ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DE SUBPRODUCTOS MAGNÉSICOS TRAS LA DESULFURACION MEDIANTE TG-MS, FRX y DRX (STUDY OF THE COMPOSITION OF MAGNESIUM BY-PRODUCTS AFTER THE DESULFURACION BY MEANS OF TG-MS, FRX and DRX)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: DANIEL ECHEVARRIA VILLA JULIO - 2016

TÍTULO	ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DE SUBPRO TRAS LA DESULFURACION MEDIANTE	DUCTOS TG-MS,	S MAGNÉSICOS FRX y DRX
AUTOR	DANIEL ECHEVARRIA VILLA		
DIRECTOR/CODIRECTO R	JOSEFA FERNANDEZ FERRERAS		
TITULACIÓN	GRADO EN INGENIERIA QUIMICA	FECHA	13/07/2016

PLABRAS CLAVE

Termogravimetría, TG-MS, FRX, DRX, subproductos, MgO, composición, desulfuración.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La industria del cemento, cal y óxido de magnesio se ha visto obligada a adoptar una serie de medidas exigidas por la Directiva de emisiones industriales de la Unión Europea (2010/75/UE) que establece unos límites estándares de emisión de SO₂.

Por este motivo, desde el año 1996, la Universidad de Barcelona empezó a colaborar con la empresa Magnesitas Navarras S.A, empresa dedicada a la producción de diferentes calcinados de MgO a partir de un proceso de calcinación de magnesita natural, en proyectos de desulfuración en húmedo (WFGD) para tratar las emisiones liberadas en los procesos de calcinación de la magnesita natural utilizando subproductos de óxido de magnesio producidos por la empresa. El proyecto alcanzo una elevada eficacia, sin embargo las grandes cantidades de efluentes de aguas residuales que genera este proceso fueron el principal inconveniente que motivó la búsqueda de otras alternativas. Debido a este inconveniente y a la experiencia en investigación en procesos secos de desulfuración de gases a baja temperatura del grupo de investigación CADEF de la Universidad de Cantabria, empezó a realizar, desde el año 2014, investigaciones en técnicas de desulfuración en seco a los subproductos de magnesio de la empresa Magnesitas Navarra S.A En el presente TFG se tratará de estudiar mediante la técnica experimental de Termogravimetría acoplada con Espectrometría de Masas (TG-MS), los principales componentes producidos tras la desulfuración en semiseco con los subproductos (LG-MgO y LG-D), además de completar el estudio con las técnicas de Difracción de rayos X (DRX) y Fluorescencia de rayos X (FRX) para estimar de forma cuantitativa la composición de los productos tras la desulfuración de la corriente de gases en el caso del LG-MgO, subproducto que presentó mayor potencial de desulfuración.

La importancia de este estudio radica en aumentar el conocimiento sobre el papel de la fase alcalina de los subproductos durante la captación de SO₂, y delimitar cualquier ruta de reutilización de los mismos.

RESULTADOS

Tras el estudio Termogravimétrico acoplado con Espectrometría de Masas, por Fluorescencia de Rayos X y por Difracción de rayos X de los productos de desulfuración en semiseco del LG-MgO, subproducto compuesto fundamentalmente por óxido de magnesio y carbonato de calcio en mucha menor proporción, se comprueba la formación de MgSO₃.3H₂O, MgS₂O₃.6H₂O, y CaSO₄.2H₂O como productos de desulfuración.

En cambio el subproducto LG-D, con mayor proporción de compuestos cálcicos (óxido o hidróxido y carbonato de calcio), no formaba estos dos primeros compuestos, sino CaSO₄.2H₂O.

Se estudió también la mezcla de Ca(OH)₂-Mg(OH)₂ tras la desulfuración, encontrándose que solo formaba CaSO₄.2H₂O como producto, y no se encontró MgCO₃, pero sí CaCO₃.

Al realizar el Termograma en aire tras la desulfuración, tanto al LG-MgO en semiseco como al Mg(OH)₂, se observó cómo el sulfito de magnesio se oxida sólo parcialmente a sulfato de magnesio.

Para estimar la composición cuantitativa de los productos de desulfuración en semiseco del LG-MgO, se ha determinado la pérdida por ignición (LOI), y se ha elaborado una tabla en Excel que recoge los componentes encontrados por FRX y los compuestos detectados por DRX, así como todas las relaciones estequiométricas entre los mismos y las relaciones cuantitativas con las pérdidas de masa obtenidas por termogravimetría. El resultado indica que los productos formados en mayor proporción son el CaSO₄.2H₂O y el MgSO₃.3H₂O, con porcentajes estimados de 11.61 y 13.02, respectivamente, además del MgS₂O₃.6H₂O en menor proporción.

CONCLUSIONES

En cuanto a los absorbentes, se comprueba que el hidróxido cálcico es un compuesto alcalino más activo que el hidróxido de magnesio para captar tanto el CO₂ como el SO₂. Además entre el Ca(OH)₂ y el CaCO₃, el primero presenta mayor afinidad por el SO₂ que el segundo. El producto formado tras la desulfuración es el CaSO₄ y no el CaSO₃, el cual se postuló en un trabajo anterior. Debido a que se ha comprobado que no se produce la oxidación del sulfito de magnesio a sulfato de magnesio durante el proceso de desulfuración, el sulfito de magnesio es el producto de desulfuración en seco o semiseco del LG-MgO. De acuerdo con la composición química encontrada en los productos de desulfuración, éstos podrían usarse como fertilizantes, o ser reutilizados, en particular el sulfito de magnesio para regenerar el sorbente.

BIBLIOGRAFÍA

- Del Valle-Zermeño, R.; de Montiano-Redondo J., Formosa J., Chimenos J.M., Renedo M.J., Fernández J. 2015. *Reutilization of MgO by-products from the calcination of natural magnesite in dry desulfurization: A closed-loop process*, Energy Fuels, 29- 3845-3854.
- Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación).
- Fernandez J., Gonzalez, F., Pesquera C., Neves Junior A., Mendes Viana M., Dweck J. 2015. *Qualitative and quantitative characterization of a coal power plant waste by TG/DSC/MS, XRF and XRD.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
- De Montiano Redondo J. 2015. Reutilización de subproductos de la calcinación de magnesita en desulfuración en seco. Fernandez J. TFC. Universidad de Cantabria.

TÍTULO	STUDY OF THE COMPOSITION OF MAGNES AFTER THE DESULFURACION BY MEANS OF	SIUM B TG-MS	Y-PRODUCTS FRX and DRX
AUTOR	DANIEL ECHEVARRIA VILLA		
DIRECTOR/CODIRECTO R	JOSEFA FERNANDEZ FERRERAS		
TITULACIÓN	GRADO EN INGENIERIA QUIMICA	FECHA	13/07/2016

KEYWORDS

Thermogravimetry, TG-MS, FRX, DRX, by-products, composition, MgO, desulfurization.

SCOPE

The industry of the cement, lime and oxide of magnesium has met bound to adopt a series of measures demanded by the Board of industrial emission of the European Union (2010/75/UE) that establishes a few standard limits of emission of SO2. For this motive, from the year 1996, the University of Barcelona started collaborating with the company Of Magnesitas Navarras S.A, company dedicated to the production of different calcined of MgO from a process of calcination of natural meerschaum, in projects of desulfurization in humid (WFGD) to treat the emission liberated in the processes of calcination of the natural meerschaum using by-products of oxide of magnesium produced by the company. The project reach a high efficiency, nevertheless the big quantities of effluent of waste water that this process generates were the principal disadvantage that motivated the search of other alternatives. Due to this disadvantage and the experience in investigation in dry processes of desulfurization from gases to low temperature of the group of investigation CADEF of the University of Cantabria, it started realizing, from the year 2014, investigations in technologies of desulfurization in dry conditions to the by-products of magnesium of the company Magnesitas Navarras S.A

In the present TFG it will be a question of studying by means of Thermogravimetric's experimental technology connected with Spectrometry of Masses (TG-MS), the principal components produced after the desulfurization in semidry with the by-products (LG-

MgO and LG-D), beside of completing the study with the technologies of Diffraction of X-rays (DRX) and Fluorescence of X-rays (FRX) of estimating of quantitative form the composition of the products after the desulfurization of the gas current in case of the LG-MgO, by-product that presented major potential of desulfurization.

RESULTS

After the study Termogravimétrico connected with Spectrometry of Masses, for Fluorescence of X-rays and for Diffraction of X-rays of the products of desulfurization in semidry of the LG-MgO, by-product composed fundamentally by oxide of magnesium and carbonate of calcium in many minor proportion, there is verified the formation of MgSO₃.3H₂O, MgS₂O₃.6H₂O, and CaSO₄.2H₂O as products of desulfurization.

On the other hand the by-product LG-D, with major proportion of calcic compounds (oxide or hydroxide and carbonate of calcium), was not forming these first two compounds, but CaSO₄.2H₂O.

There studied also mixtures of $Ca(OH)_2$ -Mg $(OH)_2$ after the desulfurization, being that alone it was forming $CaSO_4.2H_2O$ as product, and he was not MgCO₃, but yes $CaCO_3$.

On having realized the thermogram in air after the desulfurization, so much to the LG-MgO in semidry as to the Mg (OH)₂, was observed how the magnesium sulfite oxidizes only partially to magnesium sulfate.

To estimate the quantitative composition of the products of desulfurization in semidry of the LG-MgO, the loss has decided for ignition (LOI), and a table has been elaborated in Excel that gathers the components found by FRX and the compounds detected by DRX, as well as all the relations estequiometrics between the same ones and the quantitative relations with the losses of mass obtained for thermogravimetry. The result indicates that the products formed in major proportion are the CaSO₄.2H₂O and the MgSO₃.3H₂O, with percentages estimated of 11.61 and 13.02, respectively, besides the MgS₂O₃.6H₂O in minor proportion.

CONCLUSIONS

As for the absorbent ones, there is verified that the calcium hydroxide is an alkaline compound more active than the magnesium hidroxide to catch both the CO2 and the SO2. In addition between the Ca (OH)₂ and the CaCO₃, the first one he presents major affinity for the SO₂ that the second one. The product formed after the desulfurization is the CaSO₄ and not the CaSO₃, which was postulated in a previous work. Due to the fact that there has been verified that there does not take place the oxidation of the smagnesium sulfite to sulfate of magnesium during the process of desulfurization, the magnesium sulfite is the product of desulfurization in dry or semidry of the LG-MgO.

BIBLIOGRAFY

- Del Valle-Zermeño, R.; de Montiano-Redondo J., Formosa J., Chimenos J.M., Renedo M.J., Fernández J. 2015. *Reutilization of MgO by-products from the calcination of natural magnesite in dry desulfurization: A closed-loop process*, Energy Fuels, 29- 3845-3854.
- Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación).
- Fernandez J., Gonzalez, F., Pesquera C., Neves Junior A., Mendes Viana M., Dweck J. 2015. *Qualitative and quantitative characterization of a coal power plant waste by TG/DSC/MS, XRF and XRD*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
- De Montiano Redondo J. 2015. Reutilización de subproductos de la calcinación de magnesita en desulfuración en seco. Fernandez J. TFC. Universidad de Cantabria.

INDICE DE CONTENIDOS

1.	Intr	oducci	ón	1
	1.1	Probl	emática del SO ₂	1
	1.2	Legisl	lación medioambiental	2
	1.3	Tecno	ologías industriales de desulfuración	4
		1.3.1	Tecnologías de desulfuración pre-combustión	4
		1.3.2	Tecnologías de desulfuración post-combustión	5
		1.3.3	Desulfuración húmeda de los gases de combustión	6
		1.3.4	Desulfuración seca de los gases de combustión	7
		1.3.5	Desulfuración semi-seca de los gases de combustión	8
	1.4	Proce	eso de obtención de magnesita. Magnesitas Navarra S.A	8
	1.5	Anteo	cedentes y objetivo	9
2.	Des	arrollo)	11
	2.1	Mate	rial Utilizado	12
		2.1.1	Proceso de desulfuración	12
3.	Equ	ipos		13
	3.1	Difrac	cción de rayos X	13
	3.2	Fluor	escencia de rayos X	13
	3.3	Term	ogravimetría	
4.	Mét	odos		14
	4.1	Term	ogramas realizados	18
	4.2	Progr	amación de temperaturas	
5.	5. Resultados			18
	5.1	Carac	terización previa a la desulfuración	19
		5.1.1	Caracterización química de los subproductos	19
		5.1.2	Carcacterización física de los subproductos	19

5.2 Caracterización después de la desulfuración 22	2
5.2.1 Resultados difracción de rayos X 23	3
5.2.2 Resultados fluorescencia de rayos X 24	4
5.3 Termogramas realizados a subproductos25	5
5.3.1 LG-MgO semiseco tras el proceso de desulfuración, e	n
nitrógeno 2	6
5.3.2 LG-MgO semiseco tras el proceso de desulfuración, en aire	6
5.3.3 LG-D semiseco tras el proceso de desulfuración, en nitrógeno 32	2
5.3.4 LG-D semiseco tras el proceso de desulfuración, en aire	5
5.4 Termograma realizado a una mezcla de sólidos Mg(OH) ₂ -Ca(OH) ₂ tras l	а
desulfuración, en aire3	7
5.5 Termograma realizado a una muestra de Mg(OH) ₂ tras la desulfuración, e	n
nitrógeno	8
5.6 Estimación de la composición del LG-MgO tras la desulfuración e	n
semiseco	9
5.6.1 Procedimiento para la estimación del valor de LOI 4	0
5.6.2 Procedimiento para la estimación de la composición de	el
subproducto 4	1
Conclusiones 4	6
3ibliografía	0
Anexos	4
3.1 Anexo I: Esquema de las tecnologías de desulfuración de los gases d	e
combustión54	4
3.2 Anexo II: TG-DSC, TG-DTG y TG-MS de las respectivas muestra	IS
estudiadas	5
3.3 Anexo III: Composición estimada del LG-MgO en semiseco tras l	a
desulfuración	C
	 5.2 Caracterización después de la desulfuración

