Porcentaje TNC (como CaO)
pH		X	X		Curvas de reactividad (valores de pH frente tiempo)
Tiempo (min)			X		
Porcentaje en peso de: CaO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , MgO, K ₂ O, Na ₂ O, SO ₃ , P ₂ O ₅ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , MnO, LOI (950 °C)				X	
Tiempo de eficiencia de reacción (min)		X		X	

Fuente: elaboración propia.

3.2. Delimitación del campo de estudio

La investigación realizada abarca un campo de estudio que fue clasificado de la siguiente forma:

- Área científica y tecnológica: ingeniería y tecnología.
- Área temática principal: (33) ciencias tecnológicas.
- Áreas temáticas secundarias: (3312) tecnología de materiales.
- Línea de investigación prioritaria consolidada por los docentes investigadores a través de proyectos de graduación: (07) caliza.

Se realizó la preparación de muestra, análisis de reactividad y análisis de capacidad total de neutralización a las siguientes muestras:

- Carbonato de calcio grado reactivo (carbonato de calcio 97 P85)
- Caliza p.66,25 % (carbonato de calcio 97 P85)
- Carbonato de magnesio p.84,31 % (carbonato de magnesio 66 P86)
- Hidróxido de calcio HORCALSA (hidróxido de calcio 92 P96)
- Cal hidratada HORCALSA T.E. (hidróxido de calcio 94 P97)
- Cal viva 325 (óxido de calcio 89 P88)
- Óxido de magnesio (óxido de magnesio 60 P87)

3.2.1. Localización

La ubicación geográfica donde se realizó este estudio de investigación de tesis fue el Laboratorio del Centro de Investigación y Desarrollo, Cementos Progreso S.A. 15 avenida 18-01 zona 6, finca La Pedrera.

3.3. Recursos humanos disponibles

Las personas que realizaron/colaboraron con la realización de esta investigación fueron:

- Investigadora: Marcia Stevie Salguero y Salguero.
- Asesor: Ing. Qco. Marco Vinicio Carballo García.
- Personal del área química del laboratorio del Centro de Investigación y Desarrollo de Cementos Progreso, S.A. (2 analistas asignados para el proyecto).

3.4. Recursos materiales disponibles

Se utilizó el siguiente equipo de medición:

Figura 12. **Balanza analítica clase I: Sartorius. Modelo BP 2215. Serie No. 13103881**



Fuente: elaboración propia.

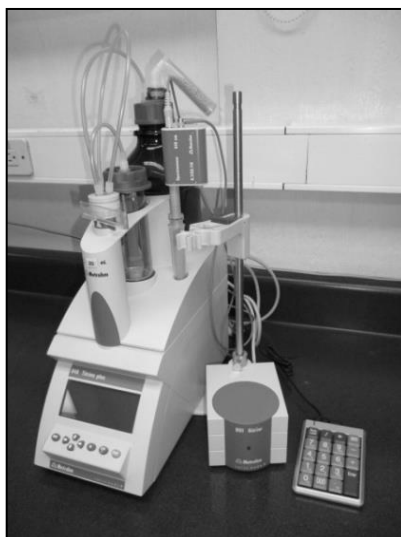
Figura 13. **Medidor digital de pH***



Con una combinación de electrodos con capacidad de lectura de 0.01 unidades de pH.

Fuente: elaboración propia.

Figura 14. **Titulador automático Titrino Plus 848 Modelo 848.8002 EN,
No de serie: 184800101578**



Fuente: elaboración propia.

Figura 15. **ARL (Equipo de medición de concentración química porcentual por fluorescencia de rayos X)**



Fuente: elaboración propia.

Adicionalmente, se utilizó el siguiente equipo auxiliar:

Figura 16. **Mufla RFH CARBOLITE 1400**



Fuente: elaboración propia.

Figura 17. **Pulverizador vibratorio marca Herzog Modelo HSM-100P**



Fuente: elaboración propia.

Figura 18. **Crisoles de platino-oro empleados para el estudio**



Fuente: elaboración propia.

Tabla IV. Reactivos y demás sustancias químicas

Nombre de la sustancia	Descripción	Marca	Clasificación	Aplicaciones
Trietanolamina	Líquido aceitoso color amarillo	-	Uso industrial	Aditivo de molienda
Metaborato de litio	Polvo de color blanco	-	Uso reactivo	Fundente de materiales para preparación de muestra a leer en ARL
Agua desmineralizada	Agua desmineralizada por proceso de deionización	Salvavidas	Uso industrial	Preparación de disoluciones acuosas
Bromuro de litio	Polvo fino de color blanco	-	Uso reactivo	Fluidizante en la preparación de pastillas vitrificadas a leer en ARL
Carbonato de calcio	Apariencia: polvo fino de color blanco	Fischer Scientific	Grado analítico	Muestra de estudio
Hidróxido de calcio	Polvo fino de color blanco	Horcalsa	Uso industrial	Muestra de estudio
Cal tipo especial	Polvo fino de color blanco	Horcalsa	Uso en la construcción	Muestra de estudio
Caliza 325	Polvo fino de color blanco	Agromsa	Uso industrial	Muestra de estudio
Cal viva	Polvo fino de color blanco	Horcalsa	Uso industrial	Muestra de estudio
Carbonato de magnesio	Polvo fino de color gris	Agromsa	Uso en agricultura	Muestra de estudio
Óxido de magnesio	Polvo fino de color gris	Agromsa	Uso en agricultura	Muestra de estudio
Ácido clorhídrico 1,0 N	Líquido transparente y amarillento. Estandarizado mediante el procedimiento descrito en los métodos de ensayo contenidos en la sección 28 de la norma ASTM C 25	Merck	Grado analítico	Utilizado en la determinación de la capacidad total de neutralización de los materiales de estudio

Continuación de la tabla IV.

Ácido sulfúrico 1,0 N ($\pm 0,001$)	Líquido transparente y amarillento.	Merck	Grado analítico	Utilizado en la determinación de la reactividad de los materiales en estudio
Solución de fenolftaleína como indicador (1 g/100 mL de alcohol)	Polvo fino de color blanco. Preparado: disolución transparente.	Merck	Grado analítico	Indicador en estandarización de ácidos empleados para las determinaciones
Solución estándar de hidróxido de sodio 0.5 N	Líquido transparente	Merck	Grado analítico	Utilizado en estandarización de ácidos empleados para las determinaciones
Soluciones estándar buffer (pH 4, 7 y 10)	Líquido transparente	Merck	Grado analítico	Utilizado en calibración del electrodo de pH

Fuente: elaboración propia

Tabla V. Cristalería en general

Nombre del insumo	Descripción	Marcas	Modelo	Aplicaciones
Beacker	Capacidades: 50,0 mL, 100,0 mL, 250,0 mL, 400,0 mL, 600,0 mL y 1 000,0 mL	Kimax Pyrex	-	Contención de sustancias líquidas y mezclas. Contención de residuos.
Earlenmeyer	Capacidad: 125,0 mL y 100,0 mL	Kimax Pyrex	-	Titulaciones (volumetría)
Crisoles de platino-oro	Capacidad: 8 mL (aprox.)	-	-	Contención de muestras para varios análisis
Molde de platino-oro	Capacidad: 10 mL (aprox.)	-	-	Contención de muestras para varios análisis

Fuente: elaboración propia.

Tabla VI. **Otros**

Nombre del insumo	Descripción	Marcas	Modelo	Aplicaciones
Desecadora	Material: vidrio	-	-	Contenedor de crisoles de platino-oro a altas temperaturas

Fuente: elaboración propia (diseño experimental).

3.5. Técnica cuantitativa

En el presente proyecto se llevaron a cabo tres técnicas cuantitativas esbozando un estudio experimental exploratorio:

- Análisis químico porcentual (%w/w) por medio de fluorescencia de rayos X.
- Titulaciones potenciométricas para la determinación de curvas de reactividad de todos los materiales.
- Neutralización de los materiales estudiados para determinar su capacidad total en el proceso de FGD (Desulfuración de gases de combustión).

3.6. Recolección y ordenamiento de la información

Los ensayos se realizaron según la siguiente tabla:

Tabla VII. **Resumen de análisis del estudio**

Metodología empleada	Análisis químico completo	Curvas de reactividad	Índices de capacidad total de neutralización
No. repeticiones	7	3	2
Total de datos	7	21	14

Fuente: elaboración propia (diseño experimental).

3.6.1. Selección del tipo de diseño experimental

Debido a que la investigación realizada está basada en combinaciones de dos variables de entrada (grados de libertad) utilizando un triplicado como repetición, se utilizaron combinaciones de dos factores con repetición.

3.6.2. Procedimiento experimental

Las etapas del procedimiento experimental fueron las siguientes:

3.6.2.1. Análisis químico mediante fluorescencia de Rayos X

Para el procedimiento de análisis mediante pastilla fundida:

- En un crisol de platino limpio y a temperatura ambiente se pesó con exactitud 1 000 g de muestra y se anotó la masa del crisol más la muestra en gramos (m_1).
- Se introdujo el crisol con la muestra a la mufla a 1100 °C por un período de tiempo de 7 minutos, si es material calcinado y 15 minutos si es material crudo.
- Trascurrido el tiempo se extrajo el crisol de la mufla y se colocó en una desecadora por un lapso de 5 a 10 minutos.
- Se extrajo el crisol con pinzas de la desecadora y se pesó, anotando su masa en gramos (m_2).
- Se calculó la pérdida al fuego (m_F):

$$m_F = m_2 - m_1 \cdot 100 \quad [\text{Ec. 8}]$$

- Se determinó la cantidad de material a pesar (m_P):

$$m_P = \frac{0,70}{100 - m_F} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 9}]$$

- En un crisol de platino-oro se pesó exactamente la cantidad de muestra sin calcinar, calculada anteriormente, o bien 0,70 g de la muestra calcinada contenida en el crisol donde se realizó la pérdida al fuego.
- En un crisol de porcelana se pesaron los fundentes, con exactitud y prontitud, 0,050 g de LiBr y 7,70 g de Flourex (flux) y se homogenizaron muy bien con una varilla de vidrio.
- Al crisol de platino-oro, que contenía la muestra, se le agregaron los fundentes en tres porciones iguales, homogenizando muy bien entre cada adición.
- Se calcinó en la mufla a 1100°C por 10 minutos, en el minuto 6 se agitó el crisol en forma circular y se introdujo el molde de platino a la mufla, luego se agitó nuevamente en el minuto 8.

- En el minuto 10 se agitó el crisol en forma circular y se vertió la muestra (en forma líquida) al molde, cerrando la mufla y esperando un minuto mientras se estabilizaba la temperatura.
- Al sacar el molde de la mufla, se colocó en un ladrillo de alta temperatura el cual estaba nivelado y se dejó enfriar.
- Se identificó la pastilla en la cara que queda libre y se volteó cada molde para depositar la pastilla en una servilleta limpia, manipulándola por los bordes evitando tocar el centro de la misma.
- Finalmente, se procedió a leer la pastilla en la curva de ÓXIDO llenando los campos según las especificaciones.

Tabla VIII. **Curva o programa disponible para leer pastillas fundidas**

Curva o Programa	Cassette	Identificación	Fecha	Llave 1	Llave 2	Analista	Pérdida al Fuego
OXIDO	Casilla donde colocó la pastilla.	Ingresar F	Muestra	Procedencia de muestra	Tipo de muestra	Correlativo del analista	Correspondiente a la muestra

Fuente: *Metodologías de control de calidad*, planta La Pedrera, Cementos Progreso, S.A.

- Se anotaron los resultados y se depositaron las pastillas en el contenedor respectivo.

