

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
SORBENTES MAGNÉSICO / CÁLCICOS**
(Preparation and characterization of
magnesium / calcium sorbents)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Sandra Herrera Palencia

TÍTULO	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SORBENTES MAGNÉSICO / CÁLCICOS		
AUTOR	Sandra Herrera Palencia		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Josefa Fernández Ferreras		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	04/07/2015

PALABRAS CLAVE/KEYWORDS

Subproductos, Ca (OH)₂, Mg (OH)₂, hidratación, termogravimetría, superficie específica, reactividad.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA/SCOPE

Las empresas de producción de óxidos de magnesio al igual que las de óxido de calcio y cementeras están afectadas por la Directiva de Emisiones Industriales 2010/75 / UE, que establece el consumo asociado y los niveles de emisión, animando a seguir ciertas cuestiones clave del medio ambiente, además de cumplir con los estándares de eficiencia. En la empresa MAGNESITAS NAVARRAS S.A. se obtienen tres subproductos en la fabricación de la magnesia que identificamos como: LG-MgO, LG-D y LG-F.

En estudios anteriores ya se ha descrito la reutilización de algunos de estos subproductos. El conocido como óxido de magnesio de bajo grado (LG-MgO) ha demostrado ser eficaz en varias aplicaciones ambientales como la eliminación de amonio y fosfatos de aguas residuales industriales.

Se puede afirmar que estos subproductos todavía pueden tener una reutilización aprovechable al final de su ciclo de vida, proporcionando un doble beneficio ambiental y económico.

Dentro de esta línea de valorización de subproductos en el grupo CADEF del “Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos” de la Universidad de Cantabria en colaboración con la Universidad de Barcelona se plantea la realización de un estudio de modificación de sólidos residuales de base magnésica y cálcica para su posterior uso en la captación de gases ácidos. En este contexto se plantea como objetivos de este proyecto: preparación de la mezclas modelo de Ca (OH)₂/Mg(OH)₂, la obtención de Ca (OH)₂ a partir de un residuo cálcico y la hidratación de sólidos residuales de la fabricación de la magnesia, así como la caracterización de estos sólidos: Determinación de la distribución del tamaño de partículas, su composición por termogravimetría, área superficial específica BET (Brunauer, Emmet y Teller) y la puesta a punto un test de reactividad de compuestos de magnesio.

RESULTADOS /RESULTS

El trabajo está dividido en tres partes diferenciadas.

La primera describe la preparación de la mezcla del Ca (OH)₂ y Mg (OH)₂, partiendo del hidróxido de calcio procedente de Calcinor S.A. (81 %) y el hidróxido de magnesio procedente de un hidroxicarbonato de magnesio calcinado e hidratado del que disponíamos en el laboratorio, que mediante termogravimetría se ha comprobado que posee una pureza del 67 %. Se ha calculado la superficie específica BET de cada una de las mezclas conociendo la superficie de cada compuesto por separado y se ha determinado la distribución de tamaños de partícula y diámetro medio en masa.

El siguiente punto se ha partido de un subproducto cálcico proporcionado por una empresa de la región el cual se ha molido calcinado e hidratado. De este subproducto

se ha llevado a cabo la determinación de la superficie específica BET que ha resultado ser más alta que la del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ procedente de Calcinor S.A. Mediante termogravimetría hemos obtenido la composición de las muestras en cada etapa a la que se le ha sometido.

Por último se describe la hidratación de tres subproductos de la fabricación de magnesia. Las hidrataciones se han llevado a temperatura ambiente en dos condiciones con distinta relación sólido/líquido. Se ha determinado la distribución de tamaños de partículas de estos sólidos, la superficie específica BET, además del grado de hidratación mediante termogravimetría de los mismos. Por último se ha puesto a punto un test de reactividad para los residuos magnésicos. Se encuentra que la superficie específica de los sólidos aumenta al producirse la hidratación de los mismos, en mayor medida al utilizar mayor cantidad de líquido. Obteniéndose una mayor hidratación en el residuo LG-MgO, que no es en cambio el que aumenta en mayor proporción su superficie.

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

- Se han preparados 3 sólidos modelo a partir de mezclas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- Se ha obtenido $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por molienda, calcinación e hidratación de un subproducto cálcico con una pureza del 73.7 %, que se ensayara en análisis posteriores de captación de gases ácidos.
- Se han preparado sólidos por hidratación de 3 subproductos de la fabricación de magnesia. Se encuentra que la hidratación permite obtener sólidos de menor tamaño de partícula y mayor superficie específica BET que los iniciales, encontrándose que la hidratación aumenta el contenido de hidróxido de Mg en la mayor proporción (364 %) en el subproducto LG-MgO, seguido del LG-F (60%) y por último de LG-D (51 %). Esa misma secuencia se encuentra en las superficies específicas de los sólidos hidratados.
- El test del ácido cítrico para determinar la reactividad del MgO se ha puesto a punto y se concluye que permite diferenciar el comportamiento de los subproductos analizados y la reactividad de sólidos con diferentes tamaños de partícula pero no diferencia la reactividad de sólidos hidratados o sin hidratar.
- La modificación conseguida de estos materiales residuales puede hacerlos reutilizables, con mejores prestaciones, para la captación de gases ácidos producidos en la propia empresa.

BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

- Europa, (2010) Directiva 2010/75/UE, de 24 de Noviembre, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación). Disponible en: <http://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2010-82362>
- Renedo, M.J.; González, F.; Pesquera, C.; Fernández, J. 2006. Estudio de sorbentes preparados a partir de arcillas y CaO o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para la eliminación de SO_2 a bajas temperaturas. Investigación Química Ingeniería Industrial y, 45, pp. 3752-3757

TÍTULO	PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM / CALCIUM SORBENTS		
AUTOR	Sandra Herrera Palencia		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Josefa Fernández Ferreras		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	04/07/2015

PALABRAS CLAVE/KEYWORDS

By-products, Ca (OH)₂, Mg (OH)₂, hydration, thermogravimetry, specific surface, reactivity.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA/SCOPE

The Magnesium Oxide Manufacturing Industries as well as the calcium oxide ones and cements are affected by Industrial Emission Directive 2010/75/UE, encouraging to follow certain key environmental issues, and in addition fulfills efficiency standards. In the company MAGNESITAS NAVARRAS S.A. three by-products are obtained in the manufacture of the magnesia that we identify as: LG-MgO, LG-D and LG-F.

Previous studies have described the reuse of some of these by-products. The so know as low grade magnesium oxide has proven to be effective in several environmental applications such as the removal of ammonium and phosphates from industrial wastewaters.

It can be stated that these by-products may still have a profitable reuse at the end of their life-cycle, providing both, an environmental and economic benefit.

Within this line of recovery of by-products in the CADEF group of the "Department of Chemistry and Process and Resources Engineering" in collaboration with the University of Barcelona it raises a study of modification of waste solids of magnesium base and calcium for later use in the capture of acid gases. In that context, the study aims: preparation of the model mixtures of Ca (OH)₂ / Mg(OH)₂, obtention of Ca(OH)₂ from a calcium residue and hydration of solid waste from the manufacturing of magnesia, as well as the characterization of this solids: Determination of particle size distribution, its composition by thermogravimetry, BET specific surface area (Brunauer, Emmett and Teller) and a reactivity test of magnesium compounds.

RESULTADOS /RESULTS

The work is divided into three distinct parts.

The first describes the preparation of the mixture of Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂, starting from calcium hydroxide from Calcinor S.A. (81%) and magnesium hydroxide from a hydrated and calcined hydroxycarbonate that was available in the laboratory that has been proven, by thermogravimetry, having a purity of 67%. The BET surface area has been calculated, knowing the surface of each compound separately and the particle size distribution and mass median diameter has been determined.

In the following point, starting from a calcium by-product provided by a regional company which has been ground, calcined and hydrated. From this product we've determined the BET specific surface area which has been proven higher than Ca (OH)₂

from Calcinor S.A. By thermogravimetry we have obtained the composition of the samples in each stage.

Finally the study describes the hydration of three by-products from the manufacturing of magnesia. The hydrations have been headed to environmental temperature in two conditions with different solid / liquid ratio. In these solids it has been determined the particle size distribution, BET specific surface area, and the degree of hydration by thermogravimetry. Finally, a reactivity test for magnesium residues has been done. It is found that the surface area of the solids increases with the hydration. Obtaining greater hydration in the LG-MgO residue, which is not, however, the one with the greater surface increment in proportion.

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

- We have prepared three model solids from mixtures of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- It was obtained $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by milling, calcination and hydration of a by-product with a purity of 73.7% in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ that will be tested in subsequent analysis acid of gases capture.
- Solids by the hydration of 3 by-products from the manufacture of magnesia have been also prepared. That hydration allows to obtain solids with lower particle size and BET specific surface area greater than the initial by-products, finding that the hydration increases the magnesium hydroxide content in the highest proportion (364%) in the by-product LG-MgO, followed by LG-F (60%) and finally LG-D (51%). The same sequence is found in the specific surface area of the hydrated solids.
- Citric acid test to determine the reactivity of MgO is set and concludes that it allows to differentiate the behavior of the by-products analyzed and the reactivity of solids with different particle sizes but it doesn't difference the reactivity of hydrated or unhydrated solids .
- The achieved modification of these waste materials can make them reusable for capturing acid gases produced in-house.

BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

- Europe (2010) Directive 2010/75 / EU of 24 November, industrial emissions (integrated prevention and control of pollution). Available in: <http://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2010-82362>
- Renedo, M.J.; González, F.; Pesquera, C.; Fernández, J. 2006. Study of sorbents prepared from clays and CaO or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for SO_2 removal at low temperatures. Industrial and Engineering Chemistry Research , 45, pp. 3752-3757

1. PLANTEAMIENTO	1
1.1. ORIGEN DE LOS SUBPRODUCTOS.....	2
1.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL MGO Y MG (OH) ₂	5
1.2.1. Óxido de magnesio.....	5
1.2.2. Hidróxido de Magnesio (Mg (OH) ₂).....	6
1.3. REACTIVIDAD DEL MgO	6
1.4. LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL.....	8
1.5. FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.	9
1.5.1. Determinación del tamaño de partícula.	9
1.5.2. Determinación superficie BET.....	9
1.5.3. Determinación contenido de las muestras mediante termogravimetría.....	12
1.6. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.....	13
2. DESARROLLO	14
2.1. MATERIAL Y METODOLOGÍA	14
2.1.1. Preparación de sólidos.....	14
2.1.1.1. <i>Materias primas</i>	14
2.1.1.2. <i>Materiales y equipos</i>	17
2.1.1.3. <i>Metodología experimental</i>	18
2.1.2. Caracterización de sólidos.....	22
2.1.2.1. <i>Determinación del tamaño de partícula</i>	22
2.1.2.1.1. <i>Materiales y equipos</i>	22
2.1.2.1.2. <i>Método experimental</i>	23
2.1.2.2. <i>Determinación superficie BET</i>	24
2.1.2.2.1. <i>Materiales y equipos</i>	24
2.1.2.2.2. <i>Método experimental</i>	24
2.1.2.3. <i>Determinación de la composición de las muestras mediante</i> <i>termogravimetría</i>	27
2.1.2.3.1. <i>Materiales y equipo</i>	27
2.1.2.3.2. <i>Condiciones de trabajo</i>	27



2.1.2.4. <i>Determinación de la reactividad del MgO (TEST DEL ÁCIDO CÍTRICO)</i>	28
2.1.2.4.1. Metodología experimental.....	28
2.2. RESULTADOS	29
2.2.1. Sólidos mezcla de Ca (OH) ₂ / Mg (OH) ₂ para usar como modelo de captación de gases ácidos.....	29
2.2.1.1. <i>Preparación de sólidos.</i>	29
2.2.1.2. <i>Distribución de tamaño de partículas.</i>	30
2.2.1.3. <i>Superficie específica BET.</i>	30
2.2.2. Obtención Ca (OH) ₂ a partir de un residuo cálcico.	31
2.2.2.1. <i>Distribución de tamaño de partícula.</i>	31
2.2.2.2. <i>Preparación de la muestra y composición.</i>	31
2.2.2.3. <i>Superficie específica BET.</i>	34
2.2.3. Hidratación subproductos de fabricación de la magnesia.....	34
2.2.3.1. <i>Preparación de los sólidos</i>	34
2.2.3.2. <i>Determinación del tamaño de partícula</i>	35
2.2.3.3. <i>Composición de las muestras.</i>	36
2.2.3.4. <i>Superficie específica BET</i>	41
2.2.3.5. <i>Determinación de la reactividad del MgO (TEST DEL ÁCIDO CÍTRICO): Puesta a punto.</i>	42
3. CONCLUSIONES	48
4. BIBLIOGRAFIA	49
ANEXO 1: TERMOGRAMAS REALIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE SÓLIDOS.	51
ANEXO 2: DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS.	60

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del hidroxicarbonato de magnesio.	14
Tabla 2. Composición química del Ca (OH) ₂	15
Tabla 3. Composición química del residuo cálcico.	15
Tabla 4. Modificación de la terminología a utilizar.	16
Tabla 5. Composición química de los subproductos con contenidos de óxido de magnesio procedentes de MAGNESITAS NAVARRAS S.A.	16
Tabla 6. Condiciones de hidratación del hidroxicarbonato de magnesio calcinado (relación sólido/líquido).	19
Tabla 7. Condiciones de mezcla de Ca (OH) ₂ / Mg (OH) ₂	19
Tabla 8. Condiciones de hidratación del residuo cálcico (relación sólido / líquido).	20
Tabla 9. Condiciones de hidratación de los subproductos de magnesio (relación sólido / líquido).	22
Tabla 10. Muestras analizadas mediante BET.	26
Tabla 11. Relación exacta mezclas sólidas para la captación de gases ácidos.	30
Tabla 12. Diámetro medio del Mg (OH) ₂ y Ca (OH) ₂	30
Tabla 13. Superficie específica de las mezclas formadas por Mg (OH) ₂ y Ca (OH) ₂	31
Tabla 14. Diámetro medio del residuo cálcico sometido a diferentes etapas.	31
Tabla 15. Pérdidas de masa (%) del residuo cálcico en diferentes condiciones.	32
Tabla 16. Composición del residuo cálcico sometido a diferentes etapas.	33
Tabla 17. Condiciones exactas de hidratación de los sólidos (relación sólido/líquido).	35
Tabla 18. Diámetros medios de los subproductos de magnesio.	35
Tabla 19. Pérdidas de masa de los subproductos de magnesio en porcentaje.	39
Tabla 20. Composición LG-MgO inicial e hidratado.	40
Tabla 21. Composición del LG-D inicial e hidratado.	40
Tabla 22. Composición del LG-F inicial e hidratado.	40
Tabla 23. Comparación de valores obtenidos en este estudio y en otros anteriores. [9]	41
Tabla 24. Datos obtenidos del tamizado del hidroxicarbonato de magnesio.	60
Tabla 25. Datos obtenidos del tamizado del Ca (OH) ₂ procedente de Calcinor S.A.	61
Tabla 26. Datos obtenidos del tamizado del residuo cálcico inicial.	62
Tabla 27. Datos obtenidos del tamizado del residuo cálcico molido.	63
Tabla 28. Datos obtenidos del tamizado del residuo cálcico molido-calcinado.	64
Tabla 29. Datos obtenidos del tamizado del residuo cálcico molido, calcinada e hidratado.	65
Tabla 30. Datos obtenidos del tamizado del LG – MgO inicial.	66
Tabla 31. Datos obtenidos del tamizado del LG-MgO hidratado 25/15	67
Tabla 32. Datos obtenidos del tamizado del LG - MgO hidratado 25/100.	68
Tabla 33. Datos obtenidos del tamizado del LG - D inicial	69
Tabla 34. Datos obtenidos del tamizado del LG-D hidratado 25/15.	70
Tabla 35. Datos obtenidos del tamizado del LG-D hidratado 25/100.	71
Tabla 36. Datos obtenidos del tamizado del LG –F inicial.	72

Tabla 37. Datos obtenidos del tamizado del LG-F hidratado 25/15	73
Tabla 38. Datos obtenidos del tamizado del LG-F hidratado 25/100	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 . Proceso de calcinación de la magnesita por la empresa MAGNESITAS NAVARRAS S.A. Se obtienen tres subproductos de magnesio derivados de la magnesia, principal producto comercial.....	2
Figura 2. Comparación de los valores de la superficie específica del residuo cálcico en diferentes condiciones.	34
Figura 3. Termograma del LG-MgO inicial; pérdidas de masa (%) frente a la temperatura (°C).....	36
Figura 4. Termograma LG-MgO hidratado; Pérdidas de masa (%) frente a la temperatura (°C).....	38
Figura 5. Comparación de las superficies específicas del LG-MgO en diferentes condiciones.	41
Figura 6. Comparación de las superficies específicas del LG-D en diferentes condiciones.	42
Figura 7. Comparación superficie específica del LG-F en diferentes condiciones.	42
Figura 8. Comparación de la reactividad de los subproductos de magnesio iniciales...	45
Figura 9. Comparación de la reactividad del LG-F en diferentes condiciones.	46
Figura 10. Comparación de reactividad del LG-F con diferentes tamaños de partícula.	46
Figura 11. Comparación de la reactividad del LG-F en diferentes condiciones de tamaño e hidratación.	47
Figura 12. Termograma del LG-D inicial; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).	51
Figura 13. Termograma del LG-D hidratado; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).....	52
Figura 14. Termograma del LG-F inicial; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).	53
Figura 15. Termograma del LG-F hidratado; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).....	54
Figura 16. Fracción masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del hidroxicarbonato de magnesio.....	60
Figura 17. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG-MgO hidratado 25/15.....	66
Figura 18. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG-MgO hidratado 25/15.....	67
Figura 19. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG - MgO hidratado 25/100.....	68
Figura 20. Fracción de masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG -D inicial.....	69

Figura 21. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG-D hidratado 25/15.....	70
Figura 22. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG-D hidratado 25/100.....	71
Figura 23. Fracción masa acumulada (%) frente al diametro medio (mm) del LG -F.....	72
Figura 24. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG-F hidratado 25/15.....	73
Figura 25. Fracción de masa acumulada (%) frente al diametro medio (mm) del LG-F hidratado 25/100.....	74

1. PLANTEAMIENTO

El óxido de magnesio es el compuesto de magnesio más empleado en la industria principalmente del acero y materiales refractarios. También se utiliza en gran medida en muchos otros sectores industriales, incluyendo las industrias de alimentación animal. Las materias primas para la producción de óxido de magnesio son el carbonato de magnesio natural, cloruro de magnesio o la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) del agua de mar y salinas.

Para la producción de óxido de magnesio (MgO / magnesia), existen dos procesos de producción importantes:

- A partir de carbonato de magnesio, por una reacción de descarbonatación de alta temperatura. El carbonato de magnesio se obtiene de minas de magnesita natural (proceso en seco).
- A partir de cloruro de magnesio, a través de diversos procesos como la reacción de hidrólisis a alta temperatura y precipitación de hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). El cloruro de magnesio puede obtenerse a partir de salinas de disolución de minerales ricos en magnesio con ácido clorhídrico (HCl) y agua de mar (ruta de sintética o proceso húmedo)

La ruta a partir de cloruro de magnesio (proceso húmedo) está disminuyendo debido a que los requerimientos de energía son tres veces más altos que los del proceso de producción de óxido de magnesio a partir de carbonato de magnesio (proceso en seco).

Se producen diferentes tipos de óxido de magnesio (Mg):

- DBM (Dead burned o magnesia sinterizada)
- CCM (Caustic Calcined Magnesia o magnesia caústica)
- FM (Fused Magnesia o magnesia fundida);

mediante el uso del proceso seco basado en magnesita natural extraída (carbonato de magnesio $MgCO_3$). En Europa, la brucita ($Mg(OH)_2$) no se utiliza para la producción de óxido de magnesio. [1].

1.1. ORIGEN DE LOS SUBPRODUCTOS

Las muestras de magnesio objeto de estudio fueron suministradas por la empresa MAGNESITAS NAVARRAS S.A.

El proceso de obtención del MgO de alto contenido a partir de la calcinación de $MgCO_3$, utilizado tanto en el campo agropecuario como en la siderurgia, comienza con la extracción de la magnesita natural a partir de los yacimientos naturales a cielo abierto, tal como se muestra en la figura 1.1.a.

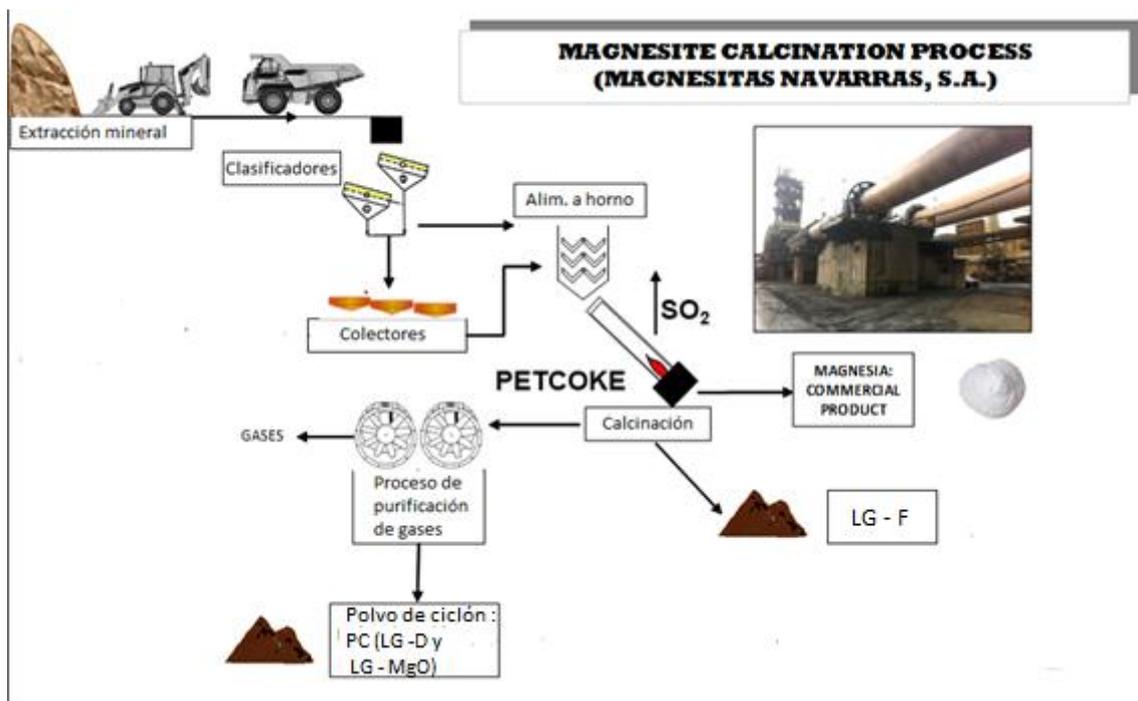


Figura 1 . Proceso de calcinación de la magnesita por la empresa MAGNESITAS NAVARRAS S.A. Se obtienen tres subproductos de magnesio derivados de la magnesita, principal producto comercial.