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado del proceso de desulfuración en húmedo
Figura 2. Proceso de calcinación de la magnesita por la empresa MAGNESITAS
NAVARRAS S.A
Figura 3. Equipo termogravimétrico conectado en serie a un espectrómetro de
masas
Figura 4. Espectrómetro de masas 17
Figura 5. Partes diferenciadas del espectrómetro de masas 17
Figura 6. Termogramas realizados a los subproductos 20
Figura 7. Resultados Difracción de rayos X al subproducto LG-MgO en semiseco tras la
desulfuración 24
Figura 8. TG-MS, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración
Figura 9. Principales compuestos carbonatados-hidratados
Figura 10. TG-MS, en aire, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración
Figura 11. TG-MS, en nitrógeno, del LG-D en semiseco tras la desulfuración
Figura 12. TG-MS, en aire, del LG-D en semiseco tras la desulfuración 37
Figura 13. TG-MS a una mezcla de solidos Mg(OH) ₂ -Ca(OH) ₂ tras la desulfuración, en
aire
Figura 14. TG-MS al compuesto Mg(OH) ₂ tras la desulfuración, en nitrógeno
Figura 15. Tecnologías de desulfuración de los gases de combustión (FGD) 54

Figura 16. TG-DSC, en aire, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración 55
Figura 17. TG-DSC, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración 55
Figura 18. TG-DTG, en aire, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración 56
Figura 19. TG-DTG, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración 56
Figura 20. TG-DTG, en aire, del LG-D en semiseco tras la desulfuración
Figura 21. TG-DTG, en nitrógeno, del LG-D en semiseco tras la desulfuración 57
Figura 22. TG-MS, en aire, del Mg(OH) ₂ tras la desulfuración
Figura 23. TG-MS relativo al CO ₂ , de la mezcla de sólidos Mg(OH) ₂ -Ca(OH) ₂ tras la desulfuración
Figura 24. TG-MS relativo al SO ₂ , de la mezcla de sólidos Mg(OH) ₂ -Ca(OH) ₂ tras la
desulfuración

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) para la industria
del óxido de magnesio 3
Tabla 2. Composición química de los subproductos 19
Tabla 3.Resultados de la caracterización química de los subproductos
Tabla 4. Resultados de la caracterización física de los subproductos
Tabla 5. Resultados Fluorescencia de rayos X al subproducto LG-MgO en semiseco tra
la desulfuración
Tabla 6. Corrección de datos del FRX con el valor de LOI 46
Tabla 7. Estimación de la composición del LG-MgO en semiseco tras la
desulfuración

INTRODUCCION

PROBLEMÁTICA DEL SO2

El dióxido de azufre es considerado un indicador de contaminación atmosférica, contribuyendo de esta manera a la degradación medioambiental, este se produce en las instalaciones de las centrales térmicas por la combustión del azufre contenido en el carbón, siendo estas instalaciones las mayores emisoras de este contaminante a la atmósfera de manera antropogénica, produciendo el 80% de la contaminación por el SO_2 [1, 2].

Los combustibles fósiles todavía jugarán un papel primordial en cuanto a fuentes de energía durante bastantes años, de hecho, las previsiones auditan que los combustibles fósiles seguirán abasteciendo aproximadamente el 80% del consumo mundial de energía hasta el año 2040. De esta forma, la reutilización de residuos o subproductos para su captura y su apropiada gestión son aspectos esenciales para la sostenibilidad de los procesos.

Las calderas y hornos alimentados de carbón son la opción preferida para generar calor a nivel industrial debido a su alta densidad de energía a un costo moderado en comparación con el petróleo o el gas natural. Durante el proceso de combustión, se forma tanto SO₂ como SO₃ mediante las reacciones (1) y (2), siendo la cantidad del primero superior a la del segundo, mediante las reacciones.

$$S + O_2 \leftrightarrow SO_2$$
 (1)
 $SO_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow SO_3$ (2)

Al llegar a la atmósfera el SO_2 emitido tras los procesos de combustión se oxida para dar SO_3 , el cual debido a su alta solubilidad en agua, se combina con el agua retenida en las nubes formando ácido sulfúrico, reacción (3), principal precursor de la lluvia ácida [3].

$$SO_3 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_4$$
 (3)

La reacción de oxidación del SO_2 se produce en pocas horas mediante procesos de naturaleza fotoquímica.

Los óxidos de azufre ocasionan bastantes daños como la irritación e inflamación del sistema respiratorio, afecciones e insuficiencias pulmonares, alteración del metabolismo de las proteínas, dolor de cabeza o ansiedad. También ocasionan daños sobre la biodiversidad, los suelos y los ecosistemas acuáticos y forestales. Puede ocasionar daños a la vegetación, degradación de la clorofila, reducción de la fotosíntesis y la consiguiente pérdida de especies. Todos ellos originados por la lluvia ácida.

LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL

La Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) introduce un nuevo marco general para el control de las principales actividades industriales y vendrá a sustituir a la Directiva 2008/1/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de enero de 2008, de prevención y control integrados de la contaminación. Entró en vigor el 6 de enero de 2011, fecha a partir de la cual los Estados miembros disponen de un plazo de trasposición de 2 años para adoptar las disposiciones legales necesarias que garanticen su cumplimiento.

Esta Directiva introduce importantes cambios en el actual régimen jurídico de la prevención y el control integrados de la contaminación y establece un nuevo marco general para el control de las principales actividades industriales. En términos generales, refuerza la aplicación de las mejores técnicas disponibles, MTD, amplía su ámbito de aplicación y cubre instalaciones adicionales, dispone requisitos mínimos para la inspección y la revisión de las condiciones del permiso y los informes de cumplimiento, así como normas relativas al cierre de las instalaciones, la protección del suelo y las aguas subterráneas.

El 26 de marzo del 2013 la Comisión Europea publicó, tras haber realizado la revisión de todos los artículos del documento de referencia sobre las Mejores Técnicas Disponibles emitido por la Directiva sobre Emisiones industriales de la Unión Europea (2010/75/UE) [4], a través del Diario de la Unión Europea el documento (2013/163/EU) [5], las conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) para los procesos de fabricación del cemento, cal y óxido de magnesio dirigido a los Estados miembros. A

continuación se recogen algunas de ellas relativas a la industria manufacturera de óxido

de magnesio:

Tabla 1. Conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) para la industria del óxido de magnesio.

Medidas/técnicas primarias generales para reducir compuestos gaseosos	Reducir las emisiones de compuestos gaseosos (es decir, NOx, HCl, SOx, CO) derivadas de los gases producidos durante los procesos de combustión	
Emisiones de NOx	Reducir las emisiones de NOx derivadas de los gases producidos durante los procesos de combustión del horno a menos de entre 500 mg/Nm3 y 1500 mg/Nm3	
Emisiones de CO	Reducir las emisiones de CO derivadas de los gases producidos durante los procesos de combustión del horno a menos de entre 50 mg/Nm ³ y 1 000 mg/Nm ³	
Pérdidas/residuos del proceso	 ✓ Siempre que sea viable, reutilizar las partículas en suspensión que se producen en el proceso. ✓ Cuando no se puedan reciclar estos tipos de polvo de carbonato magnésico, utilizar esas partículas, cuando sea posible, en otros productos comerciales ✓ Reutilizar el lodo resultante del proceso húmedo de la desulfuración del gas de combustión en el proceso o en otros sectores 	
Uso de residuos como combustibles y/o materias primas	 Cuando se empleen residuos, ✓ seleccionar los residuos adecuados para el proceso y el quemador ✓ aplicar sistemas de calidad que garanticen las características de los residuos. ✓ controlar todos los parámetros relevantes de aquellos residuos que se vayan a utilizar, como el contenido de halógenos, metales (por ejemplo, total de cromo, plomo, cadmio, mercurio, talio) y azufre 	

Fuente: Directiva sobre Emisiones industriales de la Unión Europea (2010/75/UE) [4]

En lo que respecta a este TFG, el uso de residuos para la reducción de los niveles de SO₂ es el principal objetivo mediante las técnicas de desulfuración de gases de combustión (FGD), a continuación se recogen las conclusiones de las MTD para este gas en cuanto a los valores medios diarios de emisión;

- Para un contenido de azufre de la materia prima <0.10% corresponde un valor medio diario de emisiones <50 mg/Nm3
- Para un contenido de azufre de la materia prima de entre 0.10-0.25% corresponde un valor medio diario de emisiones entre **50-250 mg/Nm**³
- Para un contenido de azufre de la materia prima >0.25% corresponde un valor medio diario de emisiones entre 250-400 mg/Nm3

TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES DE DESULFURACIÓN

Las técnicas para la reducción de las emisiones de SO₂ pueden dividirse en;

- Tecnologías pre-combustión
- Tecnologías post-combustión o desulfuración de gases de combustión (FGD) (incluye la desulfuración durante la combustión)

Las tecnologías más empleadas en el sector son las FGD, las cuales se clasifican a su vez en regenerables y no-regenerables [6]. En ambos procesos se emplean disoluciones o suspensiones de carácter alcalino. En cada uno de estos dos procesos se puede trabajar tanto en método húmedo como seco. En el Anexo I se expone una clasificación (Figura 15) con las principales tecnologías que se usan a nivel industrial.

TECNOLOGÍAS DE DESULFURACIÓN PRE-COMBUSTIÓN

Esta clase de tecnología se utiliza más en la industria del gas natural y en la de los productos petrolíferos que en la del carbón. Durante sus años de expansión, estas tecnologías alcanzaron un mayor éxito y eficacia frente a las tecnologías de desulfuración post-combustión.

En la industria del gas natural el sulfuro de hidrógeno se elimina por absorción química, mientras que la desulfuración de las fracciones pesadas del petróleo se realiza normalmente por hidrogenación catalítica. La eliminación del azufre contenido en el carbón es bastante más compleja. Una vez que el carbón es reducido a un tamaño de partículas, puede separarse del orden de 60 a 70% de las piritas mediante separación por gravedad, separación electrostática, flotación, tratamiento químico o extracción con disolvente. La técnica de separación para eliminar los compuestos orgánicos de azufre es la licuación o la gasificación del carbón, aunque esta eliminación es mucho más compleja que las anteriores.

TECNOLOGÍAS DE DESULFURACIÓN POST-COMBUSTIÓN (FGD)

Estas tecnologías empezaron a desarrollarse en la década de los 70 en Estados Unidos y Japón, llegando posteriormente a Europa. En estas tecnologías la elección del reactivo, con el que se iba a eliminar los óxidos de azufre, y de otras variables de operación, es primordial. Se utilizan diversos tipos de absorbedores; columnas de relleno, columnas de burbujeo y atomizadores [7]. De estos tres absorbedores el más utilizado es el atomizador, con rociadores que distribuyen el líquido a distintos niveles. La importancia de estos sistemas radica en el tamaño de la gota resultante de la solución de caliza ya que a través de la superficie de la gota se produce la solubilización del SO₂.

Las tecnologías de desulfuración post-combustión se encuadran dentro de dos grandes bloques; procesos regenerables y procesos no-regenerables, siendo los segundos los más extendidos a nivel mundial. La diferencia entre un proceso y otro es que en los noregenerables el reactivo que se emplea, normalmente suspensiones acuosas de caliza, no se recupera una vez finaliza la operación. En cambio en los procesos regenerables el reactivo empleado sí que se recupera, normalmente por vía térmica. Los inconvenientes de utilizar tanto los procesos no-regenerables como los procesos regenerables es que en los primeros se generan grandes cantidades de lodos residuales con sus respectivos costes de manipulación, mientras que en los procesos regenerables la tecnología y la complejidad del sistema para recuperar los reactivos es bastante elevada. Atendiendo a como se encuentra el residuo o subproducto los procesos anteriores se dividen en sistemas húmedos o secos.

DESULFURACIÓN HÚMEDA DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN (WFGD)

Como ya se ha explicado en puntos anteriores, estos sistemas tratan gases de la combustión de combustibles fósiles que contienen azufre (gas natural, fuel oíl, antracita, carbón, petrocoque). El sistema de desulfuración se instala al final del proceso de producción tratando los gases a una presión cercana a la atmosférica y a una temperatura entorno a los 150°C. Los materiales más usados en este proceso de desulfuración son la caliza (CaCO₃), la (CaO), o dolomita (MgCO₃·CaCO₃), aunque también se pueden utilizar otros solutos básicos como son la sosa caustica (NaOH) y la cal hidratada (Ca(OH)₂).

A continuación se presenta un esquema simplificado del diagrama de flujo de estas tecnologías.



Figura 1. Esquema simplificado del proceso de desulfuración en húmedo

El flujo de gases de combustión entra en contacto con la torre de absorción (scrubber), en la cual se pone en contacto con la lechada de yeso recirculada.

Una porción de agua de la lechada se evapora, quedando la corriente de gases saturada de vapor de agua, absorbiendo la lechada el SO₂ de los gases de combustión. El dióxido de azufre se disuelve en las gotas de la lechada de yeso, donde reacciona con el absorbente alcalino.

Es un proceso en contracorriente, en el cual la lechada se introduce por la parte superior de la torre de absorción, fluyendo hacia abajo por gravedad, mientras que el gas se introduce por la parte inferior de la torre. Antes de abandonar la torre de absorción, mediante una etapa de eliminación del vapor de agua, se capturan las gotas que pudiesen haber sido arrastradas por el gas. Al final del proceso este alcanza la chimenea donde son emitidos a la atmosfera. Posteriormente la cantidad de lechada que no es recirculada pasa por un sistema de deshidratación formado por centrifugas o filtros de vacío. El agua recuperada retorna al absorbedor, y los sólidos recuperados se gestionan como residuos o se venden como subproductos.

DESULFURACIÓN SECA DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN (DFGD)

Las tecnologías de desulfuración en seco, basadas en sistemas de pulverización o boquillas dobles, fueron introducidas a finales de la década de los setenta como alternativa al método húmedo de desulfuración. En los años recientes la desulfuración en seco ha sido desarrollada de cara a un amplio abanico de tecnologías de control de contaminantes (SO₃, HCl, HF y Hg) y aportado una considerable experiencia en campos como la dinámica de fluidos en doble fase y en el campo de los materiales.