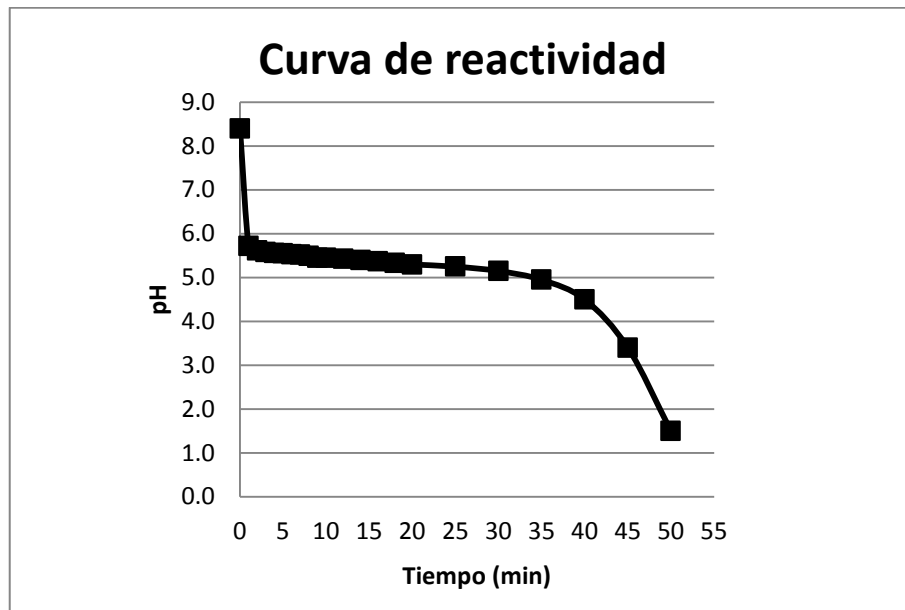
3.6.2.2. Test de reactividad de calizas

Según WDAAA193060f, de Wartsila Finland Oy para plantas de energía el proceso detallado es el siguiente:

- Se determinó la alcalinidad disponible total de la muestra de caliza, expresada como CaCO_3 equivalente (Según norma ASTM C25 en su sección No.33).
- Se molieron las muestras hasta que un 95 % de las mismas pasen un tamiz no. 325.
- Se pesó una cantidad de la muestra de caliza que representa 5,00 g ($\pm 0,02$) de CaCO_3 equivalente.
- Se trasladó la cantidad de muestra pesada a un *beacker* de 800 ml y se añadieron 400 ml de agua desmineralizada.
- Se trasladó el *beacker* a una estufa caliente y se insertó en él un agitador magnético. Se mantuvo la temperatura constante a 60 °C (± 1) y a una velocidad de agitación de 600 rpm, introduciendo a la solución un termómetro y un medidor de pH.
- La solución de ácido sulfúrico utilizada tenía concentración 1,00 N ($\pm 0,001$). Se seleccionó una adición constante de ácido sulfúrico de 2.00 ml por minuto.
- Se adicionó el ácido sulfúrico a la mezcla de caliza, registrando el pH a cada minuto durante el intervalo de los primeros 10 minutos, a cada 2 minutos en el intervalo de los siguientes 10 minutos, y a cada 5 minutos en el intervalo de los siguientes 40 minutos. Se continuó el procedimiento por 60 minutos.
- Después de la terminación del procedimiento, este se repitió con dos muestras separadas y se calculó el promedio de medición de pH en diferente tiempo.
- Se realizaron los gráficos con los valores de pH frente al tiempo, obtenidos de los ensayos. Esta es una titulación característica de una reactividad de calizas.

- Se comparó esta curva de titulación característica de la muestra de caliza analizada con la curva de referencia (mostrada a continuación); en donde comparó la curva y qué se obtuvo.

Figura 19. **Curva de reactividad de caliza**



Fuente: Metodología de análisis para plantas de energía de General Electric. p. 2

- Luego de la obtención de las curvas de reactividad, se llevó a cabo la elaboración de otro ensayo que determina la capacidad total de neutralización de cada uno de los materiales analizados. A continuación se presenta el método empleado.

3.6.2.3. Determinación de la capacidad total de neutralización en la cal utilizada en procesos de desulfuración de gases (FGD)

Según ASTM D 1318 – 95 (Re aprobada 2001), el procedimiento es el siguiente:

Preparación de la muestra:

- El muestreo y pulido de cualquier muestra de cal fue realizado inmediatamente, para que la absorción de humedad y dióxido de carbono sean reducidos a un mínimo.
- La muestra fue completamente mezclada y una muestra representativa de, como mínimo 100 g, fue tomada y pulverizada hasta pasar un tamiz No. 50 para el análisis.
- La muestra preparada se introdujo en un contenedor hermético.
- Luego, para el apagado de la muestra de cal, se pesaron rápidamente 1 402 g de la muestra fina pulverizada y se trasvasó cuidadosamente a un frasco Earlenmeyer de 250 mL con aproximadamente 50 mL de agua libre de CO₂ e inmediatamente fue cerrado.
- Se retiró el tapón, moviendo el frasco, se colocó en un sitio caliente hasta ebullición por 1 minuto para completar el apagado, luego se colocó en un baño de agua fría hasta que alcanzó una temperatura ambiente.
- Se introdujo el electrodo de pH, la punta de la bureta y el sensor de temperatura en el lugar, manteniendo la agitación.
- Se tituló añadiendo la solución de ácido clorhídrico 1,0 normal, manteniendo un pH de 6 dentro de 0,4 unidades de pH por 30 minutos. El tiempo inicia desde la adición de ácido.
- Se anotó la cantidad de ácido consumido después de 30 minutos.

Nota: cuando se realiza una titulación manual, el incremento de la adición de ácido podría requerir el uso de gotas parciales (suspender una cantidad pequeña del titulante en la punta de la bureta y lavar dentro del earlenmeyer con agua destilada libre de CO₂) para evitar el exceso.

- Luego se calculó el porcentaje total de capacidad de neutralización (TNC):

$$\%TNC_{(comoCaO)} = \frac{A * B * C_1}{W} \quad [Ec. 10]$$

Donde:

A: volumen de HCl utilizado (mL)

B: normalidad de HCl

C₁: factor estequiométrico (2.804 mequi de CaO/10)

W: masa de la muestra (g)

3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

Los datos obtenidos se analizaron gráficamente, con el fin de concluir sobre el comportamiento mostrado por los analitos, y de este modo, cuantificarlo y plantear una mejora en dicho proceso dentro de los ámbitos que competen.

3.8. Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de la información se tomaron en cuenta los siguientes elementos.

3.8.1. Dato promedio estadístico

El promedio ($\bar{a}$), permite obtener un dato representativo para cada variable en cada medición, de esta forma se tomó en cuenta las posibles variaciones aleatorias junto con la desviación estándar:

$$\bar{a} = \frac{\sum_i^n a_i}{n} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n} \quad [\text{Ec. 70}]$$

Donde:

$\bar{a}$: valor promedio.

a_i : valor i

n : número de datos.

3.8.2. Desviación estándar

La desviación estándar (S_a), permite cuantificar la dispersión de los valores para una misma medición respecto al valor promedio, lo cual representa el error aleatorio causado por diversos factores:

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_i^n |\bar{a} - a_i|}{n - 1}} \quad [\text{Ec. 71}]$$

Donde:

$\bar{a}$: valor promedio

a_i : valor i

n : número de datos

S_a : desviación estándar de la variable a

3.8.3. Análisis de varianza

El análisis de varianza realizado permite determinar si el error sistemático en los datos de cada variable, puede atribuirse a factores reales y comprobables, o puede considerarse como error aleatorio, al relacionarlos entre sí.

Debido al número de relaciones entre variables (factores), el análisis fue desarrollado como un sistema de dos factores con repetición, tratado por secciones:

Tabla IX. Nomenclatura de análisis de varianza

		FACTOR 2 (k)				TO TAL
		1	2	...	b	
FACTOR 1 (j)	1	$X_{111}, \dots, X_{1j}$ 1/	$X_{121}, \dots, X_{1j}$ 12/	...	X 1b	$\hat{X}_{1\#}$
	2	$X_{211}, \dots, X_{21j}$ 2/	$X_{221}, \dots, X_{2j}$ 22/	...	X 2b	$\hat{X}_{2\#}$
	:	:	:	...	:	:
	:	:	:	...	:	:
	a	$X_{a11}, \dots, X_{a1j}$ a/	$X_{a21}, \dots, X_{aj}$ a2/	...	X ab	$\hat{X}_{a\#}$
TOTAL		$\hat{X}_{\#1\#}$	$\hat{X}_{\#2\#}$	...	$\hat{X}_{\#b\#}$	$\hat{X}$

Fuente: SPIEGEL, Murray R. Teoría y problemas de probabilidad y estadística. p.306 a 316.

La corrida / de la combinación de la entrada j del factor 1 y la entrada k del factor 2, se denotó como x_{jkl} donde $j = 1, \dots, a$, $k = 1, \dots, b$ y $l = 1, \dots, c$.

Cálculo de valores medios:

$$\hat{x}_{j\#\#} = \frac{1}{bc} \sum_{k,l} x_{jkl} \quad \hat{x}_{\#k\#} = \frac{1}{ac} \sum_{j,l} x_{jkl} \quad \hat{x}_{\#\#l} = \frac{1}{ab} \sum_{j,k} x_{jkl} \quad \hat{x} = \frac{1}{abc} \sum_{j,k,l} x_{jkl} \quad [\text{Ec. 11}]$$

Donde:

$\hat{x}_{j\#\#}$: mediana de la entrada j del bloque 1

$\hat{x}_{\#k\#}$: mediana de la entrada k del bloque 2

$\hat{x}_{\#\#l}$: mediana de las repeticiones de la entrada j,k

$\hat{x}$: mediana de medias

Determinación de variaciones:

$$\hat{v}_E = \sum_{j,k,l} (x_{jkl} - \hat{x})^2 \quad [\text{Ec. 12}]$$

$$\hat{v}_{B1} = bc \sum_{j=1}^a (\hat{x}_{j\#\#} - \hat{x})^2 \quad [\text{Ec. 13}]$$

$$\hat{v}_{B2} = ac \sum_{k=1}^b (\hat{x}_{\#k\#} - \hat{x})^2 \quad [\text{Ec. 14}]$$

$$\hat{v}_i = c \sum_{j,k} (\hat{x}_{jkl} - \hat{x}_{j\#\#} - \hat{x}_{\#k\#} + \hat{x})^2 \quad [\text{Ec. 15}]$$

$$\hat{v} = \hat{v}_E + \hat{v}_{B1} + \hat{v}_{B2} + \hat{v}_i \quad [\text{Ec. 16}]$$

Donde:

$\hat{v}_E$: variación debida al error o variación aleatoria

$\hat{v}_{B1}$: variación entre datos del factor 1

$\hat{v}_{B2}$: variación entre datos del factor 2

$\hat{v}_i$: variación debida a la interacción

$\hat{v}$: variación total

Al determinar la F de Fisher, esta debe ser comparada con un valor crítico que permitirá evaluar las hipótesis, dicho valor crítico se determina a partir de una tabla de percentiles para la distribución F, de la siguiente manera. (Véase figura 30)

Cuadro de resultados:

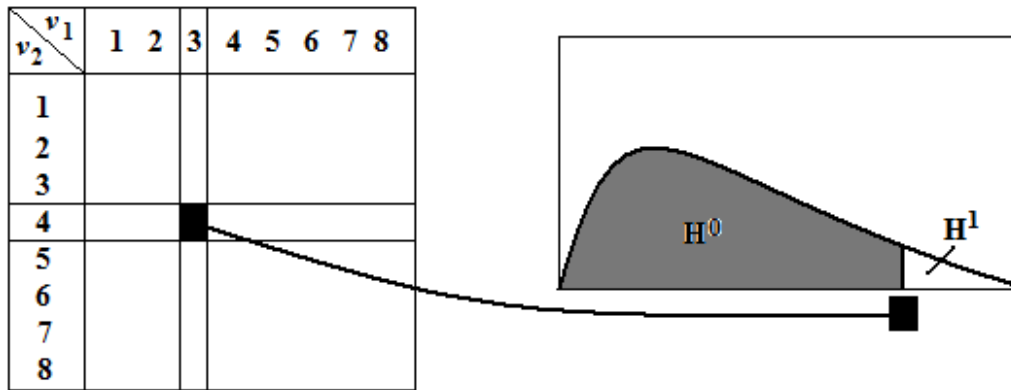
Tabla X. **Análisis de varianza de dos factores con repetición**

Factor	Variación	Grados de libertad	Media de cuadrados	F
Entre filas (factor 1)	$v_{B1} = b \sum_{j=1}^a (\bar{x}_{j\#} - \bar{x})^2$	$a - 1$	$s_{B1}^2 = \frac{v_{B1}}{a - 1}$	$\frac{s_{B1}^2}{s_E^2}$
Entre columnas (factor 2)	$v_{B2} = a \sum_{k=1}^b (\bar{x}_{\#k} - \bar{x})^2$	$b - 1$	$s_{B2}^2 = \frac{v_{B2}}{b - 1}$	$\frac{s_{B2}^2}{s_E^2}$
Interacción	$v_i = c \sum_{j,k} (\bar{x}_{jk\#} - \bar{x}_{j\#\#} - \bar{x}_{\#k\#} + \bar{x})^2$	$ab(c - 1)$	$s_i^2 = \frac{v_i}{(a - 1)(b - 1)}$	$\frac{s_i^2}{s_E^2}$
Aleatoria	$v_E = \sum_{j,k,l} (x_{jkl} - \bar{x})^2$	$(a - 1)(b - 1)$	$s_E^2 = \frac{v_E}{ab(c - 1)}$	
Total	$v = v_E + v_{B1} + v_{B2}$	$abc - 1$		

Fuente: SPIEGEL, M.R. *Teoría y problemas de probabilidad y estadística*. p.306 a 316.

De este modo, la hipótesis nula es aceptada si el valor de F experimental es menor al valor crítico (zona gris), con lo cual se concluye un efecto nulo sobre la variación de los resultados atribuyéndoselo al error aleatorio.

Figura 20. **Prueba de Fisher**



Fuente: elaboración propia.

4. RESULTADOS

A continuación se presenta una serie de gráficas, tablas y ecuaciones que fueron obtenidas a través del procedimiento de cálculo descrito en la sección del diseño metodológico, con la finalidad de cumplir con los objetivos específicos de este trabajo de investigación. Los datos de origen se presentan en la sección de apéndices, y se refieren sistemáticamente en cada resultado.

Cada valor numérico, que representa una variable de medición o una respuesta, fue obtenido a partir de un promedio estadístico de los tres datos que el diseño experimental requiere, motivo por el cual se presentan, especialmente en las gráficas, los valores de desviación estándar como forma de cuantificar la dispersión.