Las minas a cielo abierto se encuentran próximas a la planta de calcinación, con el objetivo de reducir los costes derivados de su transporte. Antes de ser procesada, la magnesita natural es triturada y cribada en clasificadores granulométricos, con el fin

de aumentar su contenido en el mineral y adecuar su tamaño para ser utilizada como alimentación en los hornos de calcinación.

La calcinación de la alimentación que llega a los hornos tubulares rotatorios se realiza con coque de petróleo. La empresa Magnesitas Navarras, S.A. opera con dos hornos a diferente temperatura de calcinación: el horno de magnesia cáustica, que alcanza una temperatura máxima de 1200°C y el horno para la obtención de magnesia sinterizada (o dead burned), empleada en el campo de la siderurgia, cuya temperatura de calcinación es superior a los 1600°C.

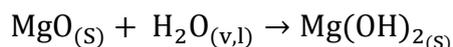
A medida que el mineral entra en cada uno de los hornos de calcinación una corriente de aire de alta temperatura circula en contracorriente, arrastrando una gran cantidad de polvo resultante de la atrición mecánica de las partículas de material en el interior del horno. Los gases de combustión son conducidos 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. El polvo retenido por los filtros de mangas y los ciclones es el denominado polvo de ciclón (PC), subproducto del proceso de calcinación de la magnesita natural.

Por su procedencia y proceso de obtención el PC estará compuesto en su mayoría por MgO. Sin embargo, contenidos importantes de $MgCO_3$ y dolomita $-MgCa(CO_3)_2-$ que no se han llegado a calcinar, así como otros subproductos de la calcinación, se encuentran también presentes en el mismo.

Dependiendo del horno de combustión del que provengan y, por lo tanto, de las condiciones térmicas a las que fue sometido, se pueden obtener dos tipos de MgO: el cáustico o el sinterizado (dead-burned). La magnesia cáustica se obtiene en el primero de los hornos, su tiempo de residencia y temperatura de calcinación es menor, por lo que es un material más poroso y reactivo. Tiene muchas aplicaciones industriales, siendo una de ellas en la ganadería para la alimentación animal o en la agricultura como corrector de suelos ácidos. La magnesia obtenida en el segundo de los hornos se produce a temperaturas altas y con mayores tiempos de residencia en el interior del horno, dando lugar a un producto con un contenido mayor de MgO, siendo este mucho menos reactivo que el MgO cáustico. Su principal aplicación es como material refractario en la industria siderúrgica o como medio de almacenamiento de calor.

Los dos tipos de PC obtenidos en cada uno de los hornos se mezclan a la salida del filtro de mangas, obteniéndose con ello una composición heterogénea final.

El subproducto resultante de la mezcla se atempera con agua y se almacena a la intemperie a la espera de una posible aplicación. Durante este período de tiempo, el agua de atemperación y la humedad ambiental dan lugar a la hidratación del MgO contenido en el PC generando Mg (OH)₂ según la siguiente reacción:

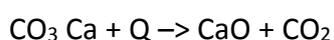


El Mg (OH)₂ obtenido (denominado hidrato) constituye un nuevo subproducto. Que puede revalorizarse para su posterior uso comercial. [2]

En el caso de las muestras de calcio, usadas en este trabajo el proceso de obtención de las mismas podría seguir el proceso de obtención de la Cal Spach que se detalla a continuación:

El proceso de producción empieza en la cantera donde se encuentra nuestra materia prima, la piedra caliza (carbonato cálcico). La piedra caliza se extrae mediante voladuras controladas y posteriormente se tritura y clasifica por tamaños. Mientras que los tamaños de entre 20 y 80 milímetros son destinados a la fabricación de la cal, los tamaños más pequeños se destinan a la obtención de áridos calizos para la fabricación de hormigón, morteros, prefabricados y para la adecuación de caminos. Así se aprovechan las distintas granulometrías que se obtienen en la cantera.

Una vez clasificada la piedra, pasamos al proceso de cocción de esta. Las cales aéreas cálcicas (cal viva) se obtienen por calcinación de calizas, con contenido en carbonato de calcio (CaCO₃) superior al 95% y a una temperatura de entre 900-1.100°C según la siguiente reacción:



Cuando hemos obtenido el óxido cálcico, este se clasifica por tamaños y calidades, dependiendo de cuál va a ser su utilización posterior. [3]

El residuo cálcico utilizado en este estudio proviene de restos de calcinaciones incompletas, almacenadas al aire.

1.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL MgO Y Mg (OH)₂

El óxido de magnesio, hidróxido de magnesio y carbonato de magnesio son compuestos de magnesio que, a diferencia de otras de sus sales, son muy poco solubles en agua. Los dos compuestos más importantes de magnesio son el MgO y el Cloruro de Magnesio (MgCl₂); el primero principalmente para la fabricación de materiales refractarios de magnesia, así como excelente precursor para la obtención del resto de sales de magnesio, y el segundo para la obtención de magnesio metal por electrólisis. El principal uso del MgCO₃ natural es su calcinación para obtener magnesia sinterizada así como para el aislamiento térmico.

1.2.1. Óxido de magnesio

La periclase es una forma natural de óxido de magnesio. Suele encontrarse en contacto con la piedra caliza y la dolomía, en erupciones volcánicas y en rocas serpentinas. No forma piedras ni depósitos salinos porque se convierte en hidróxido de magnesio por acción del vapor de agua de la atmósfera. Las fuentes primarias de la magnesia producida industrialmente son la magnesita natural, el agua de mar y las salinas naturales o sintéticas. Cuando se forma a partir del agua de mar o la salmuera, se tiene hidróxido de magnesio como producto intermedio.

La magnesia tiene numerosas aplicaciones técnicas debido a su alto punto de fusión, resistencia química, alta conductividad térmica, baja conductividad eléctrica y actividad biológica. Para otras aplicaciones se sinteriza para formar la magnesia sinterizada (conocida también como magnesia sínter o dead-burned) usada principalmente para aplicaciones refractarias en la industria metalúrgica como se ha comentado anteriormente. El material conocido como magnesia cáustica se usa en la agricultura como corrector de suelos ácidos, como aditivo en la alimentación animal para paliar la carencia de magnesio y en la industria de la construcción para la

formulación de cementos y morteros especiales. La magnesia fundida se produce en hornos de arco eléctrico a temperaturas de 2800 °C, es más densa que la sinterizada y se usa como material refractario y para algunas aplicaciones especiales como en reactores nucleares. En Europa se produce en pequeñas cantidades.

La magnesia es estable a temperaturas de hasta 2300°C en atmósferas oxidantes y hasta 1700°C en atmósferas reductoras. Posee una estructura cristalina.

1.2.2. Hidróxido de Magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

Conocido también como brucita, rara vez se encuentra como mineral en forma natural. Suele obtenerse por precipitación a partir del agua de mar o a partir de salinas por acción del hidróxido de calcio o por precipitación de sales solubles de magnesio.

Tiene una estructura cristalina.

La utilización del hidróxido de magnesio está ganando popularidad como un sustituto del hidróxido sódico y cálcico en el tratamiento de aguas residuales y otras aplicaciones medioambientales. Asimismo, su descomposición endotérmica a temperaturas superiores a la descomposición del hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) pero inferior a la del hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), permite utilizar este producto como cargas ignífugas o retardantes de llama en la formulación de plásticos o morteros de revoco en procesos de protección pasiva contra el fuego. [2]

1.3. REACTIVIDAD DEL MgO

En el presente estudio se hará referencia a la reactividad del MgO .

Ya se ha descrito anteriormente como el MgO contenido en las muestras del polvo de ciclón (PC) utilizadas en este estudio puede proceder de dos condiciones de calcinación diferentes en tiempo y temperatura. El denominador común de ambas es su baja reactividad. Hay una relación entre las condiciones de calcinación, la reactividad del MgO y su comportamiento en la hidratación, siendo la temperatura el factor dominante.

Durante la calcinación pueden ocurrir ciertos cambios estructurales que son los responsables del detrimento en la reactividad al subir la temperatura de calcinación.

Por lo tanto al aumentar el tiempo de calcinación, el área específica y la reactividad disminuyen, existiendo incluso una relación directa pero no lineal entre la velocidad relativa de hidratación y el área específica de ciertas muestras de MgO estudiadas.

Atendiendo al proceso de calcinación de la magnesita natural para la obtención de magnesia visto anteriormente, se pueden obtener dos tipos de polvo de ciclón (PC): uno que en su mayoría estará compuesto por MgO del tipo cáustico y otro en que su composición será en mayor medida de tipo sinterizada. La homogeneización y preparación de una buena mezcla resultará decisivo en el comportamiento reactivo durante los ensayos de hidratación.

La magnesia cáustica es muy reactiva, es un material cristalino muy fino que se produce cuando el MgCO_3 se calcina ligeramente por encima de su temperatura de descomposición. Puede llegar a ser el producto final en el proceso de calcinación o quemarse más para obtener magnesia sinterizada. La temperatura a la cual se calcina oscila entre 600-1000°C. Su contenido en MgO varía de entre 65-99% en peso, llegándose incluso al 99,9% en pureza. La magnesia cáustica que es muy reactiva puede incluso llegar a tener un área superficial específica de hasta $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Según la temperatura de calcinación y relacionado con las características del producto, este se denomina light burned (870-1000°C), hard burned (1100-1500°C) o dead burned (1600-2000°C). El primero es hidratable en agua fría y soluble en ácido diluido. Suele tener una densidad de $0,3-0,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y un área específica (BET) que puede oscilar entre los $10-65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Sin embargo, y a medida que aumenta la temperatura de calcinación, disminuye la superficie específica del material y su reactividad. Así por ejemplo, la magnesia cáustica de tipo hard burned tiene una densidad de $1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con una superficie específica que puede oscilar entre los $3-6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La magnesia sinterizada (también conocida como magnesia clínker o magnesia dead-burned) posee cualidades que dependen no sólo de la composición química sino también de su densidad o porosidad. La capacidad de sinterización decrece considerablemente al aumentar la pureza lo que dificulta conseguir densidades altas.

La densidad a granel final del sínter depende de la composición química, temperatura y tiempo de sinterización y del grado de compresión previa.

Dependiendo del contenido de agentes en flujo, la sinterización se lleva a cabo desde 1700 a 2000°C durante 2-15 horas. [2]

1.4. LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL

La Comisión Europea, a través de las Mejores Técnicas Disponibles (BAT) Documento de Referencia de la Directiva de Emisiones Industriales 2010/75 / UE [4], ha establecido el consumo asociado y los niveles de emisión para el cemento, cal y las Industrias manufactureras del óxido de magnesio, animando a seguir ciertas cuestiones clave del medio ambiente, además de cumplir con los estándares de eficiencia. Estos consideran la reducción de las emisiones de SO₂ mediante la reutilización de materia particulada recogida, subproductos o residuos siempre que sea posible. De ese modo los estándares de desulfuración podrían lograrse siguiendo el camino hacia la sostenibilidad, minimizando el uso de materias primas naturales, y promoviendo la reutilización de desechos y residuos. Sin embargo, esto requiere la investigación de alternativas adecuadas. En el marco de este tema, ya se ha descrito la mejora en la desulfuración de suspensiones de cal hidratada que se mezclan con cenizas volantes de carbón. Esta mejora se atribuye principalmente a la presencia de silicato de calcio hidratado - (CaO) x- (SiO₂) y- (H₂O) - formado a partir de la reacción entre el calcio y silicato que se encuentra en las cenizas volantes. Otras alternativas incluyen el uso de partículas de cemento residuales como agente de desulfuración, con eficacia equivalente a la piedra caliza e hidróxido de calcio. Por lo tanto, la investigación en la reutilización de subproductos o residuos promovida por la citada Directiva parece ser la ruta hoy en día para la viabilidad económica y sostenibilidad de cualquier instalación de combustión.

En trabajos bibliográficos previos [5] ya han descrito la reutilización de algunos de los subproductos obtenidos a partir de la calcinación de magnesita natural. Estos subproductos son generalmente conocido como magnesio (hidr) óxido de bajo grado (LG-MgO / Mg (OH) ₂) que han demostrado ser eficaces en varias aplicaciones ambiental tales como la estabilización de polvo de horno de arco eléctrico previo al

vertedero, en la eliminación de amonio y fosfatos de aguas residuales industriales, como relleno ignífugo en polímeros o para la formulación de polímeros.

En consecuencia, se puede afirmar que estos subproductos todavía tienen una reutilización aprovechable al final de su ciclo de vida, proporcionando un doble beneficio ambiental y económico. Su reutilización como agentes de desulfuración en húmedo ha sido ya comprobada como una opción sostenible que permita extender su ciclo de vida. [6]

1.5. FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

1.5.1. Determinación del tamaño de partícula.

El tamizado es un método físico para separar mezclas. Consiste en hacer pasar una mezcla de partículas sólidas de diferentes tamaños por un tamiz o colador.

Las partículas de menor tamaño pasan por los poros del tamiz atravesándolo y las grandes quedan retenidas por el mismo.

Es un método muy sencillo utilizado generalmente en mezclas de sólidos heterogéneos, como piedras y arena, en la cual la arena atravesara el tamiz y las piedras quedaran retenidas. Se lleva a cabo utilizando un juego de tamices, cada uno de ellos caracterizado por la luz de malla.

El diámetro de las partículas retenidas en un tamiz (\bar{d}_i), es el diámetro medio aritmético entre la luz de tamiz por el que han pasado y la del tamiz en el que han sido retenidas. Los resultados del tamizado son en masa o en fracciones en masa.

$$d_{mm} = \frac{\sum m_i \cdot \bar{d}_i}{\sum m_i}$$

Donde m_i es la fracción de masa retenida (gr) y d_{mm} es el diámetro medio (mm). [8]

1.5.2. Determinación superficie BET

La determinación del área superficial específica, se engloba dentro de las técnicas de caracterización de sólidos porosos las cuales están basadas en la adsorción de fases gaseosas. La determinación de la superficie específica aplica la adsorción física, fisisorción (la adsorción es reversible, el gas adsorbido se puede desorber), de un fluido gaseoso sobre un sólido poroso a temperatura constante. Las cantidades de gas adsorbidas serán función de la temperatura (disminuye al aumentar la temperatura), de la presión (aumenta la adsorción con la presión), del tamaño y porosidad del sólido, y del tamaño de molécula del gas que se adsorbe. La representación de la cantidad de gas adsorbida (normalmente se utiliza masa o volumen de gas por unidad de masa de sólido, X_m y V_m respectivamente) frente a la presión relativa del gas (P/P_0) será la isoterma de adsorción. Existen varios tipos de isotermas con formas más o menos sigmoidales, pero solamente en aquellas en las que se pueda determinar el punto de inflexión se podrá determinar la superficie específica, ya que dicho punto de la isoterma de adsorción corresponde con la presencia en la superficie del sólido adsorbente de una monocapa formada por las moléculas del gas (adsorbato). Al aumentar la presión se irán situando más capas de gas sobre el sólido.

El gas que se utiliza para la adsorción es el nitrógeno, las moléculas de este gas (adsorbato) a baja temperatura y a presiones reducidas forman una monocapa sobre la superficie del sólido poroso (sustrato, adsorbente) que depende únicamente del tamaño de la molécula de N_2 , que es de 0.162 nm^2 , disponiéndose tan adyacentemente como pueden e independientemente a la estructura atómica del sustrato.

Para determinar la superficie específica del sólido mediante adsorción de gases se considera que, cuando sobre la superficie del sólido esté formada la monocapa de gas, el área superficial del sólido es igual al área proyectada de las moléculas de gas. Entonces, para determinar área superficial del sólido es necesario conocer la masa o volumen de gas adsorbida por el sólido (normalmente por unidad de masa de sólido, X_m y V_m respectivamente) cuando se ha formado la monocapa sobre él. El valor de dicha cantidad de gas adsorbida se obtiene de la isoterma de adsorción, la cual puede conocerse bien de forma gráfica (en cuyo caso sólo es necesario conocerla hasta el punto de inflexión ya que es cuando está formada solamente la monocapa) o por su

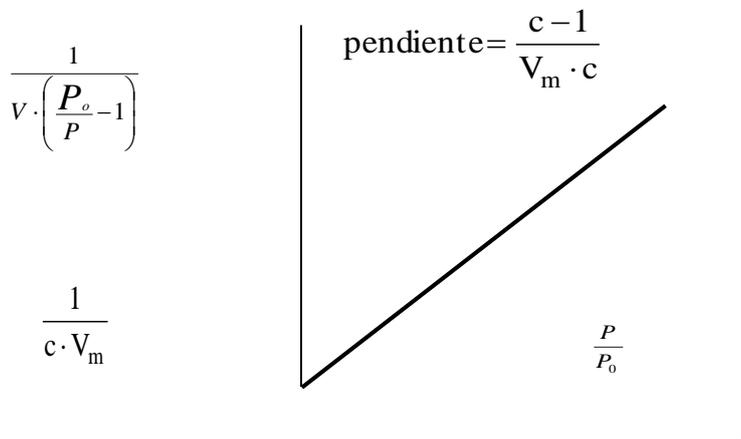
expresión matemática que, en función de V_m , se obtiene la siguiente expresión suponiendo que se cumplen los criterios de adsorción propuesto por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller. Por ello la superficie específica que se obtiene se llama B.E.T.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c \cdot \frac{P}{P_0}}{\left[1 + (c-1) \cdot \frac{P}{P_0}\right] \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}$$

Donde P es la presión de equilibrio para el recubrimiento de una determinada superficie, P_0 es la presión de vapor del N_2 a la temperatura medida, V representa el volumen de nitrógeno adsorbido, V_m es el volumen requerido para cubrir la superficie con una monocapa del adsorbato, y por último C es una constante relacionada con el calor de adsorción.

Como puede observarse se relaciona el volumen de gas adsorbido con las presiones. Si linealizamos dicha expresión, es decir la transformamos en la ecuación de una recta, obtenemos la ecuación BET, con la que se determina el volumen de gas adsorbido en la monocapa, V_m , necesario para calcular la superficie específica. Dicha ecuación BET es la siguiente:

$$\frac{1}{V \cdot \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{c-1}{c \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$



Esta ecuación implica una relación lineal entre el primer término de la ecuación y la presión relativa del gas (P/P_0), pero el intervalo de linealidad sólo se cumple para los valores de presión reducida del gas (P/P_0) comprendidos entre 0.05 y 0.3 en la isoterma de adsorción, intervalo en el cual se determina el valor de V_m con el que se determina la superficie específica según la siguiente expresión (en función de V_m):

$$SBET \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{V_{monocapa} \left(\frac{cm^3}{g} \right) \cdot N \left(\frac{moleculas}{mol} \right) \cdot Am \left(\frac{m^2}{molecula} \right)}{V_{molar} \left(\frac{cm^3}{g} \right)}$$

Donde Am el área proyectada de la molécula de nitrógeno y N/V_{molar} es el número de abogadro por unidad de volumen gas. [7]

1.5.3. Determinación contenido de las muestras mediante termogravimetría.

Un análisis termogravimétrico dinámico es una técnica instrumental con la que se mide la variación masa, de forma continua, de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Las variaciones de masa dan información sobre si se produce la descomposición de la muestra para dar un producto volátil, es decir, la muestra pierde masa, o reacciona en otros componentes, en este caso se observará un aumento de la masa.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. [8]

1.6. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.

Este trabajo fin de grado se ha llevado a cabo dentro del grupo CADEF del “Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos” de la Universidad de Cantabria en colaboración con la Universidad de Barcelona para el estudio de sólidos residuales de base magnésica y cálcica y su uso en la captación de gases ácidos de acuerdo con los siguientes objetivos:

1. Preparación de sólidos:
 - Por mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para usar como modelo de captación de gases ácidos.
 - A partir de un residuo cálcico.
 - Por hidratación de sólidos residuales de la fabricación de la magnesita con alto porcentaje en óxidos.

2. Caracterización de sólidos:
 - Determinación del tamaño de partículas.
 - Determinación de su composición por termogravimetría.
 - Determinación de su área superficial específica mediante el método BET (Brunauer, Emmet y Teller).
 - Puesta a punto de un test de reactividad de compuestos de magnesio.

2. DESARROLLO

2.1. MATERIAL Y METODOLOGÍA

2.1.1. Preparación de sólidos

2.1.1.1. Materias primas

➤ Para la preparación de sólidos mezcla de Mg (OH)₂ y Ca (OH)₂ se usa hidroxicarbonato de magnesio calcinado e hidratado y Ca (OH)₂ proveniente de la empresa Calciner S.A. A continuación se detalla su composición:

- Hidroxicarbonato de magnesio. Proveniente de la casa comercial PROBUS.

Riqueza (Complex.)	Aprox. 38 % en MgO
Ins en acido clorhirico	0.05 %
Subst. Solubles en agua	1 %
Cloruro (Cl ⁻)	0.05 %
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	0.1 %
Arsenico (As)	0.0002 %
Calcio (Ca)	0.5 %
Hierro (Fe)	0.05 %
Metales pesados (en Pb)	0.005 %

Tabla 1. Composición química del hidroxicarbonato de magnesio.

- Hidróxido cálcico: procedente de la empresa CALCINOR S.A. (Alzo/Guipúzcoa), de calidad comercial.

Ca (OH)₂ (%)	81.261
CaCO₃ (%)	8.74
Impurezas	8.739

Tabla 2. Composición química del Ca (OH)₂.

- Obtención de Ca (OH)₂ por molienda, calcinación e hidratación de un subproducto cálcico. Su composición se obtiene mediante termogravimetría (Anexo 1) y es la siguiente:

Ca (OH)₂ (%)	40.3
CaCO₃ (%)	48

Tabla 3. Composición química del residuo cálcico.

