

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**DETERMINACION DE DISTRIBUCIONES DE
TAMAÑO Y DE LA CAPACIDAD DE CAPTACION
DE SO₂ Y CO₂ DE DISTINTAS FRACCIONES
DE SUBPRODUCTOS MAGNESICOS.**

**(Determination of size distributions and the
capacity of SO₂ and CO₂ collection of different
fractions of magnesium byproducts)**

Para acceder al Título de

Graduada en Ingeniería Química

Autor: GEIDY GUZMÁN PARDÍAS

TÍTULO	DETERMINACIÓN DE DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO Y DE LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE SO₂ Y CO₂ DE DISTINTAS FRACCIONES DE SUBPRODUCTOS MAGNÉSICOS		
AUTOR	GEIDY GUZMÁN PARDÍAS		
DIRECTOR/CODIRECTOR	JOSEFA FERNANDEZ FERRERA		
TITULACIÓN	GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA	FECHA	14/07/2017

PLABRAS CLAVE

Magnesita, magnesia, magnesia sinterizada, magnesia calcinada cáustica, subproductos magnésicos, tamaño de partícula, potencial de captación de SO₂ y CO₂.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La empresa Magnesitas Navarras S.A, que se dedica a la producción de dos tipos de óxido magnésico por calcinación de magnesita, está llevando a cabo estudios para reutilizar los subproductos en la captación del SO₂ que emite, siguiendo los principios de la Economía Circular. Como consecuencia de su actividad industrial se generan gases ácidos como el SO₂ y el CO₂, siendo el primero el causante de la lluvia ácida y el segundo el principal causante del calentamiento global. Esta empresa debe cumplir la Directiva 2010/75/UE, del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre las emisiones industriales. Dicha Directiva aplica unos Valores Límites de Emisión basados en las Mejores Técnicas Disponibles.

El grupo de investigación CADEF, del Departamento de Química e Ingeniería Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria, se planteó realizar un estudio conjunto, basado en ensayos experimentales de captación de gases ácidos en seco a los subproductos de óxidos de magnesio de la empresa Magnesitas Navarras que contribuyan a la valorización de estos subproductos en la captura en seco de gases ácidos, realizándose distintos trabajos desde el año 2014.

Dentro de esta línea, el objetivo de este estudio es determinar la distribución del tamaño de partícula de los subproductos LG-MgO y LG-D estudiados en trabajos anteriores, así como determinar la capacidad de captación de gases ácidos (SO₂ Y CO₂) de distintas fracciones granulométricas del subproducto LG-F.

RESULTADOS

Se ha llevado a cabo la determinación de la distribución de tamaños de tres muestras de los subproductos magnésicos (LG-F, LG-MgO y LG-D). Debido a su mayor tamaño, la mezcla LG-F es analizada por tamizado y las muestras LG-D y LG-MgO se analizan por sedimentación, siguiendo la normativa UNE 103 102. Con los datos obtenidos se ha determinado el diámetro medio.

Los ensayos experimentales de captación de gases ácidos se han realizado en una planta a nivel de laboratorio, simulando una mezcla de gases de combustión que son tratados con los subproductos en seco a baja temperatura (58°C) con una humedad relativa del 55%. Se han empleado cuatro tipos de granulometría del subproducto LG-F. En cada ensayo se han realizado tres réplicas utilizando dos gramos de subproducto. Se

ensayó con la mezcla de gases N_2 , Aire sintético, CO_2 y SO_2 para obtener las captaciones de SO_2 y con los gases N_2 , Aire sintético y CO_2 para obtener la captura de CO_2 , simulando una corriente ya desulfurada. Con las curvas de ruptura obtenidas para las distintas fracciones del subproducto (LG-F) utilizando ambas mezclas de gases se ha calculado el potencial de captura de SO_2 (L SO_2 / Kg muestra) y el potencial de captura CO_2 (L CO_2 / kg muestra).

CONCLUSIONES

Se ha determinado la distribución de tamaño de partícula y el diámetro medio de los subproductos LG-D y LG-MgO, encontrándose que el LG-MgO presenta el menor tamaño, lo cual puede contribuir a las mayores captaciones de SO_2 encontradas para este subproducto.

De los ensayos de captación de gases ácidos por vía seca con las distintas fracciones granulométricas del subproducto LG-F.

Las conclusiones son las siguientes:

- El potencial de captura de los SO_2 aumenta un 20 % si se trabaja con la fracción de menor tamaño de partícula ($< 75 \mu m$).
- El potencial de captura de CO_2 es también mayor para la fracción de menor tamaño y sigue una secuencia similar a la variación de la superficie específica de estos sólidos.
- Las capturas de CO_2 encontradas son superiores a las de SO_2 .
- Se debería evaluar la incorporación de una etapa de molienda del subproducto LG-F si se determina su uso en captación de SO_2 y/o CO_2 .

BIBLIOGRAFÍA

- De Montiano J., 2015. Reutilización de subproductos de la calcinación de magnesita en desulfuración en seco, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Cantabria.
- Del Valle-Zermeño, R.; de Montiano-Redondo J., Formosa J., Chimenos J.M., Renedo M.J., Fernández J., 2015. Reutilization of MgO by-products from the calcination of natural magnesite in dry desulfurization: A closed-loop process, Energy Fuels, 29, 3845-3854.
- Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre las emisiones industriales.
- Martínez R., 2016. Comportamiento de subproductos magnésicos en seco en la captura de CO_2 y SO_2 a baja temperatura, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Cantabria.

TÍTULO	DETERMINATION OF SIZE DISTRIBUTIONS AND THE CAPACITY OF SO₂ AND CO₂ COLLECTION OF DIFFERENT FRACTIONS OF MAGNESIUM BY PRODUCTS		
AUTOR	GEIDY GUZMÁN PARDÍAS		
DIRECTOR/CODIRECTOR	JOSEFA FERNANDEZ FERRERA		
TITULACIÓN	GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA	FECHA	14/07/2017

KEYWORDS

Magnesite, magnesia, sintered magnesia, caustic calcined magnesia, magnesium byproducts, particle size, potential for SO₂ and CO₂ capture.

SCOPE

The company Magnesitas Navarras S.A, which is engaged in the production of two types of magnesium oxide by calcining magnesite, is carrying out studies to reuse the by-products in the SO₂ capture that it emits, following the principles of the Circular Economy. As a result of its industrial activity, acid gases such as SO₂ and CO₂ are generated, the former being the causer of acid rain and the latter the main cause of global warming. This company must comply with Directive 2010/75 / EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions. This Directive applies Emission Limit Values based on the Best Available Techniques.

The research group CADEF, from the Department of Chemistry and Engineering Processes and Resources of the University of Cantabria, decided to carry out a joint study, based on experimental tests for the capture of dry acid gases to the magnesium oxide by-products of Magnesitas Navarras that contribute to the valorization of these byproducts in the dry capture of acid gases, being carried out different works from the year 2014.

The objective of this study is to determine the particle size distribution of the LG-MgO and LG-D by-products studied in previous works, as well as to determine the capacity of acid gases (SO₂ and CO₂) Granulometric fractions of the by-product LG-F.

RESULTS

The determination of the size distribution of three samples of the magnesium by-products (LG-F, LG-MgO and LG-D) has been carried out. Due to its larger size, the LG-F mixture is analyzed by sieving and the LG-D and LG-MgO samples are analyzed by sedimentation, following UNE 103 102. With the data obtained the mean diameter has been determined

Experimental tests for the collection of acid gases have been carried out in a laboratory-level plant simulating a mixture of flue gases which are treated with dry by-products at low temperature (58 ° C) with a relative humidity of 55%. Four types of granulometry of the by-product LG-F have been used. In each test three replicates were made using two grams of by-product. It was tested with the mixture of gases (N₂, Synthetic Air, CO₂ and SO₂) to obtain the SO₂ uptakes and with the gases (N₂, Synthetic

Air and CO₂) to obtain the CO₂ capture, simulating an already desulphurized current. The potential for capture of SO₂ (L SO₂ / kg sample) and the CO₂ capture potential (L CO₂ / kg sample) were calculated using the breakdown curves obtained for the different fractions of the by-product (LG-F) using both gas mixtures).

CONCLUSIONS

The particle size distribution and the mean diameter of LG-D and LG-MgO by-products have been determined, with the LG-MgO being the smallest, which may contribute to the higher SO₂ uptakes found for this by-product.

From the dry acid gas uptake tests with the different granulometric fractions of the by-product LG-F.

The conclusions are as follows:

- The SO₂ capture potential increases by 20% if the smaller particle size fraction (<75 µm) is used.
- The CO₂ capture potential is also higher for the smaller fraction and follows a sequence similar to the variation of the specific surface of these solids.
- The CO₂ captures found are higher than those of SO₂.
- The incorporation of a milling stage of the by-product LG-F should be evaluated if its use in SO₂ and / or CO₂ capture is determined.

REFERENCES

- De Montiano J., 2015. Reutilización de subproductos de la calcinación de magnesita en desulfuración en seco, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Cantabria.
- Del Valle-Zermeño, R.; de Montiano-Redondo J., Formosa J., Chimenos J.M., Renedo M.J., Fernández J., 2015. Reutilization of MgO by-products from the calcination of natural magnesite in dry desulfurization: A closed-loop process, Energy Fuels, 29, 3845-3854.
- Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre las emisiones industriales.
- Martínez R., 2016. Comportamiento de subproductos magnésicos en seco en la captura de CO₂ y SO₂ a baja temperatura, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Cantabria.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer especialmente a mi tutora la Dra. Josefa Fernández Ferreras por todo el tiempo y la paciencia dedicados para la redacción de este proyecto y por dejarme formar parte de una de sus investigaciones, así como hacérmelo todo más fácil.

Agradezco a cada una de las personas del laboratorio el empeño mostrado para que me resultara más asimilable los conocimientos adquiridos.

Quiero agradecer a Mario Ríoz el apoyo ofrecido durante estos últimos años para la consecución de los estudios.

A mi madre y a mis hermanas, por su apoyo incondicional y por estar siempre a mi lado.

Quiero agradecer a los profesores de Ingeniería Química los conocimientos adquiridos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. Planteamiento.....	3
1.1. Introducción.....	3
1.2. Magnesita.....	5
1.2.1. Producción nacional.....	6
1.2.2. Producción mundial.....	8
1.2.2.1. Precios.....	10
1.2.3. Descripción del proceso productivo de magnesita.....	10
1.2.3.1. Extracción del mineral.....	11
1.2.3.2. Enriquecimiento del Carbonato Magnésico.....	12
1.2.3.3. Calcinación y/ o sinterización de Carbonato de Magnésico.....	12
1.3. Antecedentes y objetivo.....	13
2. Materiales y Metodología.....	13
2.1. Distribución del tamaño de partícula.....	13
2.1.1. Distribución de tamaño de partícula mediante el método tamizado.....	14
2.1.1.1. Fundamento de la técnica.....	14
2.1.1.2. Material e instrumentación.....	14
2.1.1.3. Procedimiento.....	15
2.1.1.4. Cálculos.....	15
2.1.1.5. Representaciones gráficas.....	17
2.1.2. Distribución del tamaño de partícula mediante el método del densímetro.....	17
2.1.2.1. Fundamento de la técnica.....	17
2.1.2.2. Material e instrumentación.....	17
2.1.2.3. Procedimiento.....	18
2.1.2.4. Cálculos.....	18
2.1.2.5. Representaciones gráficas.....	21
2.2. Sólido adsorbente estudiado: diferentes tamaños de partículas.....	21
2.2.1. Preparación de las muestras	22
2.2.2. Instalación de desulfuración.....	22
2.2.2.1. Descripción de la instalación desulfuración.....	23
2.2.3. Analizador en continuo de SO ₂ y CO ₂	26
2.2.4. Lanzamiento de una muestra problema y metodología.....	27
2.2.5. Determinación de la humedad relativa	29
2.2.6. Cálculos.....	29
2.2.6.1. Potencial de desulfuración (L SO ₂ / Kg de sólido)	29
3. Resultados.....	32
3.1. Distribución de tamaño de partícula mediante método tamizado.....	33
3.2. Distribución de tamaño de partícula mediante método densímetro	35
3.3. Curvas de ruptura de SO ₂ y CO ₂ obtenidas en el proceso de desulfuración	37
3.4. Potencial de captura de SO ₂ (L SO ₂ / Kg muestra)	39
3.5. Potencial de captura de CO ₂ (L CO ₂ / Kg muestra)	42
3.5.1. Comparación de los resultados	43
4. Conclusiones.....	46
5. Bibliografía	47
6. Anexos	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Producción de magnesita cruda (toneladas) entre los años 2007-2014.....	6
Tabla 2. Importaciones de magnesita y compuestos de magnesio (t MgO contenido).....	7
Tabla 3. Exportaciones de magnesita y compuestos de magnesio.....	7
Tabla 4. Capacidad mundial de producción de compuestos de magnesio.....	9
Tabla 5. Evolución de los precios de la magnesita entre los años 2011-2015.....	10
Tabla 6. Composición de los subproductos.....	21
Tabla 7. Caracterización química de los subproductos subproductos.....	22
Tabla 8. Granulometría del sólido analizado en los ensayos.....	22
Tabla 9. Parámetro de configuración de NGA.....	27
Tabla 10. Datos obtenidos del tamizado del subproducto LG-F.....	33
Tabla 11. Porcentaje en peso de las diferentes granulometrías del sólido LG-F.....	34
Tabla 12. Datos obtenidos mediante sedimentación del sólido LG-MgO.....	35
Tabla 13. Datos obtenidos mediante sedimentación del sólido LG-D.....	36
Tabla 14. Captura de SO ₂ de muestras LG-F con distintas granulometrías.....	40
Tabla 15. Superficie específica y potencial de desulfuración de muestras LG-F.....	41
Tabla 16. Potencial de captura de CO ₂ de muestras LG-F con distintas granulometrías.....	42
Tabla 17. Potencial de desulfuración de distintos subproductos.	44
Tabla 18. Superficie específica y captación de CO ₂ de las distintas granulometrías de LG-F.	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Legislación medioambiental.....	1
Fig. 2. Países productores de magnesita (Fuente: Reichl et al., 2016)	9
Fig. 3. Proceso de producción de magnesita. Magnesita Navarras S.A.....	11
Fig. 4. Terminología empleada para los sólidos reactivos.....	14
Fig. 5. Diagrama de las conducciones de gases en la instalación.....	24
Fig. 6. Diagrama de la instalación.....	24
Fig. 7. Fracción en masa de cernido acumulado del subproducto LG-F.....	34
Fig. 8. Distribución diferencial en masa del subproducto LG-F.....	34
Fig. 9. Porcentaje de cernido acumulado obtenido por los subproductos LG-MgO y LG-D... ..	36
Fig. 10. Distribución diferencial en masa (%) para los subproductos LG-MgO y LG-D	37
Fig. 11. Curva de ruptura SO ₂ para 1 gramo del sólido Mg(OH) ₂	38
Fig. 12. Curva de ruptura CO ₂ para 1 gramo del sólido Mg(OH) ₂	38
Fig. 13. Valores del potencial de desulfuración muestras 2 gramos.....	40
Fig. 14. Curvas de potencial de desulfuración con el tiempo de LG-F.....	41
Fig. 15. Valores del potencial de captación de CO ₂ distintas granulometrías de LG-F.....	43
Fig. 16. Curvas de potencial de desulfuración con el tiempo de LG-F.....	43
Fig. 17. Captaciones de potencial de captura de SO ₂ y CO ₂ en LG-F.....	45

1. Planteamiento

1.1. Introducción

En la actualidad, la sociedad es fuertemente dependiente de los combustibles fósiles, siendo posible que esta situación permanezca invariable durante los próximos años. Estos combustibles son altamente contaminantes, ya que mediante su combustión generan grandes cantidades de gases de efecto invernadero, constituyendo una de las principales fuentes de generación de dichos gases y una gran contribución al cambio climático. Además, por su contenido en azufre algunos generan SO_2 .