Los absorbentes utilizados para la desulfuración por vía seca pueden ser bicarbonato cálcico, cal hidratada, carbón activado u óxido de magnesio con diverso grado de reactividad. La principal limitación que presenta la tecnología de desulfuración por vía seca empleando un absorbente básico es la limitada capacidad de desulfuración siendo necesario garantizar un tiempo mínimo de permanencia del absorbente en la corriente de gases emitidos entre el punto de inyección y el colector de polvo para alcanzar una absorción eficiente. Por otro lado, la operatividad del proceso se ve comprometida por el riesgo de taponamientos debido a la presencia de material sólido. Por ello, esta tecnología puede ser adecuada cuando se empleen combustibles con bajo contenido de S y el nivel de SO₂ a capturar sea relativamente bajo.

El factor clave de control en cualquier proceso de desulfuración FGD en seco es la humedad relativa de los gases de combustión, que puede aumentarse inyectando agua en los mismos. Con una humedad relativa del 40 al 50 %, la cal hidratada se activa y absorbe SO₂.

7

Tras el absorbedor es necesario un equipo de depuración de partículas que retiene la ceniza volante. Finalmente el producto sólido se deposita como residuo o se almacena como subproducto.

Otra forma de operar (proceso de inyección de absorbente) sería la inyección directa del absorbente, pudiéndose inyectar directamente en el horno donde se calcina o en el conducto de circulación de gases. Esta última forma de operar sería una metodología de operación durante el proceso de combustión.

DESULFURACIÓN SEMI-SECA DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN

En este tipo de procesos una suspensión o disolución de un reactivo alcalino es pulverizado en el interior de un reactor en el cual se pretende remover el SO₂. El agua contenida en las gotas del absorbente es vaporizada debida al calor sensible de la corriente gaseosa, mientras que el SO₂ reacciona con el reactivo alcalino. El producto seco formado es un polvo que generalmente es retenido en un sistema de filtro de manga. Normalmente la eficiencia de la absorción del SO₂ para este tipo de proceso no excede del 90%, por lo que es más indicado para el tratamiento de efluentes generados a partir de la quema de combustibles con moderado contenido en azufre. No obstante dispone de varias ventajas, como menor corrosión que los procesos por vía húmeda y genera como subproductos sólidos CaSO₃ y CaSO₄, más manipulables que los lodos alcalinos. La tecnología de lecho fluidizado en circulación de los procesos no-

PROCESO DE OBTENCIÓN DE MAGNESITA. MAGNESITAS NAVARRAS S.A.

Magnesitas Navarras es una de las empresas de mayor solera de Navarra, con una trayectoria de casi 70 años en el mercado. Su actividad está centrada en el ámbito de la minería, concretamente en la extracción y sinterización del carbonato magnésico para obtener óxido de magnesio. Su producción anual en estos momentos es de unas 200.000 toneladas de óxido de magnesio en forma calcinada o sinterizada.

Magnesitas Navarras se localiza en la zona norte de Navarra, en el término municipal de Zubiri, en pleno Camino de Santiago Francés, siendo una ubicación privilegiada ya que dispone de un yacimiento de magnesita de características físico-químicas únicas, con un equilibrio ponderado en magnesio, calcio, silicio, hierro y otros ricos elementos, permitiendo a la empresa fabricar, mediante la aplicación de tecnología avanzada, los mejores refractarios para la siderurgía, las mejores cáusticas alimentarias y agrícolas y los productos más innovadores para el medio ambiente.

El proceso de obtención del MgO de alto contenido a partir de la calcinación de MgCO₃, comienza con la extracción de la magnesita natural a partir de los yacimientos naturales a cielo abierto, tal como se muestra en la siguiente figura.



Figura 2. Proceso de calcinación de la magnesita por la empresa MAGNESITAS NAVARRAS S.A

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 *sínter*, 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 del sistema de control de contaminación del aire de los dos hornos de calcinación a temperaturas de operación diferentes, 1200°C y 1600°C, es el subproducto, LG-MgO, del proceso de calcinación de la magnesita natural. Por su procedencia y proceso de obtención el subproducto, LG-MgO, estará compuesto en su mayoría por MgO. Sin embargo, presenta contenidos importantes de MgCO₃ y dolomita –MgCa(CO₃)₂- que no se han llegado a calcinar, así como otros subproductos de la calcinación.

El segundo subproducto obtenido es el LG-D, con la misma procedencia que el LG-MgO, sin embargo el LG-D incorpora mayor contenido en dolomita (MgCa(CO₃)₂), ya que la materia prima extraída era más rica en dolomía (mineral rico en dolomita).

Dependiendo del horno de combustión del que provengan y, por lo tanto, de las condiciones térmicas a las que es sometido, se pueden obtener dos tipos de MgO:

- Magnesita Calcinada Cáustica, Caustic-Calcined Magnesite (CCM). Obtenida en el primero de los dos hornos a unos 1.200°C y con un tiempo de residencia menor. Se produce un óxido magnésico más reactivo, siendo utilizado en agricultura, ganadería, medio ambiente y otras tecnologías industriales y químicas.
- Magnesita Calcinada a Muerte, Dead-Burned Magnesite (DBM). Tratada en el segundo horno a temperaturas próximas a los 1800°C y con mayores tiempos de residencia con un contenido mayor en MgO, siendo este mucho menos reactivo que el MgO cáustico. Indispensable en la siderurgia como material refractario.

Su principal aplicación es como material refractario en la industria siderúrgica o como medio de almacenamiento de calor.

Los dos tipos de subproductos 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 los subproductos generando Mg(OH)₂ según la siguiente reacción:

$$MgO_{(S)} + H_2O_{(v,l)} \to Mg(OH)_{2(S)}$$
 (4)

ANTECEDENTES Y OBJETIVO

Desde el año 1996 el grupo de investigación DIOPMA de la Universidad de Barcelona empezó a colaborar con la empresa Magnesitas Navarra S.A ya que tras la nueva directiva de emisiones industriales de la Unión Europea (2010/75/UE) respecto a la industria del cemento, cal y óxido se establecen unos límites de emisión para el SO₂. Los estudios e investigaciones llevados a cabo por el grupo DIOPMA trataban la tecnología de desulfuración por vía húmeda para reducir las emisiones de SO₂ liberadas por la empresa. En estas investigaciones, y según se recoge en el informe sobre las MTD relativo a la industria del óxido de magnesio, se utilizaron los propios residuos o subproductos sin ningún valor comercial ricos en MgO obtenidos en la calcinación de la magnesita para tratar la corriente de gases de combustión emitida al medio por la empresa. A pesar de los buenos resultados en la eliminación del SO₂ el principal inconveniente al utilizar esta técnica fueron las grandes cantidades de lodos residuales que se generaban. Debido a este inconveniente y a la experiencia en investigación en procesos secos de desulfuración de gases a baja temperatura del grupo de investigación CADEF de la Universidad de Cantabria, se empezaron a realizar, desde el año 2014, investigaciones en técnicas de desulfuración en seco a los subproductos de magnesio de la empresa Magnesitas Navarra S.A

De esta forma diversos proyectos se han realizado utilizando los tres subproductos producidos por la empresa (LG-MgO, LG-D y LG-F) en una unidad de desulfuración en

seco a escala de laboratorio y con una mezcla de gases simulando los gases de combustión producidos a escala industrial. Para mejorar la captación del SO_2 en los subproductos, se investigaron diversas relaciones de hidratación sólido/líquido; 1/4, 1/0.6, 1/0.25 (semiseco).

En el presente TFG se tratará de estudiar mediante la técnica experimental de termogravimetría, los principales componentes producidos tras la desulfuración en semiseco con los subproductos (LG-MgO y LG-D) en forma semiseca, además de completar el estudio con las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX) para estimar de forma cuantitativa la composición de los productos tras la desulfuración de la corriente de gases en el caso del LG-MgO, subproducto que presento mayor potencial de desulfuración.

DESARROLLO

MATERIAL UTILIZADO

El material utilizado en el presente TFG se compone básicamente de dos subproductos; LG-MgO tras el proceso de desulfuración en semiseco, y LG-D tras el proceso de desulfuración en semiseco, obtenidos en el TFC de Jesus de Montiano (biblio). Además se incluye también tanto una mezcla de sólidos Mg(OH)₂-Ca(OH)₂ como una muestra de Mg(OH₎₂, ambos en seco, tras el proceso de desulfuración.

La caracterización de los subproductos mediante las técnicas; FRX, DRX y TG, se debe realizar después de tamizar las diversas muestras tras su reacción con el SO₂, esto es debido a que en la preparación de las muestras para la desulfuración de la corriente de gases, estas se mezclan con arena en proporciones de 1/30 y 3/50 (sólido reactivo/arena). En el presente TFG se utilizó el tamiz de malla con diámetro de 40 µm para separar la arena del sólido tras la desulfuración. Las dos muestras que se tamizaron fueron el LG-MgO semiseco con un potencial de desulfuración (litros de SO₂ captado por kg de solido reactivo utilizado) de 31.9 y el LG-D semiseco con un potencial de desulfuración arena para los dos subproductos fueron de 1/30.

Destacar que ya se intentó el estudio de estas muestras tras la desulfuración con una serie de análisis termogravimetricos para estudiar qué componentes de los sólidos reactivos habían captado SO₂ en la desulfuración de gases, no obstante las pruebas no fueron concluyentes ya que las curvas de los termogramas no fueron claras, se realizaron análisis de FRX a los sólidos y se descubrió que todas las muestras presentaban un contenido en SiO₂ en un rango del 30-40%, debido a un tamizado incompleto de las muestras tras la desulfuración.

PROCESO DE DESULFURACION

Las muestras empleadas se utilizaron en una unidad de desulfuración a escala de laboratorio, en la cual se circula una corriente de gases, simulando la mezcla de gases que produce la empresa Magnesitas Navarra S.A. En dicha unidad, el subproducto (LG-MgO o LG-D) se mezcla con arena y se introduce en un reactor, en el cual tiene lugar la reacción entre los componentes de la corriente de gases (N₂, CO₂, SO₂ y H₂O) con el subproducto. Cada gas empleado proviene de bombonas, ajustandose la presión de salida del gas mediante un manorreductor. El reactor está situado en el interior de un horno, el cual se mantiene a unos 56°C durante el proceso de desulfuración [8].

EQUIPOS

DIFRACCION DE RAYOS X

El equipo de difracción de rayos X utilizado pertenece a los Servicios Científico-Técnicos de Investigación de la Universidad de Cantabria. Dicho equipo es un difractómetro suministrado por la marca BRUKER, es el modelo D8 ADVANCE, el cual puede utilizarse en casi todas las aplicaciones de difracción de rayos X, tal como investigación de estructuras, análisis de fases y medidas de estrés y textura.

Mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos X se obtienen los principales componentes cristalinos que forman la muestra, estos se recogen en un difractograma, el cual es una representación de la intensidad de la radiación de los rayos X (eje Y) frente al ángulo de giro (eje X). Los difractogramas son únicos para cada tipo de sustancia cristalina, como una huella dactilar, así que te permiten identificar los componentes que tienes presente en la muestra.

FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El equipo de Fluorescencia de rayos X, al igual que el anterior, pertenece a los Servicios Científico-Técnicos de Investigación de la Universidad de Cantabria. El equipo utilizado fue un ARL-ADVANT-XP capaz de realizar análisis químicos cuantitativos y semicuantitativos de cualquier tipo de material en estado sólido, líquido o en polvo.

Mediante el empleo de la técnica de Fluorescencia de rayos X se obtienen los elementos, en su forma de óxidos más estables, que componen la muestra.

TERMOGRAVIMETRIA

Un análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometido a un calentamiento a altas temperaturas.

Dicho análisis es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales sólidos, ya que permite determinar y relacionar entre sí la pérdida de peso (análisis termogravimétrico, ATG) con la naturaleza endotérmica y exotérmica de los procesos (análisis térmico diferencial, ATD y calorimetría diferencial de barrido, DSC) que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra a una temperatura programada, es decir, mide la variación de masa de un compuesto en función de la temperatura.

Hay que tener en cuenta, que las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra. Sin embargo, existen cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Por lo tanto, estos cambios pueden ser medidos a través del análisis termogravimétrico, el cual registra el peso de la muestra en función del tiempo de calentamiento o de la temperatura.

El análisis termogravimétrico (TG, si se mide la masa, y DTG, si se determina su derivada diferencial con respecto al tiempo o a la temperatura) ha sido ampliamente utilizado para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de sólidos, así como para el estudio de la descomposición térmica de carbones y otros materiales. La muestra se introduce en una termobalanza y bajo una atmósfera de composición conocida, se somete a un aumento de temperatura controlado (dinámico a una velocidad de calefacción establecida, o isotermo). La termobalanza registra la variación del peso de

14

la muestra en función de la temperatura y/o del tiempo. La correcta interpretación de los datos experimentales puede proporcionar información acerca de la composición del material, órdenes de reacción, número de procesos distintos que tienen lugar en la descomposición y las correspondientes constantes cinéticas.

La medida del cambio de masa en una muestra con la temperatura, se realiza en una termobalanza de Platino, la cual es muy sensible (de hasta 5 decimales de gramo). La sensibilidad de pesada de la balanza está relacionada con su tara máxima. Así, para valores máximos de carga de 1 gramo se obtienen sensibilidades de 1 microgramo. Es importante mencionar que, la señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica.

El equipo utilizado consiste en un TG-DSC, marca SETARAM conectado en serie con un espectrómetro de masas, ubicado en el departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria.

A continuación se muestra una imagen del equipo utilizado para la obtención de los resultados:



Figura 3. Equipo termogravimétrico conectado en serie a un espectrómetro de masas

Es importante mencionar, que se usa una técnica termoanalítica, en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia, es medida como una función de la temperatura. Dicha técnica es conocida como Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC se diseña de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia, para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra, depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. De tal forma que, determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles como las transiciones vítreas.