- Hidratación de subproductos de la fabricación de magnesita. A continuación se indica la etapa en la que se forman y su composición química.
 - La empresa denomina estos subproductos: PC 8, Dolomia P y Caústica P. Las principales diferencias entre ellos, además de su origen, son su tamaño de partícula y el contenido de Mg / Ca. Las muestras seleccionadas fueron suministradas por Magnesitas Navarras S.A. Se recogieron todas las muestras durante el proceso de calcinación para la obtención de magnesita y su origen se describe a continuación. Una vez que el mineral de magnesita se extrae de los depósitos naturales y es seleccionado, se alimenta en dos hornos rotatorios a 1200°C y 1600°C, respectivamente, para la calcinación. Los gases generados a partir de estos dos hornos son llevados a un sistema de control de la contaminación del aire donde partículas en movimiento se recogen en filtros de mangas. Denominado por la empresa como polvo de ciclón (PC) y se denominará LG – MgO (Low – grade). El segundo subproducto en cuestión es el material de polvo recogido cuando el mineral natural sacado de la cantera está

enriquecido en dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ y, por tanto lo denominarn Dolomia Polvo y se denominara LG –D (Low Grade Dolomia). A la salida de los hornos rotatorios el producto calcinado es posteriormente templado al aire y físicamente clasificado con respecto al tamaño de partícula. La fracción más pequeña de magnesia cáustica calcinada se separa y se recoge como MgO fino (LG-F). Esta fracción actualmente no es rentable. [9]

A continuación identificamos la terminología que vamos a utilizar para estos subproductos ya que los anteriormente descritos corresponde a la empresa:

<u>Terminología dada por la empresa</u>	<u>Terminología a utilizar</u>
PC 8	LG - MgO
Dolomia	LG – D
Caústica P	LG - F

Tabla 4. Modificación de la terminología a utilizar.

La composición química de estos subproductos es la siguiente [9] :

	LG - MgO	LG - D	LG - F
Mg (OH)₂	3.4	3.9	3.4
Mg (CO)₃	19.5	11.1	-
CaMg (CO₃)₂	7.8	34.6	1.7
CaCO₃	16.7	11.1	0.7
MgSO₄	0.6	4.6	-
MgO	51.3	24.5	76.7
CaO	-	6.9	8.6
CaSO₄	1.2	3.7	-
Resto	-	-	11.1

Tabla 5. Composición química de los subproductos con contenidos de óxido de magnesio procedentes de MAGNESITAS NAVARRAS S.A.

2.1.1.2. Materiales y equipos

Los materiales y los equipos utilizados en la preparación e hidratación de los sólidos son los siguientes:

- Balanza marca SARTORIUS MC1, Analytic AC2105, utilizada en las pesadas de reactivos.
- Vaso de precipitados de 250 ml, para mezclar los reactivos según el orden de adición correspondiente, marca ERMEX.
- Cápsulas de porcelana modelo 127/80 para introducir las muestras en la estufa.
- Estufa marca SELECTA, modelo 235, rango 0°C a 220°C
- Desecador relleno con gel de sílice, para enfriar las muestras sin que capten humedad.
- Mufla, controlador de temperatura HOBERSAL HK-11, temperatura máxima 1000°C.
- Molino de mandíbulas marca RESTSCH BB51, cuya función es disminuir el tamaño de los materiales, lo utilizamos en el residuo de calcio para disminuir las piedras a menor tamaño.
- Probeta de 50 ml
- Un agitador-calentador marca SELECTA AGIMATIC-N (4)
- Trompa de agua para vacío.
- Papel de filtro.
- Kitasato. Se utiliza en la hidratación. La salida de este se encuentra unida a la trompa de vacío mediante el cual se produce la succión.

2.1.1.3. Metodología experimental

- Formar sólidos mezcla de Ca (OH)₂ / Mg (OH)₂ para usar como modelo de captación de gases ácidos.

Puesto que disponemos en el laboratorio de hidroxicarbonato de magnesio se lleva a cabo la preparación de Mg (OH)₂ a partir del mismo. Para ello:

1. Una parte del hidroxicarbonato de magnesio (aprox. 75 gr), conocido su análisis termogravimétrico, se vierten en dos capsulas de porcelana que se introducirán a la mufla para conseguir que el mayor porcentaje de carbonato pase a ser óxido de magnesio, para la posterior hidratación.

La programación para la misma ha sido de:

- Velocidad de 20 °C/min hasta 650 °C
- Tiempo de mantenimiento de 2 horas

Una vez sacado de la mufla al salir muy caliente lo llevamos a un material refractario, en nuestro caso un ladrillo. Cuando vemos ha enfriado y que este por debajo de 100 °C lo introducimos en el desecador hasta temperatura ambiente para una posterior pesada. Lo comprobaremos que está seco pesándolo una primera vez e introduciéndolo de nuevo en el desecador durante 1 hora, después de esta hora se volverá a pesar y si está en el mismo valor la muestra ya estará seca sino volveremos a repetir el proceso de introducirlo al desecador de nuevo.

2. Después de esto, se lleva a cabo la hidratación a temperatura ambiente 2 horas con una relación 1/10 sólido/ H₂O como se detalla en “hidratación de subproductos de la fabricación de la magnesia”, a diferencia de que se utilizan diferentes cantidades de reactivo, las cuales se indican a continuación.

Hidroxicarbonato de magnesio calcinado (g)	H₂O (ml)	Relación sólido/líquido
10.0005	100	1/10

Tabla 6. Condiciones de hidratación del hidroxicarbonato de magnesio calcinado (relación sólido/líquido).

3. Una vez que se tiene la muestra hidratada el sólido que se prepara será la mezcla de Ca (OH)₂ con el Mg (OH)₂ previamente preparado, las condiciones de preparación del sólido son las siguientes:

- Orden de adición, primero el Ca (OH)₂ y después el Mg (OH)₂
- Mezclado manual a temperatura ambiente en vaso de precipitados.
- Almacenado y etiquetado

En la tabla siguiente se indica la relación Ca (OH)₂ / Mg (OH)₂ que se llevó a cabo para la formación de los sólidos cuyo fin es utilizarlos en los ensayos de captación de gases ácidos posteriores:

Nombre de la muestra	Ca(OH)₂ (g)	Mg(OH)₂ (g)
S1	8	2
S2	5	5
S3	8	2

Tabla 7. Condiciones de mezcla de Ca (OH)₂ / Mg (OH)₂.

➤ Obtención Ca (OH)₂ a partir de un subproducto cálcico.

Ya que disponemos en el laboratorio de un subproducto cálcico se quiere llevar a cabo la preparación de Ca (OH)₂ para un posterior estudio de su capacidad de capturar los gases ácidos. A continuación se explican los distintos pasos seguidos para la preparación del mismo:

1. Al disponer de un residuo formado por partículas de gran diámetro se ha realizado una molienda con la utilización de un molino de mandíbulas (marca RESTSCH BB51), se ha introducido 79.42 gramos de muestra durante 5 minutos y eligiendo una separación entre las mandíbulas de 0.5 mm.
2. Seguidamente se llevó a cabo una calcinación de la muestra molida (29.1028 gr) , para ello las condiciones elegidas fueron:
 - Velocidad de 20 °C/min hasta 850 °C
 - Mantenimiento de la temperatura durante 2 horas
3. Por último se lleva a cabo la hidratación de la muestra molida y calcinada siguiendo los mismos pasos marcados en el punto de “hidratación de subproductos de la fabricación de la magnesia”.

Subproducto cálcico molido- calcinado-hidratado (g)	H₂O (ml)	Relación sólido/líquido
25.3231	100	1/4

Tabla 8. Condiciones de hidratación del residuo cálcico (relación sólido / líquido).

➤ Hidratación de subproductos de la fabricación de la magnesia.

A continuación indicamos los pasos que se llevan a cabo para realizar las hidrataciones de los 3 subproductos (LG-MgO ; LG- D ; LG-F)

Preparación de la muestra:

Se pesa el vaso de precipitados vacío y se anota. A continuación se añade la cantidad de solido necesario, y se vuelve a anotar. Por lo que el peso final será el del vaso de precipitados y el sólido.

En el mismo vaso de precipitados se vierte la cantidad de agua desionizada que corresponda. Después se introduce el imán agitador.

Preparación del sólido:

Se coloca el vaso de precipitados junto con el imán en la placa agitadora-calefactora a temperatura ambiente a una velocidad de 700 r.p.m. de forma que la agitación permita una hidratación homogénea sin que se produzcan salpicadura.

Se agita durante 2 horas.

Separación del sólido y el agua:

En el caso de 100 ml de agua, pasadas las dos horas se desconecta la placa agitadora y se retira el agitador. A continuación se lleva a cabo la separación de la muestra mediante la utilización de un Kitasato. La salida de este se encuentra unida a la trompa de vacío mediante la cual se produce la succión. Vertemos el sólido sobre el embudo Buschner el cual tendrá un filtro donde reposará la muestra. Se sabrá que ha terminado cuando el embudo no vierta más agua, se dejará secar durante 15 minutos al aire antes de pasar a la estufa.

En el caso de añadir la mínima cantidad de agua, se procede de la misma manera pero añadiendo la mínima cantidad para realizar la hidratación y no tengamos que separar agua sobrante en el Kitasato a vacío sino directamente en la estufa a 110 °C.

Secado de la muestra:

Seguidamente con la ayuda de unas pinzas se saca el filtro en el que reposa el sólido y se coloca sobre un vidrio reloj pesado previamente, lo cual será introducido en la estufa a 110 °C durante un día entero, al día siguiente se saca de la estufa y se introducirá en el desecador hasta temperatura ambiente, normalmente unos 20 minutos.

A continuación, se comprobará si el peso es constante realizando una primera pesada y se vuelve a introducir en la estufa durante 2 horas. La operación anterior se repetirá para comprobar si las pesadas coinciden.

Disgregación del sólido:

Una vez se tiene el sólido a temperatura ambiente seco y libre de humedad se pasa a la trituration del mismo.

En este caso se tritura con el mortero, de forma que se disgreguen las partículas sin llegar a romperlas, para poder mantener el tamaño inicial de partícula.

Almacenamiento y etiquetado:

Por último se guarda el sólido ya disgregado en un bote de plástico y se etiqueta indicando el contenido del bote, con las condiciones de hidratación en las cuales se ha preparado el sólido y la fecha de preparación.

En la siguiente tabla se muestran las condiciones de hidratación que se van a llevar a cabo:

LG – MgO (g)	LG – D (g)	LG – F (g)	H ₂ O (ml)	Relación sólido/líquido
25	-	-	100	1/4
25	-	-	15	1/0.6
-	25	-	100	1/4
-	25	-	15	1/0.6
-		25	100	1/4
-		25	15	1/0.6

Tabla 9. Condiciones de hidratación de los subproductos de magnesio (relación sólido / líquido).

2.1.2. Caracterización de sólidos

2.1.2.1. Determinación del tamaño de partícula

2.1.2.1.1. Materiales y equipos

El material y los equipos utilizados en la determinación de la distribución de tamaño de partículas son los siguientes:

- Tamices de acero inoxidable marca CISA, de luz de malla de diferentes diámetros (2, 1,0.4, 0.3, 0.2, 0.15, 0.08, 0.04 mm).
- Un tamizador, marca CISA R.20.
- Balanza analítica marca SARTORIUS MCI, AnalyticAC2105. Para la pesada de los sólidos.
- Sólidos obtenidos anteriormente.

2.1.2.1.2. Método experimental

El método experimental seguido es el siguiente:

Lo primero de todo es pesar la muestra mediante una balanza vertiendo el residuo en un vaso de precipitados tarado. Se pesa cada tamiz también vacío por separado. Montamos el conjunto de tamices empezando siempre con el de mayor luz de malla en la parte superior y el de menos luz de malla en la parte inferior. Por debajo se coloca la tapadera y encima se coloca una tapa.

Una vez que hemos tenido la muestra ya pesada se introduce por el tamiz de mayor luz. El conjunto se ha de colocar siempre bien sujeto en el equipo.

Ponemos en marcha el equipo encendiendo el interruptor que está detrás de la tamizadora. Seguidamente seleccionamos el número de tamices a utilizar en nuestro caso 8. Ajustamos el nivel de potencia (salvo que se tenga alguna referencia ha sido elegido un nivel medio) y el tiempo que se quiere. En nuestro caso hemos realizado un primer tamizado de 10 minutos y un segundo tamizado a la misma potencia de 15 minutos.

Y damos a RUN. Podemos pararlo o ponerlo en pausa.

Una vez finalizado, el equipo nos alertará mediante un pitido, se finaliza pulsando en STOP y se apaga el mismo. Desenroscamos los tornillos y se ira pesando en la balanza de tamiz en tamiz.

2.1.2.2. *Determinación superficie BET*

2.1.2.2.1. Materiales y equipos

El material y los equipos utilizados en la determinación de la superficie específica de los sólidos preparados son los siguientes:

- Equipo ASAP 2010-Micromeritics para la aplicación del método BET. Este equipo lleva incorporado un módulo informático para el software de análisis como tratamiento de datos.
- N2 líquido, para surtir las necesidades del equipo de análisis.
- Una balanza marca Sartorius MC1, Analytic AC210S. Para la pesada de los sólidos.
- Sólidos obtenidos anteriormente.

2.1.2.2.2. Método experimental

Antes del inicio de cualquier operación hay que asegurarse de que el equipo se encuentra en las condiciones de trabajo requeridas, es decir, correctas conexiones del aparato, selección de la entrada del gas nitrógeno (el equipo cuenta con una entrada de gas helio para la limpieza periódica de las conducciones, y otra para la entrada de gas kriptón que se emplea en el análisis de sólidos con superficies específicas menores de $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$), así como la verificación del nivel de nitrógeno líquido en el Dewar, y si fuera preciso llenarlo.

Tras asegurarse de las correctas condiciones del equipo se procede a pesar el porta-muestras, "sample tube", el cual es un matraz de vidrio de cuello largo y angosto que

finaliza en un bulbo donde se introduce la sustancia a analizar. A continuación se introduce en dicho porta-muestras una cantidad del sólido a analizar, que puede oscilar entre 0.25 y 0.30 gramos (no será menor pues ocasionaría desviaciones en los resultados).

Se pesa el porta-muestras junto con su contenido, de tal forma que la diferencia entre este peso y el peso del porta-muestras vacío nos da el peso exacto de la muestra a analizar. Se introduce después una varilla de vidrio larga, "fille rod", cuya finalidad es evitar que las partículas del sólido salten al intrusionar a presión los volúmenes de nitrógeno. El porta-muestras se cierra herméticamente con un tapón, "seal frit", que a su vez sirve de válvula para la entrada del N_2 .

El sólido contenido en el porta-muestras se coloca en el equipo de adsorción, envolviendo el bulbo en una manta calefactora eléctrica, y se procede a realizarle una desgasificación, que es un proceso previo al análisis para eliminar cualquier impureza que estuviese retenida en la superficie del sólido analizado. Esto se consigue haciendo el vacío a una temperatura de 140 °C (suficiente para eliminar las impurezas sin producir descomposición de la muestra). Se mantiene dicha temperatura hasta que la presión descienda hasta al menos 5 mmHg. El proceso de desgasificación dura en torno a 24 horas.

Transcurrido dicho tiempo se desconecta la función de desgasificación, se apaga la manta calefactora, se retira el porta-muestras y se pesa una vez que alcance la temperatura ambiente, de esta forma determinamos el peso de la muestra una vez desgasificada. Hay que tener en cuenta que antes de conectar la función de desgasificación y después de desconectarla, se debe permitir la entrada de algo de gas en las conducciones, para que alcancen la presión atmosférica, pues al trabajar a vacío podría originarse una descomposición de la muestra.

Se conecta el porta-muestras a la parte de análisis, en el equipo de adsorción, cubriéndole con una funda aislante térmica. Se indica a través del software las condiciones de análisis, de presión, la información que deseamos obtener y el instante de comienzo; con esto el Dewar de N_2 se eleva automáticamente hasta cubrir totalmente el porta-muestras, momento en el cual se coloca en su parte superior una

tapa aislante para evitar que se evapore el N₂ líquido de su interior. En cuanto el porta-muestras alcance la temperatura del N₂ líquido (77 °K) comienza el análisis.

El análisis se lleva a cabo midiendo los volúmenes de N₂ adsorbidos sobre una muestra del sólido, al ir aumentando la presión relativa del gas (aproximadamente de 0.05 a 0.2) a 77 °K (temperatura del N₂ líquido); ya que conforme se incrementa la presión relativa, el volumen de gas adsorbido es mayor. El proceso requiere aproximadamente siete horas.

El equipo informático nos suministra los datos del análisis en forma de informes que recogen, entre otros datos: volumen de N₂ adsorbido para cada presión relativa, representación de la ecuación BET y todos los valores obtenidos de la misma (pendiente, ordenada, volumen de N₂ adsorbido en la monocapa (V_m), constante de corrección (c)) con los que se determina el área superficial BET (en m²/g). [7]

En la siguiente tabla indicamos las muestras que se han analizado mediante este proceso:

Nombre de las muestras	Contenido de las muestras
B1	LG – MgO (25/100)
B2	LG – D (25/15)
B3	LG – D (25/100)
B4	LG – F (25/15)
B5	LG – F (25/100)
B6	Residuo cálcico (inicial)
B7	Residuo cálcico (molido)
B8	Residuo cálcico (molido-calcinado-hidratado)
B9	Hidroxicarbonato de magnesio calcinado-hidratado

Tabla 10. Muestras analizadas mediante BET.

2.1.2.3. Determinación de la composición de las muestras mediante termogravimetría.

2.1.2.3.1. Materiales y equipo

El equipo utilizado en éste trabajo es una termobalanza SETARAM Setsys Evolution con la que se pueden llevar a cabo experimentos termogravimétricos desde temperatura ambiente hasta 1600 °C en diferentes atmósferas. Dispone de un reactor de cuarzo para trabajar con gases corrosivos y de diversos controladores de flujo para poder crear diferentes composiciones de gases. También dispone de un sistema de alimentación de agua para incluir vapor de agua en la mezcla de gases. [6]

2.1.2.3.2. Condiciones de trabajo

Se van a llevar a cabo los siguientes análisis para las muestras que se indican a continuación:

- 3 subproductos de la fabricación de magnesia y sus productos de hidratación.
- Las diferentes etapas en la preparación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir del hidroxicarbonato de magnesio.
- Las diferentes etapas en la preparación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a partir del subproducto cálcico.

La técnica consiste en someter la muestra, a una programación de temperaturas durante diferentes periodos de tiempo, en atmosfera de N_2 o de aire.

A medida que la temperatura aumenta se irán alcanzando las temperaturas que provocan la variación de masa, que es medida por la termobalanza.

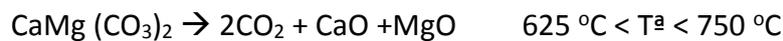
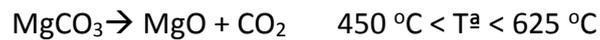
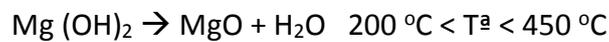
La programación de temperaturas seguida para los análisis ha sido la siguiente:

1. Comienza a 30 °C y se mantiene durante 5 minutos.

2. Se eleva la temperatura desde 30 °C hasta 1350 °C a razón de 10 °C por minuto.
3. Una vez alcanzados los 1350 °C, se mantiene a temperatura constante durante 30 minutos.
4. Transcurrido este tiempo va disminuyendo la temperatura a razón de 20 °C/min.

El flujo de gas fue de 100 ml/min.

Las reacciones que se van a producir en los diferentes análisis anteriormente comentados son, entre otras [9]:



2.1.2.4. Determinación de la reactividad del MgO (TEST DEL ÁCIDO CÍTRICO)

2.1.2.4.1. Metodología experimental

Se dispone de un test para determinar la reactividad del MgO que pretendemos poner a punto.

Los pasos siguientes nos han sido proporcionados por la empresa MAGNESITAS NAVARRAS S.A. [10]

Procedimiento:

1. En vaso de 250 ml poner 100 ml de ácido cítrico 0.4 N y un agitador magnético de 32 mm.
2. Calentar el baño de agua a 35 °C de manera que la solución este a unos 30 °C al comienzo de la experiencia.
3. Pesar 2 grs. de muestra impalpable para análisis (Max 10 % superior a 90 μ) en navecilla de acero inoxidable.
4. Verificar la temperatura del ácido, esta deberá ser de 30 °C ± 0.2 °C, incorporar la muestra, poner en marcha el cronometro, poner sobre agitador magnético a 500 r.p.m. e introducir electrodo de pH.
5. Tomar nota de pH al comienzo de la experiencia y a cada minuto hasta pH constante.
6. De la representación gráfica obtener el tiempo empleado en alcanzar pH 9.00

Preparación solución de ácido cítrico 0.4 N (Preparar fresca para cada serie de ensayos)

Disolver 28 grs. de ácido cítrico monohidratado en agua destilada y llevar a litro.

Al no disponer de los mismos equipos para realizar el test en el apartado de resultados se detallan como se han adaptado estas variaciones.

Las muestras que han sido analizadas han sido los 3 subproductos procedentes de MAGNESITAS NAVARRAS S.A.

2.2. RESULTADOS

2.2.1. Sólidos mezcla de Ca (OH)₂ / Mg (OH)₂ para usar como modelo de captación de gases ácidos.

2.2.1.1. Preparación de sólidos.

El Mg (OH)₂ se obtuvo por calcinación e hidratación de un hidroxicarbonato de magnesio (4 MgCO₃ · Mg (OH)₂ · 5 H₂O) disponible en el laboratorio. Su riqueza en Mg

(OH)₂ tras este tratamiento fue de un 68.92 % obtenida mediante la termogravimetría realizada al compuesto calcinado e hidratado, mientras que el hidróxido de calcio procedente de la empresa Calcinor S.A. posee un 81.3 % de riqueza.

Estos son las cantidades exactas que se han utilizado para la formación de estas mezclas sólidas.

Nombre de la muestra	Ca(OH) ₂ (g)	Mg(OH) ₂ (g)
S1	8.0021	2.0005
S2	5.0009	5.0034
S3	8.0019	2.0006

Tabla 11. Relación exacta mezclas sólidas para la captación de gases ácidos.

2.2.1.2. Distribución de tamaño de partículas.

En la siguiente tabla se muestra el diámetro medio en peso determinado para el Mg (OH)₂ y del Ca (OH)₂ utilizados en las mezclas. Las gráficas de la distribución de tamaño están recogidas en el Anexo 2.

	d _{mm} (mm)
Ca (OH)₂	0.38
Mg (OH)₂	0.92

Tabla 12. Diámetro medio del Mg (OH)₂ y Ca (OH)₂.

2.2.1.3. Superficie específica BET.

De acuerdo con la superficie específica del Mg (OH)₂ (31.5 m²/g) y Ca (OH)₂ (16.2 m²/g) que se utilizan para la mezcla de los sólidos modelo, la superficie específica calculada para las mezclas es la siguiente:

Nombre de la muestra	Ca(OH) ₂ (g)	Mg(OH) ₂ (g)	Superficie BET calculada (m ² /g)
S1	8.0021	2.0005	19.3
S2	5.0009	5.0034	23.8
S3	2.0019	8.0006	28.4

Tabla 13. Superficie específica de las mezclas formadas por Mg (OH)₂ y Ca (OH)₂.

Se puede ver cómo el de mayor superficie específica sería la mezcla que contiene una mayor cantidad de Mg (OH)₂ ya que la superficie es mayor que el Ca (OH)₂. Como también podemos decir que a mayor cantidad de Ca (OH)₂ la superficie disminuye.