Los combustibles fósiles no son los únicos recursos que se utilizan de forma descontrolada debido al modelo económico actual, lo que constituye otro problema: la finitud de los recursos naturales. Por ello, es primordial centrar los esfuerzos en la reducción del consumo de los mismos. Un método adecuado para combatir esta situación es la reutilización de subproductos y residuos generados en los procesos productivos, tal como indican los principios de la Economía Circular.

La empresa Magnesitas Navarras S.A, que se dedica a la producción de dos tipos de óxido magnésico, está llevando a cabo estudios para reutilizar los subproductos como absorbentes de SO_2 y adsorbentes de CO_2 , siguiendo los principios de la Economía Circular. Como consecuencia de su actividad industrial se generan gases ácidos como el SO_2 y el CO_2 , siendo el primero el causante de la lluvia ácida y el segundo el principal causante del calentamiento global. Por lo anteriormente expuesto, Magnesitas Navarras S.A. debe cumplir la normativa pertinente presentada en la figura 6, siendo la Directiva 2010/75/UE, del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre las emisiones industriales, la que establece las bases de normativas a nivel inferior (Estatutal y Regional).

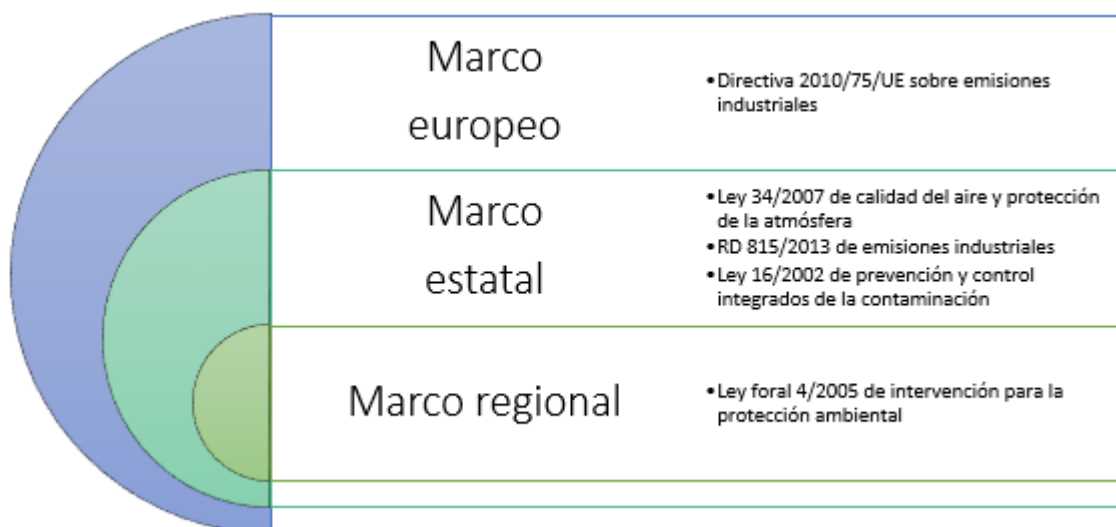


Fig. 1. Legislación medioambiental

Dicha directiva tiene como objetivo lograr un alto nivel de protección del medio ambiente y simplificar el marco jurídico y las cargas administrativas. Además, refuerza la aplicación de las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) exigiendo a los Estados miembros que los valores límites de emisión sean establecidos de acuerdo con las conclusiones relativas a las MTD, y aplicando valores más estrictos para algunos sectores, como por ejemplo el de las grandes instalaciones de combustión.

Para solucionar la problemática explicada a lo largo de esta introducción se han llevado a cabo distintos estudios que perseguían determinar el potencial de captación de gases ácidos (SO_2 y CO_2) en distintas condiciones, de los subproductos (LG-D, LG-MgO y LG-G) generados en Magnesitas Navarras. S.A. Con la finalidad de concluir este paquete de estudio, se desarrolla el presente proyecto, que busca analizar la influencia del tamaño de partícula del subproducto de óxido de magnesio (LG-F) en la captura de gases ácidos como valorización del mismo. Para ello se ha obtenido el potencial de captura del dióxido de carbono (CO_2) y del dióxido de azufre (SO_2).

A continuación, se describe lo que es la magnesita y la magnesita, su producción a nivel nacional y mundial, el proceso productivo que se lleva a cabo en Magnesitas Navarras (suministradora de los subproductos que se estudian en este trabajo) y los antecedentes y objetos concretos de este trabajo.

1.2. Magnesita

El magnesio es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre, constituye el 8%, y es el tercero más abundante en el agua marina. Los minerales principales de magnesio son la magnesita (MgCO_3) y la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

La magnesita es la principal fuente de magnesia, que también se obtiene del agua del mar y de salmueras como hidróxido de magnesio. Actualmente el término magnesia no solo se refiere al óxido de magnesio sino a varios tipos de concentrados de magnesio. El óxido de magnesio se obtiene por calcinación de la magnesita o de la brucita, o a partir de cloruro de magnesio. Dependiendo de la temperatura de calcinación se produce óxido de magnesio con diferente reactividad, lo que condiciona su uso.

La magnesita calcinada a muerte (DBM), Magnesita Sinterizada o Sínter de Magnesita, también conocida como magnesia refractaria (calcinada entre 1500 y 2000° C), es la más estable, incluso a alta temperatura, y su principal uso es como material refractario. La industria de materiales refractarios es la mayor consumidora de compuestos de magnesio. A su vez, la industria del acero es la mayor consumidora de refractarios de magnesio. También se usa para cementos.

Para usos agrícolas, medioambientales y alimentarios se usa la magnesia calcinada entre 1000 y 1500° C, que conserva su reactividad (Light-Burned Magnesia). El magnesio es esencial para plantas y animales y tiene un importante papel en la protección y regeneración del medio ambiente. Se usa en el tratamiento de aguas, gases, residuos con metales pesados y vertidos químicos procedentes de la industria.

La forma más reactiva, llamada Magnesita (Calcinada) Cáustica (CCM), se obtiene a la menor temperatura (entre 700 y 1000° C) y se usa en muchas aplicaciones industriales, como pinturas y papel entre otras. También se usa en lodos de perforación y como agente vulcanizante.

1.2.1. Producción nacional

Los dos principales yacimientos españoles, ambos en explotación, se encuentran en Navarra y Lugo.

En Eugui (Navarra), se opera a cielo abierto sobre un yacimiento consistente en capas de dolomita y magnesita espática de grano grueso interestratificadas con pizarras, yaciendo las capas concordantes con las pizarras y dolomías carboníferas (Namuriense) del macizo paleozoico de Quinto Real (Zona Pirenaica Axial Occidental).

El yacimiento de Rubián (Lugo), es explotado por minería subterránea. El mineral es tratado en la planta aneja a la mina (Monte Castelo), para producir principalmente magnesita cáustica usada en agricultura. Se aprovecha una capa de magnesita espática del Cámbrico.

Se conocen otros yacimientos de magnesita en España, algunos de ellos explotados en el pasado, como los del Puerto de La Cruz Verde, cerca de San Lorenzo de El Escorial (Madrid), los indicios de la comarca de Los Ibores (Cáceres), Valderrodero (Asturias), los caliches de magnesita de la Sierra de Gádor (Almería) y los depósitos evaporíticos de Terciario de las cuencas del Ebro y el Tajo.

Tabla 1. Producción de magnesita cruda (toneladas) entre los años 2007-2014

Producción (t)	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
NAVARRA	380 150	365 539	327 021	390 459	502 275	571 927	764 369	613 893
NAVARRA	380 150	365 539	327 021	390 459	502 275	571 927	764 369	613 893
GALICIA	84 348	76 800	63 290	72 500	75 450	78 050	71 900	65 455
LUGO	84 348	76 800	63 290	72 500	75 450	78 050	71 900	65 455
Total general	464 498	442 339	390 311	462 959	577 725	649 977	836 269	679 348

Fuentes: (sedeja)

Actualmente, sólo dos empresas se dedican a la extracción de magnesita. Magnesitas Navarras S.A y Magnesitas de Rubián S.A.

Magnesitas Navarras S.A. Pertenece en un 60% a la empresa francesa Roullier y en un 40% a la griega Grecian Magnesite, que explota el yacimiento de Eugui, transportando el mineral a la planta de tratamiento que posee en Zubiri y cuya capacidad máxima es de unas 170 000 t/año. Las reservas evaluadas ascienden a unos 5 Mt. La planta fabrica tres tipos de producto: magnesita cáustica calcinada (1 000°C), polvos de ciclón (cáustica de segunda calidad), y magnesita calcinada a muerte (también llamada sinterizada).

Magnesita de Rubián S.A. Tiene una planta de tratamiento, situada en Monte Castelo, a 3 km de la mina, tiene una capacidad de producción de 70-75 000 t/año. Fabrica magnesita cáustica por calcinación en horno rotatorio a 950-1 000° y molienda. Se

comercializan varios productos, como óxido, hidróxido y carbonato de magnesio y TBH, con diferente finura de molido. El 90% de la producción se exporta a granel, y el 10 % restante en sacos de papel kraft de 25 ó 50 kg y en contenedores de propileno de 1 000 kg a través de los puertos de El Ferrol y Ribadeo.

Las tablas 2 y 3, muestran los datos de importación y exportación de compuestos de magnesita.

Tabla 2. Importaciones de magnesita y compuestos de magnesio (t MgO contenido)

	IMPORTACIONES				
PRODUCTOS	2011	2012	2013	2014	2015
I.- Minerales					
- Magnesita cruda	2 835	1 230	1 007	6 030	1 434
- Magnesita sinterizada	80 423	64 467	53 682	52 018	55 264
- Los demás óxidos	3 531	6 637	2 438	6 881	3 717
- Kieserita y epsomita	3 468	3 465	3 944	2 459	4 564
Total	90 257	75 799	61 071	67 388	64 979
PRODUCTOS	2011	2012	2013	2014	2015
II.- Óxidos y sales					
- Óxidos	10 096	7 644	5 939	9 227	8 187
- Hidróxidos	3 365	2 731	3 547	4 941	4 268
- Cloruros	303	243	270	280	289
- Sulfatos	1 750	1 323	2 514	1 608	8 864
Total	15 514	11 941	12 270	16 056	21 608
TOTAL	105 771	87 740	73 341	83 444	86 587

Tabla 3. Exportaciones de magnesita y compuestos de magnesio

	EXPORTACIONES				
PRODUCTOS	2011	2012	2013	2014	2015 p
I.- Minerales					
- Magnesita cruda	263	454	335	446	486
- Magnesita sinterizada	74 331	85 710	78 751	82 271	76 096
- Los demás óxidos	159 586	148 910	134 639	119 510	104 718
- Kieserita y epsomita	26	37	59	1 020	79
Total	234 206	235 111	213 784	203 247	181 379
II.- Óxidos y sales					
- Óxidos	2 072	895	630	1 362	1 843
- Hidróxidos	95	117	25	76	121
- Cloruros	11	10	7	31	14
- Sulfatos	221	149	402	532	422
Total	2 399	1 171	1 064	2 001	2 400
TOTAL	236 605	236 282	214 848	205 248	183 779

1.2.2. Producción mundial

La mayor parte de la magnesita se utiliza para la obtención de magnesita (MgO), bien de grado químico (cáustica, por calcinación a 700-1000º) o de calidad refractaria

(sinterizada, por calcinación a muerte a 1 500-2 000°), con pequeñas cantidades para producir magnesio metal (250 kt/año) o para uso directo para neutralización de suelos. Alrededor del 79% de la magnesia producida se emplea en el sector de refractarios, predominantemente como sínter, pero también de forma creciente como magnesia electrofundida. El 21% restante se utiliza en forma cáustica, para alimentación animal y fertilizantes, fabricación de cemento y tabiques ignífugos, industrias papelera y farmacéutica, etc., y para tratamiento de aguas y residuos.

El hidróxido de magnesio se utiliza, fundamentalmente, para tratamiento de agua, en química, medicina y usos farmacéuticos. También se emplean pequeñas cantidades en la industria de la construcción, procesado del caucho, etc. El sulfato de magnesio se emplea en química, fertilizantes, pulpas y papel, farmacia, caucho, tratamiento de aguas, construcción y cosmética.

El modelo de consumo en Estados Unidos, en 2011, para la magnesita cáustica calcinada ha sido el siguiente: aplicaciones ambientales, como tratamiento de aguas y depuración de gases, un 42%; aplicaciones en agricultura (para alimentación animal y fertilizantes), 30%; aplicaciones químicas, el 26%; quedando fabricación de cauchos, equipos eléctricos, construcción, determinados tipos de cementos, aplicaciones farmacéuticas, nutrición y otros usos, con menos del 2%.

La figura 2 muestra los diez países mayores productores y su peso relativo en la producción mundial. Puede observarse que China produce el 63 % de magnesita.

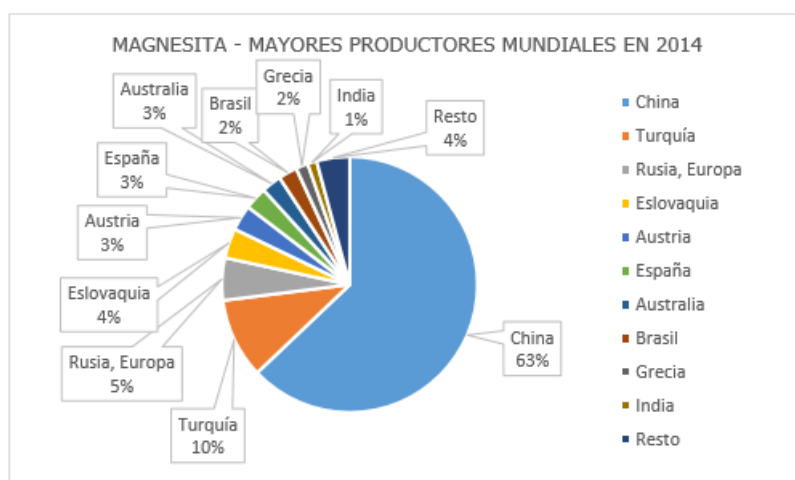


Fig. 2. Países productores de magnesita (Fuente: Reichl et al., 2016)

La presente tabla, recoge el total de producción de magnesita a partir de magnesita y salmuera o agua de mar.

Tabla 4. Capacidad mundial de producción de compuestos de magnesio
(10³ t MgO equivalente)

	Magnesita		Salmueras o agua de mar		Total
	Cáustica	A muerte	Cáustica	A muerte	
Eslovaquia	-	465	-	-	465
Austria	76	325	-	-	401
Grecia	90	110	-	-	200
España	150	70	-	-	220
Holanda	-	-	10	165	175
Irlanda	-	-	-	90	90
Francia	-	-	30	-	30
Italia	25	-	-	-	25
Polonia	-	10	-	-	10
Subtotal UE	341	980	40	255	1 626
China	1 440	2 740	-	-	4 180
Rusia	200	2 400	-	-	2 600
Estados Unidos	140	-	191	195	526
Turquía	66	504	-	-	484
Brasil	96	380	12	-	488
Australia	218	110	-	-	328
India	20	202	-	-	222
Ucrania	-	120	20	80	220
Corea del Norte	25	100	-	-	125
Japón	-	-	50	70	120
México	-	-	15	165	175
Canadá	100	-	-	-	100
Israel	-	-	10	60	70
Irán	25	40	-	-	65
Jordania	-	-	10	50	60
Rep. de Corea	-	-	-	40	40
Serbia	-	35	-	-	35
Noruega	-	-	30	-	30
Total	2 722	7 643	378	845	11 588

Fuente: Minerals Yearbook, 2012 USGS

Las instalaciones de procesamiento de magnesita de mayor capacidad en el mundo están en China y Rusia, ambos países, junto con Estados Unidos representan alrededor de las dos terceras partes de la capacidad mundial de producción de magnesita. Japón y Estados Unidos producen, aproximadamente, la mitad del magnesio del mundo a partir de salmueras. La magnesita fundida se produce fundamentalmente en Australia, Brasil, China, Israel, Japón, Corea del Norte, México, Rusia, Reino Unido y Estados Unidos. La capacidad mundial de producción de magnesita fundida se estima en alrededor de 560 kt/año, de las cuales cerca de 372 kt/año corresponden a China.