Los resultados, además, fueron separados en cinco apartados, según el objetivo específico al que corresponden.

4.1. Datos de composición química porcentual (W/W) de las especies consideradas en el estudio (objetivo específico No. 1)

Aquí se presentan la tabla de los resultados químicos porcentuales para las especies de análisis y algunas gráficas de los óxidos generales predominantes en el proceso de FGD (desulfuración de gases de combustión).

Tabla XI. **Características químicas de las muestras de estudio en porcentaje W/W**

No.	Muestra	Fineza 325	Porcentaje Fe_3O_2	Porcentaje Al_2O_3	Porcentaje CaO	Porcentaje MgO	Porcentaje SO_3	Porcentaje SiO_2
1	Carbonato de calcio 97 P85	85,38	0,06	0,40	54,11	0,58	0,00	1,69
2	Carbonato de calcio 97 P90	90,25	0,00	0,81	54,56	0,15	0,08	0,06
3	Carbonato de magnesio 66 P86	86,17	0,95	2,14	7,12	31,51	0,98	11,91
4	Hidróxido de calcio 94 P97	96,89	0,11	0,41	71,08	2,42	0,71	1,32
5	Hidróxido de calcio 92 P96	95,56	0,06	0,01	69,84	3,87	1,04	1,55
6	Óxido de calcio 89 P88	87,69	0,03	0,36	89,24	0,85	0,47	1,31
7	Óxido de magnesio 60 P87	87,17	0,18	0,32	33,69	60,05	0,23	0,92
No.	Muestra	Porcentaje K_2O	Porcentaje Na_2O	Porcentaje TiO_2	Porcentaje Cr_2O_3	Porcentaje P_2O_5	Porcentaje LoI (950°C)	Porcentaje Total
1	Carbonato de calcio 97 P85	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	43,01	99,93
2	Carbonato de calcio 97 P90	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	43,91	99,62
3	Carbonato de magnesio 66 P86	0,09	0,16	0,09	0,07	0,00	43,20	98,24
4	Hidróxido de calcio 94 P97	0,03	0,20	0,00	0,05	0,00	23,72	100,05
5	Hidróxido de calcio 92 P96	0,03	0,01	0,01	0,01	0,06	23,14	99,64
6	Óxido de calcio 89 P88	0,06	0,00	0,00	0,06	0,00	6,40	98,78
7	Óxido de magnesio 60 P87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,44	100,65

Fuente: elaboración propia.

4.2. Curvas de reactividad según metodología Wartsilä Finlad Oy

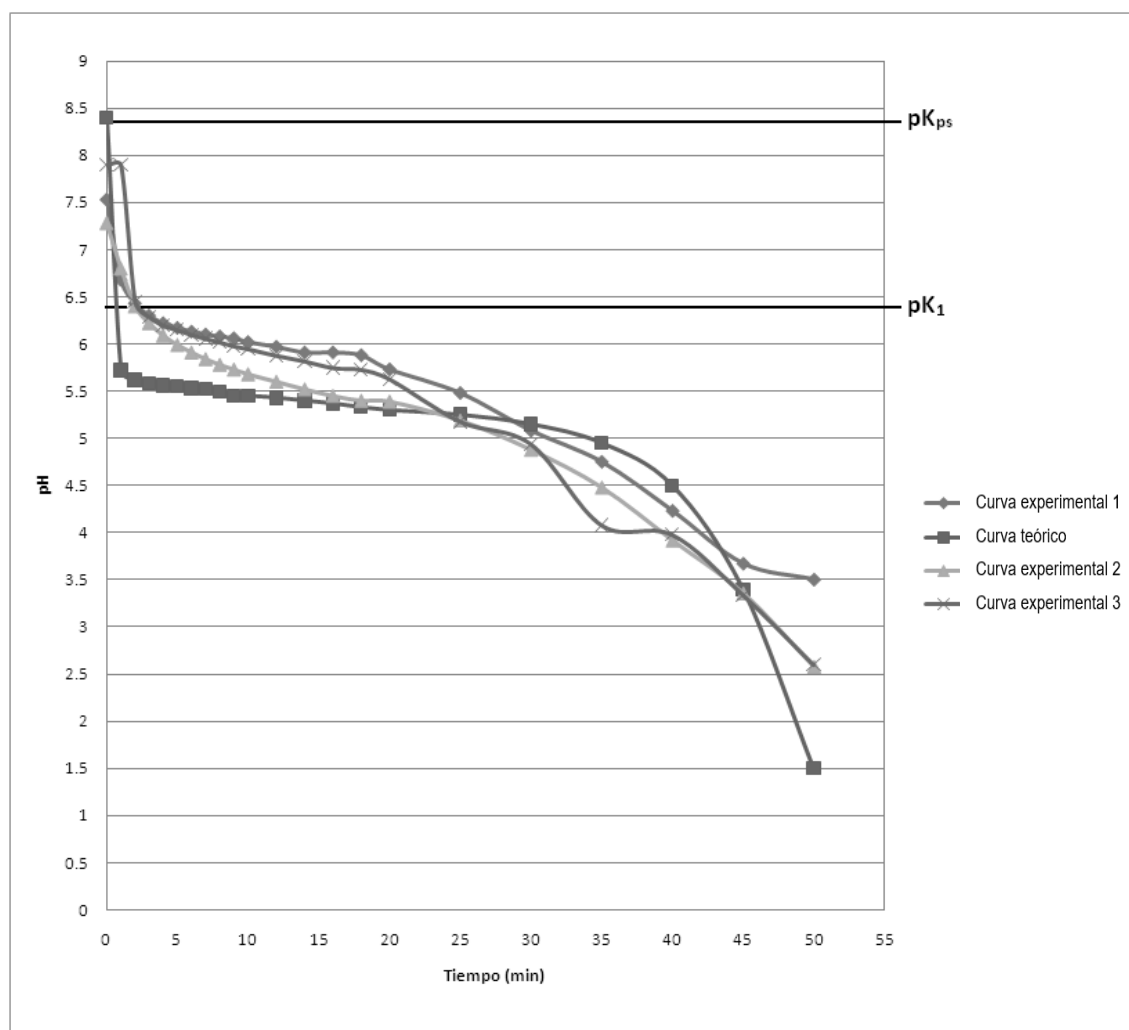
Aquí se presentan las gráficas que describen cómo varía el pH de la lechada elaborada para cada material del estudio con la adición continua de ácido sulfúrico 1 N a 2 mL/min y se compara con la curva del material más utilizado para el proceso: el carbonato de calcio estándar.

Tabla XII. **Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de calcio 97 P85**

	Curva experimental 1		Curva experimental 2		Curva experimental 3	
t (min)	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH
Agua	60,9	8,15	59,3	7,28	59,4	7,04
0	59,0	7,53	59,2	7,28	59,4	7,90
1	59,1	6,68	59,3	6,80	59,4	7,90
2	59,1	6,43	59,4	6,40	59,5	6,45
3	59,1	6,30	59,4	6,22	59,6	6,29
4	59,1	6,22	59,6	6,09	59,7	6,20
5	59,0	6,17	59,7	5,99	59,8	6,15
6	59,0	6,13	59,9	5,91	60,0	6,10
7	59,0	6,10	59,9	5,84	60,3	6,06
8	58,9	6,08	59,9	5,78	60,3	6,02
9	58,9	6,06	59,8	5,73	60,1	5,98
10	59,1	6,02	59,6	5,68	59,5	5,95
12	59,4	5,97	59,4	5,60	59,5	5,88
14	59,7	5,91	60,2	5,52	59,5	5,82
16	59,7	5,91	61,3	5,45	59,6	5,75
18	58,9	5,88	61,1	5,40	60,0	5,73
20	58,6	5,73	59,3	5,39	60,8	5,63
25	59,3	5,48	60,3	5,19	60,7	5,18
30	59,9	5,08	61,3	4,88	60,6	4,94
35	58,5	4,75	60,6	4,48	60,8	4,08
40	58,8	4,23	60,7	3,92	60,6	3,98
45	60,0	3,67	60,8	3,36	60,3	3,34
50	61,0	3,50	60,8	2,58	60,1	2,60

Fuente: elaboración propia.

Figura 21. Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de calcio 97 P85 en solución a 60 °C y 600 rpm



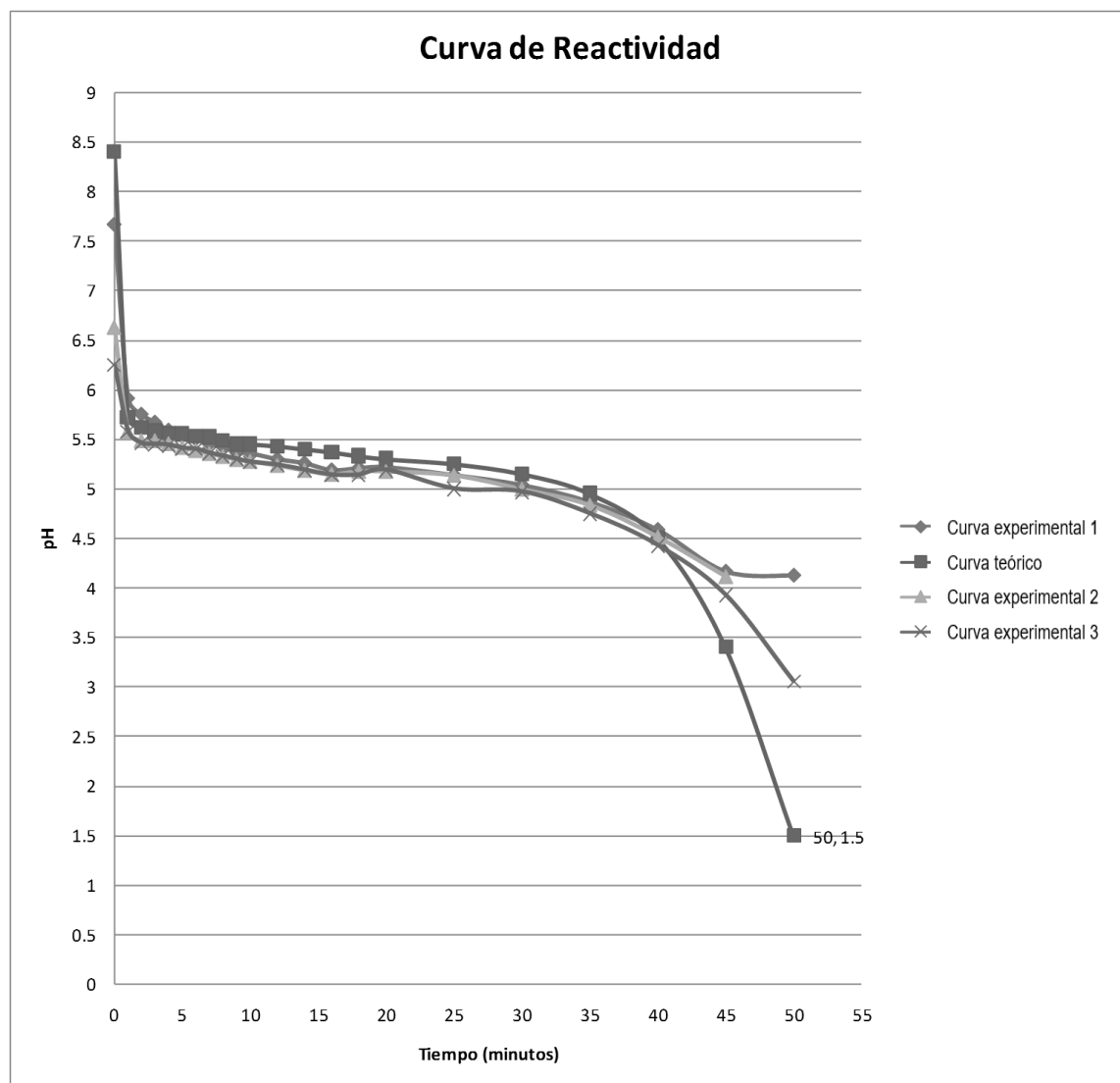
Fuente: elaboración propia.

Tabla XIII. **Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de calcio 97 P90**

	Curva experimental 1		Curva experimental 2		Curva experimental 3	
t (min)	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH
Agua	60,1	7,78	59,9	6,81	59,4	7,05
0	59,8	7,66	60,3	6,62	59,3	6,25
1	61,5	5,91	60,1	5,57	59,2	5,58
2	62,0	5,75	60,3	5,48	59,2	5,46
3	62,2	5,67	60,4	5,48	59,5	5,45
4	62,2	5,59	60,6	5,45	59,8	5,44
5	61,8	5,54	60,7	5,41	60,2	5,41
6	61,3	5,50	60,5	5,38	60,6	5,40
7	60,8	5,45	60,2	5,35	61,0	5,36
8	60,0	5,42	59,7	5,32	61,0	5,33
9	59,2	5,37	59,2	5,29	60,9	5,30
10	59,0	5,36	58,9	5,27	60,3	5,27
12	59,9	5,30	59,3	5,23	59,8	5,24
14	60,5	5,26	60,1	5,18	59,4	5,19
16	61,0	5,19	61,0	5,14	59,2	5,14
18	61,0	5,21	61,4	5,17	52,.2	5,14
20	60,2	5,22	61,5	5,17	60,4	5,19
25	58,3	5,14	60,5	5,13	60,3	5,00
30	60,8	5,04	59,5	4,99	60,4	4,97
35	61,8	4,87	60,2	4,83	59,9	4,75
40	60,1	4,59	59,0	4,51	59,0	4,43
45	56,9	4,17	59,5	4,11	60,8	3,93
50	59,9	4,13	60,7	3,06	60,8	3,06

Fuente: elaboración propia.