2.2.2. Obtención Ca (OH)₂ a partir de un residuo cálcico.

2.2.2.1. Distribución de tamaño de partícula.

A continuación mostramos en la siguiente tabla el diámetro medio en masa del subproducto residuo cálcico en las diferentes etapas a las que se le ha sometido.

	d _{mm} (mm)
Inicial	0.73
Molido	0.32
Molido- calcinado	0.57
Molido-calcinado e hidratado	0.31

Tabla 14. Diámetro medio del residuo cálcico sometido a diferentes etapas.

Como se puede ver el mayor tamaño de partícula es el tamaño inicial siendo el del menor tamaño de partícula el molido y el molido, calcinado e hidratado.

2.2.2.2. Preparación de la muestra y composición.

Se han llevado a cabo termogramas de los diferentes etapas para la obtención del Ca (OH)₂. Como hemos indicado en el apartado de Termogravimetría en este caso las reacciones que se llevarán a cabo son:



A continuación se realizaran un ejemplo de los cálculos llevados a cabo, partiendo de los datos de las pérdidas iniciales en porcentaje de masa para la obtención de la composición.

$\text{Ca (OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	9.8 %
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	21.1 %

$$\left. \begin{array}{r} 74 \text{ Ca (OH)}_2 \text{ --- } 18 \text{ H}_2\text{O} \\ x \quad \quad \quad \text{--- } 9.8 \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right\} x = 40.288 \% \text{ Ca (CO)}_3$$

$$\left. \begin{array}{r} 100 \text{ Ca (CO)}_3 \text{ --- } 44 \text{ CO}_2 \\ x \quad \quad \quad \text{--- } 21.1 \text{ CO}_2 \end{array} \right\} x = 47.95 \% \text{ Ca (CO)}_3$$

En la siguiente tabla se muestran los % de pérdidas de masa de cada una de las etapas que se ha llevado a cabo con el subproducto cálcico.

	Inicial (%)	Molido (%)	Molido – Calcinado (%)	Molido – Calcinado- Hidratado (%)
425 – 600 °C Ca (OH)₂ → CaO + H₂O	9.8	8.1	1.1	18
900 – 1035 °C CaCO₃ → CaO + CO₂	21.1	25.3	0.6	4.7

Tabla 15. Pérdidas de masa (%) del residuo cálcico en diferentes condiciones.

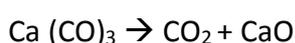
A partir de esta tabla y al igual que en los cálculos realizados anteriormente obtenemos la composición del residuo en porcentaje.

	Ca (OH) ₂ (%)	Ca (CO) ₃ (%)
Inicial	40.3	48
Molido	33.4	57.5
Molido-calcinado	4.4	2.4
Molido-calcinado-hidratado	73.7	10.7

Tabla 16. Composición del residuo cálcico sometido a diferentes etapas.

Viendo los datos de la tabla anterior podemos ver como el residuo inicial sin haber sido tratado está formado principalmente por carbonato de calcio seguido de hidróxido de calcio y por una pequeña parte de óxido de calcio. Nuestro objetivo es la hidratación de dicha muestra, en la siguiente etapa será molida para favorecer la posterior calcinación e hidratación.

Podemos ver que al moler la muestra inicial parte del hidróxido de calcio se carbonata. Esta muestra se somete a una calcinación en una mufla descomponiéndose el carbonato de calcio mediante la siguiente reacción:



En los resultados recogidos en este caso podemos ver, como es de esperar, que tanto el porcentaje de hidróxido de calcio como de carbonato de calcio han disminuido considerablemente mientras que la producción de óxido de magnesio es del casi 95 %.

En los resultados recogidos finalmente podemos ver como el porcentaje de hidróxido de calcio es un 70 % mayor que la muestra molida y calcinada solamente. Y casi duplica el porcentaje de la muestra inicial.

2.2.2.3. Superficie específica BET.

En la gráfica que se muestra a continuación el eje Y corresponde a la superficie específica de cada una de las muestras analizadas con unidad de m^2/g .

En la figura 2 se comparan los subproductos cálcicos en diferentes condiciones. En este caso posee mayor superficie específica el sólido molido calcinado e hidratado que el inicial y molido. El de menor superficie específica corresponde al inicial.

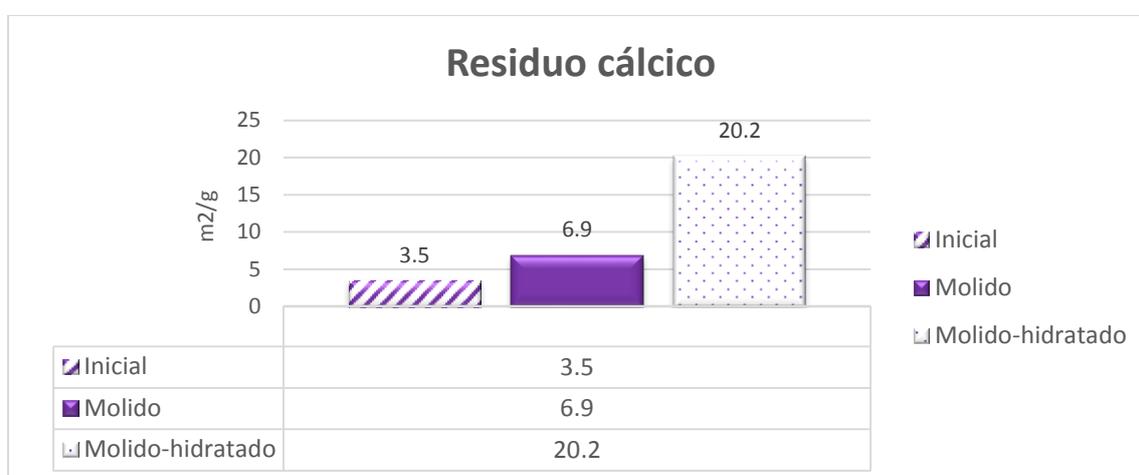


Figura 2. Comparación de los valores de la superficie específica del residuo cálcico en diferentes condiciones.

Así pues el tratamiento permite la obtención de un $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con alta superficie específica, mayor al del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comercial de calcinor.

2.2.3. Hidratación subproductos de fabricación de la magnesia.

2.2.3.1. Preparación de los sólidos

Se muestra a continuación la tabla de los sólidos preparados con las cantidades exactas utilizadas.

LG – MgO (g)	LG – D (g)	LG – F (g)	H ₂ O (ml)
24.9988	-	-	100
25.0081	-	-	15
-	24.9964	-	100
-	25.0012	-	15
-		25.0081	100
-		24.9998	15

Tabla 17. Condiciones exactas de hidratación de los sólidos (relación sólido/líquido).

2.2.3.2. Determinación del tamaño de partícula

En la tabla siguiente se recogen los valores obtenidos del diámetro medio de partícula a partir de las gráficas que se recogen en el Anexo 2.

Subproducto	D _{mm} (mm)
LG – MgO inicial	0.2342
LG – MgO (25/15)	0.1517
LG – MgO (25/100)	0.1287
LG – D inicial	0.3
LG – D (25/15)	0.117
LG – D (25/100)	0.07
LG – F inicial	0.1415
LG – F (25/15)	0.1014
LG – F (25/100)	0.096

Tabla 18. Diámetros medios de los subproductos de magnesio.

Como se puede ver en todos ellos al hidratarse el diámetro medio de tamaño de partícula disminuye. Cuanto mayor sea la utilización de líquido en la hidratación menor será el diámetro. A mayor cantidad de líquido en la hidratación será menor el tamaño de partícula obtenido. Este método se usó con fines comparativos y se encontró que no resulta adecuado en las muestras muy pulvorientas (LG – MgO y LG – D) ya que se obtienen diámetros enormes, por aglomeración del polvo.

Este mismo proceso se realizó también pero con la utilización de un único tamiz de luz de malla 0.04 mm. Se obtuvo al igual que anteriormente unos valores que no resultaron adecuados. Se puede concretar que la utilización de tamices no es correcta para el cálculo del diámetro medio de estos dos subproductos.

2.2.3.3. Composición de las muestras.

A continuación se representan los termogramas correspondientes al LG – MgO a partir de los cuales obtenemos la pérdida en masa. Con estos valores se llevan a cabo los cálculos para conocer la composición tanto inicial como hidratada de cada uno de los subproductos. A continuación se muestran los cálculos en el LG – MgO inicial e hidratado.

- LG – MgO Inicial

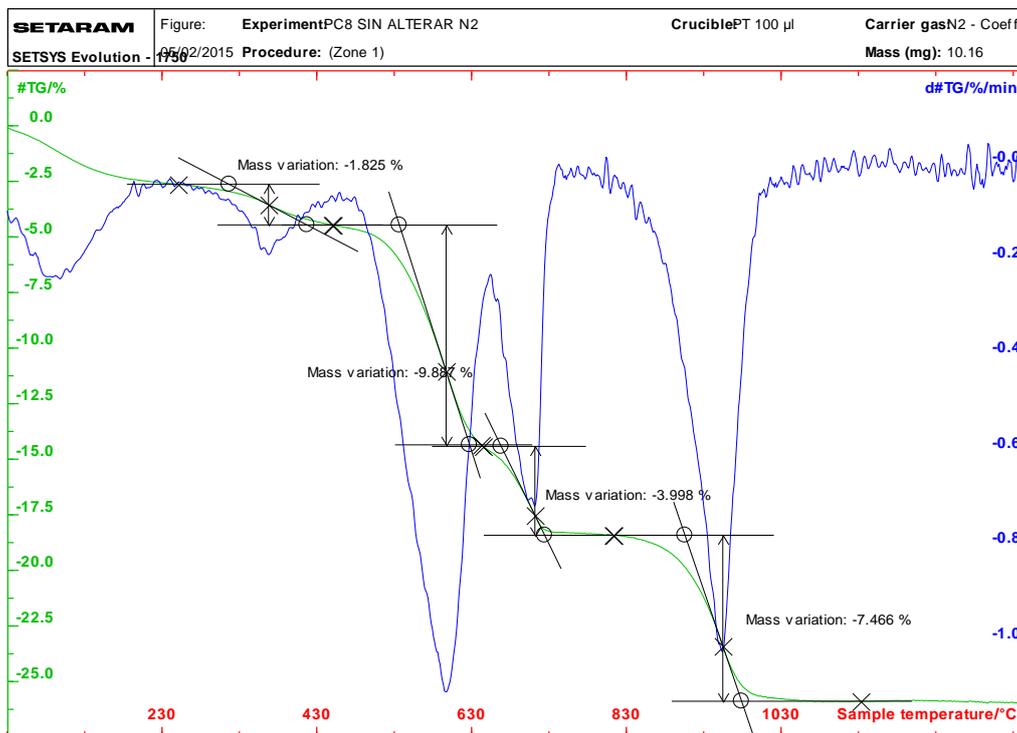
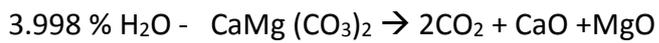


Figura 3. Termograma del LG-MgO inicial; pérdidas de masa (%) frente a la temperatura (°C).



$$\left. \begin{array}{l} 58 \text{ Mg (OH)}_2 \quad \underline{\quad} 18 \text{ H}_2\text{O} \\ x \quad \quad \quad \underline{\quad} 1.825 \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \quad x = 5.882 \% \text{ Mg (OH)}_2$$

$$\left. \begin{array}{l} 84.3 \text{ Mg CO}_3 \quad \underline{\quad} 44 \text{ CO}_2 \\ x \quad \quad \quad \underline{\quad} 9.885 \text{ CO}_2 \end{array} \right\} \quad x = 18.938 \% \text{ MgCO}_3$$



$$\left. \begin{array}{l} 184.3 \text{ CaMg (CO}_3)_2 \quad \underline{\quad} 88 \text{ CO}_2 \\ x \quad \quad \quad \underline{\quad} 3.998 \text{ CO}_2 \end{array} \right\} \quad x = 8.373 \% \text{ CaMg (CO}_3)_2$$

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ Ca (CO)}_3 \quad \underline{\quad} 44 \text{ CO}_2 \\ x \quad \quad \quad \underline{\quad} 7.466 \text{ CO}_2 \end{array} \right\} \quad x = 16.968 \% \text{ Ca (CO)}_3$$

▪ LG – MgO hidratado

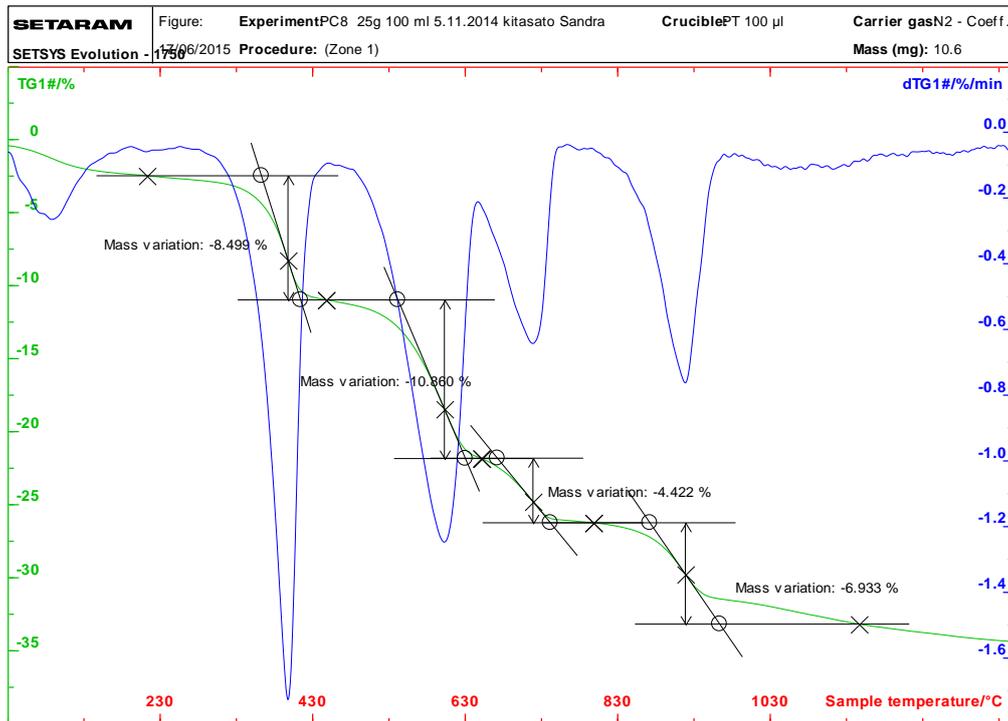
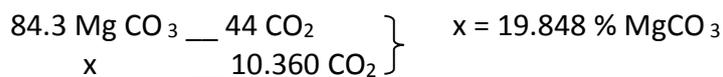
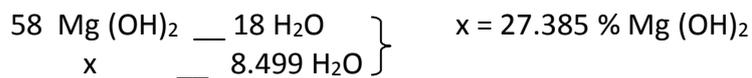
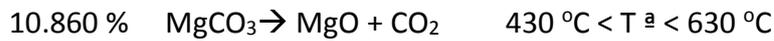


Figura 4. Termograma LG-MgO hidratado; Pérdidas de masa (%) frente a la temperatura (°C).



$$\begin{array}{l}
 184.3 \text{ CaMg (CO}_3)_2 \text{ --- } 88 \text{ CO}_2 \\
 x \quad \quad \quad \text{--- } 4.422 \text{ CO}_2
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 184.3 \\ x \end{array}} \right\} x = 9.261 \% \text{ CaMg (CO}_3)_2$$

$$\begin{array}{l}
 100 \text{ Ca (CO)}_3 \text{ --- } 44 \text{ CO}_2 \\
 x \quad \quad \quad \text{--- } 6.933 \text{ CO}_2
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 100 \\ x \end{array}} \right\} x = 15.756 \% \text{ Ca (CO)}_3$$

De la misma manera se obtienen el resto de resultados cuyas figuras aparecen en el Anexo 1. En la tabla siguiente recogemos los % de pérdida de masa de los subproductos tanto iniciales como hidratados encontrados en los termogramas:

	LG – MgO (%)		LG – D (%)		LG – F (%)	
	Inicial	Hidratado	Inicial	Hidratado	Inicial	Hidratado
200 – 450 °C Mg (OH)₂ → MgO + H₂O	1.8	8.5	2.7	4	0.9	1.3
450 – 625 °C MgCO₃ → MgO + CO₂	9.9	10.8	5.6	5.8	1.1	0.4
625 – 750 °C CaMg (CO₃)₂ → 2CO₂ + CaO +MgO	4	4.4	17.2	18	1	2.7
750 - 1000 °C CaCO₃ → CaO + CO₂	7.5	6.9	6	6.7	0.3	0.1

Tabla 19. Pérdidas de masa de los subproductos de magnesio en porcentaje.

A partir de estos valores, y como hemos dicho realizando las mismas operaciones que anteriormente, llegamos a los % de composición de cada uno de los subproductos hidratados.

	LG – MgO (%)		
	Inicial	Hidratado	% de aumento
Mg (OH)₂	5.9	27.4	364
MgCO₃	18.9	19.8	4.7
CaMg (CO₃)₂	8.4	9.3	10.7
CaCO₃	17	15.7	- 7.6

Tabla 20. Composición LG-MgO inicial e hidratado.

	LG – D (%)		
	Inicial	Hidratado	% de aumento
Mg (OH)₂	8.6	13	51
MgCO₃	10.8	11.2	3.7
CaMg (CO₃)₂	36.1	37.7	4.43
CaCO₃	12.8	15.3	19.5

Tabla 21. Composición del LG-D inicial e hidratado.

	LG – F (%)		
	Inicial	Hidratado	% de aumento
Mg (OH)₂	3.5	5.6	60
CaMg (CO₃)₂	2.1	5.8	176.2
CaCO₃	1.3	0.7	-46.2

Tabla 22. Composición del LG-F inicial e hidratado.

En la siguiente tabla realizamos una comparación entre los valores obtenidos en este estudio y los obtenidos mediante XRF, XRD y TGA en un trabajo previo [9].

	LG – MgO (%)		LG – D (%)		LG – F (%)	
	Inicial	Previa	Inicial	Previa	Inicial	Previa
Mg (OH)₂	5.9	3.4	8.6	3.9	3.5	3.4
MgCO₃	18.9	19.5	10.8	11.1	-	-
CaMg (CO₃)₂	8.4	7.8	36.10	34.6	2.1	1.7
CaCO₃	17	16.7	12.8	11.1	1.3	0.7

Tabla 23. Comparación de valores obtenidos en este estudio y en otros anteriores. [9]

Puede observarse que la composición es similar. Si bien las variaciones pueden atribuirse al diferente grado de humedad al que han podido estar sometidos los sólidos, por la época del año que fueron recogidos.

2.2.3.4. Superficie específica BET

En cada una de las gráficas que se muestran a continuación el eje Y corresponde a la superficie específica de cada una de las muestras analizadas con unidad de m²/g.

En el gráfico siguiente se muestra la comparación del subproducto LG – MgO inicial e hidratado con una mayor proporción de líquido (25/100).

Se observa que al hidratar aumenta el valor respecto de la superficie inicial en un 51.51 %.

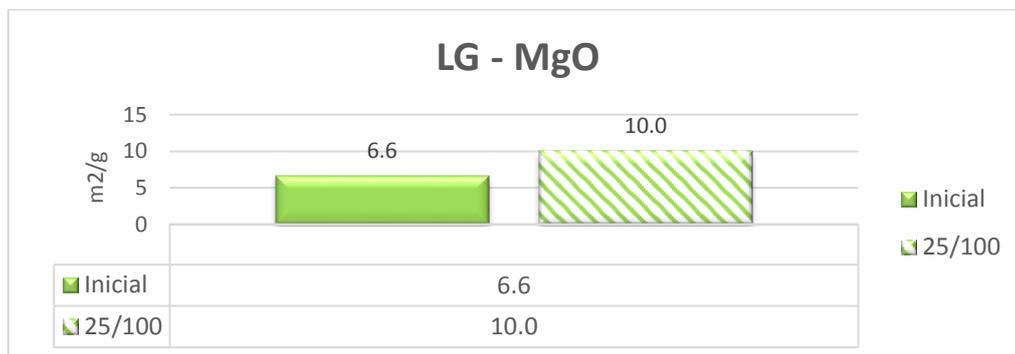


Figura 5. Comparación de las superficies específicas del LG-MgO en diferentes condiciones.

Seguidamente se comparan el residuo LG – D en distintas condiciones de hidratación se observa que la hidratación con una mayor proporción de agua conduce a mayor valor de superficie específica.

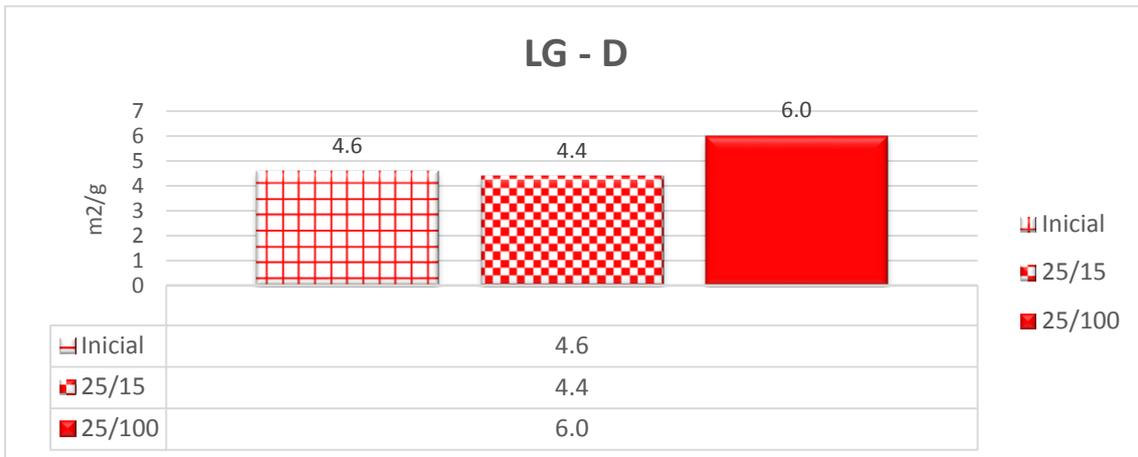


Figura 6. Comparación de las superficies específicas del LG-D en diferentes condiciones.

Por último en el gráfico 3.2.b. se compara la superficie específica de un residuo del LG - F en diferentes condiciones (inicial, hidratación 25/15 e hidratación 25/100). Como se puede observar a mayor cantidad de agua utilizada para la hidratación aumenta la superficie específica en mayor proporción. Por otra parte la superficie específica del producto hidratado en las mejores condiciones aumenta un 227 % respecto al inicial.