1.2.2.1. Precios

Evolución de la magnesita cruda griega y de varias calidades y procedencia de magnesita según Industrial Minerals hasta septiembre de 2014, fecha en la que dicha revista dejó de publicarlos.

Tabla 5. Evolución de los precios de la magnesita entre los años 2011-2015

	2011	2012	2013	2014	2015
Magnesita					
Grecia, cruda, fob Mediterráneo Orient., €/t	65-75	65-75	65-75	65-75	sd
Magnesia					
Calcin. cáustica, 90-92% MgO, fob China, \$/t ¹	370-480	337-400	304-344	252-273	sd
" " , agricultura, cif Europa, €/t ¹	223-383	240-350	240-350	240-350	sd
China, a muerte, 90% MgO, trozos, fob, \$/t	400-449	354-404	323-376	258-280	sd
" " , 92% MgO, trozos, fob, \$/t	430-469	430-470	412-452	354-417	sd
" " , 94-95% MgO, trozos, fob, \$/t	460-520	414-483	437-478	392-462	sd
" " , 97,5% MgO, trozos, fob, \$/t	528-559	558-597	533-584	463-495	sd
Fundida, 96% MgO, fob China, \$/t ²	790-860	790-860	641-681	600-630	sd
" 97% MgO, "	930-1045	930-1050	893-1005	883-992	sd
" 98% MgO "	1080-1210	1080-1210	1028-1109	1016-1092	sd

Fuente: Industrial Minerals

1.2.3. Descripción del proceso productivo de magnesita

La empresa Magnesitas Navarras S.A., situada en Zubiri (Navarra), produce dos productos magnesita calcinada y magnesita sinterizada, siguiendo el proceso de producción mostrado en la Figura 5. Como consecuencia de este proceso de fabricación, se generan tres subproductos (LG-F, LG-MgO y LG-D), que son el objeto de estudio del presente proyecto.



Fig. 3. Proceso de producción de magnesita. Magnesita Navarras S.A.

El proceso productivo consta de tres fases principales:

- Fase I: Extracción del mineral
- Fase II: Enriquecimiento del Carbonato Magnésico
- Fase III: Calcinación y/o sinterización de carbonato de Magnésico y dolomía para obtener el Oxido Magnésico.

1.2.3.1. Extracción del mineral

El mineral procedente de la mina de Eugui, carbonato de magnésico, se extrae a cielo abierto y se tritura. Posteriormente se descarga en tolvas en una zona frente de la fábrica, con el objetivo de reducir costes derivados de su transporte. Para eliminar las impurezas en el mineral, se clasifica por tamaños mediante un clasificador- lavador, obteniéndose un tipo de carbonato que se puede vender o emplearse en el proceso.

1.2.3.2. Enriquecimiento del Carbonato Magnésico

La fracción lavada y seleccionada se separa mediante dos cribas por vía húmeda, obteniéndose cuatro fracciones. El material menor tamaño (0.3-1 y 1-4 mm) se envía a una batería de ciclones donde se deshidrata; esta fracción no se puede enriquecer más y se almacena para alimentar los hornos o se seca y se vende como carbonato.

Las otras dos fracciones (4-12 y mayor 12 mm) pasan mediante cintas transportadoras a enriquecerse en la planta de tratamiento de medios densos que contiene agua y mineral. Estas fracciones se emplean para alimentación de los hornos.

1.2.3.3. Calcinación y/ o sinterización de Carbonato de Magnésico

Los materiales más finos no pueden introducirse directamente al horno porque la corriente de aire que circula lo arrastraría, así que se someten a un proceso de compactación en el cual se prensan los polvos.

La empresa Magnesita Navarras, S.A. opera con dos hornos cilíndricos rotatorios a diferentes temperaturas de calcinación y como combustible utiliza el cok de petróleo y el gas natural.

El carbonato de magnesio se descompone en óxido de magnesio y dióxido de carbono por calentamiento entre 1200 y 1950 °C. Dependiendo de la temperatura de calcinación se obtiene magnesita calcinada cáustica o calcinada a muerte. La primera es tratada a unos 1300°C, se produce un óxido magnésico reactivo, usado en la agricultura, ganadería y medio ambiente. Mientras que la magnesita sinterizada, tratada a más de 1800°C, es indispensable en la siderurgia como refractario.

La circulación de la corriente de aire de alta temperatura se produce en sentido contrario al avance del material en cada uno de los hornos. Los gases de combustión son conducidos a un sistema de depuración antes de su emisión a la atmósfera, donde las partículas volantes son retenidas, inicialmente en un sistema de ciclones y posteriormente en un filtro de mangas.

Los sólidos reactivos (LG-D y LG-MgO) proceden del polvo recogido en los filtros de mangas del sistema de control de contaminación del aire de los hornos de calcinación. El LG-D tiene un mayor contenido en carbonato de magnesio y calcio.

El LG-F corresponde a la fracción más pequeña del sólido calcinado que sale del último horno a más de 1800°C y que es templado al aire y clasificado según el tamaño de partícula.

1.3. Antecedentes y objetivo

El grupo de investigación CADEF, del Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria, se planteó realizar un estudio conjunto, basado en ensayos experimentales de captación de gases ácidos en seco a los subproductos de óxidos de magnesio de la empresa Magnesitas Navarras.

En trabajos previos (Montiano J., 2015 y Martínez R., 2016) se estudian estos subproductos y sus formas hidratadas, determinándose el potencial de captación de gases ácidos (SO_2 Y CO_2) en diferentes condiciones, de los subproductos (LG-F, LG-D y LG-MgO) generados en Magnesitas Navarras. Con la finalidad de concluir este paquete de estudio, se desarrolla el presente proyecto, que tiene como objetivos: determinar la distribución del tamaño de partícula de los subproductos LG-MgO y LG-D estudiados en trabajos anteriores y determinar la capacidad de captación de los gases ácidos (SO_2 Y CO_2) de distintas fracciones del subproducto LG-F.

2. Materiales y Metodología

2.1. Distribución del tamaño de partícula

La Norma UNE 103-102, indica que el análisis total de la distribución de tamaño de una muestra de sólidos, se lleva a cabo mediante dos partes: las partículas de diámetro mayor de $80\text{ }\mu\text{m}$ son analizadas por el método del tamizado y que aquellas partículas con diámetro menor o igual a $80\text{ }\mu\text{m}$ son analizadas mediante sedimentación. En este proyecto se lleva a cabo el uso de ambos métodos, para el análisis granulométrico de tres muestras de sólidos. La mezcla LG-F es analizada por tamizado y las muestras LG-D y LG-MgO por sedimentación.

Estos subproductos han sido proporcionados por la empresa Magnesitas Navarras S.A. ubicada en Navarra (España) dedicada a la producción de óxidos de magnesio a partir de la calcinación de magnesita mineral.

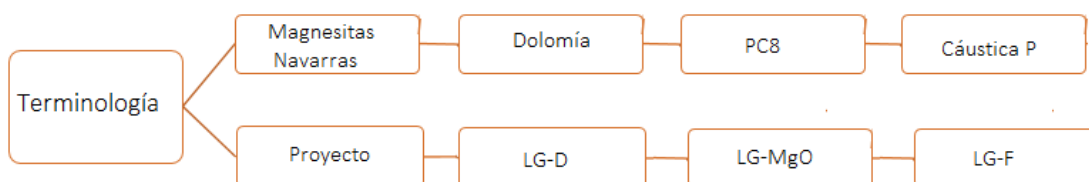


Fig. 4. Terminología empleada para los sólidos reactivos.

2.1.1. Distribución de tamaño de partícula mediante el método tamizado

2.1.1.1. Fundamento de la técnica

El tamizado es un método físico de separación de partículas. Se basa en la diferencia de tamaño y consiste en hacer pasar una mezcla de partículas de diferentes tamaños por una serie de tamices generalmente normalizados, para obtener un número de fracciones que dependen del número de tamices, de forma que cada una de estas fracciones estarán formada por partículas de tamaño más uniforme que la mezcla original. Las partículas de menor tamaño llamadas cernido o finos atraviesan los poros del tamiz y las de mayor tamaño es decir los gruesos o rechazo quedan retenidas por el mismo. Es un método muy sencillo utilizado generalmente en mezclas de sólidos heterogéneos.

Un tamiz es una malla metálica formada por barras tejidas y que dejan un espacio entre sí por donde hacer pasar el material que se desea tamizar, previamente triturado. Entendiéndose por tamiz cualquier superficie dotada de perforaciones de unas determinadas dimensiones y que pueden ser de forma geométrica distinta.

2.1.1.2. Material e instrumentación

- Muestra a tamizar: LG-F.
- Vaso precipitado de 250 ml.
- Ocho tamices de la serie ISO más dos tapaderas.
- Tamizadora de laboratorio. marca CISA R.20.

2.1.1.3. Procedimiento

Se tamizó la muestra durante 25 minutos empleándose un juego de tamices, cada uno de ellos caracterizados por la luz de malla en orden de mayor a menor.

Luz de malla: 0.40mm, 0.30mm, 0.25mm, 0.20mm, 0.150mm, 0.08mm, 0.063mm, 0.04,0mm.

Pasos a seguir

- I. Homogenizar la muestra LG-F para evitar la segregación.
- II. Selección de un tamiz superior por el que pase toda la muestra.
- III. Comprobar la limpieza de los tamices y limpiarlos si es necesarios.
- IV. Pesar todos los tamices vacíos y apuntar su peso.
- V. Colocar los tamices de mayor a menor luz de malla poniendo en el fondo la tapadera.
- VI. Agregar la muestra pesada y cerrar la torre con la tapadera superior.
- VII. Tamizar la muestra durante 25 minutos seleccionando en el equipo, el número de tamices de la torre, la posición correcta y a una potencia media.
- VIII. Volver a pesar los tamices con cuidado de no extraviar parte de la muestra y calcular la masa retenida en cada tamiz mediante diferencia con el peso del tamiz vacío.
- IX. Anotar los resultados en una hoja Excel para proceder al cálculo y análisis de los mismos.

2.1.1.4. Cálculos

- Diámetro medio de la partícula (Dpi)

El diámetro de las partículas retenidas en un tamiz será el diámetro medio aritmético entre la luz del tamiz por el que han pasado y la del tamiz en el que han sido retenidas.

$$dpo = To; dpn = \frac{T_{n-1} + T_n}{2}$$

T: tamiz luz malla; n: toma valores de 1,2,3,4..., n; To: tamiz con el máximo valor de luz de malla.

- Diámetro medio en masa (dmm)

$$dmm = \frac{\sum x_i * D_{pi}}{\sum x_i}$$

- Distribución diferencial en masa (xi)

$$xi = \frac{mi}{m_T} = \frac{mi}{\sum mi} = \frac{\text{masa de partículas retenidas en un tamiz}}{\text{masa total de muestra}}$$

- Número de partícula retenido en un tamiz (ni)

$$ni = \frac{mi}{m_1} = \frac{\text{masa de partículas retenidas en un tamiz}}{\text{masa de una sola partícula}}$$

- Masa de una sola partícula (m₁)

$$\rho_1 = \frac{m_1}{v_1} \quad m_1 = \rho_1 * v_1 = \rho_1(kv * di^3)$$

Se asume que, para las partículas retenidas en un determinado tamiz la densidad (pi) y la constante de volumen (Kv) se mantienen constantes e iguales para todos los rangos de partículas tamizados.

2.1.1.5. Representaciones gráficas

- Gráfico del cernido acumulado

Son distribuciones acumulativas y se deben representar en función de la luz de malla del tamiz. Representa la fracción menor que la luz de malla correspondiente.

- Grafico diferencial

Las distribuciones diferenciales son de carácter no acumulativo. Da información acerca de las fracciones retenidas entre dos mallas consecutivas en función del diámetro medio de las mallas.

2.1.2. Distribución del tamaño de partícula mediante el método del densímetro

2.1.2.1. Fundamento de la técnica

Su finalidad es determinar el diámetro de las partículas iguales o menores de 80 micra (μm) mediante sedimentación por método del densímetro. El método sigue la norma UNE 103-102, de análisis granulométrico de suelos finos por sedimentación, y se basa en la ley de Stokes, que relaciona la velocidad de sedimentación de una partícula esférica en un medio viscoso con su diámetro.

2.1.2.2. Material e instrumentación

- Muestras analizadas: LG-D y LG-MgO.
- Balanza analítica.
- Vaso de precipitados.
- Probetas.
- Parafilm.
- Imán de teflón.
- Placa agitadora.
- Dispersante.
- Agua.
- Pipeta Andreasen.
- Cronómetro.

2.1.2.3. Procedimiento

Se pesaron 50 gramos (gr) del sólido a ensayar y se determinó de forma experimental la densidad de la mezcla de agua, dispersante y el sólido a estudiar, a diferentes tiempos, para luego relacionar esta densidad con la altura.

Pasos a seguir

- I. Se pesan los 50 gr del sólido a estudiar, que se añaden a los 125 ml de la solución que contiene el dispersante a la vez que se agita con agitación magnética durante treinta minutos.
- II. Pasar la suspensión a una probeta, lavando y arrastrando todas las partículas con agua desionizada y enrasar hasta un litro.
- III. Tapar la probeta con parafilm y agitar bien la solución, se deja posar la mezcla y se introduce el densímetro de manera que quede vertical y oscile lo menos posible a la vez que se pone en marcha el cronómetro.
- IV. Se anotan las lecturas de las densidades leídas en el vástago del densímetro en los tiempos indicados.

2.1.2.4. Cálculos

- Diámetro medio en masa (dmm)

$$dmm = \frac{\sum x_i * D_{pi}}{\sum x_i}$$

- Diámetro máximo de las partículas del sólido que pueden estar en suspensión (D)

Aquellas partículas cuyo diámetro sean mayor que D, ya habrán sedimentado y en la suspensión permanecen aquellas partículas que tienen un diámetro menor o igual a D. La siguiente expresión se obtiene de despejar el diámetro de la ley de Stokes

$$D(mm) = \sqrt{\frac{18\mu}{(\rho_p - \rho_d)g} \frac{H}{t}} = 0.005531 \sqrt{\frac{\mu}{(\rho_p - \rho_d)} \frac{H}{t}}$$

Para poder utilizar la ley de Stokes con los valores de diámetro y de H en mm y las densidades en gr/c.c. hay que introducir en la expresión anterior los factores de conversión.