Figura 22. Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de calcio 97 P90 en solución a 60 °C y 600 rpm



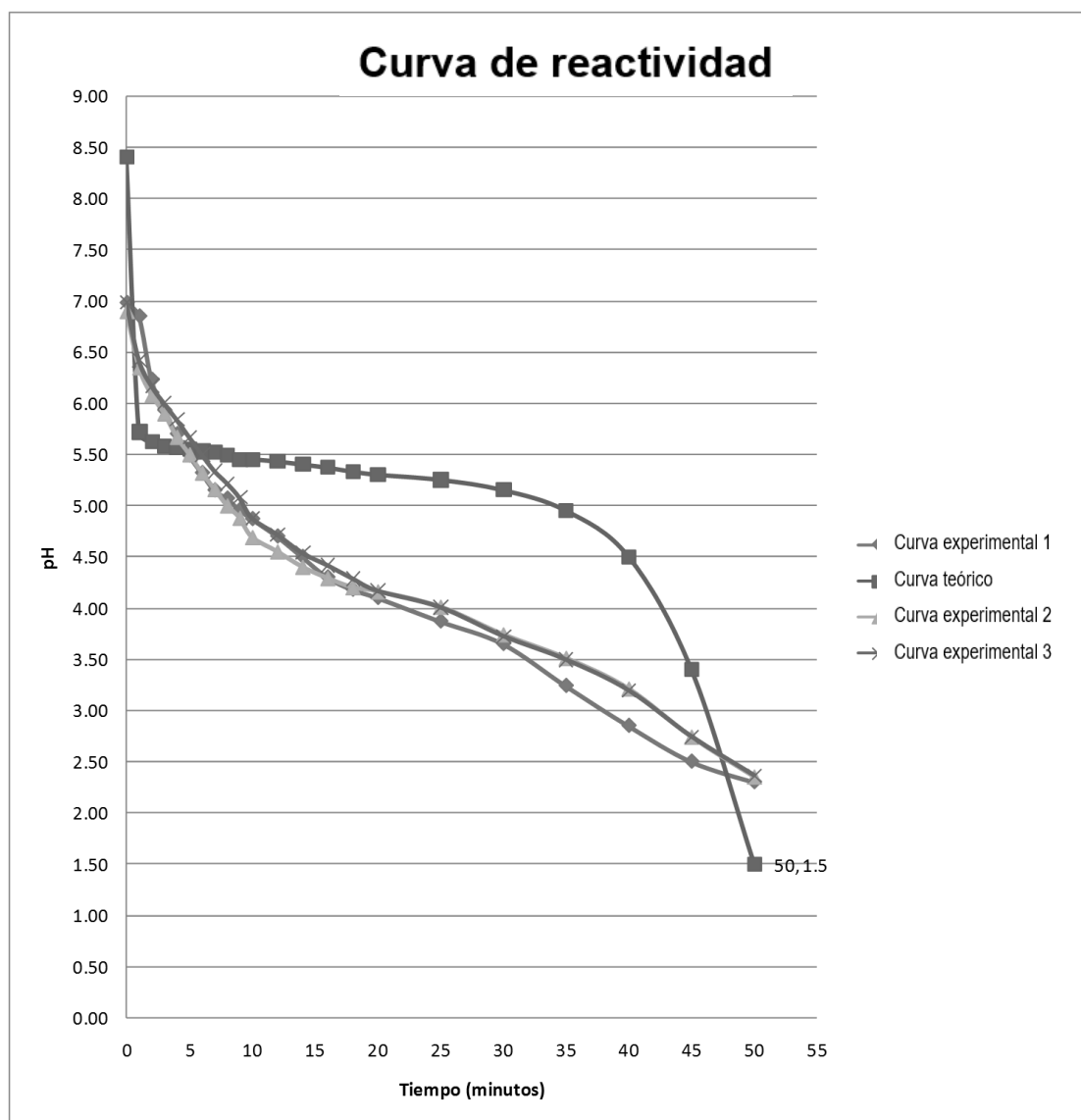
Fuente: elaboración propia.

Tabla XIV. Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de magnesio calcio 97 P90 en solución a 60 °C y 600 rpm

	Curva experimental 1		Curva experimental 2		Curva experimental 3	
t (min)	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH
Agua	60,4	7,10	59,3	7,11	60,9	6,30
0	60,3	6,98	60,6	6,90	60,2	6,98
1	60,4	6,85	60,7	6,35	59,9	6,42
2	60,4	6,23	60,5	6,08	59,7	6,17
3	60,5	5,93	60,3	5,90	59,5	6,00
4	60,5	5,70	60,2	5,67	59,4	5,84
5	60,5	5,49	60,4	5,50	59,3	5,67
6	60,5	5,32	60,7	5,32	59,3	5,50
7	60,5	5,15	61,0	5,16	59,5	5,34
8	60,5	5,07	61,0	5,00	59,6	5,22
9	60,5	4,96	60,9	4,88	59,7	5,08
10	60,5	4,87	60,7	4,69	60,0	4,88
12	60,5	4,70	60,6	4,55	60,5	4,72
14	60,5	4,50	60,6	4,40	60,9	4,54
16	60,5	4,30	60,4	4,29	60,6	4,42
18	60,5	4,18	60,5	4,20	60,3	4,29
20	60,5	4,10	61,3	4,16	60,0	4,17
25	60,5	3,87	61,1	4,01	59,7	4,01
30	60,8	3,65	60,3	3,74	59,7	3,73
35	60,7	3,24	59,9	3,51	59,0	3,50
40	60,7	2,85	60,7	3,21	60,4	3,20
45	60,9	2,50	59,9	2,74	60,9	2,75
50	61,1	2,30	59,4	2,35	60,9	2,37

Fuente: elaboración propia.

Figura 23. **Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para carbonato de magnesio 66 P86 en solución a 60 °C y 600 rpm**



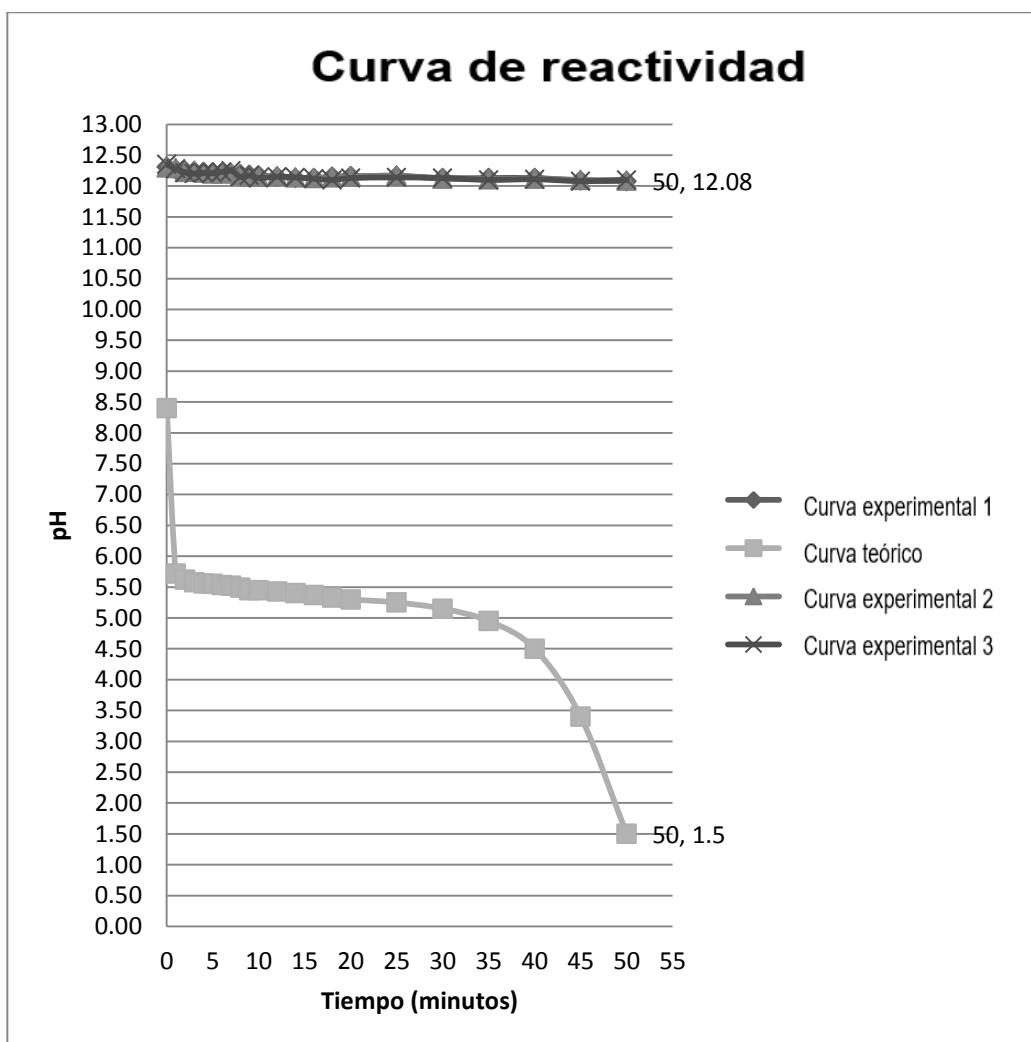
Fuente: elaboración propia.

Tabla XV. Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para hidróxido de calcio 94 P 97 en solución a 60 °C y 600 rpm

t (min)	Curva experimental 1		Curva experimental 2		Curva experimental 3	
	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH
Agua	50,5	8,64	61,2	8,56	59,0	8,00
0	54,5	12,31	59,6	12,30	59,5	12,35
1	55,6	12,27	59,5	12,29	58,7	12,28
2	56,4	12,25	59,6	12,23	58,2	12,22
3	57,2	12,24	59,8	12,25	58,5	12,20
4	58,1	12,23	60,0	12,22	59,1	12,21
5	58,9	12,22	60,3	12,20	60,2	12,21
6	59,7	12,21	60,5	12,20	60,6	12,23
7	60,4	12,20	60,5	12,21	60,7	12,25
8	60,8	12,19	60,8	12,18	60,6	12,15
9	61,1	12,18	59,9	12,15	60,4	12,17
10	61,3	12,17	59,0	12,15	60,5	12,13
12	61,2	12,15	59,6	12,16	60,5	12,15
14	60,8	12,13	60,3	12,14	60,7	12,14
16	60,3	12,13	60,0	12,13	60,5	12,12
18	60,0	12,15	60,8	12,14	59,5	12,10
20	59,7	12,16	60,9	12,15	60,8	12,13
25	59,5	12,16	61,0	12,17	60,4	12,14
30	60,1	12,13	60,9	12,12	59,0	12,13
35	60,6	12,13	60,9	12,11	60,2	12,10
40	60,8	12,13	60,8	12,12	60,3	12,11
45	60,9	12,09	60,5	12,10	59,9	12,08
50	61,0	12,08	60,3	12,09	60,8	12,10

Fuente: elaboración propia.

Tabla XVI. **Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para hidróxido de calcio 94 P 97 en solución a 60 °C y 600 rpm**



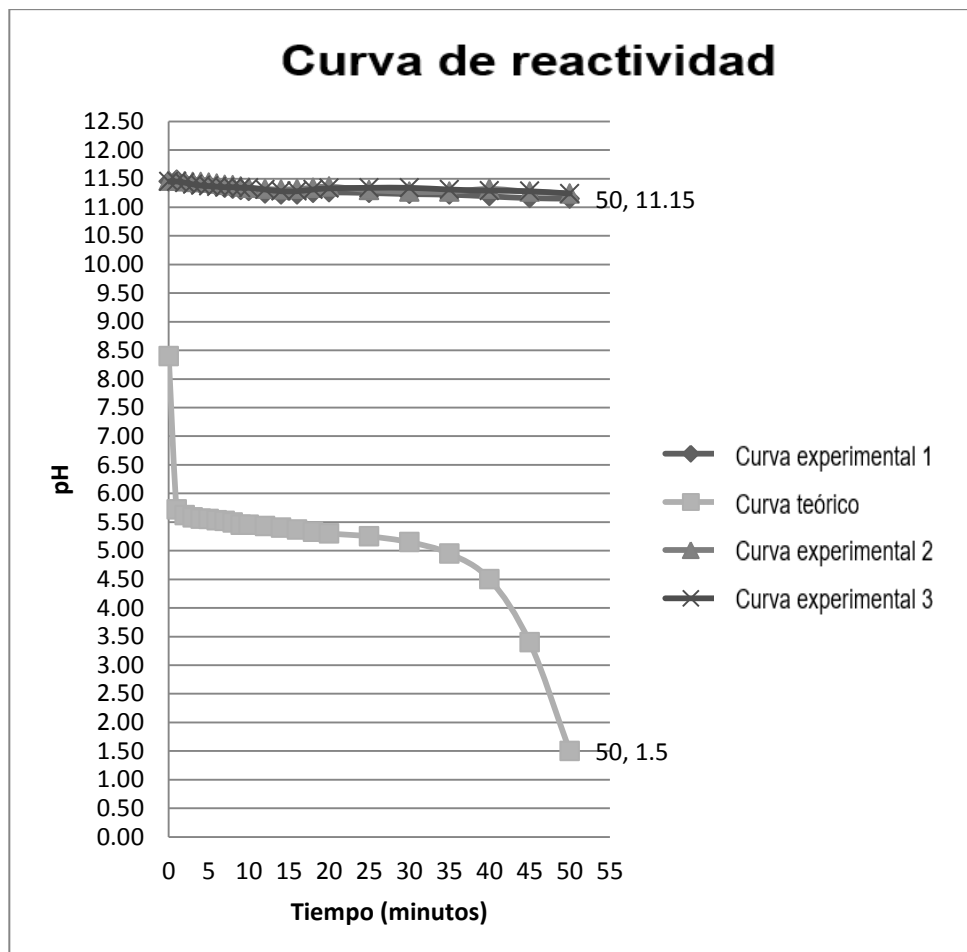
Fuente: elaboración propia.