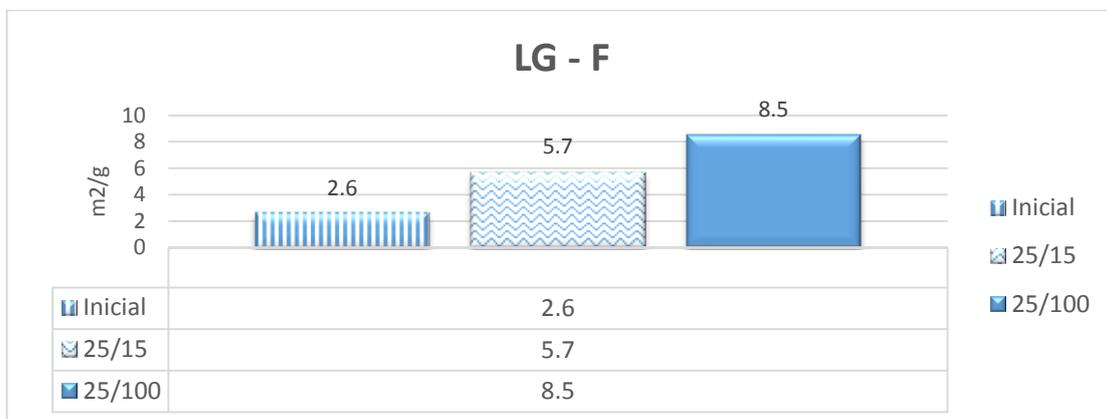


Figura 7. Comparación superficie específica del LG-F en diferentes condiciones.

2.2.3.5. Determinación de la reactividad del MgO (TEST DEL ÁCIDO CÍTRICO): Puesta a punto.

Lo primero de todo se va a explicar cómo se ha adaptado el método a nivel de laboratorio.

En primer lugar los materiales y equipos que hemos utilizado son los siguientes:

- Un baño termostático marca SELECTA
- Un bote de cristal graduado a 100 marca ermex con una tapa adaptada
- Placa agitadora sobre una base de madera
- pHmetro marca Crison micropH 2002
- Vaso de precipitados de 250 ml
- Bureta de 50 ml
- Balanza marca SARTORIUS MC 1 analytic AC210S
- Vasos de precipitados de 100 ml, marca ERMEX.
- 1 termómetro
- Ácido cítrico
- Agua
- Cronómetro marca SPORTING, modelo ancre 11 rubis, nº serie 923028.

Para llevar a cabo este método hemos necesitado una placa agitadora situada sobre la plataforma de tal manera que a través de unas pinzas se sujeta el bote que contendrá la muestra, que a su vez está sumergida en el baño termostático para llegar a la temperatura deseada, de esta forma el bote se agita y es calentado.

En dicho bote introduciremos por un orificio de la tapa el pH metro una vez que esté en la temperatura deseada la mezcla.

Las condiciones de operación seguidas fueron:

- Velocidad de agitación 500 r.p.m.
- Temperatura inicial 35 °C
- Relación de 2 /2.8 gr de muestra/gr cítrico
- Temperatura de introducción de la muestra 30 °C

Por último se indican la metodología seguida en el manejo de la instalación:

- Encendemos el baño termostático llevándolo a una temperatura de 31 °C. Introducimos un termómetro en el baño para tener una referencia de la temperatura alcanzada por estas durante la experimentación. Es conveniente realizar la medida de las temperaturas siempre con los mismos termómetros.

- Una vez alcanzada la temperatura deseada llevamos a cabo la pesada de un vaso de precipitados de 2.8 g de ácido cítrico monohidratado comercial y vertemos sobre este 100 ml de agua desionizada.
- Una vez que tenemos esto, el recipiente de cristal se sujetara mediante unas pinzas provenientes de la placa agitadora y se sumergirá en el baño. Se encendera la placa agitadora. La muestra de ácido cítrico estará agitando el tiempo necesario hasta que alcance dicha temperatura constante.
- Una vez que alcanza esta temperatura se deja enfriar al aire hasta una temperatura de 30 °C y se regula el baño a la temperatura, siempre estaremos pendientes de que no sea menos mediante el termómetro. Durante este tiempo podremos:
 - pesar la cantidad de residuo que necesitamos, que será de 2 gramos.
 - Poner en marcha el pHmetro e introducirlo en el bote de cristal graduado por el orificio de la tapa.
- Alcanzados los 30 °C introducimos la muestra del residuo en el bote y enroscamos la tapa en la que ya está introducido el pHmetro. Lo colocamos en las pinzas de la placa y la encendemos. En ese momento encenderemos el cronómetro y comenzaremos a tomar dato pH-tiempo.
- Nuestro experimento llegará a su fin cuando el pH alcance un valor de 9.

Seguidamente se indican los resultados de las distintas muestras que hemos realizado mediante el método anteriormente escrito.

En cada una de las gráficas que vamos a comentar a continuación el eje de abscisas será el tiempo y el eje de ordenadas la medición de pH.

En la primera de las gráficas comparamos los 3 subproductos principales y observamos y comprobamos que el menos reactivo es el LG - D. Mientras que el más reactivo es la LG - MgO y en el medio encontraríamos el LG - F.

Si tenemos en cuenta la tabla anterior y lo que hemos dicho al principio estos valores tendrían lógica ya que la LG - D es la de mayor tamaño de partícula.

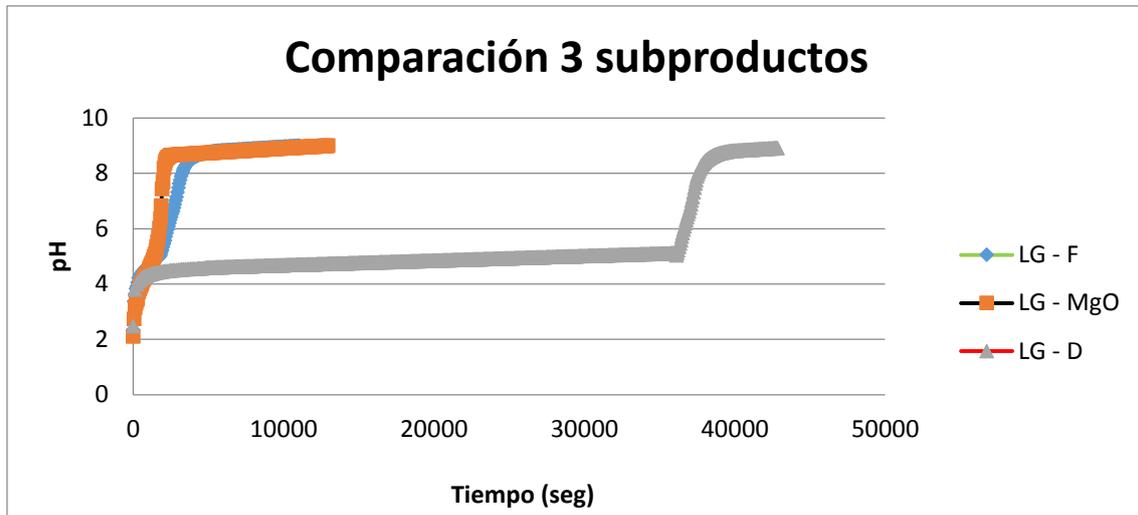


Figura 8. Comparación de la reactividad de los subproductos de magnesio iniciales.

En la adaptación de este test se obtienen tiempos de reactividad diferentes a los que se indican siguiendo el procedimiento de la empresa:

LG – MgO era hard-burnt ($t > 600$ s)

LG – D y LG – F eran dead-burnt ($t > 900$ s)

En nuestro caso los tiempos estándar han sido:

LG – MgO \rightarrow 2040 s

LG – D \rightarrow $t > 3300$ s

LG – F \rightarrow 3300 s

A continuación se lleva a cabo este test en el subproducto LG – F: inicial, tras una molienda, e hidratado este último durante 1 hora y 2 horas.

En la gráfica siguiente pueden verse los resultados obtenidos:

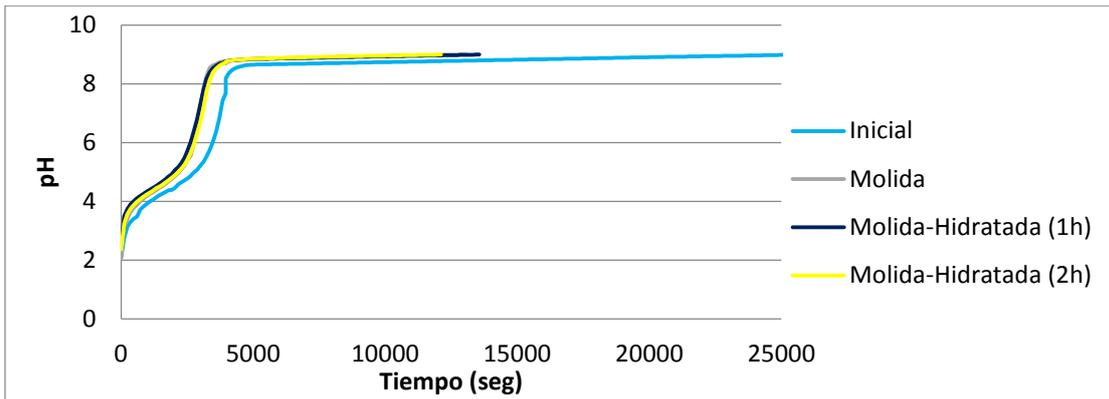


Figura 9. Comparación de la reactividad del LG-F en diferentes condiciones.

Puede verse que el sólido inicial es el menos reactivo. Si se observa la muestra molida (gris) podemos ver que se superpone a las muestras hidratadas. Las muestras molidas e hidratadas a diferentes temperaturas están superpuestas a la molida. Así pues, según los resultados de este test, la hidratación no mejora la reactividad des estos subproductos.

En la figura 9 comparamos la distribución de tamaños del LG – F y podemos ver como a menor tamaño de partícula la reactividad es mayor. En este caso hemos analizado muestras desde los 0 hasta los 335 micras, siendo el más reactivo el de 0-75 micras y el menos el de 250-355 micras.

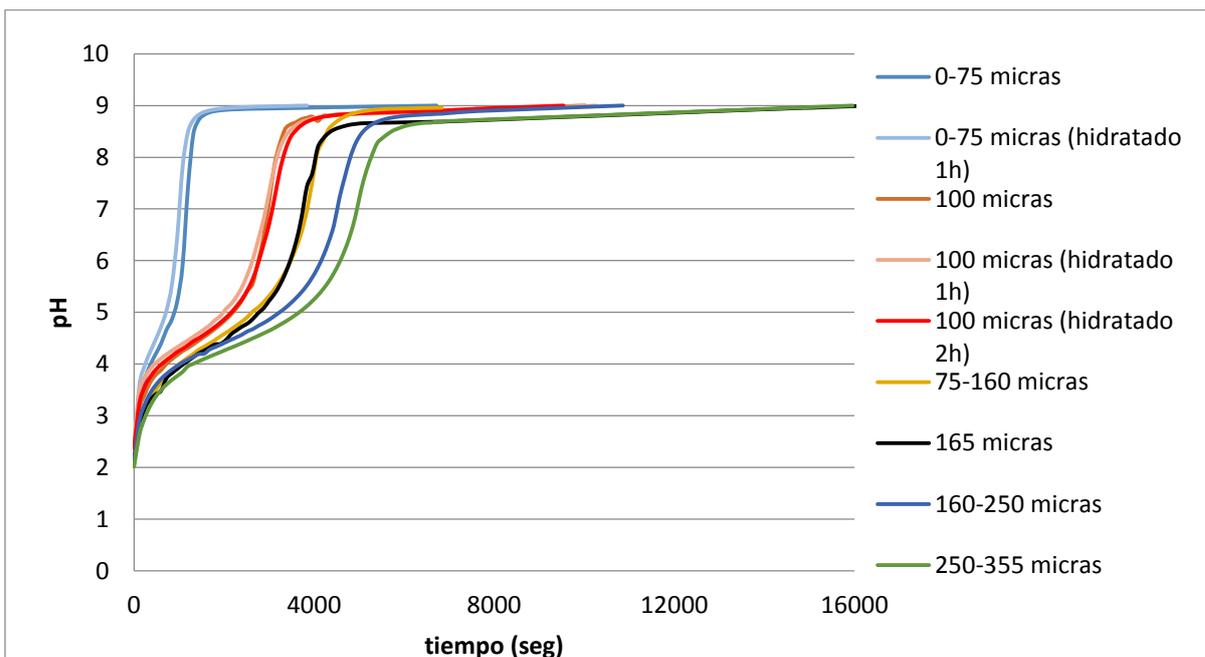


Figura 10. Comparación de reactividad del LG-F con diferentes tamaños de partícula.

También realizamos una comparación de las muestras inicial e hidratada gráfica 3.3.e. Observamos como la hidratación sí que nos favorece la reactividad pero podríamos decir que esa diferencia se encuentra dentro del % de error. Y si comparamos el tiempo de hidratación apenas varía el resultado. Al igual que si comparamos las hidrataciones con la sustancia molida se superponen todas ellas.

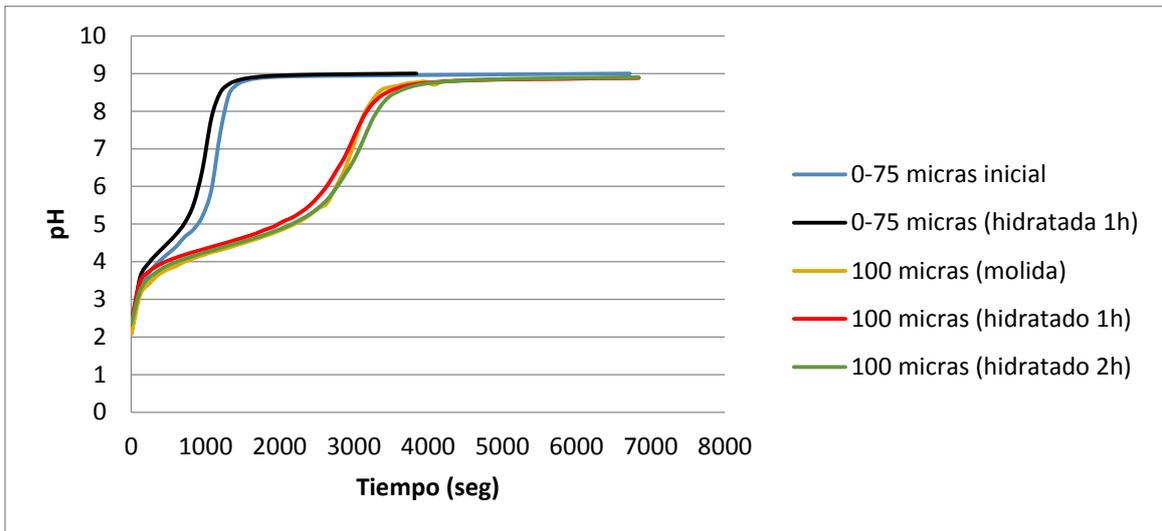


Figura 11. Comparación de la reactividad del LG-F en diferentes condiciones de tamaño e hidratación.

Se concluye que este método solo permite evaluar diferencias de reactividad debidas a sólidos con MgO de distinta composición y dentro de cada uno, diferencias debido a distintos tamaños de partículas, pero el óxido y el hidróxido no puede diferenciarse en este test.

Por lo tanto no puede utilizarse este método para indicarnos el porcentaje de hidratación de una muestra.

3. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este Trabajo Fin de Grado son las siguientes:

- Se han preparados 3 sólidos modelo a partir de mezclas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- Se ha obtenido $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por molienda, calcinación e hidratación de un subproducto de la que se obtendrá una pureza del 73.7 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que se ensayaran en análisis posteriores de captación de gases ácidos.
- Se han preparado sólidos por hidratación de 3 subproductos de la fabricación de magnesia. Se encuentra que la hidratación permite obtener sólidos de menor tamaño de partícula y mayor superficie específica BET que los iniciales, encontrándose que la hidratación aumenta el contenido de hidróxido de Mg en la mayor proporción (364 %) el subproducto LG-MgO, seguido del LG-F (60%) y por último del LG-D (51 %). Esa misma secuencia se encuentra en las superficies específicas de los sólidos hidratados.
- El test del ácido cítrico para determinar la reactividad del MgO se ha puesto a punto y se concluye que permite diferenciar el comportamiento de los subproductos analizados y la reactividad de sólidos con diferentes tamaños de partícula, pero no diferencia la reactividad de sólidos hidratados o sin hidratar.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] - European Comission (2013). "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide"
- [2] - Renedo, M.J.; González, F.; Pesquera, C.; Fernández, J. 2006. Study of sorbents prepared from clays and CaO or Ca (OH)₂ for SO₂ removal at low temperatures. Industrial and Engineering Chemistry Research , 45, pp. 3752-3757
- [3] - Pachs: Óxido cálcico; hidróxido cálcico; árido [sitio web]. 2013 [España]. [Consulta: 10 de Junio del 2015]. Disponible en: <http://www.calespachs.com/>
- [4] - Europa, (2010) Directiva 2010/75/UE, de 24 de Noviembre, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación). Disponible en: <http://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2010-82362>
- [5] - Fernandez A.I., Chimenos J.M., M. Segarra M., Fernández M.A. , Espiell F. , Procedure to obtain hydromagnesite from MgO-containing residue. Kinetic study, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 3653-3658.
- [6] - Del Valle-Zermeño, R., Chimenos J.M. , Formosa J., Fernandez A.I. , "Hydration of a low-grade magnesium oxide. Lab-scale study", J. Chem. Technol. Biotechnol. 87 (2012) 1702-1708.
- [7] - Frechilla Alonso, Pablo (2012): "Preparación, caracterización y utilización de sólidos captadores de gases ácidos, preparados con Ca (OH)₂ / Esmectita / Lignosulfatos". Proyecto de fin de carrera. Departamento de I.Q. y Q.I. de la E.T.S.I.I. y T. Universidad de Cantabria.
- [8] - Salgado San Emeterio, Lucia (2013). "Comportamiento como desulfurantes de sólidos preparados por mezcla en agua de Ca (OH)₂/Esmectita/Lignosulfonatos."

Proyecto de fin de carrera. Departamento de I.Q. y Q.I. de la E.T.S.I.I. y T. Universidad de Cantabria.

[9] - Del Valle Zermeño, R.; Formosa J.; Aparicio J.A.; Chimenos J.M. “Reutilization of low-grade magnesium oxides for flue gas desulfuration during calcination of natural magnesite: A closed-loop process”. Chem. Engineering Journal 254 (2014) 63-72.

[10] – Documentación propia de la empresa MAGNESITAS NAVARRAS S.A.

ANEXO 1: Termogramas realizados en la preparación de sólidos.

▪ LG – D:

INICIAL

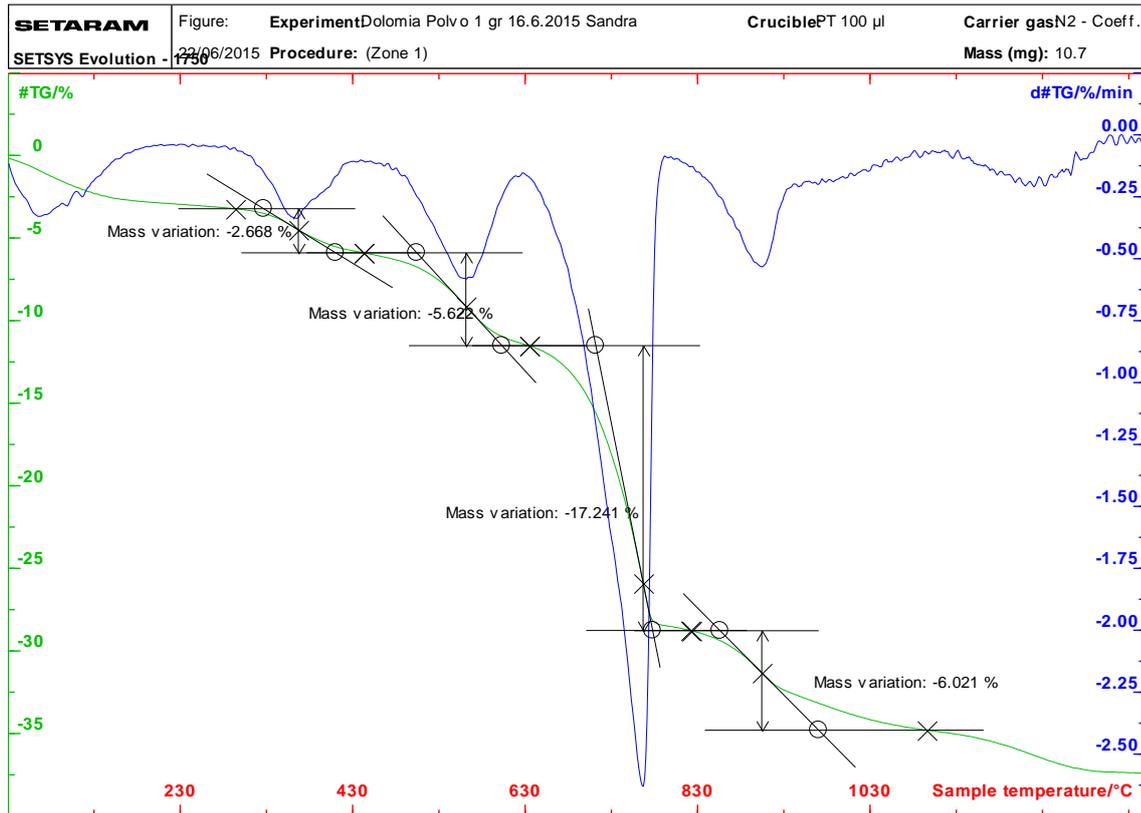
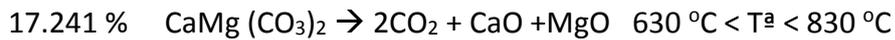
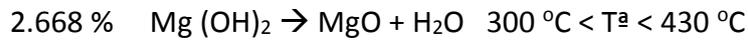


Figura 12. Termograma del LG-D inicial; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).