La viscosidad del agua a 20°C.

$$\mu = 1.002 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\mu(\text{mPa} \cdot \text{s}) \equiv \frac{\text{Pa} \cdot \text{s}}{10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}} \equiv 10^{-3} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La densidad aparente(ρ_p) de las partículas de los sólidos ensayados se determinó mediante el picnómetro de Le Chatelier obteniéndose los valores.

$$\rho_{LG-MGO} = 2.93 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

$$\rho_{LG-D} = 2.89 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

La densidad de la mezcla agua más dispersante (ρ_d), se midió directamente con el densímetro.

$$\rho_d = 1.0035 \frac{\text{gr}}{\text{l}}$$

$$\rho \equiv \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \frac{\text{kg}}{10^3 \text{ gr}} \frac{10^6 \text{ cm}^3}{\text{m}^3} \equiv 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

La velocidad límite se define como (H/t), siendo H la profundidad efectiva y se calcula mediante las siguientes expresiones.

$$H = -3917.4\rho_t + 4128.8$$

$$H = -3917.4\rho_t + 4117.9$$

Cuando se realizan las tres primeras mediciones, es decir sin sacar el densímetro de la probeta se determina H con la primera ecuación. Para las sucesivas mediciones se introduce el densímetro únicamente en el momento de medir la densidad y a continuación se retira el mismo a una probeta que contiene agua destilada. En este caso se calcula la profundidad mediante la segunda expresión.

$$H(mm) \equiv \frac{1m}{10^3mm} \equiv 10^{-3}m$$

$$t(min) \equiv \frac{60s}{min} \equiv 60s$$

Porcentaje en masa de sólidos suspendidos (%K).

La masa de partículas con diámetro inferior D y que por tanto permanecen en suspensión, se puede determinar con la medida de la concentración de la suspensión en ese momento y a esa profundidad, de tal forma que el porcentaje de las partículas de diámetro inferior a D, resulta ser, por comparación con la concentración inicial.

$$K(\%) = \frac{C_t}{C_o} \frac{\text{concentración a tiempo } t}{\text{concentración inicial}} * 100 = \frac{\rho_p(\rho_t - \rho_d)V_T}{m_d(\rho_p - \rho_d)} 100$$

2.1.2.5. Representaciones gráficas

- Representar el porcentaje de sólidos en masa igual o menor que el diámetro correspondiente, es decir el % de cernidos acumulados en función del diámetro.
- Representar la distribución diferencial en masa, es decir el % masa en función del diámetro medio.

2.2. Sólido adsorbente estudiado: diferentes tamaños de partículas de la muestra cáustica P (LG-F). Determinación de la capacidad de captura de gases ácidos de distintos de tamaño de partícula del subproducto LG-F.

En los ensayos experimentales se han empleado cuatro tipos de granulometría para estudiar la influencia del tamaño de partícula del subproducto LG-F en la captura de los gases CO₂ y SO₂.

La tabla 6, muestra la composición de los subproductos generados en el proceso, en ellos el LG-F. Estudio realizado por el Departamento de Ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Barcelona.

Tabla 6. Composición de los subproductos

	LG-MgO	LG-D	LG-F
MgO	68.1	41.5	78.7
CaO	8.9	22.1	9.9
SO ₃	8.1	8.3	2.1
Fe ₂ O ₃	2.6	3.5	2.9
SiO ₂	1.5	0.7	2.8
K ₂ O	1.5	0.4	
LOI	8.7	23.1	3.6
Acid test	Hard-burned	Dead-burned	Dead-burned
BET (m ² . g ⁻¹)	6.6	4.6	2.6
d50 (μm)	23.1	37.5	141.4

Tabla 7. Caracterización química de los subproductos

	LG-MgO	LG-D	LG-F
Mg(OH) ₂	4.2	3.9	3.4
MgCO ₃	17.2	11.1	
CaMg(CO ₃) ₂	6.3	33.6	1.7
CaCO ₃	15.1	10.1	0.7
MgSO ₄		4.6	
MgO	50.1	23.5	76.7
CaO		5.9	8.6
CaSO ₄	1.7	3.7	
Rest	6.6	4.6	11.6

2.2.1. Preparación de las muestras

El primer paso para llevar a cabo cada ensayo experimental consiste en preparar la muestra que está compuesta por 30 gramos de arena fontainebleau y 2 gramo de sólido reactivo, la arena tiene un tamaño de partícula superior a 200 micras.

Tabla 8. Granulometría del sólido analizado en los ensayos

Sólido reactivo	Tipos de granulometría (μm)	Sólido reactivo gr / arena gr
LG-F	0-75	2/30
	75-160	2/30
	160-250	2/30
	250-355	2/30
	Mezcla cáustica P	2/30

2.2.2. Instalación de desulfuración

Los gases empleados (N_2 , Aire sintético, CO_2 y SO_2) tienen como finalidad formar una corriente de gases que simule los gases generados tras la combustión, principalmente de carbón en una central térmica. Se utiliza en proporciones diferentes: 12% CO_2 , 9.5% aire sintético y aproximadamente 3500 ppm SO_2 .

Los equipos del sistema de conducción de gases, equipos y materiales de la instalación de desulfuración y otros equipos se detallan en el Anexo I

2.2.2.1. Descripción de la instalación desulfuración

En la figura 5 se indica el sistema de mezcla de gases utilizado, mientras que la figura 6 recoge un diagrama de flujo en 3D de la instalación. La descripción es la siguiente:

- De cada manorreductor presente en el laboratorio (uno por cada gas), parten conducciones flexibles (de teflón para el SO_2 y de poliamida para el resto) hasta sus respectivos medidores. De éstos salen otros tramos de conducción colocados de la siguiente manera (figura 6):
- Del medidor de SO_2 directamente a la instalación de desulfuración (conducción A).
- Del medidor de caudal másico del CO_2 , a una primera llave de tres vías (llave 1).
- Del medidor de caudal másico del N_2 a la llave 1 a la que también llega el CO_2 .
- Del medidor de caudal másico del aire a una segunda llave de tres vías (llave 2) a la que también confluye una conducción procedente de la llave 1 que lleva la mezcla del N_2 y del CO_2 .
- De la segunda llave de tres vías deriva un nuevo tubo a través del que circula la mezcla de los gases de N_2 , aire y CO_2 , y que llega hacia la instalación de desulfuración.

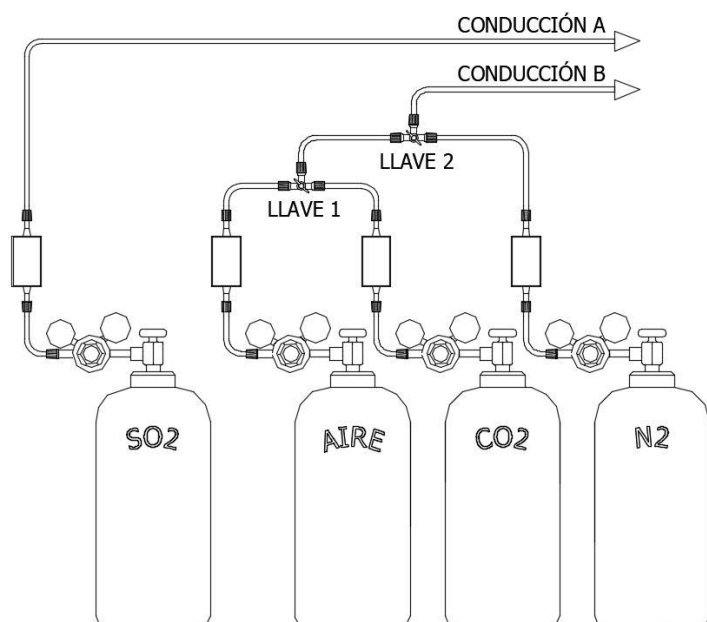


Fig. 5. Diagrama de las conducciones de gases en la instalación.

Las conducciones A y B llegan a la instalación, cuyo esquema se representa en la siguiente figura.

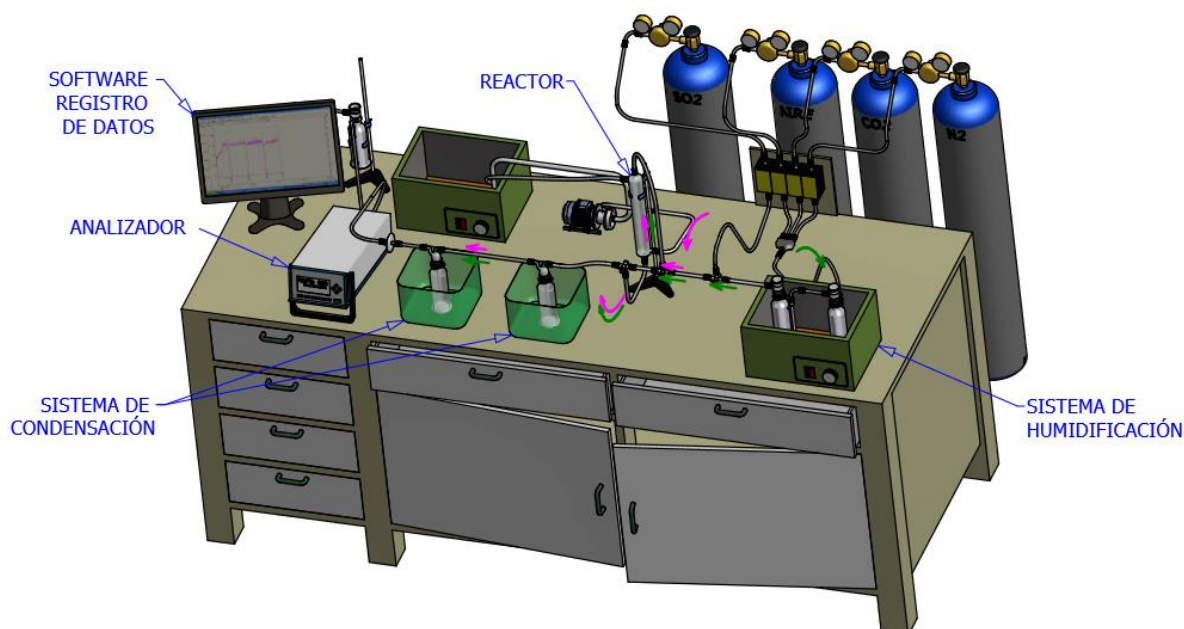


Fig. 6. Diagrama de la instalación.

Ante la necesidad de introducir vapor de agua en la instalación (para simular el contenido de vapor de agua en los gases efluentes de un proceso de combustión, se procede a la humidificación de la corriente de gases procedente de la conducción B (la corriente que se va a humidificar no debe contener SO_2) porque se disolvería en el agua. Para ello se pone en contacto estos gases con agua a una determinada temperatura. El dispositivo utilizado para la humidificación de la corriente de gases consta de dos borbotadores conectados e inmersos en un baño de agua termostatzado (figura 6).

Los borbotadores están rellenos de agua desionizada hasta sus dos terceras partes y contienen pequeñas esferas de vidrio para conseguir el mejor contacto gas-líquido posible. La conducción B se acopla al primero de los borbotadores mediante una unión roscada. Los gases de la conducción B pasan por los dos borbotadores hasta llegar a un separador de gotas colocado a la salida del segundo borbotador. Su función es evitar el arrastre de agua hacia el interior de la instalación como consecuencia del burbujeo del agua en el dispositivo de humidificación.

El contacto gas-sólido en los borbotadores producen su humidificación y permite determinar la humedad relativa, que es una variable fundamental en este proceso.

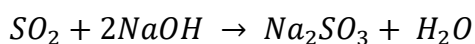
Una vez conseguida la humidificación de la corriente B, ésta se une al SO_2 procedente de la conducción A en otra llave de tres vías (llave 3), situada ya en la instalación

propiamente dicha. A partir de aquí, todas las conducciones serán de teflón elástico para evitar su deterioro por el paso del SO_2 . De la llave 3 sale la mezcla de gases de N_2 , CO_2 y aire humedecidos, y SO_2 , hasta llegar a la llave 4.

De la llave 4 (de tres vías) se derivan dos tramos de conducción que van hasta la entrada y salida del reactor tubular.

El tramo que va hacia la entrada se une al reactor mediante una boca esmerilada. El tramo que llega a la salida se acopla a éste con una llave de tres vías (llave 5) que tiene dos bocas a rosca y una esmerilada que es mediante la que se une el reactor. Además, queda sujeto en su posición vertical con una abrazadera de pie para evitar balanceos y movimientos bruscos.

Siguiendo con el paso de los gases, de la llave 5 (llave de salida del reactor) parte otro tramo de conducción flexible de teflón que transportará los gases residuales del proceso de desulfuración hasta otra llave (llave 6) en la que se realizan las medidas de caudal. De ahí los gases pasan a dos trampas de frío conectadas en serie para evitar la entrada de humedad en el medidor en continuo de SO_2 y CO_2 , lo cual distorsionaría la medida de este detector ya que esta calibrado para la lectura de gases secos. Las trampas de frío consisten cada una de ellas en un borboteador sumergido en un baño de hielo y sal, lo cual hace que la humedad presente en la corriente de gases condense. Seguidamente de las trampas de frío se encuentra el medidor en continuo NGA 2000 y a continuación el borboteador de salida. En este borboteador hay una disolución de NaOH que neutralizará el SO_2 que no haya sido adsorbido en el reactor mediante la siguiente reacción:



La razón de este lavador final es que no se puede expulsar SO_2 al ambiente, pues es altamente tóxico, detectable a partir de 3 ppm. La disolución se deberá renovar periódicamente.

Del borboteador de salida parte teflón elástico hasta el exterior del laboratorio, donde finalmente son expulsados los gases.

Todas las conducciones de la instalación, desde el separador de gotas hasta el primer borboteador de la primera trampa de frío, están recubiertas con mantas calefactoras

conectadas a potenciómetros y tapadas con material aislante para mantener constante la temperatura en toda la instalación. Ésta debe ser superior a la temperatura del reactor, para evitar condensaciones en las conducciones (la corriente de gases es calentada a una temperatura superior a la de saturación). La temperatura de las mantas se controla con varios termómetros colocados entre las mantas en diferentes puntos de la instalación.

2.2.3. Analizador en continuo de SO₂ y CO₂

Se utiliza un analizador en continuo de SO₂ y CO₂ marca ROSEMOUNT de EMERSON, modelo NGA 2000, controlado mediante software NGA WinControl Data Acquisition de la marca AKROBIT Software. Los analizadores MLT de la serie NGA 2000 ofrecen análisis multicomponente y multimétodo. Los diferentes métodos de medición pueden combinarse en un solo analizador.

Para los ensayos experimentales de las pruebas de desulfuración se va a llevar a cabo la medición del SO₂ y del CO₂ en continuo, para la obtención de los valores de las curvas de ruptura. En las pruebas de captura de CO₂, únicamente se registra este gas.

Tabla 9. Parámetro de configuración de NGA.

Componente	Tecnología de medición	Rango mínimo
Dióxido de carbono (CO ₂)	infrarrojo	0- 5.0 ppm
Dióxido de azufre (SO ₂)	Ultravioleta	0 -25.0 ppm

2.2.4. Lanzamiento de una muestra problema y metodología.

Para garantizar un trabajo seguro y eficiente en el laboratorio, es imprescindible conocer las normas de seguridad y cómo actuar, el objetivo es evitar cualquier accidente (fuga SO₂). Antes de comenzar el experimento, nos disponemos con bata, gafas y guantes. Se comprueba que el detector de SO₂ y CO₂ funcione correctamente.

