

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



*Trabajo Fin de Grado*

**COMPORTAMIENTO DE SUBPRODUCTOS  
MAGNÉSICOS EN SECO EN LA CAPTURA  
DE CO<sub>2</sub> Y SO<sub>2</sub> A BAJA TEMPERATURA**  
(Behavior of magnesium by-products dry in  
capturing CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> at low temperature)

Para acceder al Título de

**Graduado/a en Ingeniería Química**

**Autor: RICARDO MARTÍNEZ OBAMA**  
**FEBRERO - 2016**

TÍTULO	<b>COMPORTAMIENTO DE SUBPRODUCTOS MAGNÉSICOS EN SECO EN LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> Y SO<sub>2</sub> A BAJA TEMPERATURA</b>		
AUTOR	<b>RICARDO MARTÍNEZ OBAMA</b>		
DIRECTOR/CODIRECTOR	<b>JOSEFA FERNÁNDEZ FERRERAS</b>		
TITULACIÓN	GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA	FECHA	26/02/2016

### PLABRAS CLAVE

Subproductos, MgO, desulfuración en seco, magnesita, potencial de desulfurción

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las empresas de producción de óxidos de magnesio al igual que las de óxido de calcio y cementeras están afectadas por la Directiva de Emisiones Industriales 2010/75 / UE. Dicha directiva establece unos límites estándares de emisión, pero de igual forma anima a seguir ciertas cuestiones clave del medio ambiente, además de cumplir con los estándares de eficiencia.

MAGNESITAS NAVARRA S.A. es una empresa dedicada a la producción de diferentes calcinados de MgO a partir de un proceso de calcinación de magnesita natural. En el proceso de fabricación se obtienen tres subproductos residuales de la fabricación de la magnesia (MgO) que son: LG-MgO, LG-D y LG-F. Estos subproductos todavía pueden tener una reutilización aprovechable al final de su ciclo de vida para la captura de gases como el SO<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> responsables del cambio climático y contaminación ambiental, dicha reutilización, nos proporcionaría un doble beneficio ambiental y económico. El grupo CADEF colabora en trabajos de reutilización de estos subproductos con la universidad de Barcelona desde el año 2014.

El objetivo de este trabajo es contribuir a la valorización de estos subproductos y sus formas hidratadas, y para ello determinar el potencial de captura de CO<sub>2</sub> de los mismos en seco a baja temperatura, así como determinar el potencial de captura de SO<sub>2</sub> sin la presencia de CO<sub>2</sub>. Todo ello para aumentar también, el conocimiento de las especies captadoras de gases ácidos en los sólidos.

## RESULTADOS

Los experimentos realizados en ese trabajo, se han llevado a cabo por triplicado en un reactor de lecho fijo a bajas temperaturas (55°C) empleando una corriente de gases que simula la composición de los gases procedentes de los hornos de combustión de carbón. Se ha empleado para experimentar 1 gramo de reactivo (subproducto) tanto hidratado como sin hidratar y 30 gramos de arena.

Se han obtenido las curvas de ruptura de los subproductos durante la desulfuración tanto para la captura de CO<sub>2</sub> (sin SO<sub>2</sub>) como para la captura de SO<sub>2</sub> (sin CO<sub>2</sub>) además del desprendimiento de CO<sub>2</sub> en la captura de SO<sub>2</sub>. A partir de estos datos, se ha calculado el potencial de desulfuración.

## CONCLUSIONES

En los experimentos de captura de CO<sub>2</sub> a baja temperatura, el subproducto denominado LG-F es el que obtiene las mayores captaciones. No se observa una mejora clara entre los subproductos hidratados y sin hidratar.

Los ensayos de captura de SO<sub>2</sub> en una atmósfera libre de CO<sub>2</sub> en este caso son más reactivos los sólidos hidratados que los subproductos sin hidratar, y el subproducto LG-MgO hidratado el más reactivo.