Tabla XVII. Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para hidróxido de calcio 92 P 96 en solución a 60 °C y 600 rpm

	Curva experimental 1		Curva experimental 2		Curva experimental 3	
t (min)	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH
Agua	60,1	8,24	60,1	6,28	59,9	6,96
0	61,6	11,45	60,1	11,46	59,9	11,45
1	61,0	11,48	60,0	11,46	60,1	11,45
2	60,3	11,42	59,9	11,45	60,5	11,43
3	59,7	11,40	59,8	11,44	60,6	11,40
4	59,4	11,40	59,7	11,44	60,7	11,38
5	59,1	11,39	59,8	11,43	60,7	11,37
6	59,5	11,36	60,1	11,41	60,6	11,36
7	59,7	11,34	60,3	11,39	60,5	11,35
8	59,9	11,32	60,6	11,38	60,4	11,35
9	60,1	11,30	60,6	11,36	60,2	11,34
10	60,4	11,28	60,4	11,34	60,5	11,34
12	60,7	11,24	60,3	11,32	61,0	11,31
14	60,8	11,22	60,0	11,31	61,3	11,28
16	60,7	11,22	59,9	11,32	60,5	11,28
18	60,5	11,25	59,8	11,34	60,1	11,31
20	60,3	11,26	61,2	11,36	59,9	11,33
25	60,1	11,25	61,2	11,30	59,6	11,34
30	60,4	11,23	61,0	11,27	60,5	11,34
35	60,4	11,22	59,4	11,27	60,5	11,31
40	60,6	11,19	59,9	11,32	59,8	11,29
45	60,8	11,16	60,0	11,27	60,7	11,28
50	60,3	11,15	60,1	11,24	60,4	11,24

Fuente: elaboración propia.

Figura 24. **Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para hidróxido de calcio 94 P 97 en solución a 60 °C y 600 rpm**



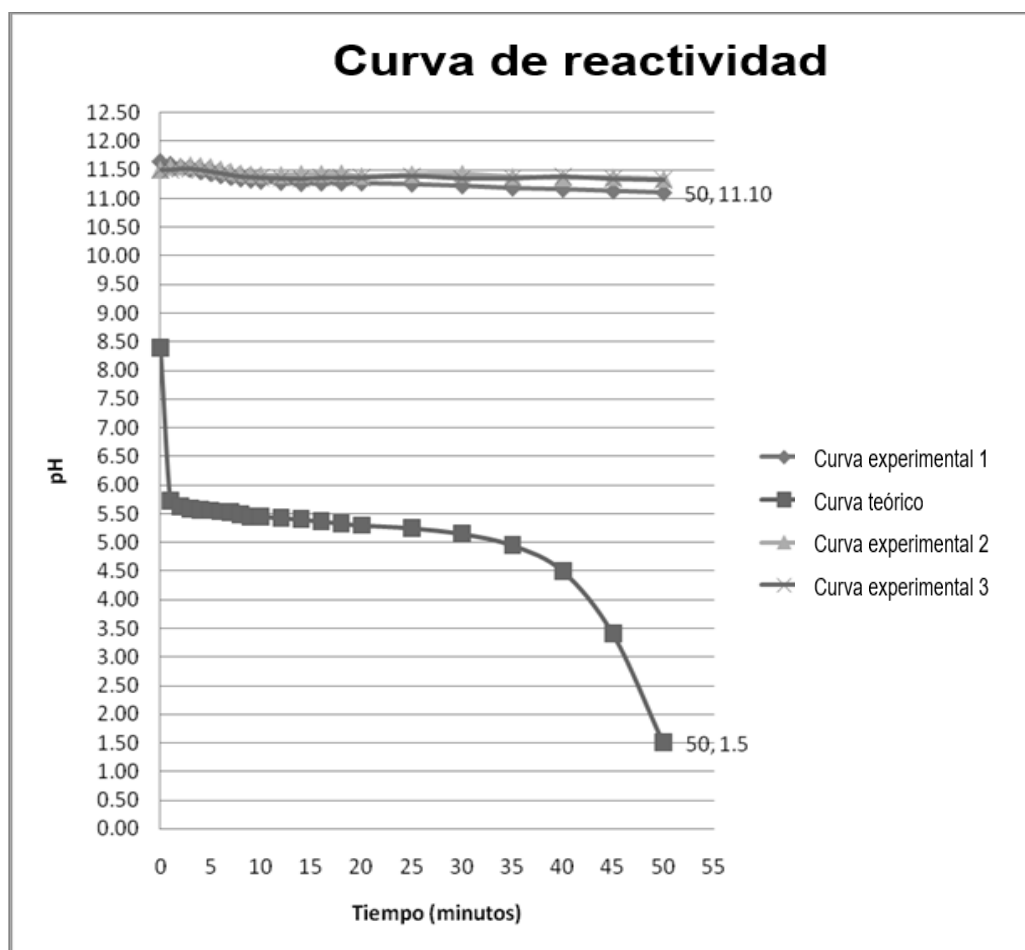
Fuente: elaboración propia.

Tabla XVIII. **Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para óxido de calcio 89 P88 en solución a 60 °C y 600 rpm**

	Curva experimental 1		Curva experimental 2		Curva experimental 3	
t (min)	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH
Agua	50,5	8,05	61,2	4,52	59,0	6,07
0	54,5	11,65	59,3	11,50	59,5	11,50
1	55,6	11,60	58,5	11,55	58,7	11,50
2	56,4	11,55	58,0	11,56	58,2	11,52
3	57,2	11,51	57,7	11,58	58,5	11,52
4	58,1	11,47	58,3	11,57	59,1	11,50
5	58,9	11,44	59,1	11,55	60,2	11,47
6	59,7	11,40	60,1	11,51	60,6	11,44
7	60,4	11,37	60,5	11,47	60,7	11,41
8	60,8	11,34	60,8	11,44	60,6	11,38
9	61,1	11,32	59,9	11,42	60,4	11,37
10	61,3	11,30	59,0	11,41	60,5	11,36
12	61,2	11,28	59,3	11,41	60,5	11,35
14	60,8	11,26	60,0	11,43	60,7	11,34
16	60,3	11,27	60,0	11,43	60,5	11,36
18	60,0	11,27	61,0	11,44	59,5	11,36
20	59,7	11,27	59,7	11,39	60,8	11,36
25	59,5	11,25	60,3	11,42	60,4	11,39
30	60,1	11,22	60,2	11,43	59,0	11,35
35	60,6	11,18	59,8	11,38	60,2	11,35
40	60,8	11,16	60,5	11,36	60,3	11,38
45	60,9	11,13	60,0	11,37	59,9	11,34
50	61,0	11,10	60,0	11,34	60,8	11,32

Fuente: elaboración propia.

Figura 25. **Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para óxido de calcio 89 P88 en solución a 60 °C y 600 rpm**



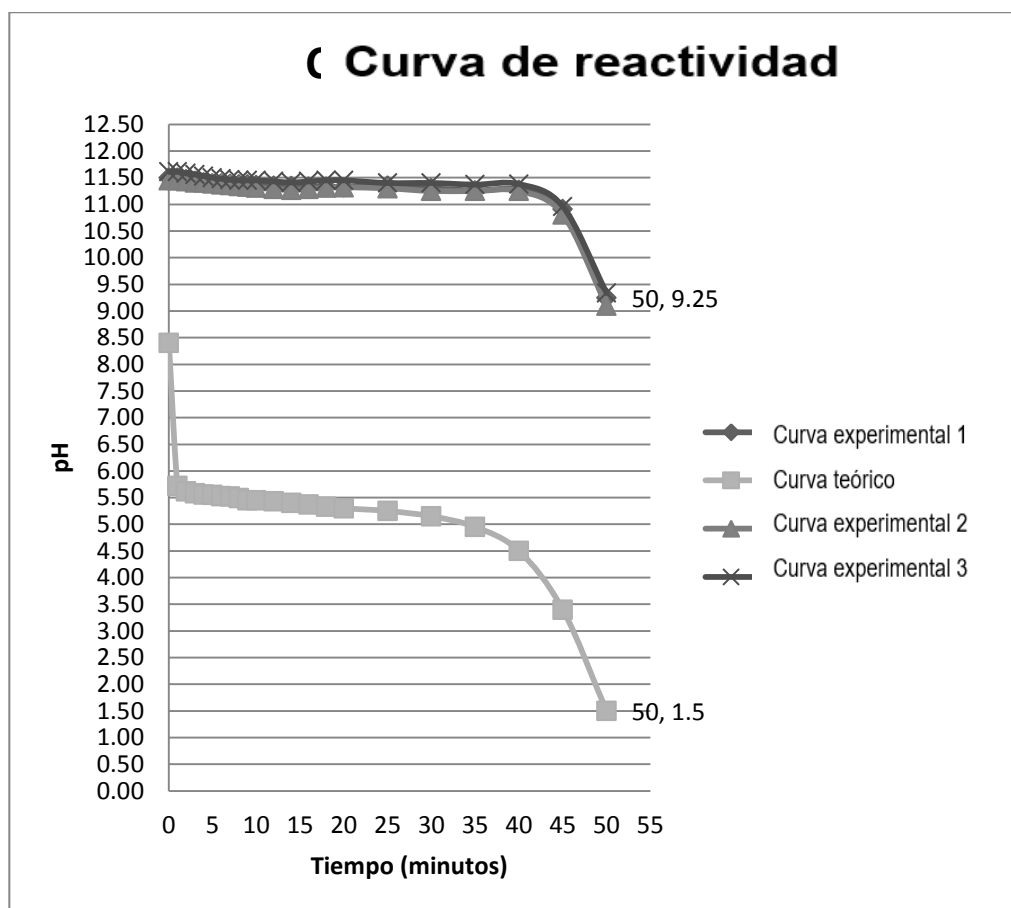
Fuente: elaboración propia.

Tabla XIX. Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para óxido de magnesio 60 P87 en solución a 60 °C y 600 rpm

t (min)	Curva experimental 1		Curva experimental 2		Curva experimental 3	
	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH
Agua	56,9	7,03	58,3	7,88	57,9	6,24
0	59,4	11,50	59,5	11,45	59,3	11,61
1	59,8	11,50	59,4	11,45	58,9	11,61
2	60,2	11,47	59,3	11,43	59,1	11,58
3	60,5	11,44	59,3	11,41	59,6	11,56
4	60,6	11,41	59,5	11,41	60,0	11,53
5	60,4	11,39	59,6	11,39	60,2	11,50
6	60,2	11,39	59,7	11,37	60,4	11,48
7	60,0	11,38	59,9	11,36	60,4	11,46
8	60,0	11,37	60,0	11,34	60,4	11,45
9	59,8	11,37	60,2	11,33	60,2	11,45
10	59,6	11,36	60,4	11,31	60,1	11,45
12	59,4	11,35	60,6	11,29	60,5	11,43
14	60,1	11,34	60,4	11,27	60,6	11,41
16	60,7	11,33	60,1	11,29	59,9	11,43
18	60,7	11,33	59,8	11,31	59,8	11,45
20	59,2	11,32	60,0	11,32	61,0	11,45
25	60,0	11,35	60,9	11,30	59,8	11,40
30	60,6	11,30	60,5	11,25	60,6	11,40
35	60,0	11,26	60,6	11,25	59,9	11,37
40	60,5	11,27	60,0	11,25	60,5	11,38
45	60,1	10,91	60,3	10,81	59,9	10,96
50	60,1	9,25	60,3	9,10	59,6	9,34

Fuente: elaboración propia.