Se detallan a continuación los pasos seguidos:

- Realizamos la comprobación del nivel de agua de los baños y la de los borboteadores de humidificación.
- Instalar los borboteadores de humidificación y los de la trampa de frío.
- Comprobar que no hay precipitado en la solución de NaOH, que contiene el borboteador de salida (scrubber).
- Encender los baños termostáticos y los potenciómetros que regulan la temperatura de las mantas.
- Introducir los termómetros en los baños y en las mantas, controlar la temperatura a la que se trabaja. La temperatura de trabajo alcanzada en los baños termostatzado (46°C y 61°C), 60-65 °C para las mantas y 58°C para el reactor.
- Abrir el software con el que manejamos los medidores de caudal de los gases (Marca BROOKS) y el software NGA siguiendo las intrusiones recogidas en el laboratorio.
- Dejar circular los gases 30 minutos para su estabilización.
- Se comprueba que el reactor este limpio y seco, introducir la lana de vidrio en el interior del mismo que sirve de soporte del lecho de reacción (uso de mascarilla).
- Pesar la arena y la muestra problema (30/ 2 gr), homogenizar bien la mezcla e introducirla en el reactor con ayuda de un embudo.
- Colocar el reactor en la instalación, acoplándolo a las bocas esmeriladas y engrasadas previamente. Se sujetan las boquillas con una abrazadera y se cubre la entrada y la salida con las mantas calefactoras, evitando así la condensación.
- Colocar los tubos de goma en el reactor y conectar la bomba, para que permita el paso de agua por el encamisado.
- Abrir la llave de la instalación de forma que los gases húmedos atraviesen el reactor y circulen hacia el medidor en continuo NGA. En ese momento comienza a contar el tiempo de la reacción (1 h). La temperatura del lecho aumenta en los primeros minutos de reacción debido a que la reacción es exotérmica.
- Transcurrida el tiempo de reacción, se giran las llaves tres vías de forma que dejen de pasar los gases por el reactor y sólo circulen por el parte inferior de la instalación.

- Guardar los datos obtenidos en la carpeta previamente creada y hacer copia de la tabla obtenida en Excel por seguridad, hacer un pantallazo a la gráfica obtenida y guárdalo en un documento Word con los datos y características del análisis.
- Cerrar la llave de la instalación y la bombona del SO₂.
- Desconectar la bomba para vaciar el agua del encamisado del reactor.
- Apagar los baños termostáticos y el potenciómetro.
- Cerrar la llave de los gases CO₂ y aire sintético.
- Se deja pasar N₂ unos 30 minutos, hasta que bajen ppm SO₂ (aproximadamente 68 ppm).
- Se desmonta el reactor de la instalación y se extrae el lecho de reacción junto a la lana de vidrio. La lana de vidrio se tira a la garrafa de residuo y el lecho se guarda en un bote pequeño previamente etiquetado (uso de mascarilla).

Las condiciones de reacción se detallan en los Anexo II y Anexo III, aproximadamente son los siguientes:

- temperatura de reacción: 58°C
- Humedad relativa: 55 %
- Caudal de gases: 78 % N₂, 12% CO₂ y 95 % aire sintético.

En este proyecto se experimentó en dos condiciones distintas, Primero se realizaron lanzamientos con la mezcla de los cuatro gases (N₂, Aire sintético, CO₂ y SO₂) con objeto de obtener la capacidad de captura del SO₂ por los sólidos ensayados. En el segundo caso se experimentó con los gases (N₂, Aire sintético y CO₂) para obtener la captura de CO₂ en una corriente ya desulfurada.

Al no utilizar SO₂ se omite el paso de abrir la llave (SO₂) de la instalación y la bombona. El tiempo de estabilización para la mezcla de gases es 30 minutos.

2.2.5. Determinación de la humedad relativa

El factor clave de control en cualquier proceso de desulfuración (FGD) en seco es la humedad relativa de los gases de combustión, que puede aumentarse inyectando agua

en los mismos. Con una humedad relativa del 40 al 50 %, la cal hidratada se activa y adsorbe SO₂. (Klingspor et al., 1998)

Un aumento de la humedad relativa derivará en una mayor conversión del sólido a un tiempo de reacción dado (mayor cantidad de SO₂ adsorbida por mol de Ca en el sólido reactivo) o, visto de otra manera, en una reducción del tiempo necesario para alcanzar una conversión determinada. La capacidad para captar una mayor cantidad de humedad relativa se incrementa en proporción al área superficial del sólido.

La humedad relativa se calcula teniendo en cuenta la presión de vapor (P_v) de agua líquida a la que se humidifica el gas en el baño ($T_{46^{\circ}\text{C}}$) y la presión de saturación (P_{vsat}) de vapor del agua a la temperatura del reactor ($T_{58^{\circ}\text{C}}$).

$$HR (\%) = \frac{P_v (T_{46^{\circ}\text{C}})}{P_{vsat} (T_{58^{\circ}\text{C}})} \times 100$$

Es importante garantizar las mismas condiciones de trabajo de humedad relativa. En el Anexo II y Anexo III se encuentran los datos de humedad relativa de cada lanzamiento experimental.

2.2.6. Cálculos

2.2.6.1. Potencial de desulfuración (L SO₂ / Kg de sólido)

Para el cálculo de la captación de SO₂ lo primero que haremos una vez terminado el experimento será importar todos los datos de la tabla del NGA 2000 a un documento Excel, utilizando en programa WinControl.

El área sobre la curva de concentración de SO₂ que sale de la instalación construida por el software del medidor NGA.

La curva se obtiene con las concentraciones de SO₂ que tiene el gas a la salida. La diferencia entre 3500 ppm (o el valor de concentración de SO₂ en la corriente de entrada) y la que aparece en la curva de salida a cada tiempo, será la concentración de SO₂ que el

sólido ha captado; por ello la captación total de SO₂, o conversión máxima se obtendrá calculando el área sobre la curva, que será la suma de lo captado en todo el tiempo que ha durado el ensayo de desulfuración.

Lo primero que hay que calcular es el valor promedio de la concentración de SO₂ antes de que empezara a pasar por el reactor. Este promedio deberá ser un valor cercano a 3500 ppm o el valor en el que se te estabilizaron los gases (3600, 4000, etc.). Después se construye una lista (columna) de datos a partir del registro de datos de ppm de SO₂ que nos da el programa. Esta columna de datos será el resultado de restar 3500 ppm (el promedio calculado antes) menos los datos registrados por el medidor. Por ejemplo, si el promedio calculado es 3630 ppm (o el que sea) antes de empezar la desulfuración, lo que debemos hacer es restar de 3630 los valores de concentración de SO₂ una vez empezada la desulfuración, que comienza cuando la curva empieza a caer. Con esto obtendremos una columna de datos de ppm de SO₂ captados por el sólido en el reactor.

La siguiente columna de datos es resultado de multiplicar cada uno de los valores de ppm de SO₂ captados por el sólido en el reactor calculados antes por 2 segundos, ya que es lo que transcurre entre la toma de datos de concentración de SO₂. Al multiplicar la ppm de SO₂ captados por el sólido en el reactor por 2 segundos lo que estamos haciendo es calcular el área de un rectángulo diferencial sobre la curva. Y al sumar luego todas estas áreas diferenciales obtenemos el valor del área total sobre la curva en unidades de (ppm SO₂ · s).

El número de moles de SO₂ captados durante el experimento por el sólido

Para ello realizaremos los siguientes cálculos:

$$ml_{SO_2} = \text{área} (ppm_{SO_2} * seg) = \frac{\frac{1 \text{ ml } SO_2}{10^6 \text{ ml } GASES}}{1 \text{ ppm } SO_2} * \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}} * \frac{1000 \text{ ml } GASES}{1 \text{ min}}$$

Definición de ppm:

$$\frac{1 \text{ ml } SO_2}{10^6 \text{ ml } GASES}$$

Volumen de gases que atraviesa la instalación en un minuto corresponde a:

$$\frac{1000 \text{ ml}_{GASES}}{1 \text{ min}}$$

$$P V = n R T$$

$$P_{at} * X(L)_{SO_2} = n * 0.082 * (273.15 + T_{medida \text{ durante ensayo}})$$

Siendo n el valor de moles de SO₂ captado durante el experimento.

Potencial de desulfuración (L SO₂ / Kg de sólido)

Con el objetivo de cuantificar de una forma más práctica la capacidad de adsorción de SO₂ del subproducto (LG-F) y puesto que no se sabe si las especies de Ca y Mg presente en el subproducto son igualmente activas se ha calculado el potencial de desulfuración expresado en litros de SO₂ por Kg de sólido reactivo utilizado:

$$\frac{SO_{2Adorbido}(L)}{Sub - producto(Kg)} = \sum_{t=0}^{60 \text{ min}} \frac{SO_{2,t} * f * \Delta t}{m * 10^6}$$

Donde f corresponde al flujo de gases (1 L·min⁻¹), Δt el tiempo experimental considerado acumulado en la curva de ruptura (min), y m es la masa de subproducto utilizada en el ensayo (Kg).

Media

En cada ensayo experimental se han realizado tres réplicas bajo las mismas condiciones. Como es habitual en experimentación, cada réplica no dará los mismos valores experimentales, debido no sólo a causas como variaciones imprevistas de las condiciones de medida: temperatura, presión, humedad, etc. sino también por las variaciones en las condiciones de observación del experimentador.

Con el objetivo de obtener una estimación de los resultados más próximos al valor verdadero de la magnitud de adsorción de los sólidos reactivos se ha empleado el cálculo

del valor medio de los valores de potencial de desulfuración siguiendo la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

El valor medio se aproxima más al valor verdadero de la magnitud ya que los errores aleatorios de cada media se van compensando unos con otros.

De acuerdo con la teoría con la teoría de Gauss de los errores, que supone que estos se producen por causas aleatorias, los diferentes valores obtenidos al realizar las medidas se distribuyen en forma de campana de Gauss donde los valores que más se repiten están cercanos al valor medio, siendo menos probables de obtener aquellos valores que se alejan de dicho valor.

Desviación

La desviación estándar nos da idea de la anchura de la campana de Gauss. En concreto, para un gran número de medidas, el 68,3% de éstas estarán comprendidas entre $\mu - \sigma$ y $\mu + \sigma$, el 95.4% entre $\mu - 2\sigma$, y el 99.7% entre $\mu - 3\sigma$ y $\mu + 3\sigma$. Se ha procedido al cálculo de la desviación estándar de cada valor experimental con respecto a la media utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n * (n - 1)}}$$

3. Resultados

Se muestra a continuación los resultados de distribución de tamaño de partículas obtenidas para las muestras ensayadas (LG-F, LG-D y LG-MgO).

3.1. Distribución de tamaño de partícula mediante método tamizado

Se muestra a continuación los resultados de distribución del tamaño de partícula obtenidos para las muestras ensayadas (LG-F, LG-D y LG-MgO). En el sólido LG-F, los datos obtenidos por tamizado, muestran que en el LG-MgO y LG-D menor a 80 μm , se obtienen por sedimentación con el método del densímetro.

Tabla 10. Datos obtenidos del tamizado del subproducto LG-F

Luz malla (mm)	Dpi (mm)	Fracción masa retenida %	Cernido acumulado %
0.4	0.35	0	100
0.3	0.28	1.17	98.83
0.25	0.23	19.62	79.21
0.20	0.18	13.42	65.80
0.15	0.12	12.92	52.85
0.08	0.072	28.44	24.41
0.063	0.052	11.08	13.33
0.04	0.02	11.14	2.19
0		2.19	0

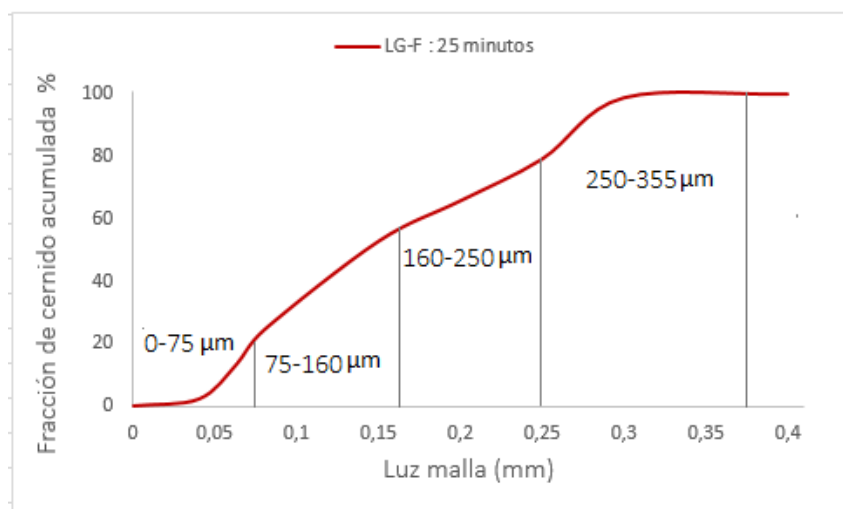


Fig. 7. Fracción en masa de cernido acumulado del subproducto LG-F.

Puede observarse que este subproducto es menor 0.4 mm, siendo el porcentaje en peso de las cuatro fracciones que van a ser estudiada, determinado gráficamente el siguiente:

Tabla 11. Porcentaje en peso de las diferentes granulometrías del sólido LG-F

0-75 micras	75-160 micras	160-250 micras	250-355 micras
21.15 %	34.29 %	23.76 %	20.27%

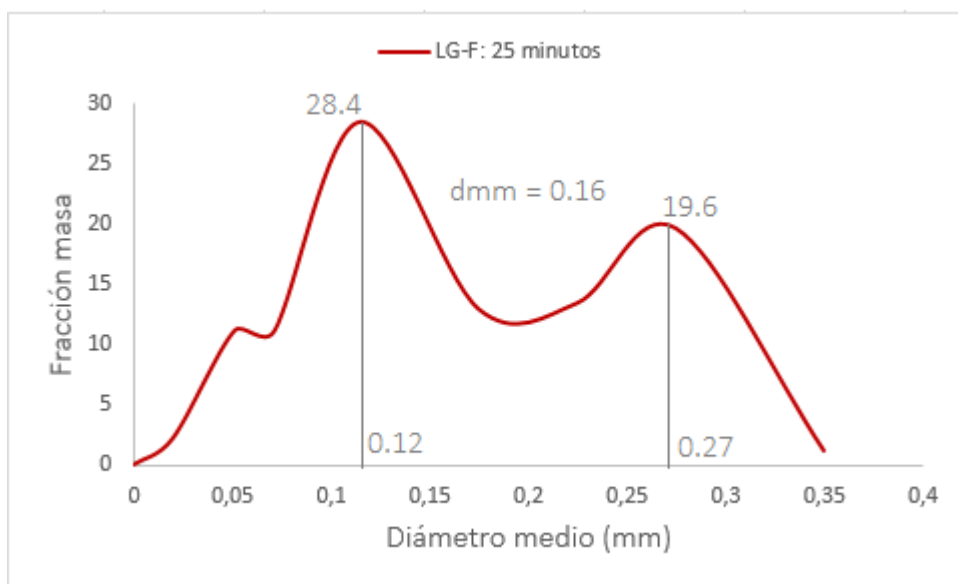


Fig. 8. Distribución diferencial en masa.

La distribución de tamaño de partícula es bimodal, es decir hay dos diámetros más abundantes que son: 0.12 mm y 0.27 mm. Además, se obtuvo un diámetro medio en masa igual a 0.16 mm.

3.2. Distribución de tamaño de partícula mediante método densímetro

Las tablas incluidas a continuación reflejan los valores de sedimentación de los sólidos LG-MgO y LG-D. El valor del diámetro de la partícula para un tiempo ($t=0$) es de 0.08 mm.

El cálculo del diámetro medio para ($t=0.5$) se explica a continuación mediante un ejemplo.

$$D_{medio\ LG-MgO}(t_{0.5}) = \frac{D_{t0} + D_{t0.5}}{2}$$

$$D_{medio\ LG-D}(t_{0.5}) = \frac{0.08 + 0.0541}{2} = 0.0670\ mm$$

K*: Representa la fracción de masa retenida

Tabla 12. Datos obtenidos mediante sedimentación del sólido LG-MgO.