La diferencia clara con el análisis térmico diferencial (DTA) es que en esta técnica, la magnitud que se evalúa frente a la variación de masa no es la temperatura sino el flujo calorífico que se comunica a muestra y referencia. Cuando muestra y referencia son calentadas de modo idéntico, los cambios de fase y otros procesos térmicos producen una diferencia de temperatura entre muestra y referencia. Ambas DSC y DTA proporcionan pues, información similar. No obstante, la DSC es más utilizada que la DTA.

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico versus temperatura o versus tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos, dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento.

A continuación se muestra una imagen del espectrómetro de masas;



Figura 4. Espectrómetro de masas

El uso de un Espectrómetro de Masas (EM) conectado en serie con el analizador termogravimétrico (TG) y calorímetro diferencial de barrido (DSC), permite conocer la naturaleza y cantidad de productos volátiles que se desprenden de la calefacción y proporciona información acerca de posibles reacciones químicas que se producen durante la descomposición térmica. Es particularmente útil en el suministro de información química directa, para completar los datos físicos obtenidos de TG o DSC. Las ventajas respecto al uso únicamente del TG, son que una única descomposición se puede seguir en un contexto de procesos concurrentes y que la sensibilidad es mucho mayor que con el TG solo.



En la figura adjunta, se pueden ver las partes más características de este equipo:

Figura 5. Partes diferenciadas del espectrómetro de masas

METODOS

TERMOGRAMAS REALIZADOS

Los termogramas realizados para el estudio de los subproductos así como los termogramas realizados sobre ciertos componentes propios de estos subproductos fueron los siguientes;

- Termograma realizado al subproducto LG-MgO después de la desulfuración de los gases de combustión tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno en condiciones de hidratación 1/0.25 (semiseco)
- Termograma realizado al subproducto LG-D después de la desulfuración de los gases de combustión tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno en condiciones de hidratación 1/0.25 (semiseco)
- Termograma realizado tanto en aire sintético como en nitrógeno a una mezcla de sólidos Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂ en proporción 5-5 después de la desulfuración de gases de combustión, en seco.
- Termograma realizado tanto en aire sintético como en nitrógeno al componente Mg(OH)₂ después de la desulfuración de los gases de combustión, en seco.

PROGRAMACION DE TEMPERATURAS

La programación de temperaturas seguida para los análisis termogravimétricos 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.
- Una vez alcanzados los 1350°C, se mantiene a temperatura constante durante 30 minutos.

El flujo de gas fue de 100 ml/min en algunos experimentos, y en 50 ml/min en la mayoría de los casos.

RESULTADOS

CARACTERIZACION PREVIA A LA DESULFURACION

A continuación se recogen la composición física y química de los sub-productos a utilizar tanto de forma cuantitativa como cualitativa. Estos estudios previos de caracterización fueron realizados por otros autores [9].

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS SUBPRODUCTOS

La caracterización de los subproductos a analizar, previa a la desulfuración, fue realizada en el Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Barcelona. Las técnicas instrumentales utilizadas para la caracterización química fueron la difracción por rayos X (DRX), la fluorescencia por rayos X (FRX) y la termogravimetría (TG).

Estas dos primeras técnicas son complementarias ya que la información del FRX sobre la composición química elemental no dice gran cosa, sin embargo disponiendo de los compuestos cristalinos de la DRX se pueden asumir compuestos formados por estos elementos químicos. Además el empleo conjunto de la técnica FRX junto a la termogravimetría (TG), nos permite determinar los compuestos volátiles (LOI, loss on ignition), dato que nos lleva a asignar la composición química de la muestra.

A continuación se indica la composición química resultante del conjunto de las técnicas FRX y DRX.

	LG-MgO (%)	LG-D (%)
MgO	68.1	41.5
CaO	8.9	22.1
SO3	8.1	8.3
Fe ₂ O ₃	2.6	3.5
SiO ₂	1.5	0.7
K ₂ O	1.5	0.4
LOI	8.7	23.1

Tabla 2. Composición química de los subproductos

Fuente: [9]

A simple vista se puede comprobar como el subproducto LG-MgO presenta más cantidad de MgO, lo que sugiere efectivamente que proviene de mayor porcentaje en magnesita, mientras que el LG-D presenta mayor porcentaje en dolomita, ya que dispone de mayor cantidad de CaO. El índice LOI representa las pérdidas por ignición (loss on ignition) para un valor de 1100°C, siendo menor para el LG-MgO (8.7%) y mayor para el LG-D (23.1%), lo que significa que el subproducto LG-D puede que contenga mayor cantidad de carbonatos u otros compuestos que descompongan a una temperatura menor de 1100°C.

Cabe destacar que a pesar de que los subproductos contienen mayoritariamente óxido de magnesio, el tanto por ciento debe calcularse a partir de un posterior estudio termogravimétrico, es decir, el porcentaje de FRX de MgO puede deberse tanto al mismo óxido de magnesio como al resultado de la descomposición de los distintos compuestos que contienen magnesio observados en el difractograma dado por el DRX. De aquí que las tres técnicas instrumentales utilizadas para la dar la composición química de los subproductos sean complementarias, utilizándose los porcentajes de pérdidas de masa recogidos en el TG para completar los resultados.

A continuación se dispone el termograma realizado a los dos subproductos; LG-MgO y LG-D.



Figura 6. Termogramas realizados a los subproductos

Como se puede observar en la figura 6 las pérdidas observadas antes de los 200°C corresponden a pérdidas de humedad y de aguas de cristalización. Las pérdidas observadas para un rango de temperaturas entre 200 y 450°C son atribuidas a la descomposición del Mg(OH)₂ en MgO y H₂O (reacción 5) [9, 10].

$$Mg(OH)_2 \to MgO + H_2O \quad (5)$$

Para un rango de temperaturas entre 450 y 625°C se descompone el MgCO₃ en MgO y CO_2 (reacción 6) [9, 10] mientras que la descomposición de la dolomita, MgCa(CO_3)₂ (reacción 7), se produce para el rango de temperaturas de 625 y 750°C dando MgO, CaO y CO_2 [9, 10]

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 (6)$$
$$MgCa(CO_3)_2 \rightarrow MgO + CaO + 2CO_2 (7)$$

Los dos escalones observados hasta los 1000°C corresponden a la descomposición del carbonato cálcico, CaCO₃ (reacción 8), dando CaO y CO₂ [9, 10]

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$
 (8)

A los 1100°C y 1200°C se produjo la descomposición del MgSO₄ (reacción 9) y del CaSO₄ (reacción 10) respectivamente [9]

$$MgSO_4 \to MgO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 (9)$$
$$CaSO_4 \to CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 (10)$$

A continuación y mediante el empleo conjunto de las tres técnicas instrumentales (FRX, DRX y TG) se recoge en la tabla 3 la composición química de los dos subproductos.

	LG-MgO (%)	LG-D (%)
Mg(OH)₂	4.2	3.9
MgCO ₃	17.2	11.1
MgCa(CO ₃) ₂	6.3	33.6
CaCO ₃	15.1	10.1
MgSO ₄	-	4.6
MgO	50.1	23.5
CaO	-	5.9
CaSO ₄	1.7	3.7
Resto	5.6	4.6

Tabla 3. Resultados de la caracterización química de los subproductos

Fuente: [9]

De los resultados de la tabla anterior se ve como el magnesio, presente en ambos subproductos, se encuentra principalmente en forma de óxido de magnesio, MgO. El subproducto LG-D presenta una importante cantidad de dolomita sin calcinar, 33.6 %, mientras la cantidad de ésta en el LG-MgO es menor, 6.3 %. De esta forma la cantidad de magnesita contenida en el subproducto LG-MgO es mayor, 17.2 %, que la encontrada en el LG-D, 11.1 %. El calcio, en cuanto al subproducto LG-D, se encuentra en forma de dolomita (MgCa(CO₃)₂), calcita (CaCO₃), anhidrita (CaSO₄) y cal (CaO), mientras que para el subproducto LG-MgO solo se encuentra en forma de calcita.

CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS SUBPRODUCTOS

Para la caracterización física se utilizaron las técnicas de absorción BET y el tamaño medio de partícula. Además para cuantificar de alguna forma la reactividad de cada subproducto se dispuso someter a cada sólido al ensayo de actividad al ácido cítrico.

En la siguiente tabla se recogen los resultados de las diversas técnicas empleadas;

	LG-MgO	LG-D
Test Ácido	Hard-burned	Dead-burned
BET (m ² ·g ⁻¹)	6.6	4.6
d₅₀ (μm)	23.1	37.5

Tabla 4. Resultados de la caracterización física de los subproductos

Fuente: [9]

El ensayo de actividad al ácido cítrico mostró tiempos de neutralización superiores a 900 segundos para el LG-D, muy superior al tiempo del LG-MgO. De acuerdo con estos valores, el subproducto LG- D corresponde a una magnesia sinterizada o "dead burned" y el LG-MgO a una magnesia sometida a una calcinación menos intensa o "hard burned". Cabe señalar que este tipo de prueba se realizó con el fin de categorizar la magnesia de alta pureza, por lo tanto, el contenido de CaO en cada producto, así como la presencia de otros álcalis en la composición, podría haber afectado en el tiempo de neutralización del ácido cítrico de la prueba, resultando incluso mayor reactividad.

En cuanto a los resultados ofrecidos por el modelo de absorción BET, el LG-MgO presenta mayor superficie específica, 6.6 m²·g⁻¹, que el LG-D, 4.6 m²·g⁻¹. En cuanto al tamaño medio de partícula (d50), el LG-MgO presentó menor tamaño, 23.1 μ m, frente al 37.5 μ m del LG-D.

CARACTERIZACION DE LOS SUBPRODUCTOS DESPUES DE LA DESULFURACION

Una vez de los datos de caracterización previa a la desulfuración se procede con el estudio de los subproductos tras la desulfuración empleando las mismas técnicas del apartado anterior.

Las técnicas de difracción de rayos X y de fluorescencia de rayos X se aplicaron únicamente al subproducto LG-MgO en semiseco, ya que es el que presentó mayor potencial de desulfuración (L SO₂/Kg muestra), sin embargo la termogravimetría se aplicó tanto a los dos subproductos como a la muestra de Mg(OH)₂ y a la mezcla de Mg(OH)₂-Ca(OH)₂.
RESULTADOS DIFRACCION DE RAYOS X

A continuación se muestra el difractograma de rayos X de la muestra LG-MgO tras el proceso de desulfuración en semiseco;





En el difractograma se distingue como el MgO es el componente mayoritario, registrado con la mayor intensidad de rayos X, 100%. A este le sigue la magnesita con una intensidad de 43.76% y la calcita con un 31.26%. Posteriormente se sitúan la dolomita, con una intensidad de 26.58%, el sulfito de magnesio trihidratado, MgSO₃.3H₂O, y el yeso, CaSO₄.2H₂O, con intensidades de 16.66% y de 15.81% respectivamente. Por último los componenetes con menos intensidades registradas son la anhidrita, 9.57%, el hidróxido de magnesio, 8.35% y el tiosulfato magnésico hexahidratado, $MgS_2O_3.6H_2O$, con un 5.36%

Los datos anteriores son cualitativos, es decir, no dicen la cantidad o porcentaje de cada compuesto en la muestra. De esta forma se utiliza a continuación la fluorescencia de rayos X para identificar la cantidad de cada elemento presente en la muestra, agrupándolos en sus óxidos más estables.

RESULTADOS FLUORESCENCIA DE RAYOS X

A continuación se muestra una tabla con los principales elementos de la muestra LG-MgO tras la desulfuración en semiseco, en su forma de óxidos más estables.

Oxido	Análisis XRF (%)	
MgO	59.74	
CaO	9.78	
SO ₃	19.75	
SiO ₂	6.05	
Fe ₂ O ₃	2.26	
AI_2O_3	0.92	
K ₂ O	0.55	
Cl	0.25	
V ₂ O ₅	0.17	
CuO	0.15	
P ₂ O ₅	0.14	
MnO	0.13	
TiO ₂	0.03	
ZnO	0.02	
NiO	0.01	
Total	99.95	

Tabla 5. Resultados Fluorescencia de rayos X al subproducto LG-MgO en semiseco tras la desulfuración

El dato LOI se refiere a las pérdidas por ignición antes de los 950-1000°C de CO_2 y de H₂O. Por lo tanto este dato reúne los porcentajes de pérdidas de masa tanto de carbonatos, de hidróxidos y de humedad, además de cualquier componente que desprenda CO_2 y H₂O en este rango de temperaturas.

Este dato se necesita para corregir la composición que nos proporciona inicialmente el equipo de FRX, ya que por este equipo no se detectan los elementos con número atómico inferior al del fluor.

TERMOGRAMAS REALIZADOS A SUBPRODUCTOS

LG-MgO SEMISECO TRAS EL PROCESO DE DESULFURACION, EN NITROGENO

A continuación se presenta el termograma, en atmósfera de nitrógeno, realizado al subproducto LG-MgO después del proceso de desulfuración de la corriente de gases (N₂, CO₂, aire y SO₂) en semiseco.



Figura 8. TG-MS, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración

En la figura anterior se representan las pérdidas de masa, en porcentaje, frente a la temperatura. Las diversas líneas de colores (naranja, azul, negro y marrón) hacen referencia a las mediciones de H₂O, CO₂, SO₂ y O₂, respectivamente, registradas por el espectómetro de masas. Evidentemente esas señales, picos, corresponden con los diversos escalones de pérdida de masa registrados por el TG.

La escala utilizada para la medición de las señales tanto de H₂O, CO₂, O₂ como de SO₂ es logarítmica y los datos de su lectura arrojan resultados cualitativos, requiriéndose la variación de masa registrada por el TG para completar la lectura con datos cuantitativos.

Mediante la figura 8, se estudian, de forma cualitativa, cuales son los productos tras el proceso de desulfuración.

Por debajo de los 275°C se encuentran las pérdidas de humedad y aguas de cristalización. Estas pérdidas de agua corresponden a: pérdidas de agua libre o humedad, pérdidas por deshidratación tanto de CaSO₄.2H₂O (reacciones 11 y 12), de MgSO₃.3H2O (reacción 14) como de MgS₂O₃.6H2O (reacción 15).