HIDRATADO:

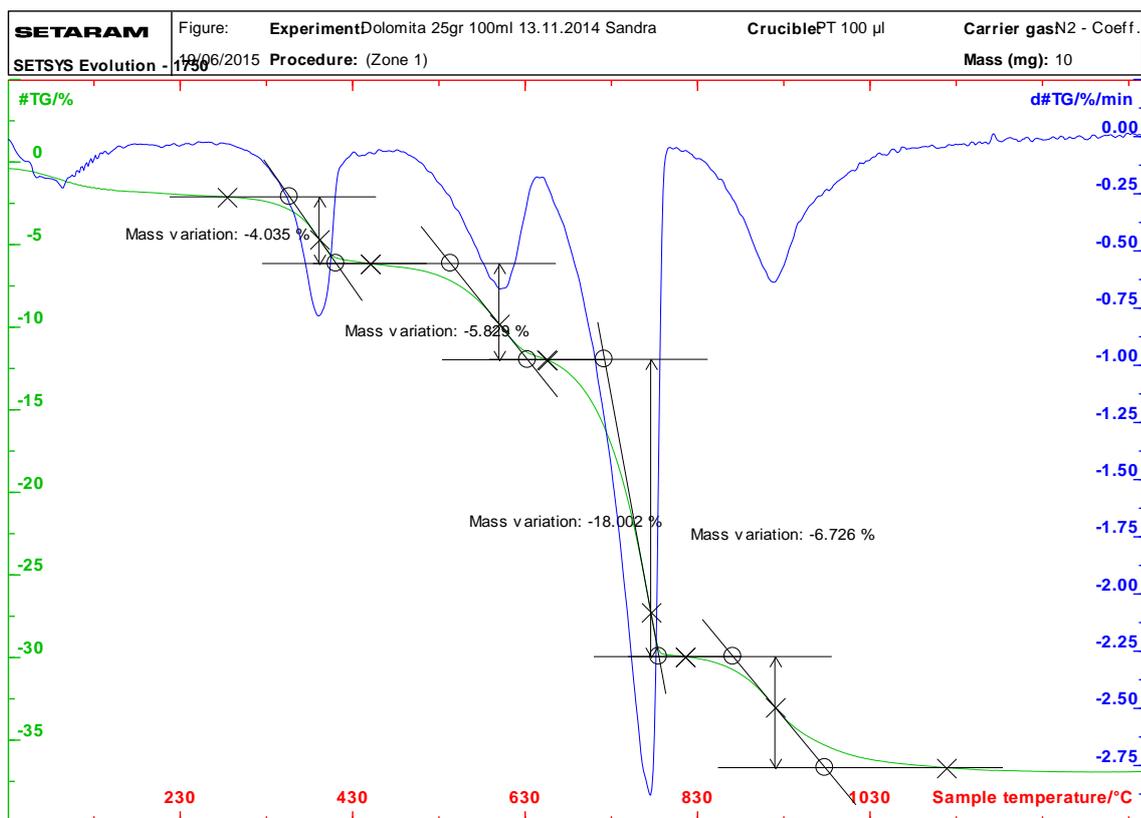


Figura 13. Termograma del LG-D hidratado; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).

4.035 % $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ $300\text{ }^\circ\text{C} < T^a < 450\text{ }^\circ\text{C}$

6.829 % $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ $450\text{ }^\circ\text{C} < T^a < 670\text{ }^\circ\text{C}$

18.002 % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$ $670\text{ }^\circ\text{C} < T^a < 830\text{ }^\circ\text{C}$

6.726 % $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ a partir de $830\text{ }^\circ\text{C}$

▪ LG – F :

INICIAL

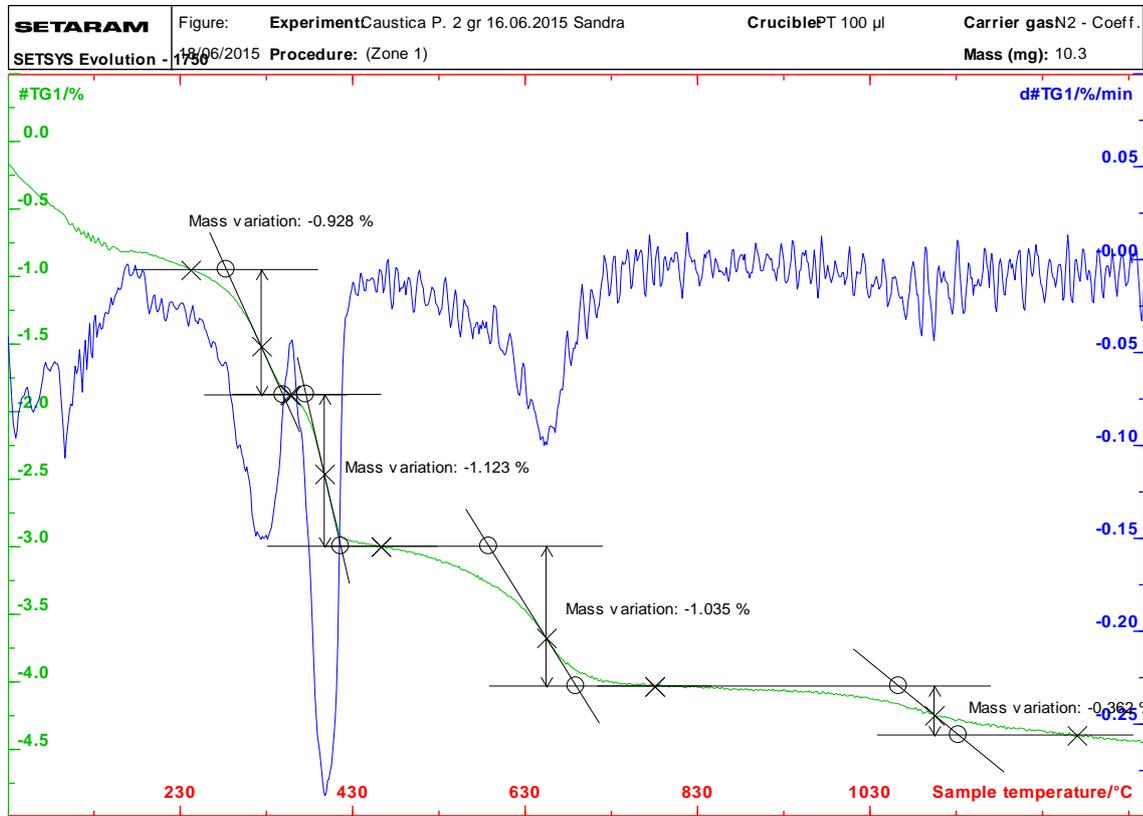


Figura 14. Termograma del LG-F inicial; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).



HIDRATADO:

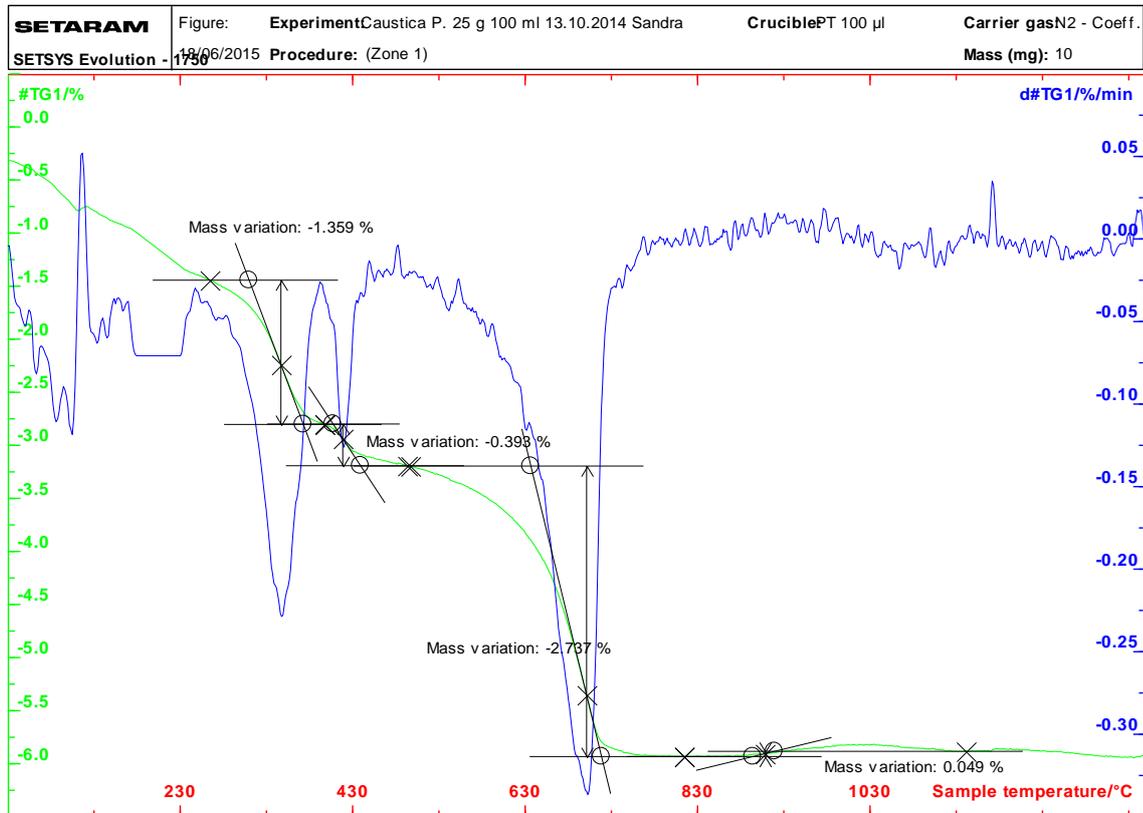
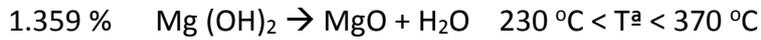


Figura 15. Termograma del LG-F hidratado; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).



- Residuo con alto contenido en CaCO_3 :

INICIAL

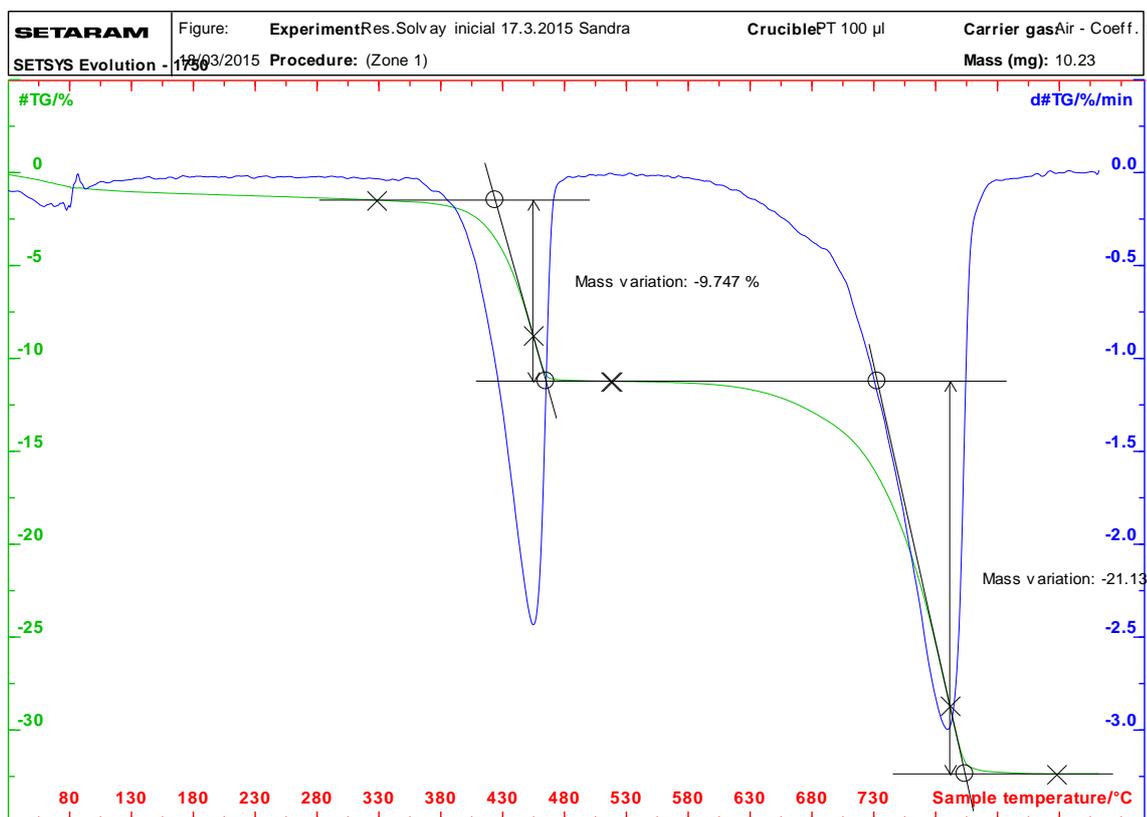
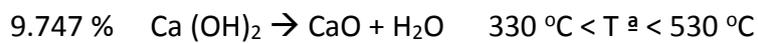


Figura 16. Termograma del subproducto cálcico inicial; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).



MOLIDO

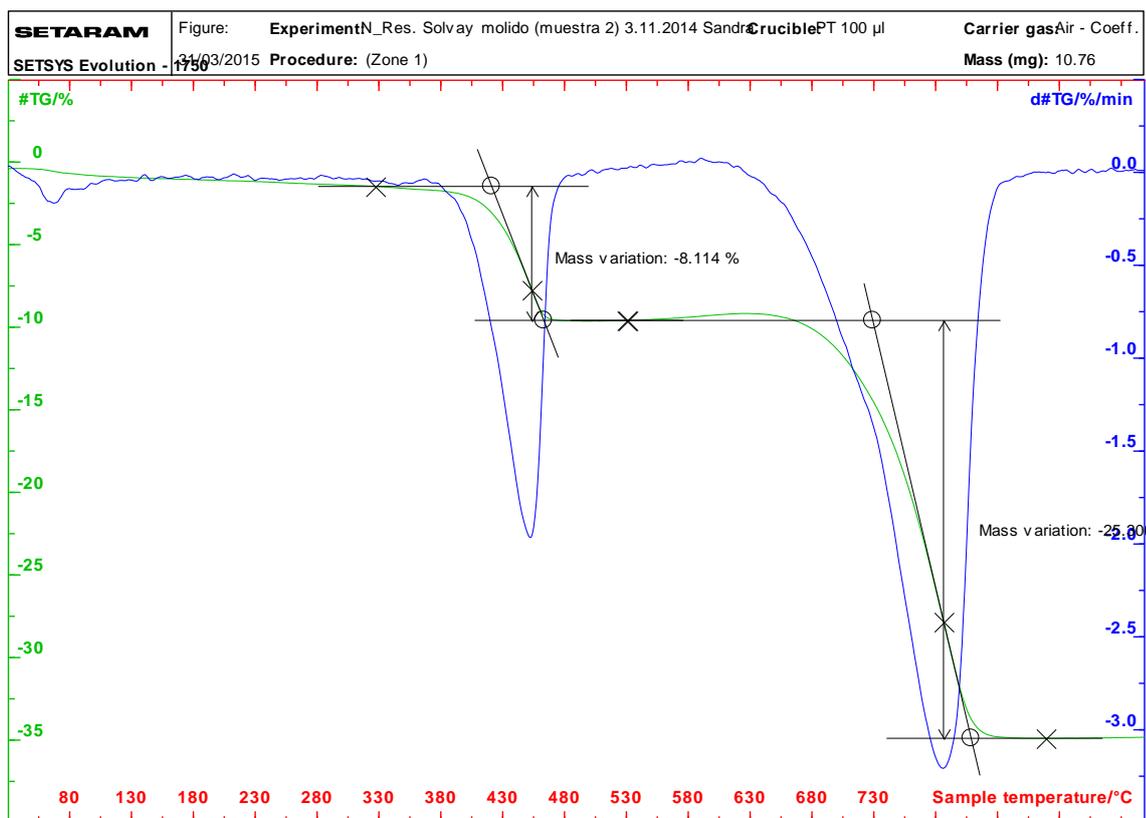
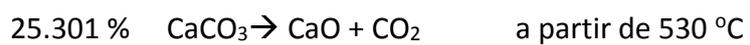
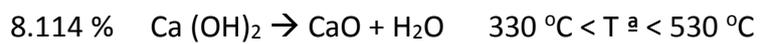


Figura 17. Termograma del subproducto cálcico molido; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).



MOLIDO – CALCINADO

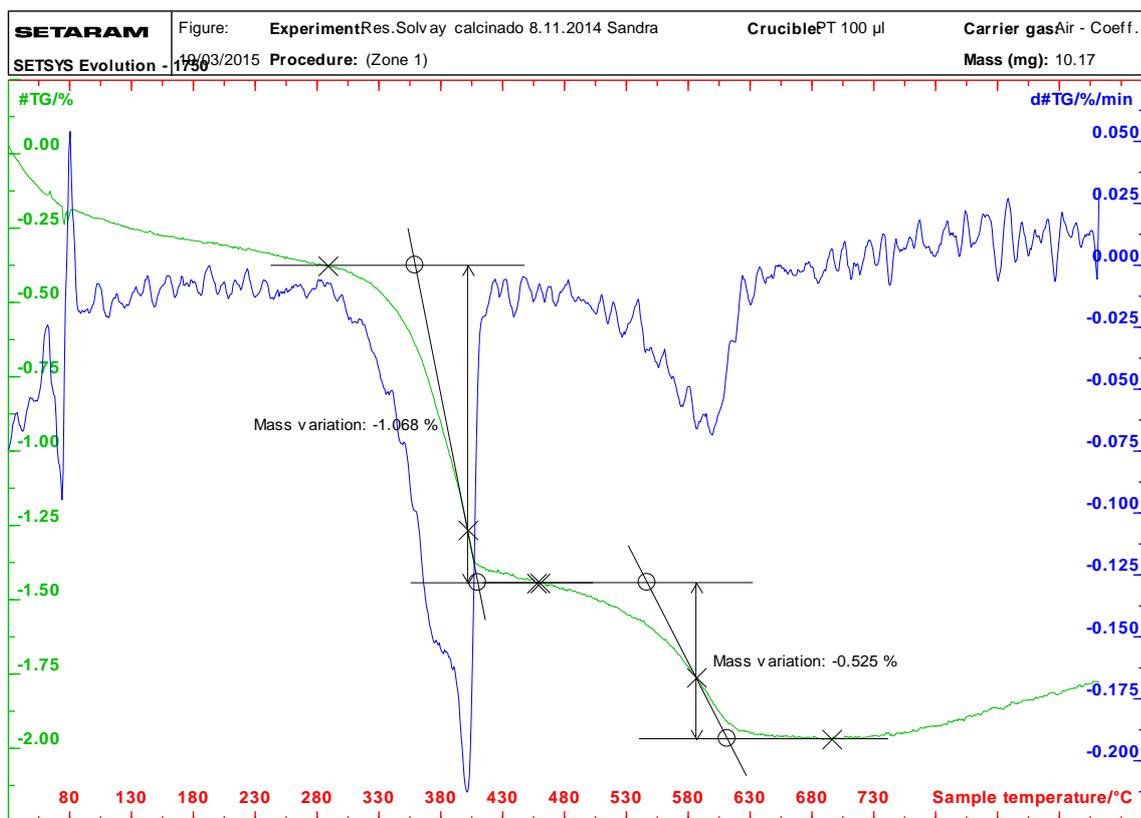


Figura 18. Termograma del subproducto cálcico molido-calcinado; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).

1.068 % $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ $300\text{ °C} < T^a < 450\text{ °C}$

0.525 % $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ a partir de 450 °C

MOLIDO – CALCINADO – HIDRATADO

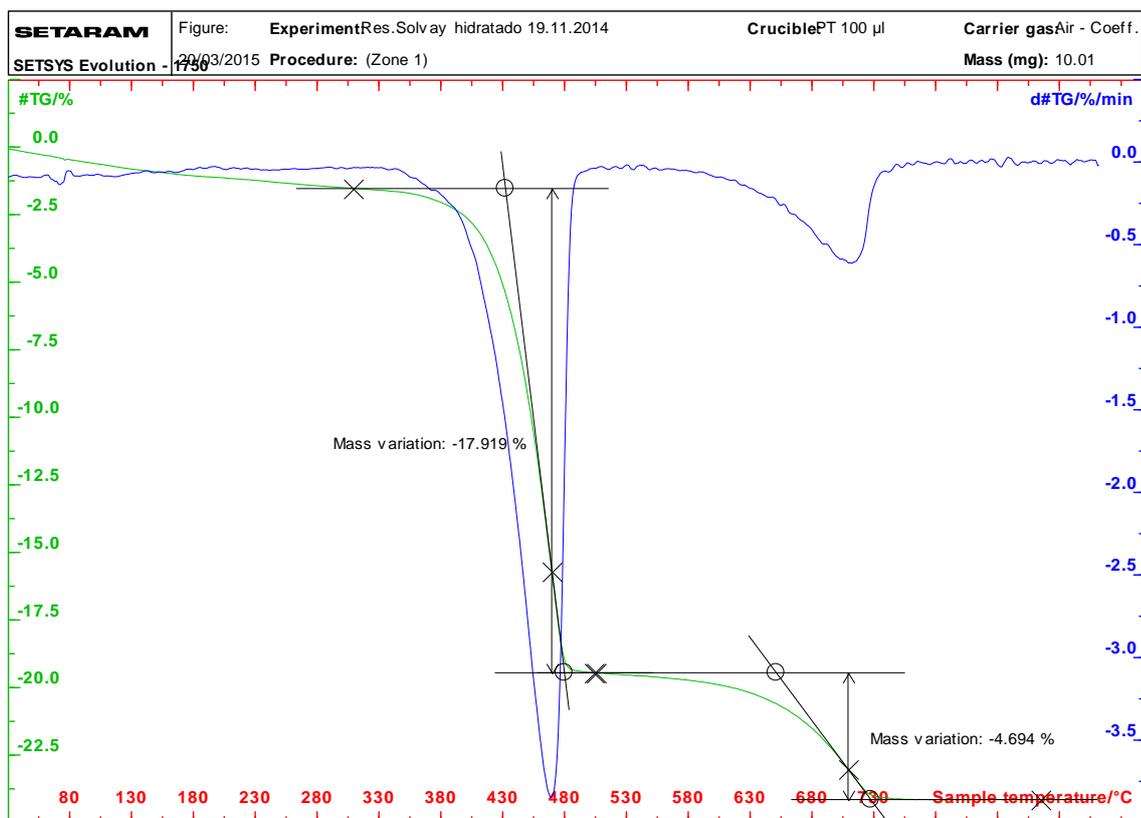
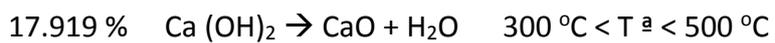


Figura 19. Termograma del subproducto cálcico molido, calcinado e hidratado; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).



- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ procedente del hidroxicarbonato de magnesio calcinado e hidratado.