Tiempo (min)	Densímetro	ρt	ρt*	H (mm)	D(mm)	Dmedio (mm)	% K	% K*
0.5	Dentro	1.03	1.031	91.92	0.0541	0.0670	82.13	17.87
1	Dentro	1.028	1.028	101.71	0.0402	0.0472	74.52	7.61
2	Dentro	1.026	1.026	109.55	0.0295	0.0349	68.44	6.08
5	Fuera	1.02	1.021	120.19	0.0196	0.0245	51.71	16.73
15	Fuera	1.014	1.015	143.70	0.0123	0.0159	33.46	18.25
30	Fuera	1.012	1.012	153.49	0.00902	0.0107	25.86	7.6
60	Fuera	1.01	1.011	159.38	0.00650	0.00776	21.29	4.57
						0.00325		

Tabla 13. Datos obtenidos mediante sedimentación del sólido LG-D.

Tiempo (min)	Densímetro	ρt	ρt*	H (mm)	D(mm)	D medio (mm)	% K	% K*
0.5	Dentro	1.025	1.026	111.51	0.0595	0.0697	66.92	33.08
1	Dentro	1.022	1.022	125.22	0.0446	0.0521	56.27	10.65
2	Dentro	1.021	1.021	129.13	0.0320	0.0383	53.23	3.04
5	Fuera	1.018	1.018	140.89	0.0212	0.0266	44.11	9.13
15	Fuera	1.015	1.016	150.68	0.0126	0.0169	36.50	7.60
30	Fuera	1.013	1.014	158.52	0.00917	0.0109	30.42	6.08
60	Fuera	1.011	1.012	166.35	0.00664	0.00779	24.33	6.09
						0.00332		

Puede observarse en ambas que el tamaño de partícula es menor en el LG-MgO.

Las gráficas incluidas a continuación representan los valores de sedimentación de los sólidos PC8 y Dolomía. En dichas gráficas se ha tenido en cuenta las condiciones iniciales, es decir que para un tiempo ($t=0$) los porcentajes de masa acumulada y retenida son de 100 % y 0 % respectivamente.

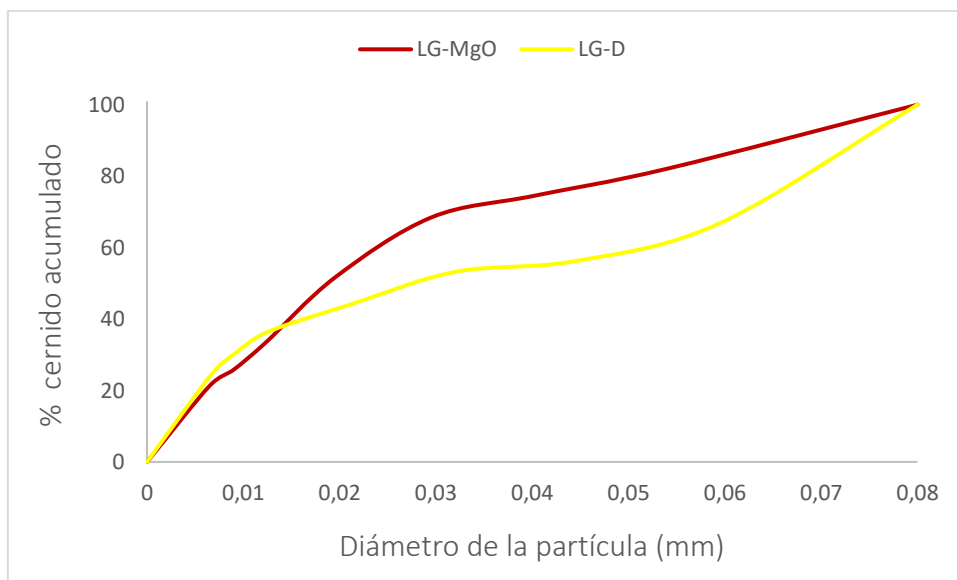


Fig. 9. Porcentaje de cernido acumulado obtenido por los subproductos LG-MgO y LG-D.

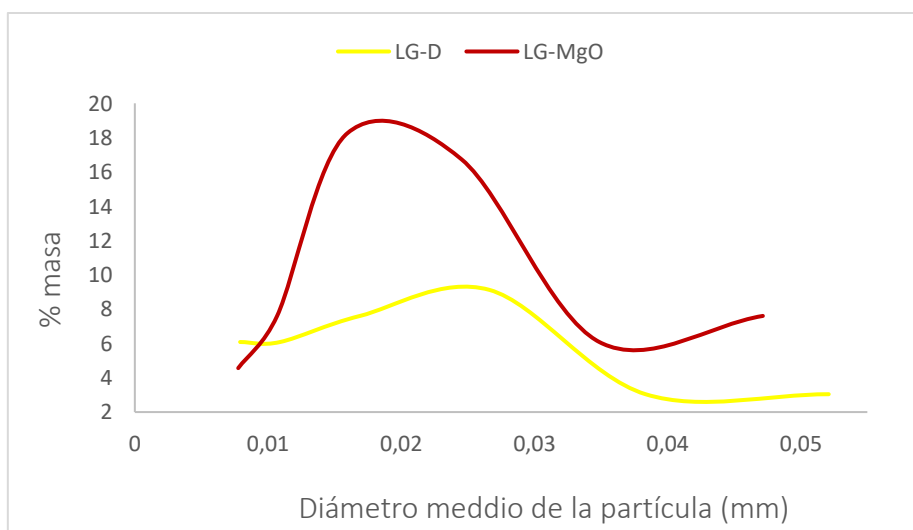


Fig. 10. Distribución diferencial en masa (%) para los subproductos LG-MgO y LG-D

La distribución diferencial en masa nos indica que los diámetros medios más abundantes son 0.011mm (LG-MgO) y 0.026mm (LG-D).

Los valores de los diámetros medios en masa calculados para ambos solidos son:

LG-D: dmm=0.033 mm $\rightarrow$ 33 μ m

LG-MgO: dmm=0.024 mm $\rightarrow$ 24 μ m

3.3. Curvas de ruptura de SO₂ y CO₂ obtenidas en el proceso de desulfuración

Las figuras incluidas a continuación se muestran como ejemplo de las curvas de rupturas obtenidas con el detector NGA 2000 como media de los tres experimentos, tanto en el proceso de desulfuración (fig.11) como en los experimentos de captura de CO₂ (fig.12), para una muestra Mg(OH)₂.

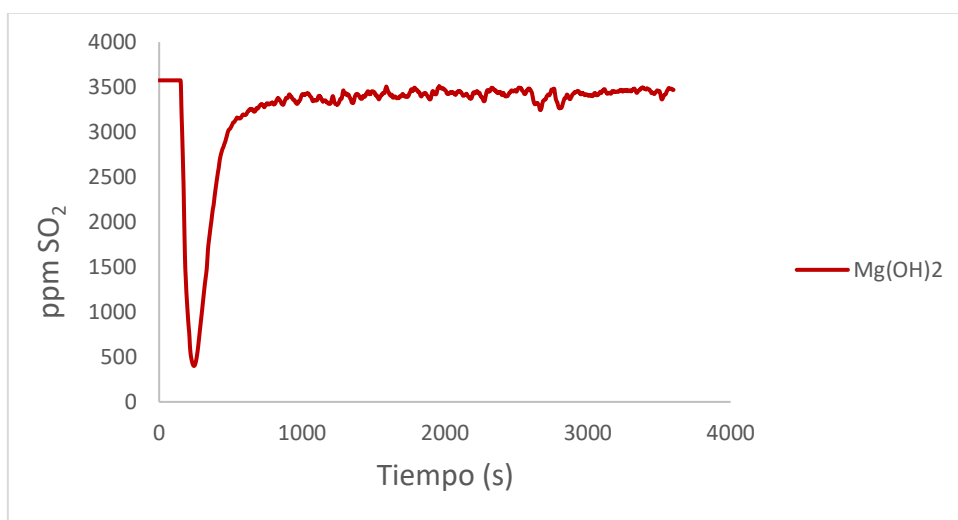


Fig. 11. Curva de ruptura SO₂ para 1 gramo del sólido (MgOH)₂.

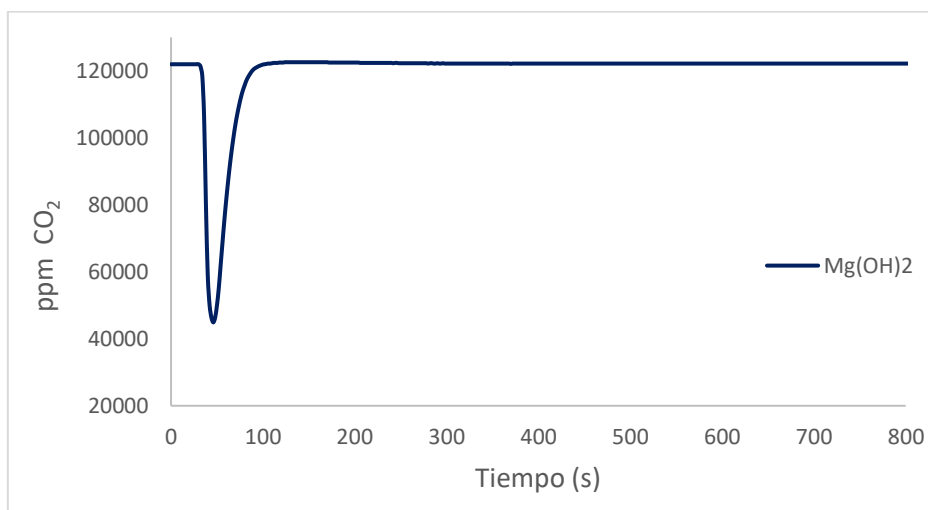
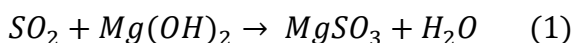


Fig. 12. Curva de ruptura CO₂ para 1 gramo del sólido Mg(OH)₂.

Observando la escala puede cuantificarse que la reacción con el CO_2 es tremendamente rápida, tiene lugar cuando el subproducto básico entra en contacto con la mezcla de gases ya que contiene el 12% aproximadamente de CO_2 , sin embargo, tras su reacción inicial, es el SO_2 el que reacciona con las bases presentes, incluidos en parte los carbonatos generados.

Para explicar lo que ocurre durante el proceso de desulfuración con $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se eligieron las gráficas 11 y 12 que corresponden a un mismo ensayo. La reacción de captación de SO_2 que ocurre es (1), pero la alta concentración inicial CO_2 hace que reaccione rápidamente con el CO_2 (2).



El SO_2 y CO_2 comienzan a la vez compitiendo por el $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La forma de la curva del SO_2 indica que el proceso de captación es más lento. Dicho proceso tiene lugar en dos etapas.

La etapa de control químico ocurre en los primeros tiempos de experimentación. Al inicio los gases caen rápidamente, se debe a que la superficie del sólido, reactiva en su totalidad, reacciona con el gas al instante, sin ningún tipo de resistencia.

A medida que transcurre el tiempo de experimentación la superficie del sólido se convierte en producto, taponando los poros y dificultando la captura de más gas. Parte del producto MgCO_3 (el resto no reacciona) reacciona con un gas más ácido que el CO_2 , el SO_2 .

La segunda etapa es la de control de la difusión, es una etapa más lenta donde el SO_2 debe vencer la resistencia que ofrece la difusión a través de la capa externa del producto para acceder al interior de las partículas del sólido que aún no han reaccionado.

La curva de ruptura del SO_2 al final del ensayo de experimentación adquiere una forma de pendiente suave y la continúa en el tramo final ya que su concentración final e inicial son distintas.

La captación de SO₂ puede darse también con las restantes con todas bases magnésicas y cálcicas presentes en el subproducto (MgCO₃, MgO, Ca(OH)₂, CO₃, CaO).

3.4. Potencial de captura de SO₂ (L SO₂ / Kg muestra)

La tabla 14, recoge los valores del potencial de desulfuración de las tres réplicas. Se experimentó con la mezcla de gases (N₂, Aire sintético, CO₂ y SO₂).

Tabla 14. Potencial de captura de SO₂ de muestras LG-F con distintas granulometrías.

		L SO ₂ captado / Kg muestra				
Muestras		1º	2º	3º	μ	σ
LG-F	0-75 μm	11.3	10.2	9.40	10.3	0.5
	75-160 μm	----	7.2	7.1	7.2	----
	160-250 μm	8.1	8.3	8.1	8.2	0.07
	250-355 μm	7.8	----	7.6	7.7	----

Las figuras 13 y 14 muestran los valores medidos de SO₂ captados en la desulfuración por el subproducto LG-F con distintas granulometrías.

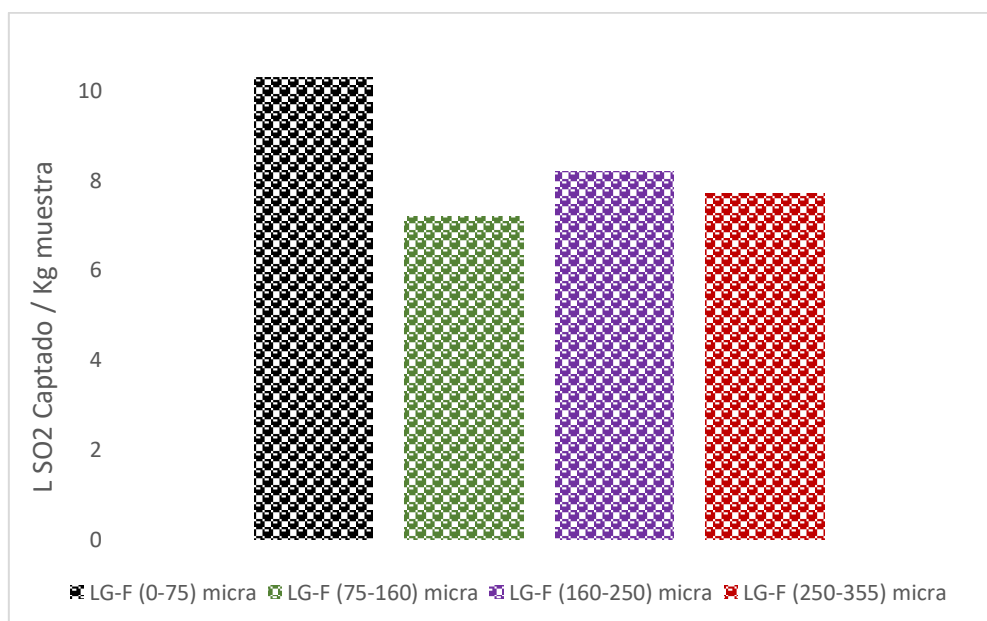


Fig. 13. Valores del potencial de desulfuración de distintas granulometrías de LG-F

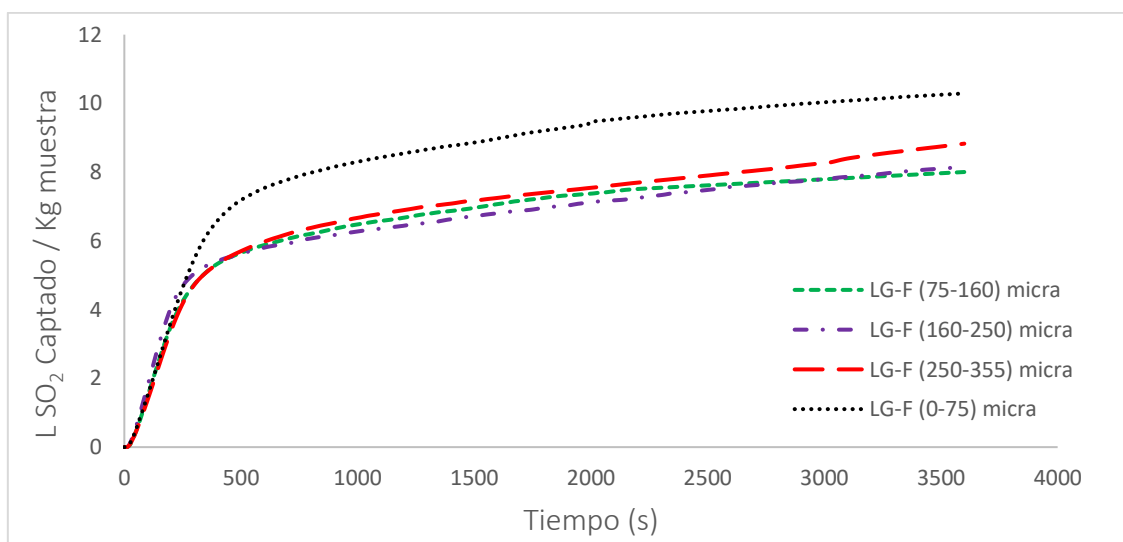


Fig. 14. Curvas de potencial de desulfuración con el tiempo LG-F

En la figura 14 se realiza la comparación de los potenciales de desulfuración de muestras de 2 gramos del reactivo LG-F para cada granulometría con el tiempo. Se distingue así la etapa de control químico y la etapa del control difuncional del proceso.