La deshidratación del CaSO₄.2H2O ocurre en dos pasos, formándose en la primera reacción el "yeso de Paris" y en la segunda el γ-sulfato de calcio anhídrico, γ-CaSO₄ [11, 12];

 $CaSO_{4.}2H_{2}O \rightarrow CaSO_{4.}0.5H_{2}O + 1.5H_{2}O (11)$ $CaSO_{4.}0.5H_{2}O \rightarrow CaSO_{4} + 0.5H_{2}O (12)$

Si el incremento del calentamiento es elevado la deshidratación ocurre en un solo paso [13] (reacción 13);

 $CaSO4.2H2O \rightarrow CaSO4 + 2H2O$ (13)

De acuerdo con esto la deshidratación del CaSO₄.2H2O puede darse en el rango de temperaturas de 75 - 130°C [11], o aparentemente con pérdida continua de agua en el rango 63 - 106°C [13], o entre 150 - 250°C [14].

La deshidratación de MgSO₃.3H₂O y MgS₂O₃.6H₂O, tras la falta de bibliografía disponible de su patrón de descomposición por debajo de los 200°C, se asumió que se da en un solo paso;

$$MgSO_3.3H_2O \rightarrow MgSO_3 + 3H_2O (14)$$
$$MgS_2O_3.6H_2O \rightarrow MgS_2O_3 + 6H_2O (15)$$

Se tomó la consideración anterior tras observar el TG-MS, en nitrógeno, realizado a una muestra de Mg(OH)₂ tras la desulfuración, figura 14, ya que es bastante factible que los compuestos anteriores se hallan formado tras el proceso de desulfuración utilizando

Mg(OH)₂ como absorbente. De esta forma se comprueba cómo el MS del H2O dibuja prácticamente un único pico bastante ancho antes de los 200°C.

Entre 350 y 508°C se encuentra la deshidratación del $Mg(OH)_2$ (reacción 5) y la descomposición de los $MgSO_3$ (reacciones 16 y 18) [15] provenientes de los compuestos $MgSO_3.3H_2O$ y $MgS_2O_3.6H_2O$ (el segundo pico de SO_2 observado probablemente se deba a la descomposición del $MgSO_3$ proveniente del $MgS_2O_3.6H_2O$, (ver figura 8)).

 $MgSO_3 \rightarrow MgO + SO_2 (16) (MgSO_3 \text{ proveniente del } MgSO_3.3H_2O)$ $MgS_2O_3 \rightarrow S + MgSO_3 (17)$ $MgSO_3 \rightarrow MgO + SO_2 (18)$

No se encontró en bibliografía referencias a la descomposición del tiosulfato magnésico hexahidratado, sin embargo, se llegó a la conclusión de que la reacción 17, se producía en torno a los 250°C por el pico endotérmico que se dibuja sobre la temperatura de 250°C en el TG-DSC, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración, figura 16, Anexo II. Sin embargo la oxidación del azufre producido por la reacción 17, no se produce hasta los 430°C, ya que de producirse antes, se observaría un pico del MS del SO2 antes de los 430°C en el TG-MS, en aire, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración, figura 10.

Por lo tanto se asumió que parte del SO₂ emitido sobre la temperatura de 430°C, en la figura 8, correspondía al originado por la oxidación del azufre originado mediante la reacción 17.

Sobre los 430°C también se detecta un pico de CO₂. Esta pérdida de masa con liberación de CO₂ probablemente se deba a la descomposición de algún compuesto carbonatadohidratado de fórmula molecular parecida a la Hidromagnesita, 4MgCO₃.Mg(OH)₂.4H₂O, o a la Nesquehonita, MgCO₃.3H₂O [16]. Se llegó a esta conclusión ya que las revisiones de fuentes bibliográficas donde se recogían los patrones de descomposición de dichos compuestos [17, 18 y 19] no se adaptaban en su totalidad al patrón de descomposición que se observa en el presente estudio. Una segunda evidencia al asignar esta descomposición a estos compuestos se debe a que la empresa Magnesitas Navarra S.A. utiliza los residuos, hidratándolos con agua, para formar hidromagnesita, mediante el burbujeo de CO2. Y la tercera evidencia que se encontró relativa a la formación de dichos compuestos se observó en el termograma realizado a la muestra de Mg(OH)₂ tras el proceso de desulfuración (figura 15), donde se encontraron picos de CO₂ en el rango de 350-560°C, propios a la descomposición de estos compuestos.

Por lo tanto se asumió que la descomposición observada sobre los 430°C con liberación de CO₂ se debe a la descomposición de algún compuesto de fórmula molecular XMgCO₃.Mg(OH)₂.XH₂O o MgCO₃.XH₂O.

MINERAL SPECIES	CHEMICAL FORMULA	
Group 1	MgCO ₃ ·xH ₂ O	
Barringtonite	MgCO ₃ ·2H ₂ O	
Nesquehonite	MgCO ₃ ·3H ₂ O	
Lansfordite	MgCO ₃ ·5H ₂ O	
Group 2	Mg ₂ (CO ₃)(OH) ₂ ·xH ₂ O	
Artinite	Mg ₂ (CO ₃)(OH) ₂ ·3H ₂ O	
Group 3	Mg5(CO3)4(OH)2:xH2O	
Hydromagnesite	Mg5(CO3)4(OH)2-4H2O	
Dypingite	Mg5(CO3)4(OH)2.5H2O	
Giorgiosite	Mg5(CO3)4(OH)2·6H2O or Mg5(CO3)4(OH)2·5H2O	
Yoshikawaite	Mg5(CO3)4(OH)2-8H2O	
Protohydromagnesite	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 11H_2O$	

La siguiente figura muestra los principales compuestos carbonatados-hidratados.

Figura 9. Principales compuestos carbonatados-hidratados

Destacar que los patrones de descomposición de dichos compuestos se caracterizan por pérdidas de humedad o agua libre antes de los 200°C y por pérdidas parciales de deshidratación sobre los 300°C. A su vez entre los 430 y 550°C se produce la deshidratación restante y conjuntamente, también aparece la descarbonatación sobre este rango de temperaturas [20] (Por lo tanto los picos de H₂O y CO₂, medidos por el espectrómetro de masa, sobre este rango de temperaturas de 430 y 550°C, se solapan).

En el caso del presente estudio, únicamente se observan pérdidas por deshidratación antes de los 200°C y ninguna sobre los 300°C. Además las pérdidas con liberación de CO₂ únicamente se detectan sobre los 430°C. De esta forma las pérdidas antes de los 200°C recogen pérdidas por humedad o agua libre, pérdidas por deshidratación de compuestos tales como CaSO₄.2H₂O, MgSO₃.3H₂O o MgS₂O₃.6H₂O, y pérdidas por la deshidratación parcial del compuesto con fórmula molecular XMgCO₃.Mg(OH)₂.XH₂O o MgCO₃.XH₂O.

Por lo tanto las pérdidas en el rango de temperaturas entre los 350 y 508°C recogen las pérdidas de agua características de la deshidratación del Mg(OH)₂ (reacción 5), de SO₂ de las descomposiciones de los MgSO₃ provenientes de los compuestos MgSO₃.3H₂O (reacción 16) y MgS₂O3.6H₂O (reacción 18) y, conjuntamente, la descarbonatación y deshidratación restante del compuesto con fórmula molecular XMgCO₃.Mg(OH)₂.XH₂O o MgCO₃.XH₂O.

Destacar que el difractograma de la figura 7, no registró la presencia del compuesto carbonatado-hidratado debido a que estos compuestos no son cristalinos, son compuestos amorfos.

Según la bibliografía [9], la descomposición observada sobre los 508 - 646°C se debe a la descarbonatación del compuestos MgCO₃ (reacción 6), a su vez la registrada en el rango de 646 - 728°C, se debe a la descomposición de la dolomita, MgCa(CO₃)₂ (reacción 7).

Por último la pérdida de masa registrada en el rango de temperaturas entre los 730-1000°C se debe a la descarbonatación del CaCO₃ (reacción 8), y también se asigna a la descomposición del CaSO₄ (reacción 10), sin embargo la descomposición del CaSO₄, en teoría, se produce sobre los 1200°C [21], en cambio en la figura 10, no se observa ninguna pérdida de masa sobre esta temperatura. En un principio, varios autores [9] asociaron esta pérdida de SO₂ a la descomposición del CaSO₃, ya que este compuesto descompone sobre los 900°C [21].

No obstante las evidencias que llevaron a indicar en el presente TFG que las pérdidas de masa entre los 730 -1000°C se debían además de a la descarbonatación del CaCO₃, también a la descomposición del CaSO₄ y no del CaSO₃, fueron;

- Identificación de CaSO₄.2H₂O y CaSO₄ en Difracción de rayos X, figura 7.
- Aparición de cierta cantidad de CaSO₄ en la composición del LG-MgO antes de que se iniciara el proceso de desulfuración, tabla 3.
- No aparición del compuesto, CaSO₃, en el difractograma de la figura 7.
- Dos picos de CO₂ encontrados sobre los 900°C.
- Pico de O₂ también sobre los 900°C.

Para explicar porqué este compuesto, CaSO₄, descompone sobre los 800-900°C y no sobre los 1100-1200°C se postula que las trazas de carbono provenientes de la incompleta combustión del petrocoque, el combustible empleado por la empresa Magnesitas Navarras S.A, reducirían al compuesto CaSO₄, en una reacción que ocurre durante la realización del termograma, precisamente entre los 800-900°C (reacción 19), liberando de esta forma el CO₂ que se produce en la reacción [22]. Este CO₂ que se libera de la reducción del CaSO₄ por parte del carbono es el primer pico que registra el espectrómetro de masas (ver figura 8).

$$CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2 (19)$$

La reacción anterior, como las dos siguientes reacciones (20 y 21) se producen en un entorno con atmósfera inerte, en este caso en nitrógeno (ya que si fuera con atmósfera de aire, el carbono combustionaría mucho antes de los 800°C), y además son reacciones endotérmicas [22].

Este carácter térmico de las reacciones anteriores (19, 20 y 21) se puede comprobar en la figura 17 (TG-DSC en N₂ del LG-MgO), donde efectivamente se muestra un pico endotérmico en torno a los 900°C.

 $3CaSO_4 + CaS \rightarrow 4CaO + 4SO_2$ (20)

$$2 \operatorname{CaSO}_4 + \operatorname{SiO}_2 \rightarrow \operatorname{SiO}_2.2\operatorname{CaO} + 2\operatorname{SO}_2 + \operatorname{O}_2 (21)$$

Por lo tanto el carbono es consumido en la reducción del CaSO₄ para dar CaS. Entonces el compuesto CaO se produce por medio de una reacción secundaria (20) entre el CaS y el CaSO₄ que no reaccionó mediante la reacción 19. La reacción 21 se produciría debido a la existencia de SiO₂ en la composición de la muestra, además se asumió como correcta debido a que le da explicación al pico de oxígeno que aparece sobre los 900°C [21], por lo tanto el CaSO₄ que no reacciona mediante la reacción 19, lo hace a través de la 20 y de la 21.

En resumen, las dos señales de CO_2 medidas por el MS se deben a la descarbonatación del CaCO₃ (reacción 8) y a la reacción 19. La señal de SO₂ se debe tanto a la reacción 20 como a la 21, y la señal de oxígeno se debe a la reacción 21.

Además en la figura 17 (TG-DSC del LG-MgO en N₂), se puede observar como un pico endotérmico aparece sobre los 1200°C. Este pico podría atribuirse a una pequeña descomposición del CaSO₄ restante que no participa en las reacciones anteriores.

LG-MgO SEMISECO TRAS EL PROCESO DE DESULFURACION, EN AIRE

A continuación se presenta el termograma, en atmósfera de aire sintético, realizado al subproducto LG-MgO después del proceso de desulfuración de la corriente de gases (N₂, CO₂, aire y SO₂) en semiseco.



Figura 10. TG-MS, en aire, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración

Como en el caso anterior por debajo de 200°C, se producen las pérdidas por humedad y pérdidas por deshidratación de los compuestos anteriores. Entre los 350 y 508°C, se producen las mismas descomposiciones que en el caso anterior, salvo que el porcentaje

de pérdidas registrado por el TG es menor debido a que se produce cierta oxidación del MgSO₃ para formar MgSO₄, ya que si se observa el porcentaje de pérdidas a los 430°C del TG-DTG del LG-MgO, en aire, tras la desulfuración (Figura 18), se comprueba que es menor que el porcentaje de pérdidas a los 430°C del TG-DTG del LG-MgO, en nitrógeno, tras la desulfuración (Figura 19).

Se desconoce el por qué no se produce la oxidación completa del MgSO₃, pero el hecho de que el MgSO₃ no se oxida de forma completa se pudo comprobar en el termograma realizado en aire, a la muestra de Mg(OH)₂ tras la desulfuración (figura 22).

Las pérdidas sobre los rangos de temperaturas de 528 - 654°C y 654 - 758°C en la figura 10 se deben a las descomposiciones de MgCO₃ y MgCa(CO₃)₂, respectivamente. La descomposición de la dolomita presenta dos picos debido a la diferencia de masa analizada en el termograma, ya que un incremento en el peso de la muestra provoca que el pico de CO₂ característico de la descomposición se ensanche y finalmente tienda a dividirse [23].

Si se observa el MS del CO₂, antes de que se produzca la descomposición de la dolomita, se distingue un pico de CO₂ sobre la temperatura de 640°C y además no se observa apenas la descomposición de la calcita, CaCO₃, a los 900°C. Esto se atribuye a la reacción de sulfatación directa del CaCO₃, que se produciría al hacer el termograma (reacción 22) [24].

$$CaCO_3 + SO_2 + O_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 (22)$$

Evidentemente la reacción anterior precisa de un medio oxidante para que se realice. Por eso esto se observa únicamente en este termograma realizado en aire.