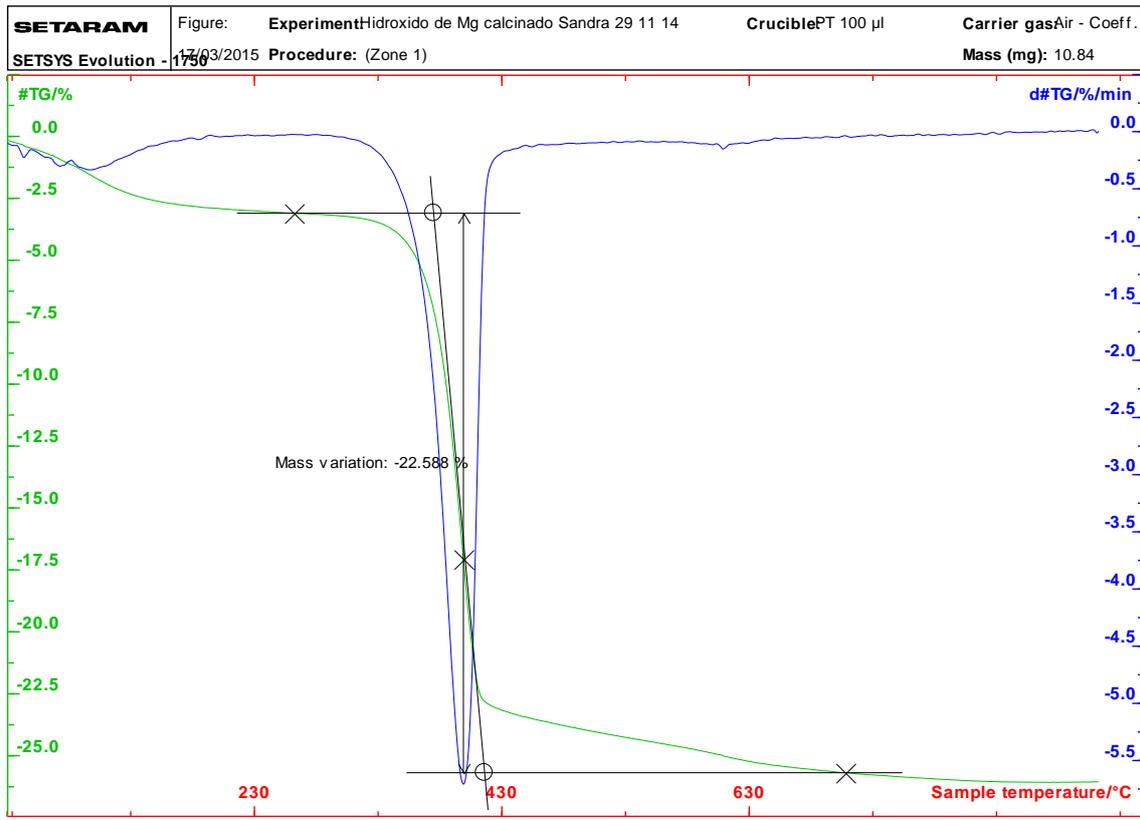


Figura 20. Termograma del hidroxicarbonato de magnesio calcinado e hidratado; Pérdida de masa (%) frente a la temperatura (°C).

ANEXO 2: Distribuciones de tamaño de partículas.

- Hidroxicarbonato de magnesio calcinado e hidratado.

Luz de malla (mm)	Peso (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción masa retenida(%)	Fracción de masa acumulada (%)	di
2	101.6234	114.5354	12.91	21.5652871	100	2.5
1	89.648	98.4328	8.785	14.67214484	78.4347129	1.5
0.4	86.3967	96.0397	9.643	16.10548819	63.76256806	0.7
0.3	83.9675	87.4025	3.435	5.7370478	47.65707987	0.35
0.2	78.5137	80.7821	2.268	3.788622774	41.92003207	0.25
0.15	75.3468	77.1854	1.839	3.070781975	38.13140929	0.175
0.08	74.3453	82.1983	7.853	13.11587667	35.06062732	0.115
0.04	71.5634	81.4791	9.916	16.56094465	21.94475064	0.06
Tapa inferior	72.1292	75.3527	3.224	5.383805993	5.383805993	0.02
					0	
		Mt =	59.87			

Tabla 24. Datos obtenidos del tamizado del hidroxicarbonato de magnesio.

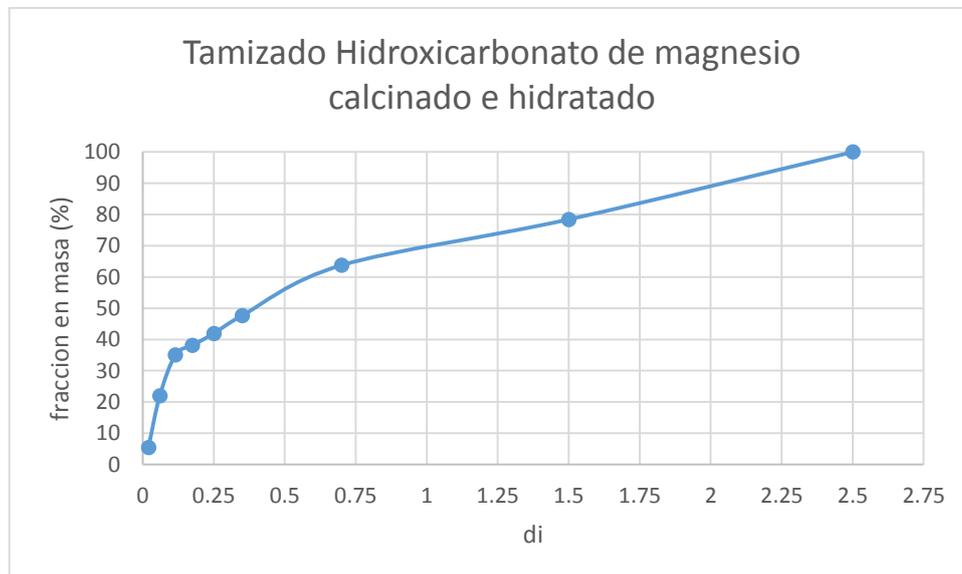


Figura 16. Fracción masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del hidroxicarbonato de magnesio.

- Hidróxido de calcio procedente de Calcinor S.A.

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (gr)	mi (g)	Fracción masa retenida (%)	Fracción masa acumulada (%)	di
2	101.393	102.4061	1.0131	1.296456021	100	2.5
1	89.731	91.3625	1.6315	2.087817588	98.70354398	1.5
0.4	86.46	93.8912	7.4312	9.509647598	96.61572639	0.7
0.3	84.46	122.6736	38.2136	48.90164031	87.10607879	0.35
0.2	78.907	96.7938	17.8868	22.88959585	38.20443848	0.25
0.15	75.4642	86.5621	11.0979	14.20189446	15.31484264	0.175
0.08	74.6722	75.5419	0.8697	1.11294818	1.11294818	0.115
0.04	77.53	77.435	0	0	0	0.06
Tapa inferior	75.35	75.3528	0	0	0	0.02
		Mt=	78.1438			

Tabla 25. Datos obtenidos del tamizado del Ca (OH)₂ procedente de Calcinor S.A.

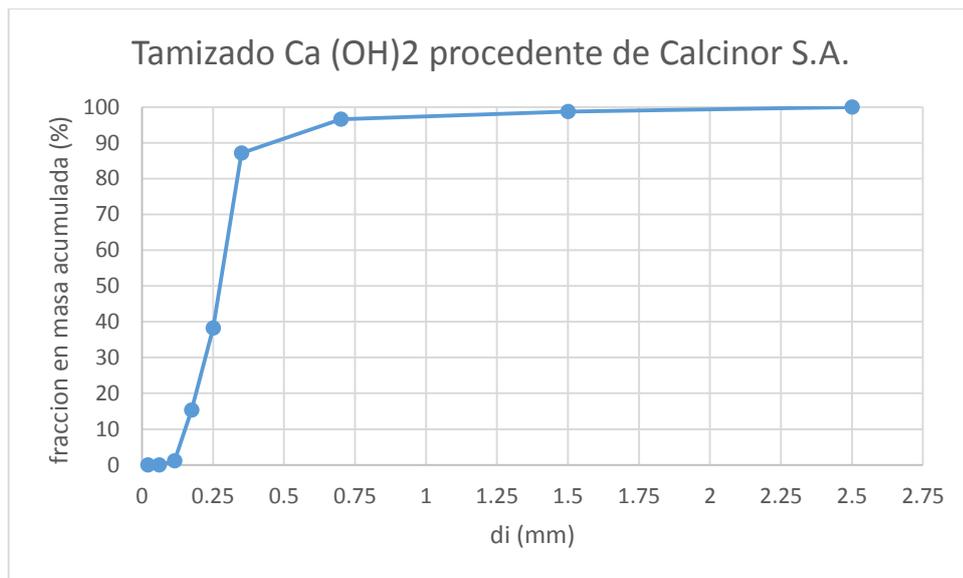


Figura 17. Fracción masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del Ca (OH)₂ procedente de Calcinor S.A.

- Subproducto cálcico.

- Inicial

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción masa retenida (%)	Fracción de masa acumulada (%)	di
2	101.6234	107.3181	5.6947	6.302368022	100	2.5
1	89.648	106.2145	16.5665	18.33427219	93.69763198	1.5
0.4	86.3967	116.3714	29.9747	33.17322963	75.36335979	0.7
0.3	83.9675	90.4444	6.4769	7.168034742	42.19013016	0.35
0.2	78.5137	88.8851	10.3714	11.47810766	35.02209542	0.25
0.15	75.3468	78.7536	3.4068	3.770331603	23.54398776	0.175
0.08	74.3453	80.5454	6.2001	6.861698066	19.77365615	0.115
0.04	71.5634	80.0035	8.4401	9.340723189	12.91195809	0.06
Tapa inferior	72.1292	75.3561	3.2269	3.571234898	3.571234898	0.02
					0	
		Mt =	90.3581			

Tabla 26. Datos obtenidos del tamizado del residuo cálcico inicial.

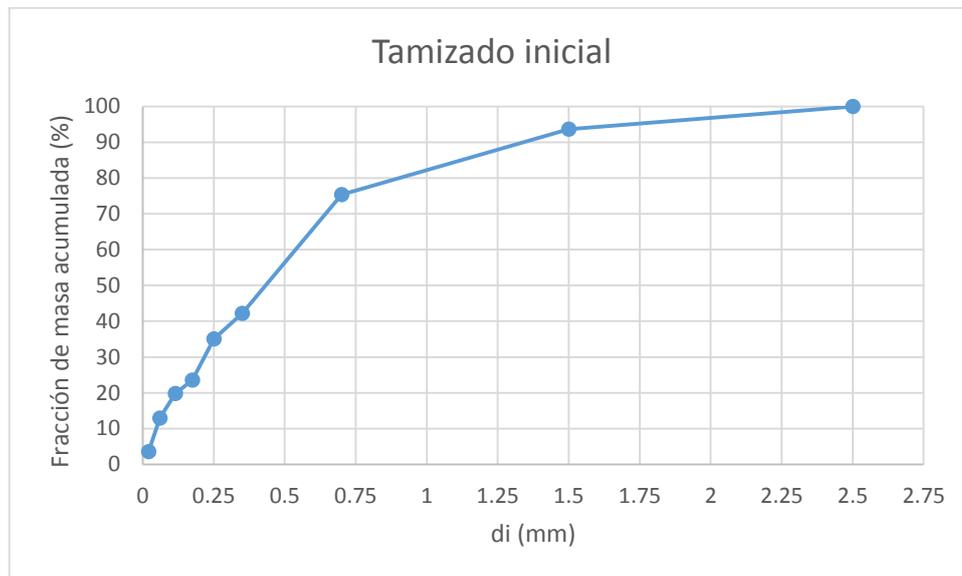


Figura 18. Fracción masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del residuo cálcico inicial.

- Molido

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción masa retenida (%)	Fracción masa acumulada (%)	di (mm)
2	101.6234	101.584	0	0	100	2.5
1	89.648	89.7491	0.101	0.21315668	100	1.5
0.4	86.3967	100.6027	14.21	29.95157063	99.78684332	0.7
0.3	83.9675	88.6642	4.697	9.902403336	69.83527269	0.35
0.2	78.5137	86.0117	7.498	15.80859331	59.93286935	0.25
0.15	75.3468	80.5896	5.243	11.05378675	44.12427604	0.175
0.08	74.3453	80.3791	6.034	12.72151111	33.07048929	0.115
0.04	71.5634	77.9926	6.429	13.55516246	20.34897818	0.06
Tapa inferior	72.1292	75.3515	3.222	6.793815715	6.793815715	0.02
					0	
		Mt =	47.43			

Tabla 27. Datos obtenidos del tamizado del residuo cálcico molido.

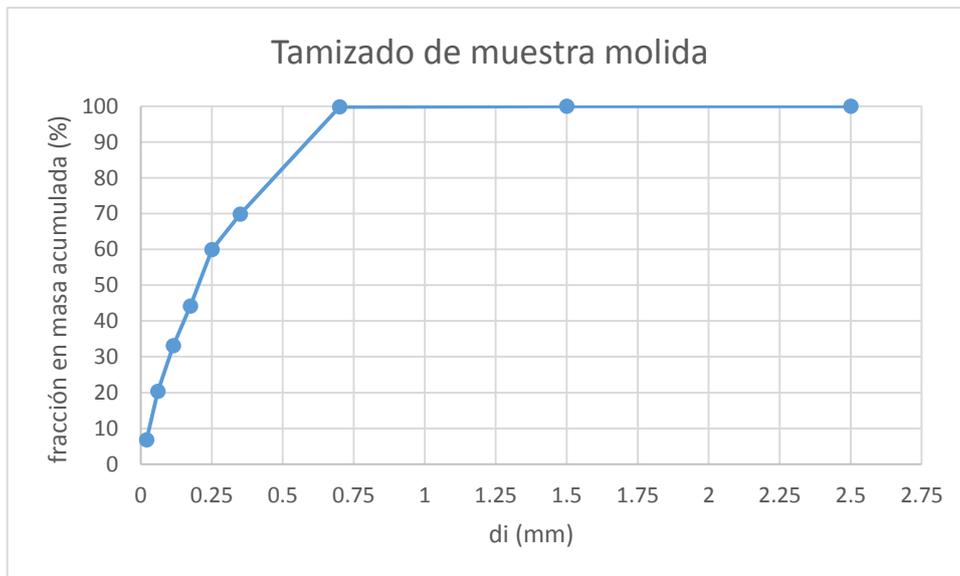


Figura 19. Fracción masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del residuo cálcico molido.

- Molido – calcinado

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólidos (g)	mi (g)	Fracción masa retenida (%)	Fracción en masa acumulada (%)	di (mm)
2	101.6234	102.8566	1.2332	4.383604495	100	2.5
1	89.648	93.644	3.996	14.20441417	95.61639551	1.5
0.4	86.3967	93.3292	6.9325	24.64266798	81.41198133	0.7
0.3	83.9675	85.7868	1.8193	6.466989667	56.76931335	0.35
0.2	78.5137	82.8139	4.3002	15.2857412	50.30232368	0.25
0.15	75.3468	78.6494	3.3026	11.73961418	35.01658248	0.175
0.08	74.3453	76.758	2.4127	8.576323844	23.2769683	0.115
0.04	71.5634	72.4751	0.9117	3.240781883	14.70064446	0.06
Tapa inferior	72.1292	75.3531	3.2239	11.45986258	11.45986258	0.02
					0	
		Mt =	28.1321			

Tabla 28. Datos obtenidos del tamizado del residuo cálcico molido-calcinado.

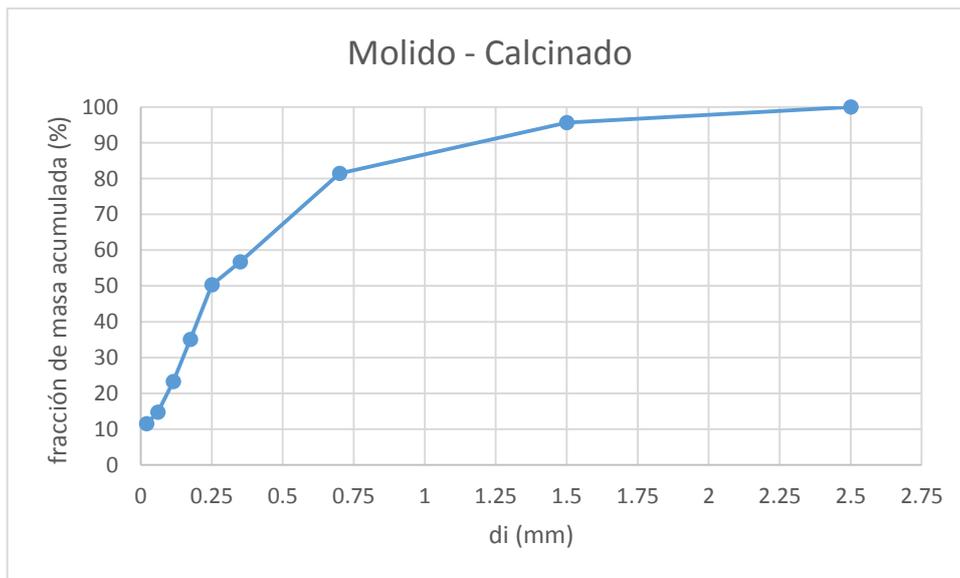


Figura 20. Fracción masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del residuo cálcico molido - calcinado.

- Molido – calcinado - hidratado

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción en masa retenida (%)	Fracción en masa acumulada (%)	di (mm)
2	101.6234	101.9689	0.346	1.144229177	100	2.5
1	89.648	89.9819	0.334	1.105812221	98.85577082	1.5
0.4	86.3967	92.2503	5.854	19.38599106	97.7499586	0.7
0.3	83.9675	88.582	4.614	15.28233151	78.36396754	0.35
0.2	78.5137	83.931	5.417	17.94104984	63.08163603	0.25
0.15	75.3468	77.386	2.039	6.753435999	45.14058619	0.175
0.08	74.3453	76.3094	1.964	6.504719324	38.38715019	0.115
0.04	71.5634	77.9478	6.384	21.143898	31.88243087	0.06
Tapa inferior	72.1292	75.3717	3.243	10.73853287	10.73853287	0.02
					0	
		Mt =	30.2			

Tabla 29. Datos obtenidos del tamizado del residuo cálcico molido, calcinado e hidratado.

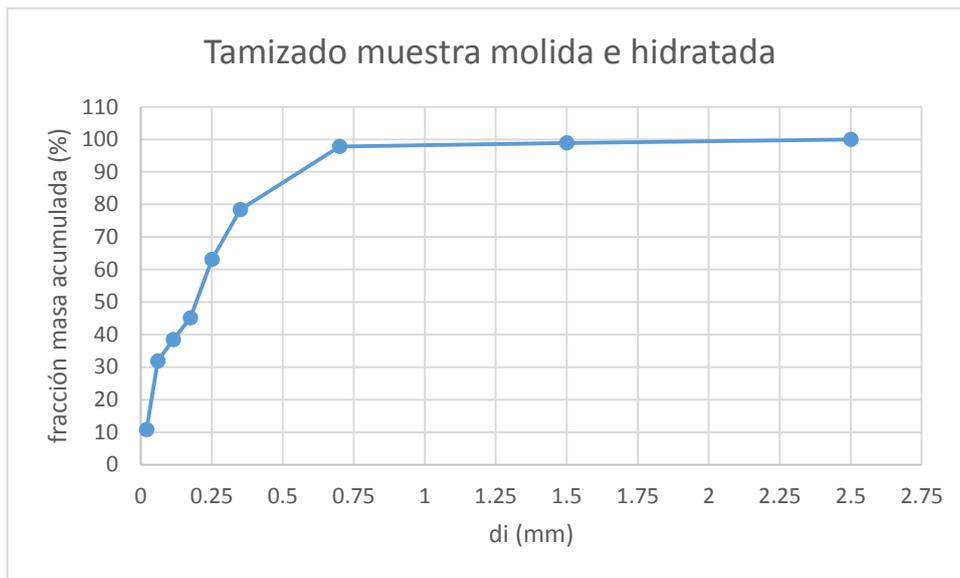


Figura 20. Fracción masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del residuo cálcico molido, calcinado e hidratado.