La tabla 15 muestra los valores de superficie específica de las distintas fracciones ensayadas y el valor medio de captura de SO₂ encontrado. Puede afirmarse que la fracción más fina (0-75) μm adsorbe mayor cantidad de SO₂, lo cual podría atribuirse a que el área superficial específica es más alta $(5.98 \pm 0.03) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta área tiende a disminuir a medida que aumenta la fracción de tamaño, el resto de fracciones de tamaño (75 – 160, 160 – 250, 250 – 355) μm tienen una superficie específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$): 2.87, 2.69, 3.62 (Formosa et al., 2016). Sin embargo, no se hayan diferencias significativas en los valores de captación de SO₂ y es debido a que las diferencias en superficie específicas son pequeñas y el error experimental en la obtención del potencial de desulfuración es de un orden mayor a esas diferencias.

Tabla 15. Superficie específica de muestras LG-F con distinta granulometría

Rango partícula (μm)	Superficie específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Potencial (L/Kg)
0-75	5.98 ± 0.03	10.3
75-160	2.87 ± 0.01	7.2
160-250	2.69 ± 0.01	8.2
250-355	3.62 ± 0.02	7.7

Así que con el menor tamaño de partícula ($< 75 \mu\text{m}$) se obtienen conversiones al menos 20 % superiores que con los tamaños mayores.

3.5. Potencial de captura de CO_2 (L CO_2 / Kg muestra)

En la tabla incluida a continuación se recoge los valores del potencial de captación de CO_2 de las tres réplicas. Se experimentó con la mezcla de gases (N_2 , Aire sintético, CO_2).

Tabla 16. Potencial de captura de CO_2 de muestras LG-F con distinta granulometría.

		L CO_2 captado / Kg muestra				
Muestras		1º	2º	3º	μ	σ
LG-F	0-75 μm	23.4	23.1	-	23.3	0.2
	75-160 μm	20.3	18.7	-	19.5	0.8
	160-250 μm	18.7	18.5	-	18.6	0.1
	250-355 μm	21.4	21.5	-	21.5	0.07

Las figuras 15 y 16 muestran los valores medios de CO_2 captado por los subproductos con las distintas granulometrías.

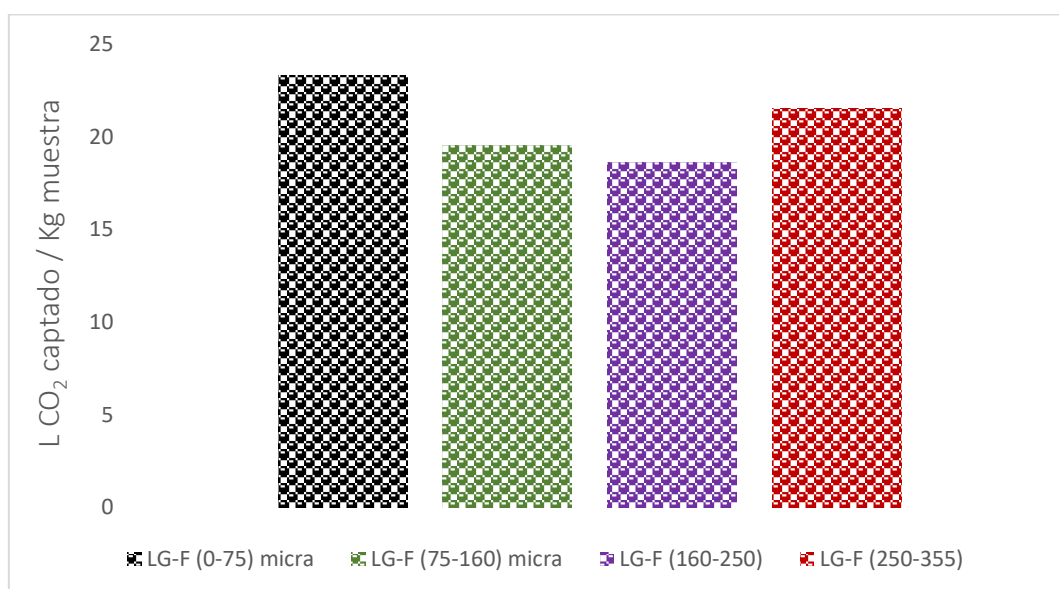


Fig. 15. Valores de potencial de captación de CO_2 de distintas granulometrías de LG-F

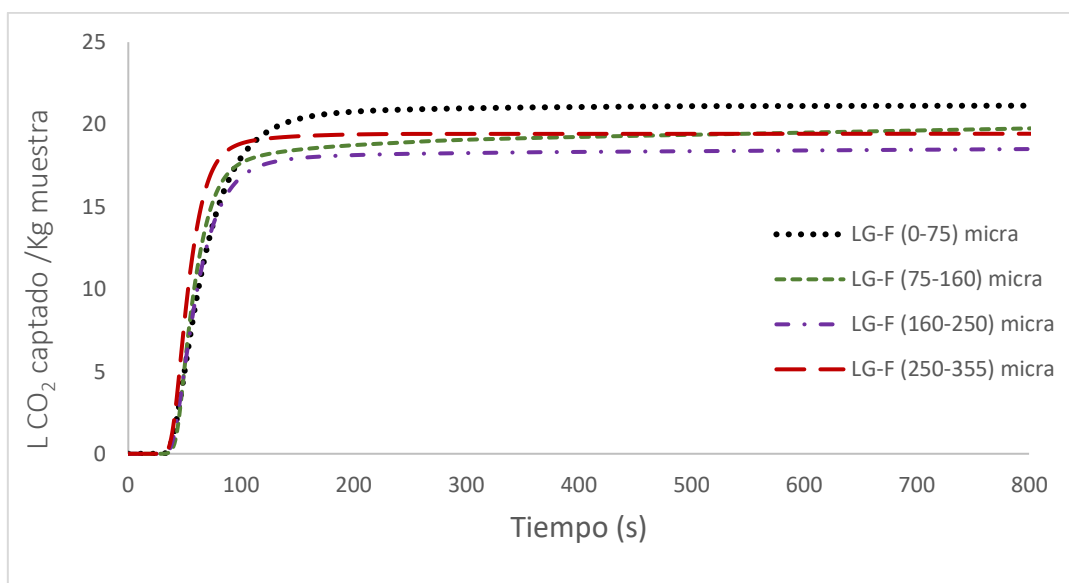


Fig. 16. Curvas de captación de CO₂ con el tiempo del reactivo LG-F

En la figura 16 se realiza la comparación de los potenciales de captación de CO₂ de muestras de 2 gramos del reactivo LG-F para cada granulometría. Tras observar la figura podemos ver que la captación de CO₂ es mucho más rápida que la de SO₂ y que predomina el control químico del proceso. Con los datos de la tabla 16, también se puede afirmar que la fracción más fina (0-75) μm adsorbe mayor cantidad de CO₂, lo cual podría atribuirse, como se ha dicho para el SO₂ a que el área superficial específica es más alta en esta fracción.

3.5.1. Comparación de los resultados

- Distribución del tamaño de partícula LG-MgO y LG-D.

La determinación de la distribución de los tamaños de partícula de los subproductos LG-MgO y LG-D se llevó a cabo ya que sólo se disponía de datos de su tamaño de partícula mediante tamizado, y al tratarse de fracciones muy finas, se consideró adecuado utilizar este método que fue puesto a punto en un trabajo anterior (Martínez Quijano, M., 2008).

- Ensayos de desulfuración.

Los ensayos de desulfuración llevado a cabo con las distintas fracciones obtenidas del clasificado del subproducto LG-F y que fueron proporcionados por la empresa Magnesitas Navarras, se ensayaron en similares condiciones a las utilizadas en un trabajo anterior (Montiano Redondo, J., 2015) si bien en este último se trabajó con un horno como sistema de calentamiento del reactor y aproximadamente a una humedad relativa ligeramente superior (57 %) a la usada en este trabajo (55 %).

Los resultados obtenidos en el trabajo de Montiano fueron los siguientes para 1 gr y 3 gr de subproducto ensayados respectivamente.

Tabla 17. Potencial de desulfuración de distintos subproductos.

Subproductos	L SO ₂ / Kg muestra	
LG-MgO	25.2	21.4
LG-D	16.5	14.1
LG-F (0-75) µm	15.9	15.3

Los resultados de distribución de tamaño de partícula determinados en este trabajo, indican que el subproducto LG-MgO, que presenta el mayor potencial de captura, es también el que menor tamaño de partícula presenta frente al del LG-D. Además de la composición del subproducto LG-MgO, que contiene un mayor porcentaje en Mg (OH)₂ y CaCO₃, que se consideran bases más activas en la captación de SO₂, el dato del tamaño de partícula es también importante, contribuyen al mayor potencial encontrado.

- Captura de CO₂ y SO₂ con LG-F de distintos tamaños.

Los valores encontrados de captura de SO₂ para los tamaños de partículas del subproducto LG-F son menores al valor obtenido en el trabajo anterior (De Montiano J., 2015) si bien, como se ha indicado, las condiciones de experimentación no son exactamente las mismas.

En otro trabajo previo (Martínez R., 2016) se ensayó este subproducto hidratado, obteniéndose conversiones más cercanas a los obtenidos en este trabajo (19 ± 2 L SO₂/kg de sólido) aunque la corriente de gases únicamente contenía N₂ y SO₂ (sin CO₂ y aire sintético).

Para el propósito buscado en este trabajo, los resultados permiten concluir que el tamaño de partícula del sólido no tiene influencia en la captura de SO₂ para los rangos de tamaño mayores de 75 micras, ya que además la superficie específica no presenta valores muy dispares en esas fracciones. (varía entre 3.62 y 2.69 m²g⁻¹)

Sin embargo, se consiguen captaciones de un 20 % mayores para la fracción de menor tamaño (< 75 µm).

En cuanto a la captura de CO₂, puede afirmarse con los resultados obtenidos en este trabajo que este subproducto produce mayores captaciones de CO₂ que de SO₂, utilizando una corriente de gases similar pero desulfurada previamente (sin SO₂)

La siguiente gráfica muestra la comparación de resultados obtenidos: para las distintas fracciones granulométricas del subproducto LG-F.

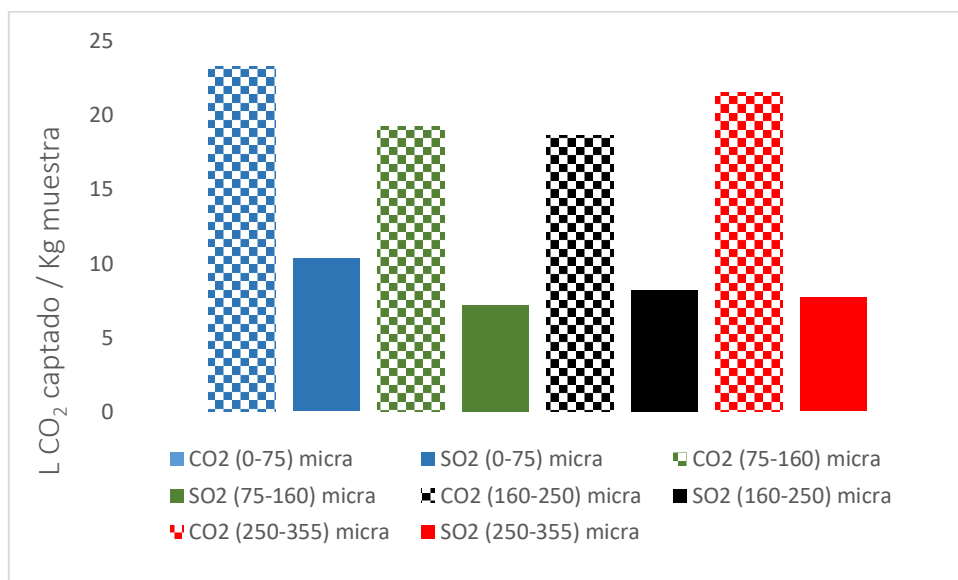


Fig. 17. Potencial de captura de CO₂.

En cuanto a la comparación de los resultados de captación de CO₂, en un trabajo previo (De Montiano J., 2015) se estudió la captura de CO₂ del subproducto LG-F hidratado,

obteniéndose valores algo inferiores a los encontrados a este trabajo (15.8 L CO₂/ kg de sólido hidratado).

En cuanto a los valores de captación de CO₂ obtenidos con fracciones de LG-F con distinta granulometría, se observa mayor captación para el sólido de menor tamaño de partícula (< 75 µm), no observándose una secuencia relacionada con el tamaño para los rangos superiores, pero que sigue en cambio la relación encontrada en la superficie específica. La tabla 18 muestra estos resultados.

Tabla 18. Superficie específica de las distintas granulometrías.

Rango partícula (µm)	Superficie específica (m ² . g ⁻¹)	(L CO ₂ /Kg sólido)
0-75	5.98 ± 0.03	23.3
75-160	2.87± 0.01	19.5
160-250	2.69±0.01	18.6
250-355	3.62±0.02	21.5

4. Conclusiones

Se ha determinado la distribución de tamaño de partícula y el diámetro medio de los subproductos LG-D y LG-MgO, estudiados en trabajos anteriores, encontrándose que el LG-MgO presenta el menor tamaño de partícula, lo cual puede contribuir a las captaciones de SO₂ encontrado para este subproducto.

El potencial de captura de los SO₂ de las distintas granulometrías del subproducto aumenta un 20 % si se trabaja con la fracción de menor tamaño de partícula (< 75 µm).

El potencial de captura de CO₂ de distintas granulometrías del subproducto LG-F sigue una secuencia similar a la variación de la superficie específica de estos sólidos, siendo las capturas de CO₂ superiores a las de SO₂ encontrada.

Se debería evaluar la incorporación de una etapa de molienda del subproducto LG-F si se determina su uso para su posterior uso en captación de SO₂ y/o CO₂.

5. Bibliografía

- De Montiano J., 2015. Reutilización de subproductos de la calcinación de magnesita en desulfuración en seco, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Cantabria.
- Del Valle-Zermeño, R.; de Montiano-Redondo J., Formosa J., Chimenos J.M., Renedo M.J., Fernández J., 2015. Reutilization of MgO by-products from the calcination of natural magnesite in dry desulfurization: A closed-loop process, Energy Fuels, 29, 3845-3854.
- Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre las emisiones industriales.
- <http://aindex.es/magnesitas-navarras/>
- <http://www.igme.es/PanoramaMinero/actual/MAGNESITA>
- <http://www.magnesitasnavarras.es/>
- <http://www.navarra.es/>
- J. S. kingspor, G. E. Bresowar, 1995. Desulfuración innovadora de gases de combustión en húmedo con piedra caliza, Revista ABB 8/95, 23-27.
- Martínez R., 2016. Comportamiento de subproductos magnésicos en seco en la captura de CO₂ y SO₂ a baja temperatura, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Cantabria.
- N. A. Mitina, V. A. Lotv, A. V. Sukhushina., 2015. Influence of heat treatment mode of various magnesite rock on their properties.
- S. Ahman, L. Jeverstam, 1997. NID, a new dry desulfurization system, PowerGen 97 Conference, Miami, Florida.