Además la reacción 22 requiere SO₂ para que llegue a producirse. Este SO₂ provendría de la oxidación de trazas de azufre derivadas de la incompleta combustión del combustible petrocoque, el cual, presenta, según un estudio bibliográfico previo [24] en el TG-DTG en atmósfera de aire, pérdida de masa en torno a los 600°C, que se asignó a la combustión tanto de las trazas de azufre como de las trazas de carbono.

Otra de las características de la reacción 22, es que presenta carácter exotérmico [24]. Por lo tanto el comportamiento exotérmico que se observa sobre los 640°C en el TG-DSC con atmósfera de aire del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración, ver figura 16 en comparación con la figura 17, puede provenir de la reacción 22, de la combustión de las trazas de carbono y de la combustión de las trazas de azufre.

Sobre los 820°C, se observa un pequeño pico en el MS del CO₂, indicando que no todo el CaCO₃ ha reaccionado mediante la reacción de sulfatación directa. De esta forma la pérdida de masa que registra el TG a partir de los 1100°C se atribuye tanto a la descomposición del MgSO₄, reacción 9, (formado por la oxidación parcial del MgSO₃) como a la descomposición tanto del CaSO₄ formado después del proceso de desulfuración (que en nitrógeno reacciona según las reacciones 19, 20 y 21) como al CaSO₄ que presenta el sub-producto antes del proceso de desulfuración (tabla 3).

Así pues, la formación de CaSO₄ durante el proceso de desulfuración se deberá a la reacción, en primer lugar, entre el CaCO₃ del subproducto y el SO₂ de la corriente de gases, formando CaSO₃ mediante la reacción 23;

$$CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3$$
 (23)

El cual sería hidratado (o no) y oxidado en el proceso de desulfuración, formando el compuesto hidratado, CaSO₄.2H₂O (reacción 24) [21]

$$CaSO_3 + 0.5O_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O$$
 (24)

La señal de SO₂ en la figura 11 a partir de los 1100°C no se observa, lo cual se atribuye a un problema del equipo ya que en ese intervalo de temperatura solo puede deberse al SO₃, que descompone en SO₂ y O₂ a partir de 700°C [21].

LG-D SEMISECO TRAS EL PROCESO DE DESULFURACION, EN NITROGENO

A continuación se presenta el termograma, en atmósfera de nitrógeno, realizado al residuo LG-D después del proceso de desulfuración de la corriente de gases en semiseco.



Figura 11. TG-MS, en nitrógeno, del LG-D en semiseco tras la desulfuración

En la figura anterior se pueden observar como las pérdidas así como las lecturas efectuadas por el espectrómetro de masas son distintas a las de la figura 8. Para empezar se observa como el primer pico en el MS del H₂O es inferior al observado en la figura 12, esto puede deberse a que no se observa pico de SO₂ sobre los 430°C, por lo tanto no se forman los compuestos MgSO₃.3H₂O y MgS₂O₃.6H₂O, y debido a esto la deshidratación de estos últimos compuestos no se produce. De esta forma se puede asumir que en los dos casos anteriores del LG-MgO (figuras 10 y 11), el primer pico de H₂O se atribuye en gran medida a la deshidratación de estos dos últimos compuestos por deshidratación por debajo de los 200°C, corresponden al compuesto CaSO₄.2H₂O y, parcialmente, al compuesto carbonatado-hidratado observado en los casos anteriores.

Las pérdidas sobre los 430°C, corresponden a la descarbonatación y deshidratación (restante) del compuesto carbonatado-hidratado, además de a la deshidratación del Mg(OH)₂ (debido a la semejanza en las señales de H₂O y CO₂ sobre los 200 y 430°C, se

asumió que el compuesto carbonatado-hidratado es el mismo que se formó en el caso del subproducto LG-MgO).

Como se puede observar, esta vez cuando se realiza la desulfuración de gases con el subproducto LG-D, no se forman los sulfitos ni los tiosulfatos de magnesio que se presentan en el caso del LG-MgO. Esto probablemente se deba a la composición que presenta el subproducto LG-D, ya que éste es rico en CaO, componente que no aparece en la composición del LG-MgO (tabla 3). Está documentado por varios autores [25,], la mayor afinidad que presenta el Ca(OH)₂ hacía el SO₂, en procesos de desulfuración en corriente de gases.

Por lo tanto, en el caso de la desulfuración mediante el sub-producto LG-D, no se forman ni MgSO₃.3H₂O, ni MgS₂O₃.6H₂O, debido a que este subproducto presenta CaO en su composición, y puesto que se trabajó en semiseco, este CaO dió lugar a la formación de Ca(OH)₂.Evidentemente el método de hidratación no aporta la suficiente agua para hidratar por completo al CaO, sin embargo la humedad relativa que presenta el ambiente pudo contribuir, también, a la hidratación del CaO. De esta forma se asumió que no se formaron sulfitos magnésicos debido a que todo el SO₂ fue captado por el Ca(OH)₂ mediante la reacción 25, formando CaSO₃, y posteriormente mediante la reacción 24, formando CaSO₄.2H₂O.

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3$$
 (25)

Las pérdidas sobre los 600°C corresponden con la descarbonatación del MgCO₃. Estas pérdidas son lógicamente menores, a las observadas para la descarbonatación del MgCO₃ en el caso del LG-MgO, hecho debido a la diferente concentración de MgCO₃ en los diversos sub-productos (tabla 3).

Sobre los 700°C descompone la dolomita, con un porcentaje en pérdidas de masa más elevado que en el caso del LG-MgO, hecho también explicado debido a la composición del sub-producto (tabla 3).

A los 900°C descompone la calcita, $CaCO_3$ (reacción 8), y parte del $CaSO_4$ mediante las reacciones anteriores (19, 20 y 21) (de aquí proviene la pequeña curva en el MS del O_2 y las pequeñas variaciones en el MS del CO_2).

Si se compara el TG-DTG, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración (figura 19), con el TG-DTG, en nitrógeno, del LG-D en semiseco tras la desulfuración (figura 21), se comprueba como el porcentaje de pérdidas en torno a los 900°C, es menor para el LG-D que para el LG-MgO, debido a que el subproducto LG-D presentaba menor cantidad de CaCO₃ en su composición antes de iniciar el proceso de desulfuración (ver tabla 3).

Por último a partir de los 1100°C, se descompone el MgSO₄ que contenía el subproducto antes del proceso de desulfuración (tabla 3) y el CaSO₄ que no reaccionó en las reacciones anteriores

LG-D SEMISECO TRAS EL PROCESO DE DESULFURACION, EN AIRE

A continuación se presenta el termograma, en atmósfera de aire sintético, realizado al residuo LG-D después del proceso de desulfuración de la corriente de gases en semiseco



Figura 12. TG-MS, en aire, del LG-D en semiseco tras la desulfuración

En la figura anterior se observan prácticamente las mismas pérdidas que en el caso anterior, sin embargo en este caso, ocurre la reacción de sulfatación directa del CaCO₃ (reacción 23). Y las reacciones de descomposición del MgSO₄ (inicial, ver tabla 3) y del CaSO₄ (inicial y formado) a partir de 1150°C (ver DTG en la figura 21)

TERMOGRAMA REALIZADO A UNA MEZCLA DE SOLIDOS Mg(OH)2-Ca(OH)2 TRAS LA DESULFURACIÓN, EN AIRE

La siguiente figura muestra el termograma realizado a la muestra de sólidos Mg(OH)₂-Ca(OH)₂ en proporciones iguales de 5 gramos cada una (5-5) después del proceso de desulfuración en atmósfera de aire.



Figura 13. TG-MS a una mezcla de solidos Mg(OH)₂-Ca(OH)₂ tras la desulfuración, en aire

La realización del termograma se llevó a cabo para corroborar lo que ya se investigó por otros autores en cuanto a la competitividad del Ca(OH)₂ frente al Mg(OH)₂ en la captación del SO₂. Es evidente la formación del CaSO₄.2H₂O en el proceso de desulfuración, ya que sobre los 1250°C se observa la descomposición del CaSO₄. Además no se observan descomposiciones de SO₂ provenientes de la formación de sulfitos magnésicos.

Como en los casos anteriores se observa el solapamiento de las curvas de CO₂ y H₂O sobre los 400°C indicando la formación del compuesto carbonatado-hidratado. Por lo tanto, en torno a los 400°C se produce la deshidratación del Mg(OH)₂, y la descarbonatación del compuesto carbonatado-hidratado. Antes de los 200°C se encuentra la deshidratación del compuesto CaSO₄.2H₂O y la deshidratación del compuesto carbonatado-hidratado del compuesto carbonatación del compuesto caso de se encuentra la deshidratación del compuesto CaSO₄.2H₂O y la deshidratación del compuesto carbonatado-hidratado.

 $Ca(OH)_2$ y por último la descarbonatación del $CaCO_3$ en torno a los 700°C (obsérvese que no se produce la descarbonatación del MgCO₃)

Por lo tanto el Ca(OH)₂ no solamente es más activo que el Mg(OH)₂ en la captación del SO₂, sino también en la captación del CO₂.

En el Anexo II, se puede comprobar el TG-MS con respecto al CO₂ (figura 23) y el TG-MS con respecto al SO₂ (figura 24) realizados a la mezcla de sólidos anteriores en atmósfera de nitrógeno. Se comprueba que los productos tras la desulfuración son los mismos que en el caso anterior, únicamente con la diferencia de que la descomposición del CaSO₄ aparece unos 50°C antes. Por lo tanto, con estos compuestos puros, se confirma que no se forma sulfito de calcio sino sulfato de calcio en la reacción con el SO₂.

TERMOGRAMA REALIZADO AL COMPUESTO Mg(OH)2 TRAS EL PROCESO DE DESULFURACION, EN NITROGENO



Figura 14. TG-MS al compuesto Mg(OH)₂ tras la desulfuración, en nitrógeno

Mediante la realización del termograma anterior se pudo comprobar la evidencia en la formación del compuesto carbonatado-hidratado, ya que (aunque no sea idéntica a la descomposición de las figuras anteriores) las curvas de CO₂ y H₂O se solapan sobre los

430°C. Evidentemente el compuesto carbonatado-hidratado que se forma en la muestra anterior no es el mismo al observado en los casos anteriores, ya que el patrón de descomposición del CO₂ es distinto. Además se observa el pico de SO₂, característico por la descomposición del MgSO₃.

Destacar que los picos que se observan en la medición del SO₂ por el MS sobre la temperatura de 480°C pueden deberse tanto a la descomposición del MgSO₃ proveniente de MgSO₃.3H₂O como de MgS₂O₃.6H₂O, como ya se explicó anteriormente Se comprueba mediante el TG-MS, en aire, del compuesto Mg(OH)₂ tras la desulfuración (figura 22, Anexo II), que el MgSO₃ no se oxida totalmente.

ESTIMACION DE LA COMPOSICION DEL SUBPRODUCTO LG-MgO TRAS EL PROCESO DE DESULFURACIÓN EN SEMISECO

Para estimar la composición del subproducto LG-MgO tras el proceso de desulfuración se utilizaron los resultados de difracción de rayos X de la figura 7, los resultados de fluorescencia de rayos X de la tabla 5 y los TG-MS y TG-DTG del subproducto LG-MgO tras el proceso de desulfuración en nitrógeno y en aire sintético (Figuras 8, 10, 18 y 19).

Los cálculos para estimar la composición del subproducto fueron realizados utilizando como base de cálculo el TG-DTG en atmósfera de nitrógeno (figura 19) ya que el TG-DTG en atmósfera de aire (figura 18) presenta dificultades en los cálculos debido a la oxidación parcial de los MgSO₃ y a la reacción de sulfatación directa (reacción 22). De tal manera que las pérdidas a partir de los 1100°C no darían una composición precisa de los componentes.

El primer paso para calcular la composición fue asignar un valor de LOI. Este dato es simplemente el sumatorio de los porcentajes de pérdidas hasta el valor de 1000°C, ya que constituyen las pérdidas de los carbonatos, hidróxidos y de agua libre. La dificultad adicional fueron las pérdidas originadas por la descomposición de los sulfitos y sulfatos, ya que estos descomponen antes de los 1000°C, como es el caso del termograma de la figura 8. Por lo tanto para saber el valor del LOI, es decir, el porcentaje atribuido a pérdidas de HO₂ y CO₂, se debe restar al porcentaje de pérdidas hasta los 1000°C el porcentaje en pérdidas de SO₂.

De esta manera se calculó el porcentaje en pérdidas de SO₂ a través del potencial de desulfuración, obtenido experimentalmente, de la muestra LG-MgO en semiseco [8]. Sabiendo que el potencial de desulfuración de dicha muestra es de 31.9 (L SO₂/Kg muestra), que se trabajó a presión atmosférica durante el proceso de desulfuración y que la temperatura media de los gases registrada en el medidor de SO₂ fue de 46°C, se procedió, a través de la ecuación de los gases ideales, de la siguiente manera;

gramos de
$$\frac{SO2}{100}$$
 gramos de muestra = $\frac{PV}{RT}$ Pm * 100 = 7.6 (26)

El dato de 7.6% de SO₂, se refiere a los gramos de SO₂ de los productos formados durante la desulfuración, es decir, a los gramos de SO₂ que presentan los compuestos;

- MgSO₃.3H₂O
- MgS₂O₃.6H₂O
- CaSO₄.2H₂O
- CaSO₄

Sin embargo, además de esos productos, el subproducto LG-MgO ya dispone de CaSO₄ en su composición antes de iniciar el proceso de desulfuración (tabla 3). Por lo tanto para calcular el dato de LOI se debe restar el 7.6% de SO₂ y el porcentaje de azufre en forma de SO₂, del CaSO₄ inicial, al porcentaje de pérdidas hasta los 1000°C, de esta forma se obtendrá las pérdidas en porcentaje de H₂O y de CO₂, es decir, el LOI.

PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACION DEL VALOR DE LOI

Para la estimación del valor de LOI se tomó el sumatorio total de pérdidas del TG-DTG, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco (figura 19), es decir, un valor en porcentaje de pérdidas de 37.135 %. Se procedió de esta manera, ya que si se observa el TG-MS, en nitrógeno, del LG-MgO (figura 8), se comprueba como las pérdidas no finalizan a los 1000°C, ya que el MS del CO₂ dibuja una pequeña señal de CO₂ y además el MS también registra una señal de SO₂ por encima de los 1000°C. Esta última señal de SO₂ por encima de los 1000°C se atribuyó anteriormente al CaSO₄ que no reaccionó mediante las reacciones 19, 20 y 21. Sin embargo la señal de CO₂ registrada por encima de los 1000°C de los 1000°C, al CO₂ emitido mediante la reacción 19, y a su vez, atribuir la pérdida de SO₂ por encima de los 1000°C, al SO₂ emitido por las reacciones 20 y 21, de esta forma el porcentaje de pérdida de masa entre los 730 -1000°C aumenta en un 0.87% (porcentaje de pérdida de masa calculada desde 1000°C hasta 1400°C a través del TG-DTG de la figura 19). Por lo tanto el porcentaje de pérdidas entre los 730 y los 1000°C queda 8.17 %.

La consideración anterior se realizó ya que por un lado no se supo el motivo de la emisión de CO₂ por encima de los 1000°C, y además no se supo la cantidad de CaSO₄ que descompone por encima de los 1000°C, puesto que el TG-DTG, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración (figura 19), no dibujó claramente el pico característico a su descomposición.

Por lo tanto el porcentaje de pérdidas total en el TG-DTG, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco, hasta los 1000°C, bajo la suposición anterior queda de;

El error es prácticamente despreciable al considerar 37.135% el porcentaje de pérdidas hasta los 1000°C, ya que el porcentaje de pérdidas entre los 1000 - 1400°C, 0.87%, es bastante menor en comparación con el resto de porcentajes de pérdidas.

Destacar que la cantidad de CaSO₄ inicial del LG-MgO antes de la desulfuración que aparece en la tabla 3, no tiene por qué coincidir con la cantidad de CaSO₄ inicial de la muestra de LG-MgO que se está estudiando, ya que son muestras distintas, aunque el subproducto sea el mismo.

Por lo tanto para calcular la cantidad de SO₂ del CaSO₄ inicial y así poder restarla, junto al 7.6%, al porcentaje de pérdidas hasta una temperatura de 1000°C, se procedió del siguiente modo;

Por un lado se indicó la ecuación del LOI (ecuación 28), es decir;

$$LOI = 37.135 - (7.6 + x)$$
 (28)

Con el valor de "x" como el azufre en forma de SO₂ del CaSO₄ inicial.

Y por otro lado se indicó la cantidad total de azufre en forma de SO₂ que presenta la muestra (ecuación 29), es decir;

SO_2 total de la muestra = 7.6 + 1.656 + x (29)

El valor de 1.656 hace referencia a la cantidad de las trazas de azufre en forma de SO₂, que presenta el subproducto, LG-MgO, originadas por la incompleta combustión del petrocoque en el proceso de calcinación de Magnesitas Navarras S.A.

Por lo tanto la cantidad total de azufre en forma de SO₂ que presenta el subproducto después del proceso de desulfuración, se debe;

- SO₂ atribuido a los productos formados tras el proceso de desulfuración, 7.6 %.
- SO₂ atribuido a las trazas de azufre originadas por la incompleta combustión del petrocoque, 1.656 %
- SO₂ atribuido al CaSO₄ que presenta el subproducto antes del proceso de desulfuración, x %

Destacar que la cantidad de 1.656, junto a los valores de 7.6 y de "x", no se resta al porcentaje de 37.135, ya que al realizar la estimación de la composición del subproducto considerando el termograma realizado en nitrógeno, figura 19, las trazas de azufre no se oxidan, por lo tanto la muestra no pierde este azufre en forma de SO₂, por el contrario, si se hubiese considerado el TG-DTG en aire, entonces sí que se tendría que restar el 1.656, junto a los valores de 7.6 y de x, al porcentaje correspondiente de pérdidas hasta los 1000°C en el TG-DTG del LG-MgO en aire, figura 18.

La cantidad de 1.656 se estimó a través del TG-DTG, en aire, del LG-MgO en semiseco, tras la desulfuración (figura 18).

Si se observa la figura 18, se podrá comprobar como el DTG, a partir de los 1100°C, dibuja tres picos; El primero característico de la descomposición del MgSO₄ entre los 1100 - 1170°C, formado por la oxidación parcial del MgSO₃. El segundo característico de la descomposición del CaSO₄, entre los 1170 - 1240°C, formado mediante la reacción de sulfatación directa del CaCO₃ (22) [24]. Y por último, el tercero, relativo a la descomposición, a partir de los 1240°C, del CaSO₄ formado tras el proceso de desulfuración y del CaSO₄ inicial de la muestra.

Con el TG-DTG, en aire, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración (figura 18) se calculó el porcentaje de pérdida de masa registrado entre los 1170 - 1240°C, con un valor de 2.07%. Este porcentaje en pérdida de masa corresponde al SO₃ emitido por la descomposición del CaSO₄ (este último formado en la reacción 22).

Como ya se explicó anteriormente, el SO₃ descompone en SO₂ y O₂ a temperaturas superiores a 700°C [21].

Por lo tanto, utilizando la ecuación 30 y el porcentaje de pérdidas, 2.07 %, entre los 1170 -1240°C, se obtiene el porcentaje de CaSO₄ que descompone entre los 1170 - 1240°C, relativo al CaSO₄ formado tras la reacción de sulfatación directa del CaCO₃ (22).

$$CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_3 \rightarrow CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (30)

De esta forma, mediante cálculos estequiométricos, utilizando la ecuación de sulfatación directa, y la cantidad de CaSO₄ calculada mediante la ecuación anterior, se calcula la cantidad de SO₂ necesaria para la sulfatación del CaCO₃, dando un valor de 1.656 %. Este SO₂ se atribuye que proviene de la oxidación de las trazas de azufre que presenta el subproducto LG-MgO en su composición. Por lo tanto la cantidad de azufre en forma de SO₂ relativo a las trazas de azufre que presenta el subproducto LG-MgO, es de 1.656%.

De esta forma cada vez que se cambie el valor de "x" se estará cambiando el valor del LOI, y a su vez, si se cambia el valor de LOI, mediante una simple operación de regla de tres inversa se corregirán los valores del FRX de la tabla 5. Por ejemplo para el dato de la cantidad de SO₃ sería;

Dato FRX sin corregir del SO₃ * (100 - LOI) = Dato FRX corregido con LOI * 100

Este dato corregido de SO₃ calculado a partir del LOI hace referencia a la cantidad total de azufre en forma de SO₃ que presenta el subproducto LG-MgO en su composición.

Por lo tanto antes de estimar la cantidad de SO_2 del $CaSO_4$ inicial se debe indicar en forma de SO_2 la cantidad total de SO_3 corregida y calculada a partir del LOI, mediante la reacción de descomposición del SO_3 (reacción 31);

$$SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (31)

De esta manera se comprobará cada valor de "x" hasta que el valor del SO₂ (calculado a través de la reacción 31 sea igual al valor de la suma 7.6 + 1.656 + x.

Resumiendo:

1º Calcular el valor de LOI, variando el valor de "x", mediante la ecuación; 37.135 – (7.6 + x).

2º Diseñar una tabla donde se recojan los datos de FRX corregidos con el LOI (tabla 6), indicando especialmente el dato de SO₃.

3º Indicar en forma de SO₂ la cantidad de SO₃ hallada anteriormente.

4º Comprobar para un valor de "x" que la cantidad de SO₂ indicada anteriormente sea igual al valor de la suma 7.6 + 1.656 + x, es decir, hasta que las cantidades totales de SO2 coincidan.

Al finalizar, el valor de "x" queda de 2.23, es decir, el porcentaje de SO_2 del Ca SO_4 inicial es de 2.23. Por lo tanto la cantidad de Ca SO_4 inicial que presenta la muestra es de 4.72 % y el dato de LOI queda de 27.3 % (pérdidas de H₂O y CO₂).

Si el dato de 4.72% se compara con el 1.7% de la tabla 3, el error es bastante considerable, sin embargo otros autores [24] realizaron investigaciones con el mismo subproducto, calculándose el valor del CaSO4 inicial en 3.6%.

La tabla 6 representa las cantidades de los óxidos corregidas mediante el dato de LOI;

Oxido	Análisis FRX (%)	FRX corregido con LOI
MgO	59.74	43.43
СаО	9.78	7.11
SO ₃	19.75	14.36
SiO ₂	6.05	4.40
Fe ₂ O ₃	2.26	1.64
Al ₂ O ₃	0.92	0.67
0K ₂ O	0.55	0.40
CI	0.25	0.18
V ₂ O ₅	0.17	0.12
CuO	0.15	0.11
P ₂ O ₅	0.14	0.10
MnO	0.13	0.09
TiO ₂	0.03	0.03
ZnO	0.02	0.01
NiO	0.01	0.01
Total	99.95	99.97 (incluye el valor de LOI, 27.3)

Tabla 6. Corrección de datos del FRX con el valor de LOI

PROCEDIMIENTO DE ESTIMACION PARA LA COMPOSICION DEL SUBPRODUCTO

La tabla con las composiciones de los productos tras la desulfuración y considerando el valor de 37.135% para el cálculo del LOI se indica en el anexo III. Resume los resultados obtenido en una tabla Excel construida considerando todos los factores estequiométricos y datos del TG correspondientes a cada pérdida, tal como se indica a continuación.

La tabla se estructura con los valores totales de cada óxido en la fila 17, coincidiendo con la suma de los respectivos óxidos, calculados estequiométricamente a través de las ecuaciones de descomposición, para cada compuesto. Por ejemplo, el valor total del CaO hallado a través del FRX corregido con el LOI, debe coincidir con la suma de los porcentajes de CaO de los respectivos componentes que formen CaO en su descomposición, los cuales son en este caso; MgCa(CO₃)₂, CaCO₃ y el CaSO₄. Por lo tanto el CaO del FRX corregido con el LOI, debe coincidir con la suma de los de CaO de las respectivos componentes que formen CaO en su descomposición, los cuales son en este caso; MgCa(CO₃)₂, CaCO₃ y el CaSO₄. Por lo tanto el CaO del FRX corregido con el LOI, debe coincidir con la suma de los CaO de las

descomposición del CaCO₃), y por último de las ecuaciones 19, 20 y 21 (para el caso de la descomposición del CaSO₄).

Además las pérdidas registradas en el TG-DTG para cada rango de temperatura (ver figura 19) deben coincidir con las pérdidas de los compuestos que descompongan en los respectivos rangos de temperatura, por ejemplo el porcentaje de pérdida de 9.082 % situada en el rango de temperaturas entre los 508 - 646°C, deberá coincidir con el porcentaje de CO₂ emitido por la descarbonatación del MgCO₃, ya que este último descompone en ese rango de temperaturas, sin coincidir con otros compuestos. Otro ejemplo sería el porcentaje de perdida hasta los 275°C, en este caso, este porcentaje debe coincidir con las pérdidas de deshidratación de los compuestos CaSO₄.2H₂O, MgSO₃.3H₂O y MgS₂O₃.6H₂O, además de con la pérdida de agua libre y de la pérdida de deshidratación parcial del compuesto carbonatado-hidratado.

Se comenzó por la estimación de las cantidades de MgCO₃ y de CaMg(CO₃)₂, ya que se dispone de los porcentajes de pérdidas y además no se solapan con la descomposición de ningún otro componente, ver figura 8. Por ejemplo para calcular la cantidad de MgCO₃ basta con realizar un simple cálculo utilizando su ecuación de descomposición (6), el peso molecular de los componentes involucrados y el porcentaje de pérdida (9.082%):

 $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$ 84.3 44 x = 9.082

Donde x sería la cantidad de MgCO₃ que descompone emitiendo 9.082 gramos de $CO_2/100$ gramos de muestra. El mismo procedimiento se utilizó para la estimación de la cantidad de dolomita, MgCa(CO₃)₂, solo que en este caso el porcentaje de pérdida es de 2.74% (ver figura 19).

Para la estimación de la cantidad de CaCO₃ se utilizó el TG-DTG, en aire, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración (figura 18), ya que el porcentaje de pérdida de 0.97% situado en el rango de temperaturas entre 780 - 1000°C corresponde a la descarbonatación del CaCO₃ que no reaccionó por sulfatación directa, además

conociendo el valor de 2,07 % (ver apartado anterior) se puede calcular la cantidad de CaCO₃ que reaccionó por medio de la sulfatación directa. De esta forma la suma del CaCO₃ que descompone con un porcentaje de pérdida de 0.97% el cual no reaccionó por sulfatación directa y la cantidad de CaCO₃ que reacciona por medio de la sulfatación directa, será el porcentaje de CaCO₃ total que presenta el subproducto LG-MgO tras la desulfuración en semiseco.

Para la estimación de la cantidad de MgSO₃.3H₂O se utilizaron las ecuaciones 14 y 16, y para la cantidad de MgS₂O₃.6H₂O las ecuaciones 15, 17 y 18. Del mismo modo para la estimación de la cantidad de CaSO₄.2H₂O, se asumió, para simplificar los cálculos, que la deshidratación se daba mediante la ecuación 13.

Una vez realizada la deshidratación y para simplificar cálculos, se trabajó con una única cantidad de CaSO₄ (la cual representa la suma de la cantidad de CaSO₄ anhidro y la proveniente de la deshidratación del CaSO₄.2H₂O). Con esta cantidad única de CaSO₄ se utilizaron las ecuaciones 19, 20 y 21 para la estimación de las cantidades de CaSO₄.2H₂O y de CaSO₄. Además se utilizó, como ayuda para la estimación de la concentración de los dos compuestos anteriores y de forma cualitativa, las intensidades registradas en el difractograma de la figura 7 para los compuestos CaSO₄.2H₂O y CaSO₄.

De esta forma con el porcentaje de pérdidas considerado en el apartado anterior (8.17%, ver figura 19) para el rango de temperaturas entre los 730 - 1000°C y sabiéndose que debe coincidir con las pérdidas del CaCO₃ y del CaSO₄ total (anhidro más hidratado), además de que la cantidad de CaO debe coincidir con la calculada a través del FRX corregido con el LOI, se estiman las cantidades de CaSO₄.2H₂O y CaSO₄.