Figura 26. **Monitoreo de reactividad en cambios de acidez con adición de ácido sulfúrico 1.0N para óxido de magnesio 60 P87 en solución a 60 °C y 600 rpm**



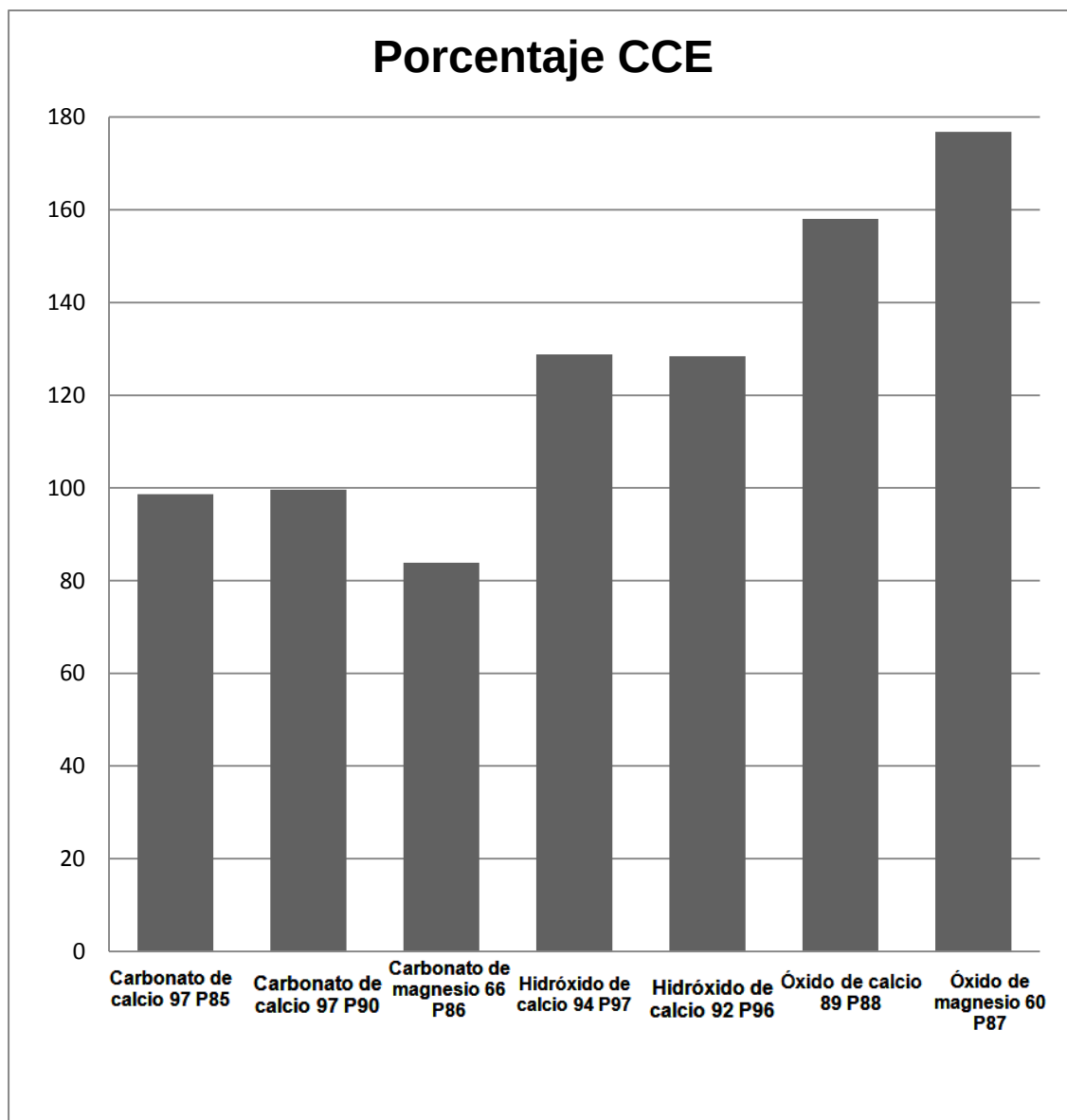
Fuente: elaboración propia.

Tabla XX. **Capacidad total de neutralización porcentual (TNC)**

Muestra	Normalidad HCl	Muestra utilizada (g)	Volumen añadidos HCl (mL)	Capacidad total de neutralización TNC (como % CaO)	TNC porcentual promedio
Carbonato de calcio 97 P85	0,9527	1,4024	8,869	16,89	16,93
	0,9527	1,4022	8,900	16,96	
Carbonato de calcio 97 P90	0,9527	1,4025	9,452	18,00	18,11
	0,9527	1,4022	9,562	18,22	
Carbonato de magnesio 66 P86	0,9527	1,4021	0,455	0,87	0,90
	0,9527	1,4022	0,485	0,92	
Hidróxido de calcio 94 P97	0,9527	1,4022	26,003	49,54	49,54
	0,9527	1,4025	26,012	49,54	
Hidróxido de calcio 92 P96	0,9527	1,4025	25,782	49,11	49,15
	0,9527	1,4025	25,823	49,19	
Óxido de calcio 89 P88	0,9527	1,4025	42,646	81,23	81,25
	0,9527	1,4021	42,655	81,27	
Óxido de magnesio 60 P87	0,9527	1,4022	53,355	101,65	101,61
	0,9527	1,4021	53,310	101,57	

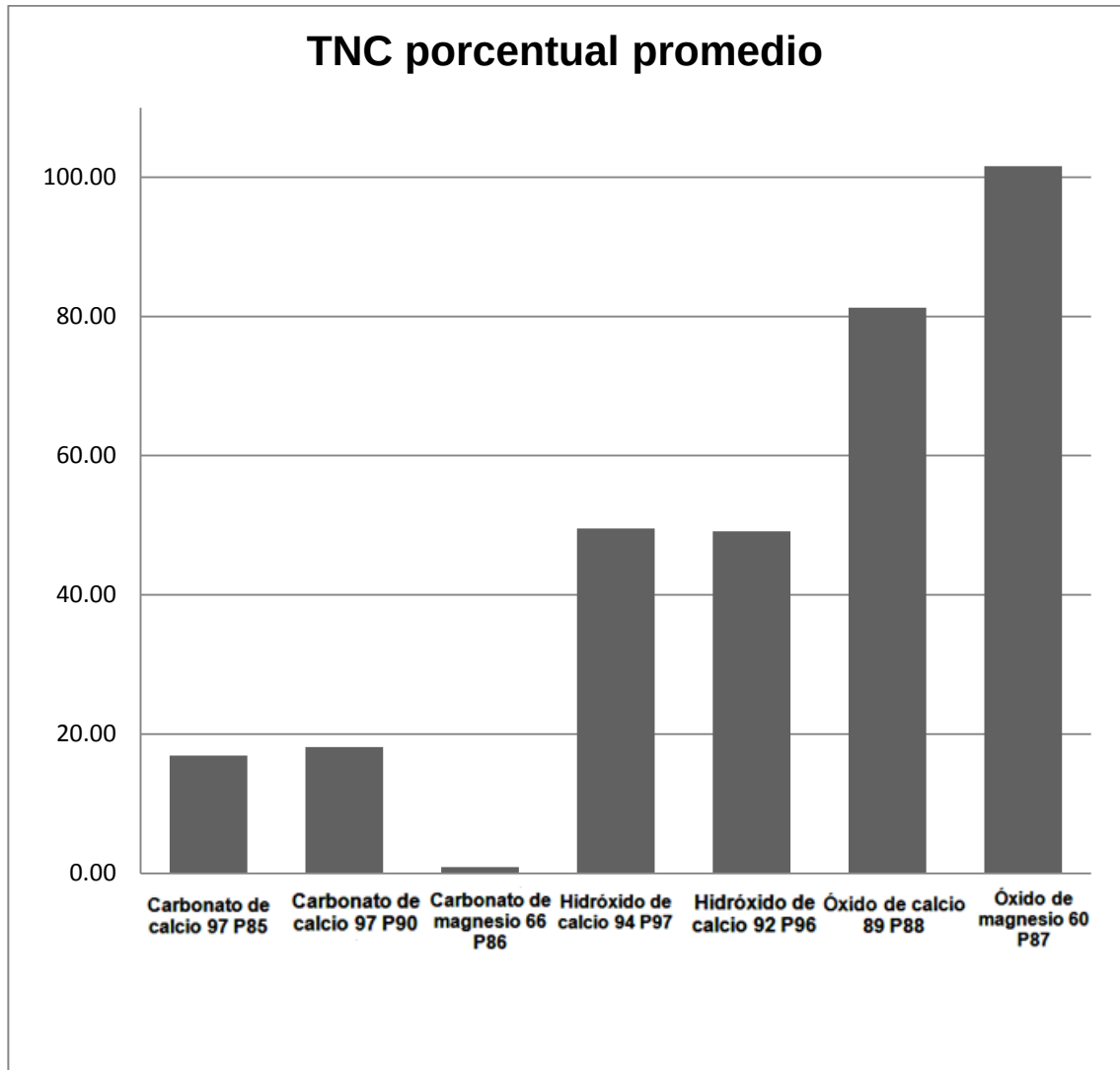
Fuente: elaboración propia.

Figura 27. **Comparación de porcentaje de carbonato de calcio equivalente (CCE)**



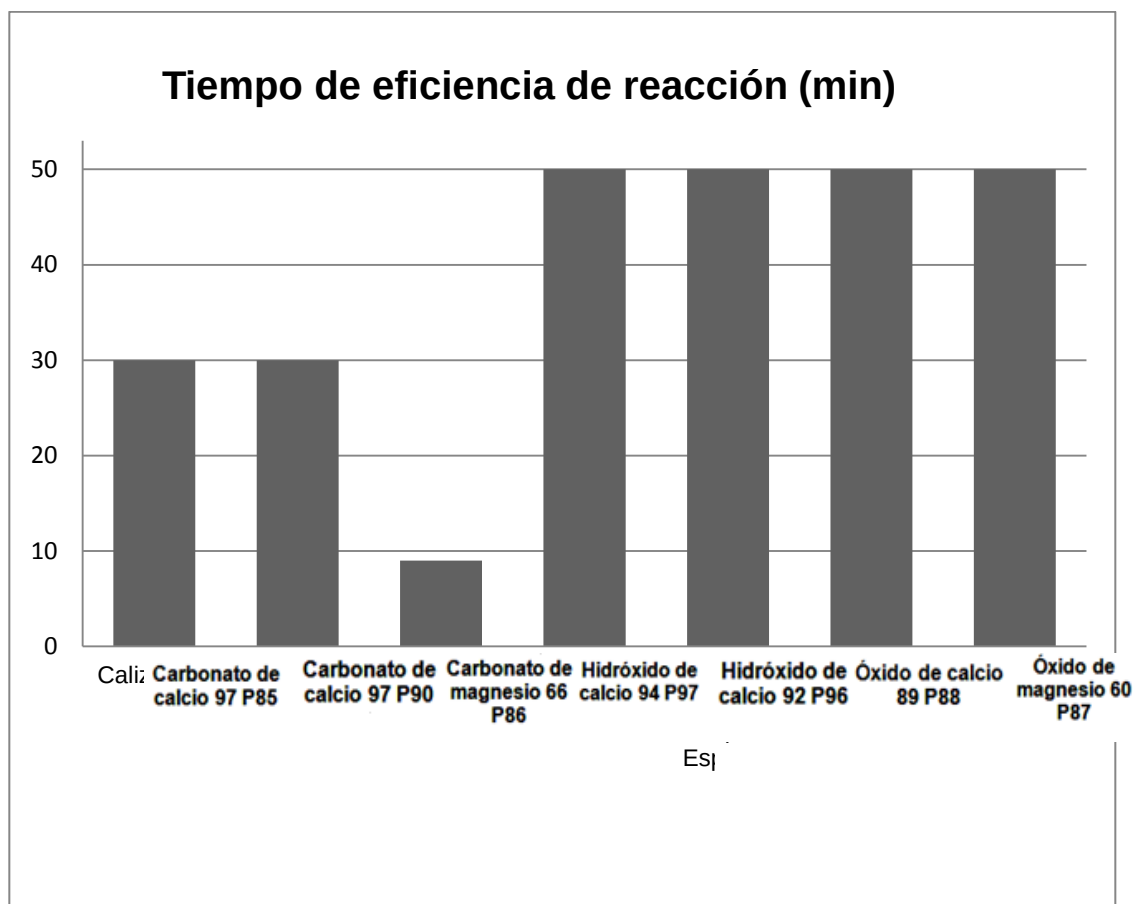
Fuente: elaboración propia.

Figura 28. Comparación de TNC porcentual promedio



Fuente: elaboración propia.

Figura 29. Comparación del tiempo de eficiencia de reacción



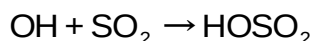
Fuente: elaboración propia.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

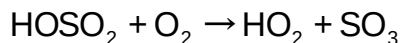
El estudio realizado a los siete materiales de origen calizo: carbonato de calcio grado reactivo, caliza 325, cal hidratada tipo especial, hidróxido de calcio grado industrial, carbonato de magnesio y óxido de magnesio, permite el siguiente análisis en función de los objetivos específicos:

5.1. Respecto de la prueba de reactividad de calizas (método Warstila)

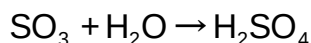
En la atmósfera el SO_2 se oxida casi por completo hasta H_2SO_4 en forma de aerosol, el cual termina por ser arrastrado como lluvia ácida. El mecanismo que transforma el SO_2 en H_2SO_4 es complejo y aun no está del todo claro. Se cree que la reacción se inicia por acción del radical hidroxilo (OH):



El radical $[\text{HOSO}_2]$ se oxida luego hasta SO_3



El trióxido de azufre reaccionaría rápidamente con el agua para formar ácido sulfúrico



El SO_2 también puede oxidarse hasta SO_3 y después, mediante una catálisis heterogénea sobre partículas sólidas, puede transformarse en H_2SO_4 .