6. ANEXOS

Anexo I: Instalación de desulfuración

Gases empleados en la instalación

- **CO₂**: Gas inerte con una pureza superior al 99.998%, que contiene una cantidad máxima de impurezas de 2 ppm de O₂, 3 ppm de H₂O, 2 ppm de CnHm y 0.5 ppm de H₂.
- **N₂**: Gas inerte, con una pureza superior al 99.9998%, que contiene una cantidad máxima de impurezas de 2 ppm de O₂ y 3 ppm de H₂O, 0.1 ppm de CnHm y 0.5 ppm H₂.
- **Aire sintético**: Mezcla de 79% en N₂ y 21% en O₂. Gas comburente y con una pureza superior al 99.995%, que contiene una cantidad máxima de impurezas de 0.1 ppm de CO, 4 ppm de H₂O y 0.1 ppm de CnHm.
- **SO₂**: Gas tóxico, con una pureza superior al 99.9%, que contiene una cantidad máxima de impurezas de 70 ppm de H₂ y 35 ppm de H₂SO₄.

(Datos tomados de la casa suministradora de los gases)

Todos los gases, excepto el SO₂, llegan al laboratorio desde botellas instaladas en el exterior del laboratorio. Los gases se encuentran a elevada presión en las botellas (200 bares). En las bocas de las botellas hay instalados manorreductores que rebajan la presión a 8 bar. Ya en el propio laboratorio hay instalados nuevos manorreductores al final de cada conducción para rebajar la presión a 2 bar (presión de salida de los gases en el sistema de desulfuración). La identificación de las canalizaciones se hace según colores estandarizados, acordes con los colores de las botellas:

- **N₂**: cuerpo y ojiva negra.
- **CO₂**: cuerpo negro y ojiva gris.
- **Aire sintético**: cuerpo negro y ojiva blanca y negra en forma de cuarterones
- **SO₂**: cuerpo verde y amarillo y ojiva amarillo (según normativa, pero el del laboratorio es cuerpo naranja y ojiva amarilla).

La botella de SO₂ está instalada en el laboratorio porque se producían problemas de condensaciones en su transporte desde el exterior. El manorreductor de la botella permite la salida del gas a una presión de 0.5 bar.

Equipo del sistema de conducción de gases

El equipo para la conducción de los gases dependerá del gas a tratar.

Equipos para el SO₂:

- 2 adaptadores de extracción rápida de acero inoxidable, con entrada de 8 mm y salida de 6 mm.
- 1 filtro de acero inoxidable.
- 1 tornillo micrométrico.
- Medidor de caudal másico AALBORG, modelo GFM17, serie 618091, con un rango de 0 a 10 ml/min.
- 1 válvula de paso de acero inoxidable, marca MECESA, de conexión 1/4 colocada antes del rotámetro.
- Conducciones flexibles de teflón de 8.6 mm y 6.4 mm de diámetro.
- Codos a rosca de teflón.
- Codos de extracción rápida de acero inoxidable.

Equipos para el N₂:

- Manorreductor marca SEO que permite regular la presión a pie del aparato receptor de gas. El manómetro, con escala en bar, indica la presión de salida del manorreductor.
- Medidor de caudal másico BROOKS, modelo 5850S/BC1BB1BA0EA1B1, serie T75313/002 con un rango de flujo de 0 – 800 ml/min de N₂, I/O señal de 4-20 mA, con una presión de trabajo de 2 Bar y una presión máxima de 100 Bar.
- Brooks Smart Control. Smart Control Versión 1.4, soporte informático para el control del medidor de caudal másico BROOKS.
- Conducciones de poliamida de 8.6 mm de diámetro.

- Codos de latón.

Equipos para el aire sintético:

- Manorreductor marca SEO que permite regular la presión a pie del aparato receptor de gas. El manómetro, con escala en bar, indica la presión de salida del manorreductor.
- Medidor de caudal másico BROOKS, modelo 5850S/BC1BB1BA0EA1B1, serie T75313/003 con un rango de flujo de 0 - 100 ml/min de Aire, I/O señal de 4-20 mA, con una presión de trabajo de 2 Bar y una presión máxima de 100 Bar.
- Brooks Smart Control. Smart Control Versión 1.4, soporte informático para el control del medidor de caudal másico BROOKS.
- Conducciones de poliamida de 8.6 mm de diámetro.
- Codos de latón.

Equipos para el CO₂:

- Manorreductor marca SEO que permite regular la presión a pie del aparato receptor de gas. El manómetro, con escala en bar, indica la presión de salida del manorreductor.
- 1 tornillo micrométrico
- Medidor de caudal másico BROOKS, modelo 5850S/BC1BB1BA0EA1B1, serie T75313/001 con un rango de flujo de 0 – 120 ml/min de N₂, I/O señal de 4-20 mA, con una presión de trabajo de 2 Bar y una presión máxima de 100 Bar.
- Brooks Smart Control. Smart Control Versión 1.4, soporte informático para el control del medidor de caudal másico BROOKS.
- Conducciones de poliamida de 8.6 mm de diámetro.
- Codos de latón.
- 2 llaves de tres vías a rosca, marca DOCAL.

Equipos y materiales de la instalación de desulfuración

- 2 baño termostático marca SBS, modelo BT-3, de 12 y 18 litros de capacidad.

- 5 termómetros de alcohol graduados de -10 a 110 °C marca Nahita, 5 de mercurio, 1 graduado de 0 a 51 °C marca TERNINBER, 2 graduados de -10 a 250 °C marca Brannan, 1 graduado de -20 a 100 °C marca SELECTA, 1 graduado de 0 a 300 °C marca VITROLAB. 2 potenciómetros marca SELECTA de 1200 W y 6 A.
- 4 mantas calefactoras marca HORST, modelo HBST 100 W, de 2 metros de longitud y con capacidad de regulación de temperatura variable hasta un máximo de 220 °C.
- Detector en continuo de SO₂ y CO₂ marca ROSEMOUNT-EMERSON, modelo NGA 2000 MLT 1, controlado mediante software NGA WinControl Data Acquisition.
- 2 borboteadores de boca esmerilada marca PIREX, modelo 29/32.
- 2 borboteadores marca DOCAL.
- Esferas de vidrio de 5 mm de diámetro medio.
- 1 separador de gotas, marca AFORA, modelo 2724/2.
- 1 tapón de vidrio.
- 2 cubetas de PE-HD para contener hielo en las trampas de frío.
- Conducciones flexibles de teflón de 8.6 mm de diámetro.
- Recubrimiento aislante térmico.
- 4 llaves de tres vías a rosca, marca DOCAL, una de ellas con una boca esmerilada. Juntas de teflón.
- 2 reactor de vidrio marca DOCAL, de 35 cm de alto, 2,4 cm de diámetro interno, 3 cm de diámetro externo y con las bocas de entrada y salida esmeriladas.
- 1 boca de unión esmerilada, marca DOCAL, modelo 29/32.
- Soportes y abrazaderas.
- Varios muelles de sujeción.
- Varilla metálica.
- Lana de vidrio químicamente pura, marca PANREAC.
- Arena de Fontainebleau.

Otros equipos

Para tamizar el producto de la reacción de desulfuración:

- 1 tamizador marca FILTRA, con tamices marca CISA de acero inoxidable

Para pesar los reactivos y productos:

- 1 balanza marca SARTORIUS MC 1 analytic AC210S (con cuatro decimales y pesada máxima de 210 gramos).
- 1 balanza marca Nahita ELECTRONIC BALANCE con una precisión de dos decimales y con pesada máxima de 1000g.
- Vasos de precipitados de 100 ml, marca ERMEX.

Para la medida de los caudales:

- 1 cronómetro marca SPORTING, modelo ancre 11 rubis, no serie 923028.
- Flujoímetro inteligente digital marca VARIAN analytical instruments.

Equipos de seguridad:

- Sensor de SO₂, CO₂, O₂, H₂, marca CTX300.
- Máscara facial protectora de gases ácidos marca 3M, modelo 6000.
- Guantes de látex.
- Gafas de seguridad.

Otros usos:

- Agua desionizada obtenida por tratamiento de agua corriente con un destilador.
- Botes de plástico para la conservación de los sólidos obtenidos del ensayo de desulfuración.
- Grasa para el sellado de las bocas esmeriladas, marca PANREAC.
- 2 pinzas metálicas marca BETER.

Anexo II: Condiciones de operación captura SO₂

Condiciones de operación llevado a cabo en cada lanzamiento experimental trabajando con una mezcla de los cuatro gases conjuntamente.

Lanzamiento	1	2	3
Gases			
78 % N ₂	782	782	782
12 % CO ₂	120	120	120
9.5 % Aire sintético	95	95	95
0.03 % SO ₂	3	3	3
Caudal total (ml/min)	1000	1000	1000
Muestra			
LG-F (µm)	0-75	0-75	0-75
Arena (gr)	30.0023	30.0011	30.0095
Reactivo (gr)	2.0016	2.0013	2.0023
Tiempo	Lanzamiento	1 hora	
inicio	12:49	11:38	13:10
finalización	13:49	12:38	14:10
Temperatura °C			
Baño (12 litro)	46	46	45
Baño (18 litro)	60	61	60
Reactor	59	59	59
Presión vapor (mmg)			
Pv (T°C baño 12 litro)	75.75	75.75	71.97
Pv (reactor)	142.82	142.82	136.29
Humedad relativa %	53.04	53.04	52.81

Lanzamiento	1	2	3
Gases			
78 % N2	782	782	782
12 % CO2	120	120	120
9.5 % Aire sintético	95	95	95
0.03 % SO2	3	3	3
Caudal total (ml/min)	1000	1000	1000
Muestra			
LG-F (µm)	75-160	75-160	75-160
Arena (gr)	30.0029	30.0075	30.0066
Reactivo (gr)	2.0091	2.0011	2.0048
Tiempo	Lanzamiento	1 hora	
inicio	11:48	13:30	15:16
finalización	12:48	14:30	16:16
Temperatura °C			
Baño (12 litro)	46	46	45
Baño (18 litro)	60	60	60
Reactor	58	58	58
Presión vapor (mmg)			
Pv (T°C baño 12 litro)	75.75	75.75	71.97
Pv (T°C reactor)	136.29	136.29	136.29
Humedad relativa %	55.58	55.58	52.81

Lanzamiento	1	2	3
Gases			
78 % N2	782	782	782
12 % CO2	120	120	120
9.5 % Aire sintético	95	95	95
0.03 % SO2	3	3	3
Caudal total (ml/min)	1000	1000	1000
Muestra			
LG-F (µm)	160-250	160-250	160-250
Arena (gr)	30.0065	30.0066	30.0065
Reactivo (gr)	2.0015	2.0075	2.0048
Tiempo	Lanzamiento	1 hora	
inicio	12:18	13:40	15:05
finalización	13:18	14:40	16:05
Temperatura °C			
Baño (12 litro)	46	46	45
Baño (18 litro)	61	61	61
Reactor	59	59	59
Presión vapor	(mmg)		
Pv (T°C baño 12 litro)	75.75	75.75	71.97
Pv (T°C reactor)	142.82	142.82	142.82
Humedad relativa %	53.04	53.04	50.39

Lanzamiento	1	2	3
Gases			
78 % N2	782	782	782
12 % CO2	120	120	120
9.5 % Aire sintético	95	95	95
0.03 % SO2	3	3	3
Caudal total (ml/min)	1000	1000	1000
Muestra			
LG-F (µm)	250-355	250-355	250-355
Arena (gr)	30.0011	30.0018	30.0000
Reactivo (gr)	2.0022	2.0018	2.0019
Tiempo	Lanzamiento	1 hora	
inicio	11:00	12:40	14:20
finalización	12:00	13:40	15:20
Temperatura °C			
Baño (12 litro)	46	46	45
Baño (18 litro)	61	61	61
Reactor	58	58	58
Presión vapor	(mmg)		
Pv (T°C baño 12 litro)	75.75	75.75	71.97
Pv (T°C reactor)	136.29	136.29	136.29
Humedad relativa %	55.58	55.58	55.58

Anexo III: Condiciones de operación para la captura CO₂

Condiciones de operación llevado a cabo en cada lanzamiento experimental trabajando con una mezcla de los gases N₂, CO₂, aire sintético sin SO₂.

Lanzamiento	1	2
Gases		
78 % N ₂	785	785
13 % CO ₂	120	120
9.5 % Aire sintético	95	95
Caudal total (ml/min)	1000	1000
Muestra		
LG-F (µm)	0-75	0-75
Arena (gr)	30.003	30.0083
Reactivo (gr)	2.0003	2.0053
Tiempo	Lanzamiento	30 minutos
inicio	16:00	17:00
finalización	16:30	17:30
Temperatura °C		
Baño (12 litro)	46	46
Baño (18 litro)	61	61
Reactor	58	58
Presión vapor (mmg)		
Pv (T°C baño 12 litro)	75.75	75.75
Pv (T°C reactor)	136.29	136.29
Humedad relativa %	55.58	55.58

Lanzamiento	1	2
Gases		
78 % N2	785	785
12 % CO2	120	120
9.5 % Aire sintético	95	95
Caudal total (ml/min)	1000	1000
Muestra		
LG-F (µm)	75-160	75-160
Arena (gr)	30.0063	30.0054
Reactivo (gr)	2.0043	2.0002
Tiempo	Lanzamiento	30 minutos
inicio	18:00	19:45
finalización	18:30	20:15
Temperatura °C		
Baño (12 litro)	46	46
Baño (18 litro)	61	61
Reactor	58	58
Presión vapor	(mmg)	
Pv (T°C baño 12 litro)	75.75	75.75
Pv (T°C reactor)	136.29	136.29
Humedad relativa %	55.58	55.58

Lanzamiento	1	2
Gases		
78 % N ₂	785	785
12 % CO ₂	120	120
9.5 % Aire sintético	95	95
Caudal total (ml/min)	1000	1000
Muestra		
LG-F (μm)	160-250	160-250
Arena (gr)	30.0023	30.0061
Reactivo (gr)	2.0049	2.0017
Tiempo	Lanzamiento	30 minutos
inicio	19:30	20:15
finalización	20:00	20:45
Temperatura °C		
Baño (12 litro)	46	46
Baño (18 litro)	61	61
Reactor	58	58
Presión vapor	(mmg)	
Pv (T°C baño 12 litro)	75.75	75.75
Pv (T°C reactor)	136.29	136.29
Humedad relativa %	55.58	55.58

Lanzamiento	1	2
Gases		
78 % N2	785	785
12 % CO2	120	120
9.5 % Aire sintético	95	95
Caudal total (ml/min)	1000	1000
Muestra		
LG-F (µm)	0-75	0-75
Arena (gr)	30.0099	30.0031
Reactivo (gr)	2.0018	2.0016
Tiempo	Lanzamiento	30 minutos
inicio	15:52	16:40
finalización	16:22	17:10
Temperatura °C		
Baño (12 litro)	46	46
Baño (18 litro)	61	61
Reactor	58	58
Presión vapor	(mmg)	
Pv (T°C baño 12 litro)	75.75	75.75
Pv (T°C reactor)	136.29	136.29
Humedad relativa %	55.58	55.58

Anexo IV: Curvas de ruptura obtenidas para los distintos rangos de partículas.

Curvas de ruptura de las distintas granulometrías del sólido LG-F para muestras de 2 gramos. Se realizaron tres réplicas y se trabajó con la mezcla de gases (N_2 , Aire sintético, CO_2 , SO_2).