- LG - MgO

- Inicial

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción en masa retenida (%)	Fracción en masa acumulada (%)	di (mm)
2	101.6234	101.7291	0.106	0.178080738	100	2.5
1	89.648	89.9675	0.32	0.538285674	99.82191926	1.5
0.4	86.3967	93.4913	7.095	11.95280608	99.28363359	0.7
0.3	83.9675	91.8633	7.896	13.30264796	87.33082751	0.35
0.2	78.5137	90.9948	12.48	21.02784765	74.02817955	0.25
0.15	75.3468	84.6225	9.276	15.62746925	53.0003319	0.175
0.08	74.3453	85.1788	10.83	18.25201204	37.37286265	0.115
0.04	71.5634	79.6413	8.078	13.60944552	19.12085061	0.06
Tapa inferior	72.1292	75.4005	3.271	5.511405086	5.511405086	0.02
					0	
		Mt =	59.36			

Tabla 30. Datos obtenidos del tamizado del LG – MgO inicial

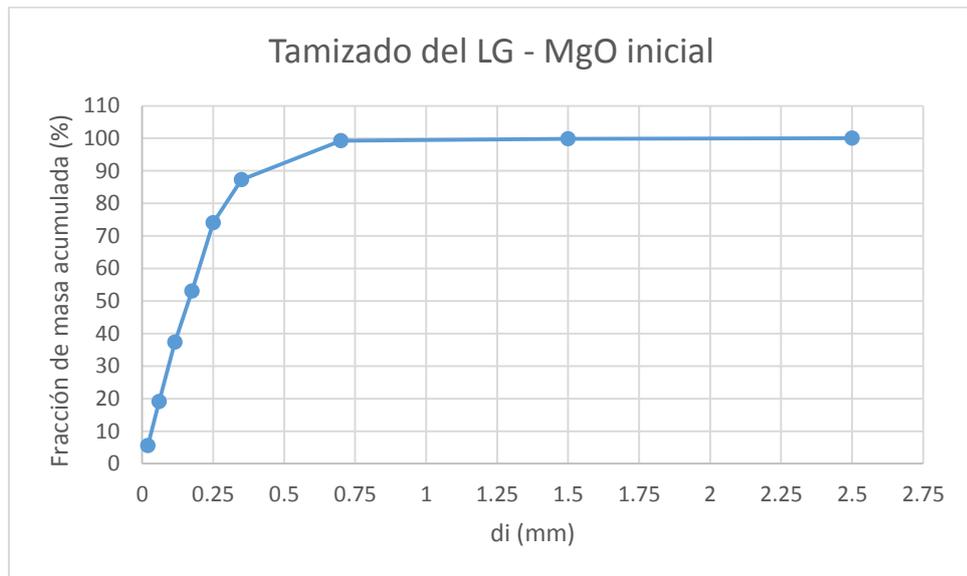


Figura 17. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG-MgO hidratado 25/15

- Hidratado 25/15

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción en masa retenida (%)	Fracción en masa acumulada (%)	di (mm)
2	101.6234	102.3929	0.769	2.380989217	100	2.5
1	89.648	92.3974	2.749	8.507201758	97.61901078	1.5
0.4	86.3967	90.5173	4.121	12.74997293	89.11180903	0.7
0.3	83.9675	85.0558	1.088	3.367421137	76.3618361	0.35
0.2	78.5137	81.7119	3.198	9.895880069	72.99441496	0.25
0.15	75.3468	79.0155	3.669	11.35170259	63.09853489	0.175
0.08	74.3453	77.4887	3.143	9.726317744	51.74683231	0.115
0.04	71.5634	81.1966	9.633	29.80707644	42.02051457	0.06
Tapa inferior	72.1292	76.0764	3.947	12.21343812	12.21343812	0.02
					0	
		Mt =	32.32			

Tabla 31. Datos obtenidos del tamizado del LG-MgO hidratado 25/15

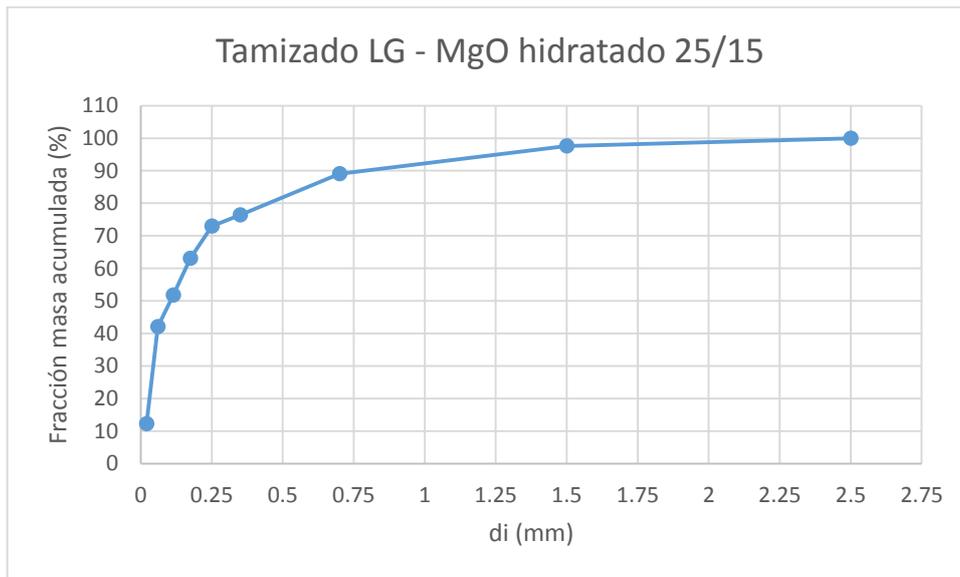


Figura 18. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG-MgO hidratado 25/15

- Hidratado 25/100

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción en masa retenida (%)	Fracción en masa acumulada (%)	di (mm)
2	101.6234	101.7487	0.125	0.365903516	100	2.5
1	89.648	89.7894	0.141	0.412919052	99.63409648	1.5
0.4	86.3967	88.0772	1.681	4.907429039	99.22117743	0.7
0.3	83.9675	85.2974	1.33	3.883600047	94.31374839	0.35
0.2	78.5137	80.6576	2.144	6.260658802	90.43014835	0.25
0.15	75.3468	78.0174	2.671	7.798738465	84.16948955	0.175
0.08	74.3453	83.3459	9.001	26.28372854	76.37075108	0.115
0.04	71.5634	84.1898	12.63	36.87186076	50.08702254	0.06
Tapa inferior	72.1292	76.6546	4.525	13.21516178	13.21516178	0.02
					0	
		Mt =	34.24			

Tabla 32. Datos obtenidos del tamizado del LG - MgO hidratado 25/100

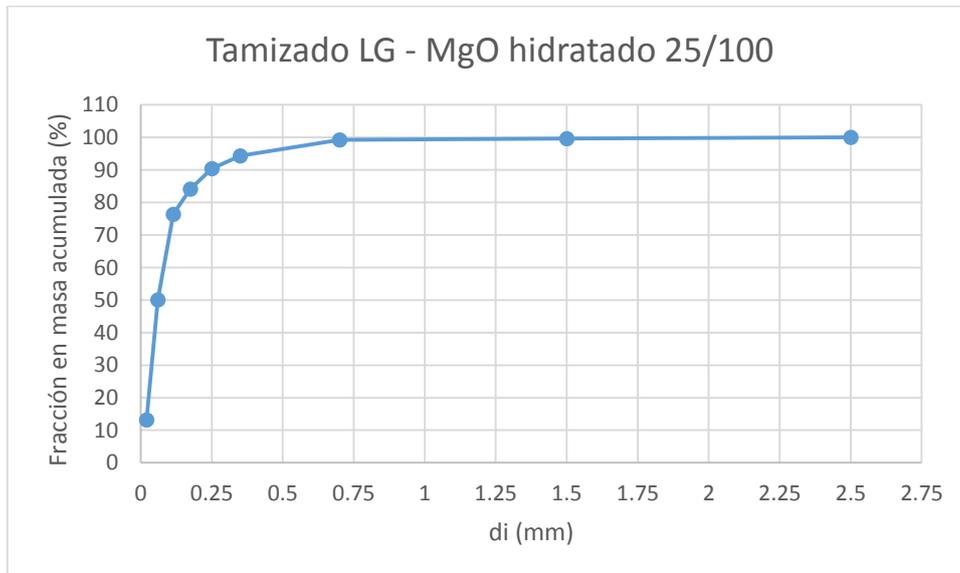


Figura 19. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG - MgO hidratado 25/100

▪ LG – D

- Inicial

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción en masa retenida (%)	Fracción masa acumulada (%)	di
2	101.6234	102.3716	0.748	1.240458648	100	2.5
1	89.648	90.1615	0.514	0.851343913	98.75954135	1.5
0.4	86.3967	96.1615	9.765	16.18929512	97.90819744	0.7
0.3	83.9675	93.9534	9.986	16.55586209	81.71890232	0.35
0.2	78.5137	90.8035	12.29	20.37555292	65.16304023	0.25
0.15	75.3468	82.0105	6.664	11.04790737	44.78748732	0.175
0.08	74.3453	80.5436	6.198	10.27630959	33.73957995	0.115
0.04	71.5634	82.2348	10.67	17.69236891	23.46327035	0.06
Tapa inferior	72.1292	75.61	3.481	5.770901446	5.770901446	0.02
					0	
		Mt =	60.32			

Tabla 33. Datos obtenidos del tamizado del LG - D inicial

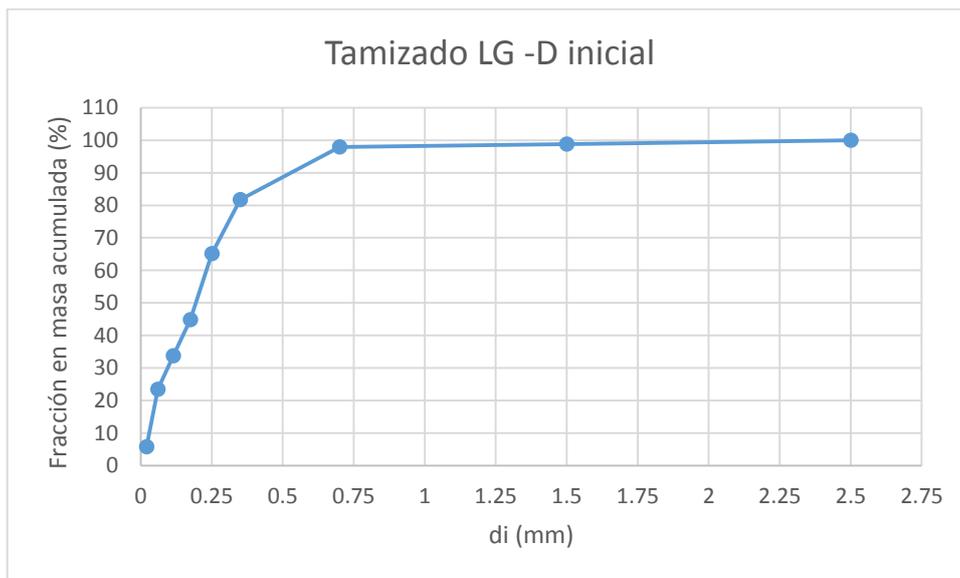


Figura 20. Fracción de masa acumulada (%) frente al diámetro medio (di) del LG -D inicial

- Hidratado 25/15

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción en masa retenida (%)	Fracción en masa acumulada (%)	di (mm)
2	101.6234	101.696	0.073	0.293616866	100	2.5
1	89.648	89.8783	0.23	0.931404467	99.70638313	1.5
0.4	86.3967	86.9248	0.528	2.135799823	98.77497867	0.7
0.3	83.9675	84.15	0.183	0.738086475	96.63917884	0.35
0.2	78.5137	79.8683	1.355	5.478421587	95.90109237	0.25
0.15	75.3468	77.9522	2.605	10.53704385	90.42267078	0.175
0.08	74.3453	78.2893	3.944	15.95075649	79.88562693	0.115
0.04	71.5634	83.5123	11.95	48.32504924	63.93487044	0.06
Tapa inferior	72.1292	76.1714	4.042	16.34790768	15.6098212	0.02
					0	
		Mt =	24.73			

Tabla 34. Datos obtenidos del tamizado del LG-D hidratado 25/15

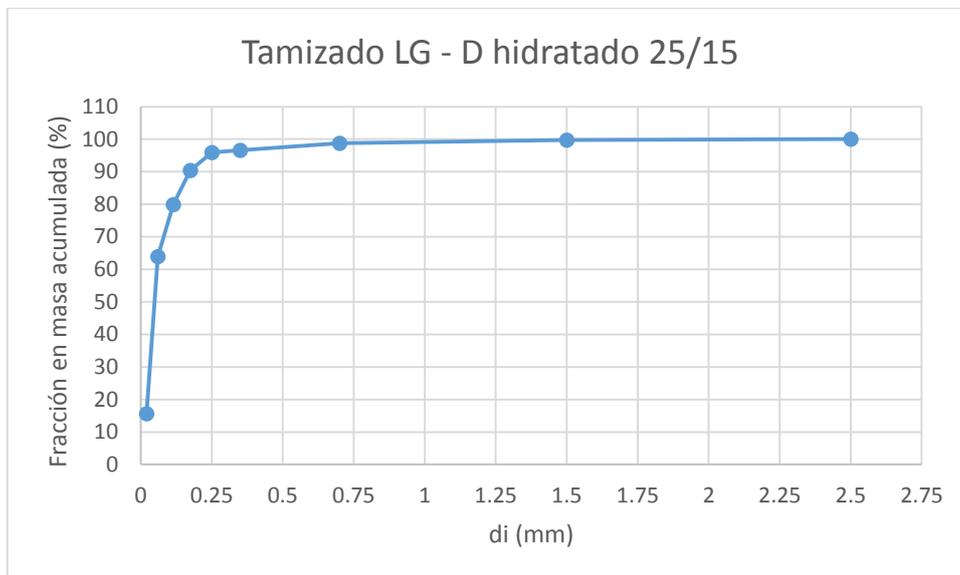


Figura 21. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG-D hidratado 25/15

- Hidratado 25/100

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción en masa retenida (%)	Fracción en masa acumulada (%)	di (mm)
2	101.6234	101.6966	0.073	0.299932392	100	2.5
1	89.648	89.7465	0.099	0.40359755	99.70006761	1.5
0.4	86.3967	86.5359	0.139	0.570363238	99.29647006	0.7
0.3	83.9675	84.0939	0.126	0.517916044	98.72610682	0.35
0.2	78.5137	78.9607	0.447	1.831554363	98.20819078	0.25
0.15	75.3468	76.2546	0.908	3.719653357	96.37663641	0.175
0.08	74.3453	77.4833	3.138	12.85775747	92.65698306	0.115
0.04	71.5634	86.0269	14.46	59.26328082	79.79922558	0.06
Tapa inferior	72.1292	77.2675	5.138	21.05386081	20.53594477	0.02
					0	
		Mt =	24.41			

Tabla 35. Datos obtenidos del tamizado del LG-D hidratado 25/100

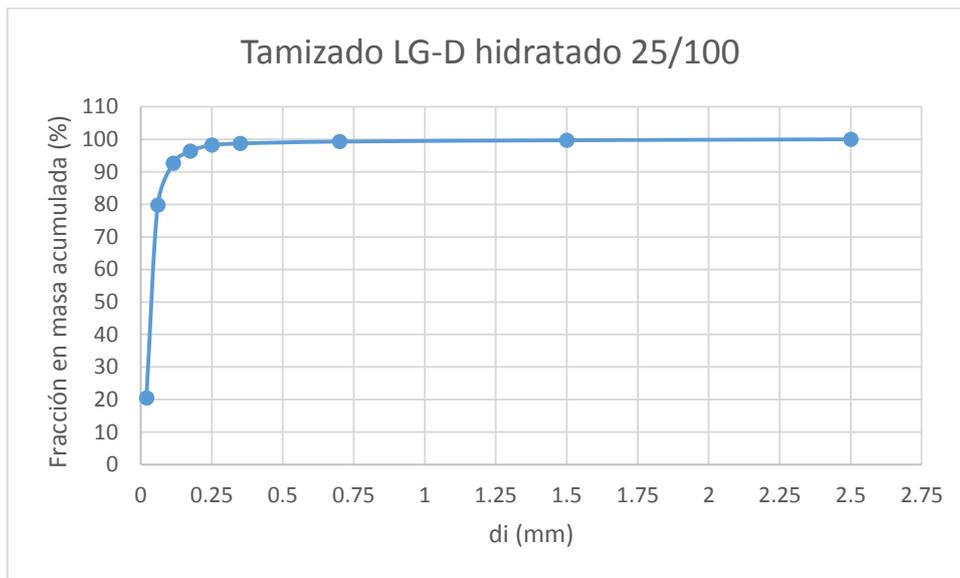


Figura 22. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG-D hidratado 25/100

- LG – F

- Inicial

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción masa retenida (%)	Fracción en masa acumulada (%)	di (mm)
2	101.6234	101.6424	0.019	0.032048038	100	2.5
1	89.648	89.6961	0.048	0.081132139	99.96795196	1.5
0.4	86.3967	86.536	0.139	0.234962723	99.88681982	0.7
0.3	83.9675	84.5989	0.631	1.065006916	99.6518571	0.35
0.2	78.5137	93.8335	15.32	25.84050197	98.58685018	0.25
0.15	75.3468	83.7488	8.402	14.17197989	72.74634821	0.175
0.08	74.3453	91.5106	17.17	28.95337854	58.57436832	0.115
0.04	71.5634	85.3286	13.77	23.21829774	29.62098978	0.06
Tapa inferior	72.1292	75.9251	3.796	6.402692035	6.402692035	0.02
		Mt =	59.29		0	

Tabla 36. Datos obtenidos del tamizado del LG –F inicial

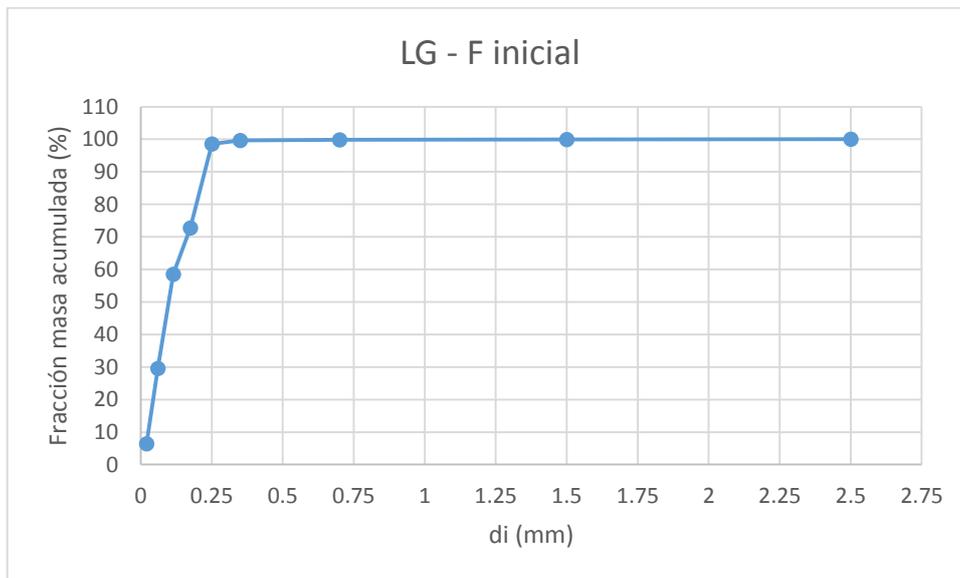


Figura 23. Fracción masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG -F

- Hidratado 25/15

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción en masa retenida (%)	Fracción en masa acumulada (%)	di
2	68.6441	101.6406	0.017	0.054627627	100	2.5
1	101.6234	89.6933	0.045	0.143873925	99.94537237	1.5
0.4	89.648	86.4967	0.1	0.317602482	99.80149845	0.7
0.3	86.3967	84.2127	0.245	0.778761287	99.48389597	0.35
0.2	83.9675	81.5126	2.999	9.524580844	98.70513468	0.25
0.15	78.5137	77.6019	2.255	7.16225358	89.18055384	0.175
0.08	75.3468	83.304	8.959	28.45305359	82.01830026	0.115
0.04	74.3453	83.7695	12.21	38.7668766	53.56524667	0.06
Tapa inferior	71.5634	76.7886	4.659	14.79837006	14.79837006	0.02
	72.1292				0	
		Mt =	31.49			

Tabla 37. Datos obtenidos del tamizado del LG-F hidratado 25/15

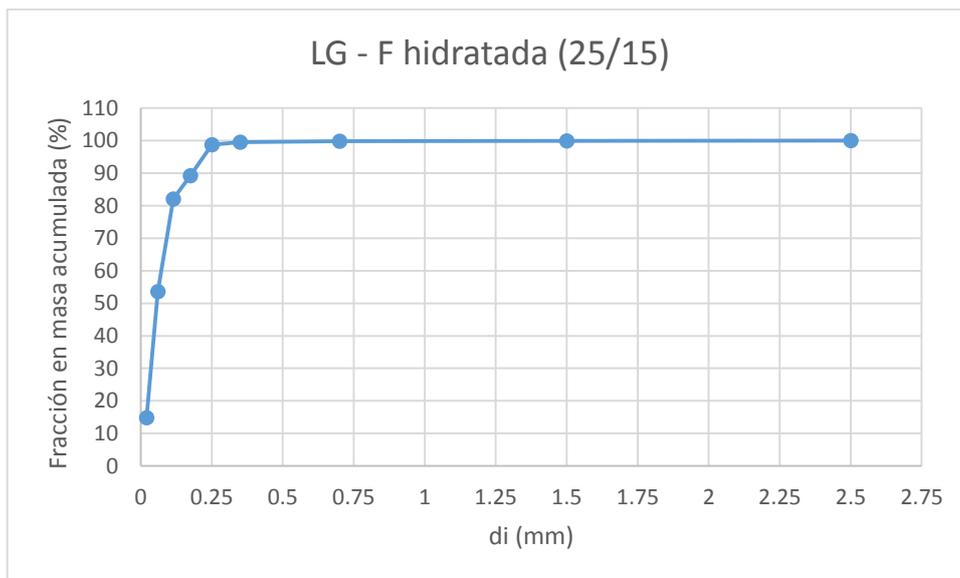


Figura 24. Fracción en masa acumulada (%) frente al diámetro medio del LG-F hidratado 25/15

- Hidratado 25/100

Luz de malla (mm)	Peso tamices (g)	Peso tamiz + sólido (g)	mi (g)	Fracción de masa retenida (%)	Fracción en masa acumulada (%)	di (mm)
2	101.6234	101.5942	0	0	100	2.5
1	89.648	89.6814	0.033	0.101284862	100	1.5
0.4	86.3967	86.5225	0.126	0.381486098	99.89871514	0.7
0.3	83.9675	84.0028	0.035	0.107046576	99.51722904	0.35
0.2	78.5137	82.2936	3.78	11.46247457	99.41018246	0.25
0.15	75.3468	78.2544	2.908	8.817241473	87.9477079	0.175
0.08	74.3453	83.7136	9.368	28.40919084	79.13046643	0.115
0.04	71.5634	83.9422	12.38	37.5384746	50.72127558	0.06
Tapa inferior	72.1292	76.4764	4.347	13.18280098	13.18280098	0.02
					0	
		Mt =	32.98			

Tabla 38. Datos obtenidos del tamizado del LG-F hidratado 25/100

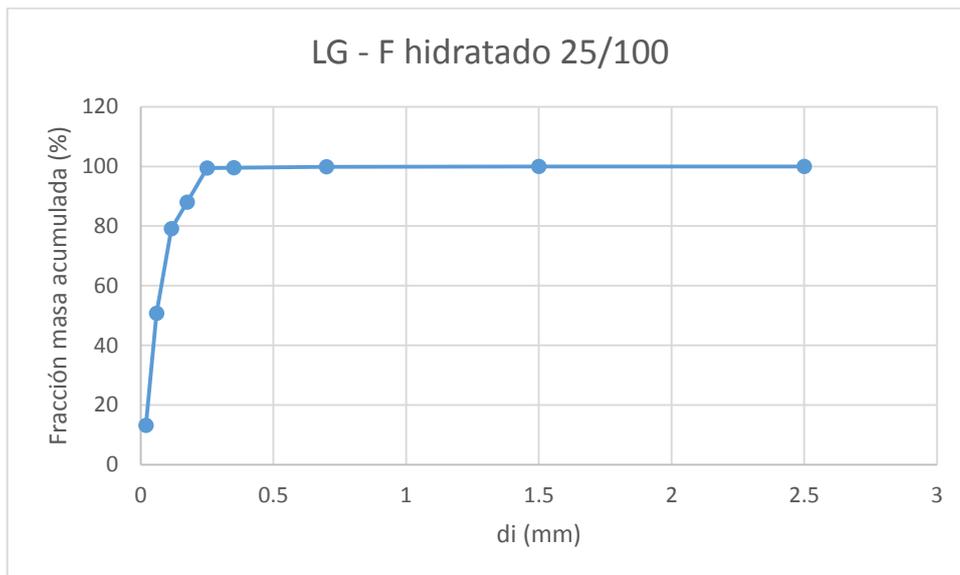


Figura 25. Fracción de masa acumulada (%) frente al diámetro medio (mm) del LG-F hidratado 25/100