Es por esta razón que la metodología del test de reactividad es la más utilizada en la caracterización de materiales para procesos de desulfuración de gases de combustión.

El comportamiento de los materiales analizados (figuras 21 a 27) demuestra visualmente que el hidróxido de calcio, la cal hidratada tipo especial y el óxido de magnesio, superan significativamente el intervalo de pH otorgado por la misma prueba para la caliza 325, el carbonato de calcio grado reactivo y el carbonato de magnesio. Dado que el material de comparación de referencia es el carbonato de calcio, se puede visualizar que para la caliza 325 y para el carbonato de calcio grado reactivo, las diferencias no son significativas.

No obstante, para el carbonato de magnesio el rango de pH decrece considerablemente, si se considera que para procesos de FGD vía húmeda, el pH de 5 es crítico, tomando en cuenta de que es un parámetro de decaimiento de la reacción de remoción de SO_2 , y si se realiza la comparación entre todos los materiales, la tendencia es la misma, para los primeros 4 materiales mencionados, el parámetro de pH no decae hasta el límite, por lo que se considera un tiempo de eficiencia de reacción de 50 minutos. Para los materiales intermedios este parámetro se encontraría en 30 minutos, mientras que para el carbonato de magnesio sería de tan solo 9 minutos. Esto es una medición directa de la cantidad de reactivo que tendría que estar alimentando para obtener la eficiencia de la reacción deseada para que el proceso ocurra.

En la curva teórica pueden determinarse tres regiones, la zona básica, la zona tampón y la zona ácida. La zona básica indica el efecto del agente desulfurador en este estudio, en esta zona predominan las especies básicas, puesto que el ácido sulfúrico se va adicionando a una velocidad de 2 mL por minuto; la zona intermedia -es conocida como zona amortiguadora o tampón,

en la cual se ve la presencia de la base débil y su sal, por esta razón tiene la capacidad de resistir los cambios de pH cuando se agregan pequeñas cantidades de ácido. Una disolución amortiguadora debe contener una concentración relativamente grande de ácido para reaccionar con los iones OH⁻ que se le añadan y también debe contener una concentración semejante de base para neutralizar los iones H⁺ que se le añadan.

5.2. Respecto de las comparaciones con la prueba referida en la norma ASTM C 1318 para determinar el poder total de neutralización

Como se puede apreciar en la tabla XIX, el mejor resultado para esta prueba le corresponde al óxido de magnesio con un 101,61 %.

En la figura 27 se puede apreciar que el material que presenta mayor porcentaje de este parámetro es el óxido de magnesio; le sigue la cal viva, en un nivel intermedio, el hidróxido de calcio y la cal hidratada tipo especial y luego -con datos bastante equilibrados- la caliza y el carbonato. Por último, se encuentra el carbonato de magnesio. Esto indica que las especies configuradas químicamente como carbonatos, son las menos reactivas. No obstante, a raíz de estos resultados se puede afirmar que el contenido de MgO es beneficioso en procesos de FGD.

Esto puede ser explicado debido a la porosidad de las muestras que contienen magnesio en su configuración, ya que según su micromecánica de fallamiento, por así llamarles, son más frágiles y en reacciones FGD los poros contribuyen a la iniciación de microgrietas, lo cual hace a estos materiales más solubles y ocasiona que la reacción de remoción sea más eficiente.

5.3. Respecto del análisis estadístico para las diferentes pruebas

Para evaluar que las variaciones del método empleado en la determinación de las curvas de reactividad, se realizaron las pruebas por triplicado, y al elaborar un análisis de varianza simple se confirmó sobre la confianza de certeza de las pruebas para todos los analitos del estudio, debido a que con la prueba F de Fisher, los valores calculados para todos los análisis de varianza salieron menores a los valores tabulados con esos parámetros. Las variables tomadas en consideración para realizar un análisis de varianza simple, que comparase todos los materiales del estudio, fueron: el tiempo de eficiencia de reacción, el cual es el tiempo que se tarda el material en llegar a un pH de 5, con una adición constante de 2 mL/min de ácido sulfúrico y el porcentaje total de neutralización según la normativa ASTM C 1318.

Con los parámetros anteriormente descritos se pudo constatar que las diferencias entre los siete materiales del estudio son significativas.

CONCLUSIONES

1. La mejor opción respecto de los materiales evaluados para usarse en procesos vía húmeda de desulfuración, es el óxido de magnesio 60 P87, esto tomando en cuenta aspectos de composición química, reactividad, mayor eficiencia en tiempo y capacidad de neutralización.
2. Existe una diferencia significativa en la capacidad de neutralización de los materiales evaluados. El rango de valores calculados se encuentra en 100,71, si se toma como referencia el valor mínimo del carbonato de magnesio (0,9) y el valor máximo del óxido de magnesio (101,61).
3. Según los datos recabados en el presente estudio, se considera que para procesos de desulfuración de gases de combustión, en condiciones de tamaño de partícula, el reactivo óxido de magnesio puede ser catalogado como la mejor opción para utilizar, debido a su alta capacidad de neutralización al ser evaluado con algunas metodologías estandarizadas nacional e internacionalmente.

RECOMENDACIONES

1. Realizar un estudio, tomando como parámetro de comparación la variabilidad que podría ocasionar la fineza de los materiales analizados en esta investigación.
2. Evaluar, a nivel de campo, la solubilidad de algunos metales presentes en los gases de combustión en procesos de desulfuración de gases utilizando lechadas de cal.
3. Realizar el estudio de campo para evaluar la eficiencia de los reactivos que mejor desempeño tuvieron en esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. ASTM International. *Standard test method for determination of total neutralizing capability and dissolved calcium and magnesium in lime for flue gas desulfurization(FGD)*. Designation ASTM D-1318-95 (Reapproved 2001). 4 p.
2. ARELLANO, J. *Introducción a la ingeniería ambiental*. México, D.F.: Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V, 2002. 325 p.
3. BOYTON, Robert. *Chemmmistry and technology of lime and limestone*. 2da ed. Estados Unidos: John Wiley and sons, Inc., 1980. 592 p.
4. BLACKFORD, E.A. and Forsythe, R.C. *FGD System Conversion*. (Innovations and uses for lime, ASTM STP 1135, D.D. Walker, Jr., T.B. Hardy, D.C. Hoffman, and D.D. Stanley, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992. 88-95p.
5. FELDER, Richard y ROUSSEAU, Ronald. *Principios elementales de los procesos químicos*. 3a ed. México: Limusa Wiley, 2003, 681p.
6. FOLADORI, G. *Controversias sobre sustentabilidad. La coevolución sociedad naturaleza*, México: Miguel Ángel Porrúa, 2001. 85p.
7. HOAK, Richard D. *How to buy and use lime as a neutralizing Agent*. Water and sewage works, December, 1953. 231p.

8. Instituto Nacional de Estadística. Anuario Estadístico Ambiental 2008. Manuscrito no publicado, Guatemala.
9. Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales. Resumen: Inventario nacional de gases de efecto invernadero año 2000 (versión preliminar). Guatemala: MARN. 2007. 11p.
10. OLIVA, P. *Monitoreo del aire en la ciudad de Guatemala*. Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Laboratorio de Monitoreo del Aire. 2008.
11. Wartsila Finland Oy. *Limestone reactivity test*. Doc id: WDAAA193060f. 13 p.
12. Design specification for limestone (CaCO_3). Doc id: WDAAA198659c. 11p.

APÉNDICES

Apéndice 1. Ampliación de métodos y procedimientos utilizados

- Análisis Químico mediante fluorescencia de Rayos X

Sección 1.02 Procedimiento para análisis mediante pastilla fundida:

- En un crisol de platino limpio y a temperatura ambiente pese con exactitud 1.000 g de muestra y anote la masa del crisol más la muestra en gramos P1.
- Introduzca el crisol con la muestra a la mufla que debe estar a 1100 °C por un espacio de tiempo de 7 minutos si es material calcinado, 15 minutos si es material crudo.
- Trascurrido el tiempo saque el crisol de la mufla y colóquelo en una desecadora por un espacio de 5 a 10 minutos.
- Sacar el crisol con pinzas de la desecadora y pesar anotando su masa en gramos P2
- Calcular la pérdida al fuego mediante: $PF = P2 - P1 \cdot 100$.
- Calcular la cantidad de material a pesar mediante la siguiente fórmula: $PESO = [0.7000 / (100 - PF)] \times 100$.
- En un crisol de platino oro pesar exactamente la cantidad de muestra sin calcinar calculada anteriormente o bien 0.7000 g de la muestra calcinada contenida en el crisol donde se realizó la pérdida al fuego.

- En un crisol de porcelana pesar los fundentes, con exactitud y prontitud 0.0500 g de LiBr (cerrar inmediatamente el envase, éste debe permanecer en desecadora) + 7.7000 g de Flourex (flux) y homogenizarlos muy bien con una varilla de vidrio.
- Al crisol de platino oro que contiene la muestra agregarle los fundentes en tres porciones iguales, homogenizando muy bien entre cada adición.
- Calcinar en mufla a 1100°C por 10 minutos, en el minuto 6 mover el crisol en forma circular e introducir el molde de platino a la mufla, mover nuevamente en el minuto 8.
- En el minuto 10 mover el crisol en forma circular y verter la muestra (en forma líquida) al molde, cerrar la mufla y esperar un minuto en lo que se estabiliza la temperatura.
- Al sacar el molde de la mufla asegurarse que esté lleno uniformemente y colocarlo en un ladrillo de alta temperatura el cual deberá estar nivelado, dejarlo enfriar.
- Identificar la pastilla en la cara que queda libre y voltear el molde para depositar la pastilla en una servilleta limpia, manipularla por los bordes evitando tocar el centro de la misma.
- Proceder a leer la pastilla en la curva de OXIDO llenando los campos según la tabla 03, se debe utilizar todos los cassettes para optimizar la vida útil de cada casset.

- Muestra la curva o programa disponible para leer pastillas fundidas y los diferentes campos que se deben llenar antes de ejecutar o analizar.

Curva o Programa	Cassette	Identificación	Fecha	Llave 1	Llave 2	Analista	Pérdida al Fuego
OXIDO	Ingresar el No de casilla donde colocó la pastilla.	Ingresar de igual forma que en la tabla 02, con la diferencia de que en lugar de P al inicio colocar F	Fecha de la mues-tra	Procedencia de la muestra	Tipo o clase de la muestra	Correlativo del analista	P. F correspon- diente a la muestra

Fuente: elaboración propia.

- Presionar la función ejecutar o la función minimizar de la ventana Administrador de operaciones ICS
 - Si se desean visualizar los resultados dar clic en el submenú Res del menú producción de análisis.
 - Si se desea imprimir un resultado individual o en grupo, seleccionar el o los análisis que se deseen imprimir y dar clic en la casilla Imprimir del submenú de Informe de resultados.
 - Depositar las pastillas leídas en contenedor de pastillas asignado para el caso
- Test de Reactividad de Calizas (WDAAA193060f, de Wartsila Finland Oy para plantas de energía (Diciembre de 2001))

El procedimiento detallado es el siguiente:

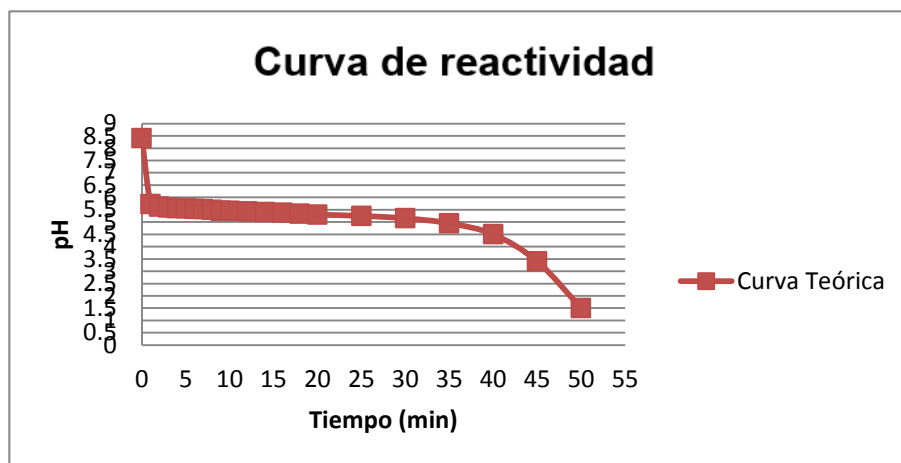
- Determinar la alcalinidad disponible total de la muestra de caliza, expresada como CaCO_3 equivalente (Según Norma ASTM C25 en su sección No.33).
- Moler la muestra hasta que un 95% de la misma pase un tamiz No. 325.
- Pesar una cantidad de la muestra de caliza que represente de 5.00 g (± 0.02) de CaCO_3 equivalente.
- Trasladar la cantidad de muestra pesada a un beacker de 800 ml y añadir 400 ml de agua desmineralizada.
- Trasladar el beacker a una estufa caliente e insertar en él un agitador magnético. mantener la temperatura constante a 60°C (± 1) y una velocidad de agitación de 600 rpm. Se debe de mantener estas condiciones en todo el ensayo, además se debe de introducir a la solución un termómetro y un medidor de ph.
- La solución de ácido sulfúrico que debe de ser usada deberá tener una concentración de 1.000 n (± 0.001), se deberá colocar 1 litro de la solución en el contenedor del dispensador para mantener un desplazamiento constante de la solución.
- Seleccionar una adición constante de ácido sulfúrico de 2.00 ml por minuto.
- Comenzar a adicionar el ácido sulfúrico a la mezcla de caliza. Registrar el ph a cada minuto durante el intervalo de los primeros 10 minutos, a cada 2 minutos en el intervalo de los siguientes 10 minutos, y a cada 5 minutos en el intervalo de los siguientes 40 minutos.
- Continuar el procedimiento por 60 minutos. Este tiempo de operación proveerá de un exceso de ácido adicionado a la solución de caliza capaz de haber neutralizado los 5.00 g de equivalente CaCO_3 en 50 minutos.