Con el valor de estas dos últimas cantidades se ajustan las ecuaciones utilizadas para el cálculo de MgSO₃.3H₂O y de MgS₂O₃.6H₂O teniendo en cuenta que la cantidad de SO₃ obtenida por la descomposición de los cuatro compuestos anteriores más las trazas de azufre en forma de SO₃, sea igual al SO₃ hallado a través del FRX corregido con el LOI.

Para el cálculo de la cantidad de agua libre se utilizó el pequeño punto de inflexión que dibuja el DTG en la figura sobre los 40°C, dando un valor en porcentaje de pérdida de 0.37%. Llegado este punto se dispone de las cantidades de H₂O tanto de los compuestos

CaSO₄.2H₂O, MgSO₃.3H₂O, MgS₂O₃.6H₂O como de agua libre, los cuales todos ellos deshidratan a temperaturas inferiores a 250°C.

Por lo tanto el siguiente paso fue calcular la cantidad de H₂O originada por la deshidratación parcial del compuesto carbonatado-hidratado, sabiendo que estos compuestos deshidratan parcialmente por debajo de los 200°C, y que el porcentaje de pérdidas hasta los 275°C de la figura 19 fue de un total de 9.55 %, se estimó, por diferencia entre este último porcentaje y los porcentajes de pérdidas de H₂O originadas por los compuestos CaSO₄.2H₂O, MgSO₃.3H₂O, MgS₂O₃.6H₂O y agua libre, la cantidad de H₂O formada por deshidratación parcial del compuesto carbonatado-hidratado, es decir;

Dato 1 = valor calculado de pérdida por deshidratación del compuesto CaSO₄.2H₂O

Dato 2 = valor estimado de pérdida por deshidratación del compuesto MgSO₃.3H₂O

Dato 3 = valor calculado de pérdida por deshidratación del compuesto MgS₂O₃.6H₂O

Dato 4 = valor calculado de pérdida de agua libre

Dato 1 + Dato 2 + Dato 3 + Dato 4 + x = 9.55

Donde x es el valor de las pérdidas por la deshidratación parcial del compuesto carbonatado-hidratado.

Se finalizó con la estimación del porcentaje de deshidratación del compuesto Mg(OH)2 y de los porcentajes de descarbonatación y deshidratación restante del compuesto carbonatado-hidratado sobre los 400°C, considerando que las pérdidas en este segundo escalón del TG, entre los 275 - 510°C (figura 19), deben coincidir con la deshidratación del Mg(OH)₂, con la descarbonatación y deshidratación restante del compuesto carbonatado-hidratado y con las descomposiciones de los sulfitos magnésicos provenientes de los compuestos MgSO₃.3H₂O y MgS₂O₃.6H₂O (ver figura 10), además la suma de las pérdidas globales de H₂O y de CO₂ debe coincidir con el valor de LOI (27.3 %).

Destacar que la estimación de la cantidad de los diversos componentes del subproducto LG-MgO tras la desulfuración en semiseco, fue un proceso muy laborioso, ya que la elaboración de la tabla 7, requirió numerosas comprobaciones para que todos los datos cuadrasen y de la misma forma, tuviesen sentido.

CONCLUSIONES

En el presente TFG, usando conjuntamente las técnicas de Termogravimetría acoplada con Espectrometría de Masas (TG-MS), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX), se ha profundizado en la composición de los productos de la desulfuración de una corriente de gases en semiseco, obtenidos usando dos subproductos (LG-MgO y LG-D) procedentes de la empresa Magnesitas Navarras, que se obtienen respectivamente en la calcinación de magnesita y de una mezcla con mayor proporción de dolomita.

Además se propone un método para determinar cualitativa y cuantitativamente la composición química y mineralógica del producto de desulfuración en semiseco obtenido usando el subproducto con mayor capacidad de desulfuración de la corriente de gases, el LG-MgO.

La importancia de este estudio radica en aumentar el conocimiento sobre el papel de la fase alcalina de los subproductos durante la captación de SO₂, y delimitar cualquier ruta de reutilización de los mismos.

Los principales resultados que se obtienen son las siguientes:

- La formación de MgSO₃.3H₂O, MgS₂O₃.6H2O, y CaSO₄.2H₂O, se daba únicamente en el LG-MgO tras la desulfuración en semiseco.
- El LG-D no formaba estos dos primeros compuestos, sino CaSO₄.2H₂O
- La mezcla de Ca(OH)₂-Mg(OH)₂ 5/5, solo formó CaSO₄.2H₂O, y no se encontró la descomposición del MgCO₃, pero sí la del CaCO₃.
- Al hacer el Termograma en aire, el sulfito de magnesio sólo se oxida parcialmente a sulfato de magnesio.
- Se ha estimado la composición cualitativa y cuantitativa del LG-MgO tras la desulfuración en semiseco.
- Los productos formados tras la desulfuración en semiseco del LG-MgO en mayor proporción son el CaSO₄.2H₂O y al MgSO₃.3H₂O, con porcentajes de 11.61 y 13.02, respectivamente.

Por lo tanto se concluye

- Que el hidróxido cálcico es un compuesto alcalino más activo que el hidróxido de magnesio para captar tanto el CO₂ como el SO₂,
- Que entre el Ca(OH)₂ y el CaCO₃, el primero presenta mayor afinidad por el SO₂ que el segundo.
- Que es el CaSO₄ y no el CaSO₃ el producto de desulfuración en seco del LG-MgO postulado en un trabajo anterior.
- El sulfito de magnesio y no el sulfato de magnesio, es el producto de desulfuración en seco o semiseco ya que no se consigue su oxidación en las condiciones de desulfuración a baja temperatura.
- De acuerdo con la composición química de los productos de desulfuración, éstos podrían usarse como fertilizantes, o ser reutilizados, en particular el sulfito de magnesio podría ser reusado para regenerar el sorbente.

BIBLIOGRAFIA

[1] Davini P. 1992. *Behaviour of certain by-products from the manufacture of marble in the desulphation of flue gases*. Resour Conserv Recycl. 6:139-48.

[2] Hlincik T, Buryan P. 2013. Evaluation of limestones for the purposes of desulphurisation during the fluid combustion of brown coal. Fuel. 104:208-15.

[3] Raja A. K., Srivastava A. P., Dwivedi M. 2006. "Power plant engineering". New Delhi: New Age International (P) Ltd. Publishers,

[4] Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación).

[5] Decisión de ejecución de la comisión 2013/163/UE de 26 de marzo de 2013 por la que se establecen las conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) para la fabricación de cemento, cal y óxido de magnesio conforme a la Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre las emisiones industriales. [6] Srivastava R., Jozewicz W. 2001. "Flue Gas Desulfurization: The State of the Art". J.Air & Waste Manage. Assoc. Vol.51, p 1676-1688

[7] Takeshita M., Soud., H. 1993. *"FGD performance and experience on coalfired plants"*. IEA Coal Research. IEACR/58.

[8] De Montiano Redondo J. 2015. *Reutilización de subproductos de la calcinación de magnesita en desulfuración en seco*. Fernandez J. TFC. Universidad de Cantabria.

[9] Del Valle-Zermeño, R.; de Montiano-Redondo J., Formosa J., Chimenos J.M., Renedo M.J., Fernández J. 2015. *Reutilization of MgO by-products from the calcination of natural magnesite in dry desulfurization: A closed-loop process*, Energy Fuels, 29-3845-3854.

[10] Herrera Palencia S. 2015. *Preparación y carcaterización de sorbentes magnésicos/cálcicos.* Fernandez J. TFG. Universidad de Cantabria.

[11] Ballirano P, Melis E. 2009. Thermal behaviour and kinetics of dehydration of gypsum in air from in situ real-time laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction.
Phys Chem Minerals. 36:391–402.

[12] Dweck J, Lasota EIP. 1998. *Quality Control of Commercial Plasters by Thermogravimetry*. Thermochim Acta. 318:137-42.

[13] Putnis A, Winkler B, Diaz LF. 1990. *In situ IR spectroscopic and thermogravimetric study of the dehydration of gypsum*. Mineral Mag. 54:123–28.

[14] Földvári M. 2011. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Geological Institute of Hungary

[15] Wanzhong K., Yanbo Z., Zhigang S., Xuanyi T., Jun L. 2013. *Optimization of Pyrolysis for MgO Recycling in Magnesia-Based Flue Gas Desulfurization*. Asian Journal of Chemistry; Vol. 25, No. 3, 1250-1254

[16] Siobhan, Wilson. 2003. *Carbon sequestration in chrysotile mine tailings*. Final career thesis. University of British Columbia.

[17] Lanas J, Alvarez JI. 2004. *Dolomitic lime: thermal decomposition of nesquehonite*. Thermochim Acta. 421:123–32.

[18] Sawada Y, Yamaguchi J, Sakurai O, Uematsu K, Mizutani N, Kato M. 1997.
Thermogravimetric study on the decomposition of hydromagnesite
4MgCO₃ Mg(OH)₂ 4H₂O. Thermochim Acta. 33: 127–40.

[19] Vagvolgyi V, Frost RL, Hales M, Locke A, Kristof J, Horvath E. 2008. *Controlled rate thermal analysis of hydromagnesite. J Therm Anal Calorim.* 92:893–7.

 [20] Földvári M. 2011. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, Volume 213.

[21] Fernandez J., Gonzalez, F., Perquera C., Neves Junior A., Mendes Viana M., Dweck
J. 2015. *Qualitative and quantitative characterization of a coal power plant waste by TG/DSC/MS, XRF and XRD*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

[22] Kato T., Murakami K. and Sugawara K. 2012. *Carbon reduction of gypsum produced from flue gas desulfurization*, Chemical Engineering Transactions, 29, 805 810

[23] M. Samtani, D. Dollimore, K.S. Alexander. 2002 *Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters*. Thermochimica Acta 392–393, 135–145

[24] Formosa J., 2012. Formulaciones de nuevos morteros y cementos especiales basadas en subproductos de magnesio. Josep Mª Chimenos Ribera. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.

[25] M.J. Renedo, F. González, C. Pesquera, J. Fernández. 2006. Study of sorbents prepared from clays and CaO or Ca(OH)₂ for SO₂ removal at low temperature, Ind. Eng. Chem. Res. 45 3752-3757. **ANEXO I**



Figura 15. Tecnologías de desulfuración de los gases de combustión (FGD). Fuente: [6]

ANEXO II



Figura 16. TG-DSC, en aire, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración



Figura 17. TG-DSC, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración



Figura 18. TG-DTG, en aire, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración



Figura 19. TG-DTG, en nitrógeno, del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración



Figura 20. TG-DTG, en aire, del LG-D en semiseco tras la desulfuración



Figura 21. TG-DTG, en nitrógeno, del LG-D en semiseco tras la desulfuración



Figura 22. TG-MS, en aire, del Mg(OH)₂ tras la desulfuración



Figura 23. TG-MS relativo al CO₂, de la mezcla de sólidos $Mg(OH)_2$ -Ca(OH)₂ tras la desulfuración



Figura 24. TG-MS relativo al SO₂, de la mezcla de sólidos $Mg(OH)_2$ -Ca $(OH)_2$ tras la desulfuración
ANEXO III

Componentes	Contenido en muestra (%)	LOI (H2O)	LOI (CO2)	MgO	CaO	SO2	SiO2	Fe2O3	SO3
Trazas de carbono	0.63								
Trazas de azufre	0.82					1.64			2.05
Agua libre	0.37	0.36							
CaSO4.2H2O	11.61	2.43	2.12		2.75	3.22			4.03
CaSO4	0.69								
MgSO3.3H2O	13.02	4.44		3.31		5.26			6.58
MgS2O3.6H2O	2.80	1.24		0.46		1.47 (3)			1.84
MgCO3	17.40		9.08	8.32					
MgCa(CO3)2	5.74		2.74	1.25	1.74				
MgO	28.29			28.39					
Mg(OH)2	2.59	0.80 (2)		1.79					
CaCO3	4.80		2.11		2.69				
SiO2	4.37						4.41		

Fe2O3	1.63							1.64	
Compuesto carbonatado- hidratado	1.77	 1.07 % de pérdidas por deshidratación parcial antes de los 275°C 0.20 % de pérdidas por la deshidatación restante entre los 275 - 510°C (1) 	0.50 (1)						
Total	98.26	10.54	16.55	43.53	7.19	11.59	4.41	1.64	14.48
LOI = 27.09 LOI = 10.54 + 16.55									
Pérdidas en el 1º escalón de 9.55	0.36 + 2.43 + 4.44 + 1.24 +1.07								
Pérdidas en el 2º escalón de 7.5	0.80 + 0.50 + 0.20 + 5.26 + 0.73								
Pérdidas en el 3º escalón de 9.08	9.08								
Pérdidas en el 4º escalón de 2.74	2.74								
Pérdidas en el 5º escalón de 8.17	2.12 + 2.11 + 3.22								

Tabla 7. Estimación de la composición del LG-MgO en semiseco tras la desulfuración

(1) Los valores de 0.20 y 0.50 para la deshidratación restante y descarbonatación del compuesto carbonatado-hidratado se tomaron como valores de referencia para que los datos tanto de las pérdidas en el segundo escalón (entre los 275 - 510°C) como el valor de LOI, cuadrasen.

(2) De la misma forma que el caso anterior, se consideró la pérdida de 0.80 relativa a la deshidratación del Mg(OH)2

(3) La cantidad de 1.47 de SO₂ del compuesto MgS₂O₃.6H₂O corresponde al azufre en forma de SO₂ formado en la reacción 17 y al SO₂ carcterístico de la descomposición del MgSO₃ (reacción 18). Para el cálculo de las pérdidas en el segundo escalón, entre los 275 – 510°C (ver figura 19), únicamente se debe considerar el SO₂ carcaterístico de la descomposición del MgSO₃ (reacción 18), ya que al realizar el termograma en nitrógeno, el azufre formado en la reacción 17 no se oxida y por lo tanto no se detecta señal de SO₂.