- Después de la terminación del procedimiento:

*Repetir el procedimiento con dos muestras separadas y calcular el promedio de medición de pH en diferente tiempo.

*Realizar gráficos con los valores de pH versus tiempo, obtenidos de los ensayos. Esta es una titulación característica de una reactividad de calizas.

*Comparar esta curva de titulación característica de la muestra de caliza analizada con la curva de referencia (mostrada a continuación).



Luego de la obtención de las curvas de reactividad, se llevará a cabo la elaboración de otro ensayo que determinara la capacidad total de neutralización de cada uno de los materiales analizados, a continuación se presenta el método a emplear:

- Determinación de la capacidad total de neutralización en la cal utilizada en procesos de desulfuración de gases (FGD) (ASTM D 1318 – 95 (Re aprobada 2001))

1. Preparación de la muestra

1.1 El muestreo y pulido de cualquier muestra de cal deberá ser realizado tan pronto como sea posible, para que la absorción de humedad y dióxido de carbono sean reducidos a un mínimo.

1.2 La muestra recibida por el laboratorio, deberá ser completamente mezclada y una muestra representativa de cómo mínimo 100 g deberá ser tomada y pulverizada hasta pasar un tamiz No. 50 para el análisis.

1.3 La muestra preparada deberá ser puesta en un contenedor hermético.

2. Procedimiento

2.1 Apagado de la muestra de cal:

2.1.1 Pesar rápidamente 1.402 g de la muestra fina pulverizada y trasvasarla cuidadosamente a un frasco Earlenmeyer de 250 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua libre de CO₂ e inmediatamente tapar el frasco.

2.1.2 Quitar el tapón. Mover el frasco, colocarlo en un sitio caliente y dejarlo hervir por 1 minuto para completar el apagado. Quitar de la estufa, tapar sin apretar el frasco y colocarlo en un baño de agua fría hasta que se enfríe alcanzando una temperatura ambiente.

2.2 Titulación de la muestra

2.2.1 Colocar el electrodo de pH, la punta de la bureta y el sensor de temperatura en el lugar, manteniendo la agitación.

2.2.2 Se inicia la titulación añadiendo la solución de ácido hidroclorhídrico 1.0 normal. Titular y mantener un pH de 6 dentro de 0.4 unidades de pH por 30 minutos (Nota 2). El tiempo inicia desde la adición inicial de ácido.

Nota 1 –Cuando se realiza una titulación manual, el incremento de la adición de ácido podría requerir el uso de gotas parciales (suspender una cantidad pequeña del titulante en la punta de la bureta y lavar dentro del earlenmeyer con agua destilada libre de CO₂) para evitar el exceso.

2.2.3 Anotar la cantidad de ácido consumido después de 30 minutos.

3. Cálculo de resultados

3.1 Porcentaje total de capacidad de neutralización (TNC):

$$TNC \text{ porcentual}_{(comoCaO)} = \frac{A * B * C_1}{W}$$

Donde:

A= mL de HCl utilizados

B= Normalidad de HCl

C₁= Factor Estequiométrico= 2.804 (mequi de CaO/10), y

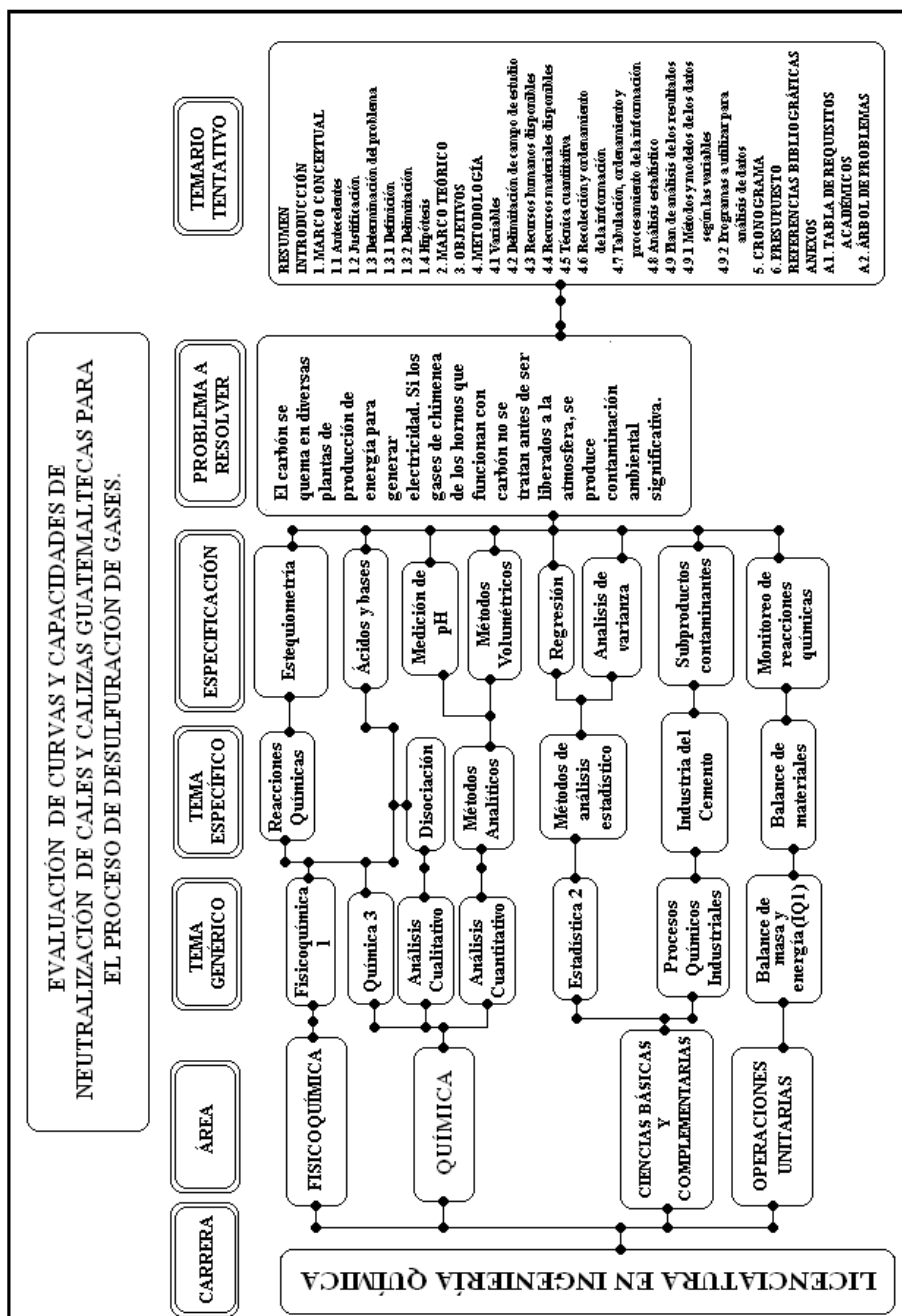
W= peso de la muestra, g.

Apéndice 2. Plan de trabajo

PLAN DE TRABAJO -Marcia Salguero De Carranza-200312611- Sección P- Inga. Lisely De León  Evaluación de curvas y capacidades de neutralización de cales y calizas guatemaltecas para el proceso de desulfuración de gases. OBJETIVO GENERAL Evaluar curvas y capacidades de neutralización de cales y calizas guatemaltecas que son utilizadas en procesos de desulfuración de gases dentro de plantas productoras de energía eléctrica cuyo proceso se sustenta en la combustión de hidrocarburos varios.					
OBJETIVOS ESPECIFICOS	META	INDICADOR	ACTIVIDADES	RESPONSABLE	COORDINACIÓN
Analizar químicamente los siguientes materiales: carbonato de calcio (grado reactivo), caliza, cal hidratada, hidróxido de calcio de alta pureza y cal dolomítica; mediante metodologías de efluorescencia de rayos X.	Composiciones químicas de los materiales de interés y escogencia de los que presenten mejor comportamiento.	Porcentaje de CaO, porcentaje MgO en las muestras de interés	Análisis de pérdida al fuego y análisis químico por efluorescencia de rayos X	Técnico en laboratorio de CETEC-Cementos Progreso, S.A.	Marcia Salguero/ Ing. César García e Ing. Marco Vinicio Carballo
Establecer las curvas de reactividad y capacidades de neutralización para los siguientes materiales: carbonato de calcio (grado reactivo), caliza, cal hidratada, hidróxido de calcio de alta pureza y cal dolomítica; mediante metodología GE y ASTM C 1318.	Curvas de reactividad y el datos de capacidad de neutralización que proporcione las mejores características.	Curvas de reactividad de los materiales, capacidades totales de neutralización.	Realizar análisis de neutralización según metodología GE, Análisis de capacidad de neutralización ASTM C 1318.	Técnico en laboratorio de CETEC-Cementos Progreso, S.A.	Marcia Salguero/ Ing. César García e Ing. Marco Vinicio Carballo
Comparar las eficiencias de reacción para cada material analizado respecto al estándar más utilizado en la industria CaCO_3	Beneficios respecto al uso, tiempo de reacción, reacción buffer, entre otras características de los materiales.	Análisis comparativo entre materiales propuestos.	Comparar indicadores obtenidos para todas las muestras de interés.	Marcia Salguero	Marcia Salguero/ Ing. César García e Ing. Marco Vinicio Carballo

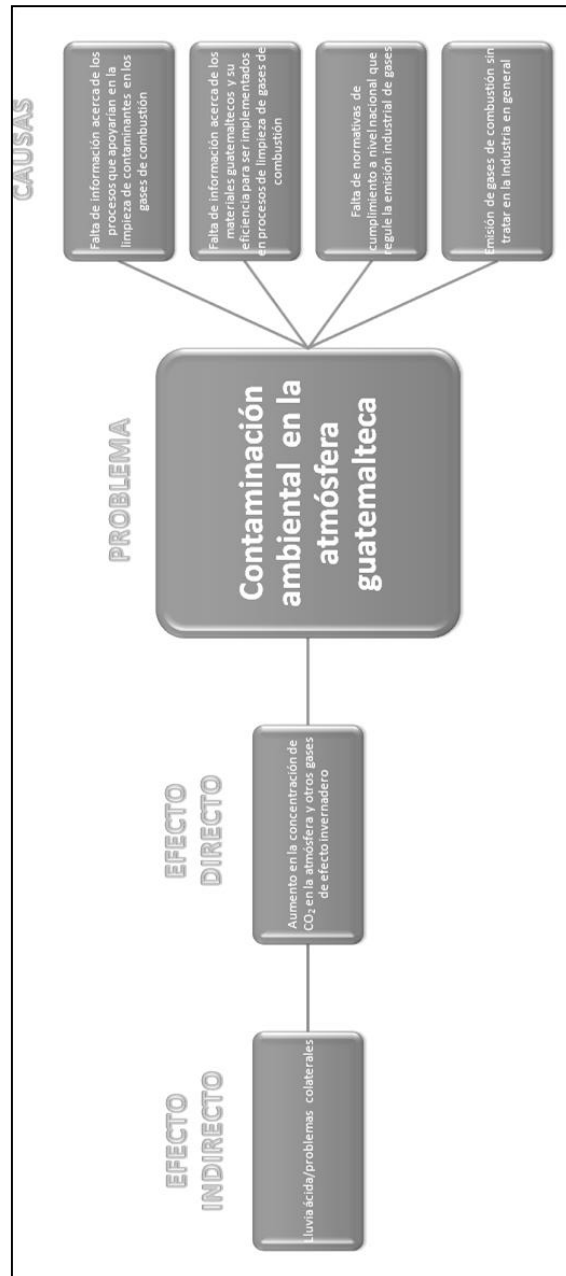
Fuente: elaboración propia

Apéndice 3. Requisitos académicos



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 4. Diagrama de árbol del problema



Fuente: elaboración propia.