Puesto que se obtienen las mayores captaciones de SO<sub>2</sub> y los más bajos desprendimientos de CO<sub>2</sub> en los sólidos hidratados, esto lo interpretamos señalando que la especie más activa para captar el SO<sub>2</sub> es el hidróxido (de Mg o de Ca según el sólido), pero los carbonatos presentes también intervienen aunque en menor medida

## BIBLIOGRAFÍA

- TFG Jesús de Montiano, Reutilización de subproductos de la calcinación de magnesita en desulfuración en seco, 2015.
- Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo.
- Del Valle-Zermeño, R.; de Montiano-Redondo J., Formosa J., Chimenos J.M., Renedo M.J., Fernández J., Reutilization of MgO by-products from the calcination of natural magnesite in dry desulfurization: A closed-loop process, Energy Fuels, 29 (2015) 3845-3854.

TÍTULO	<b>BEHAVIOR OF MAGNESIUM BY-PRODUCTS DRY IN CAPTURING CO<sub>2</sub> AND SO<sub>2</sub> AT LOW TEMPERATURE</b>		
AUTOR	<b>RICARDO MARTÍNEZ OBAMA</b>		
DIRECTOR/CODIRECTOR	<b>JOSEFA FERNÁNDEZ FERRERAS</b>		
TITULACIÓN	GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA	FECHA	26/02/2016

**KEYWORDS**

By-products, MgO, dry desulphurization, magnesite, and potential desulfurization.

**SCOPE**

Companies of magnesium oxide as the calcium oxide and cement are affected by Industrial Emissions Directive 2010/75/UE. This directive establishes standards emission limits, but equally encouraged to follow certain key environmental issues, in addition to efficiency standards.

MAGNESITAS NAVARRA S.A. is a company dedicated to the production of calcined MgO different from a process of calcining natural magnesite. In the manufacturing process, three residual by-products from the manufacture of magnesite (MgO) are obtained: LG-MgO, LG-D, and LG-F. These by-products can still have a usable reuse at the end of its lifecycle for capturing gases such as SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> responsible for the climate change and environmental pollution. Such reuse give use a double environmental and economic benefit. CADEF group collaborates in works of reuse of these by-products with the University of Barcelona since 2014.

The aim of this work is also contribute to the enhancement of these by-products and their hydrated forms. To do this, determine the potential for capturing CO<sub>2</sub> dry at low temperature, and to determine the potential of SO<sub>2</sub> capture without the presence of CO<sub>2</sub>. All of this to also increase the knowledge of species scavenging acids gases in solids.

**RESULTS**

The experiments conducted in this work were carried out in triplicate, in a fixed bed reactor at low temperatures (55grade centigrade) using a gas stream that simulates the composition of gases from coal combustion furnaces. It has been employed to

experience one gram of reactant, (product) both hydrated an anhydrate, and thirty grams of sand.

It has obtained the breakthrough curves of the by-products during the desulfurization both CO<sub>2</sub> capture (without SO<sub>2</sub>) to capture SO<sub>2</sub> (without CO<sub>2</sub>) to other detachments CO<sub>2</sub> capture SO<sub>2</sub>. From these data, we calculated the potential desulfurization.

## CONCLUSIONS

In experiments capture CO<sub>2</sub> at low temperature; the by-product named LG-F is the one that gets the biggest deposits. A clear improvement in hydrated and anhydrate by-products is observed.

The SO<sub>2</sub> capture assays in an atmosphere free of CO<sub>2</sub>. In this case, they are more reactive than solid hydrated products and anhydrated. LG-MgO hydrated product is the most reactive.

As larger deposits of SO<sub>2</sub> and the lowest CO<sub>2</sub> detriments hydrated solid are obtained, we interpret this indicating that the more active species is to capture the SO<sub>2</sub> hydroxide (Mg or Ca as solid) but carbonates are also involved to a lesser extent.

## REFERENCE

- TFG Jesus de Montiano, Reutilizacion de subproductos de la calcinacion de magnesita en desulfuracion en seco, 2015.
- Directive 2010/75/UE del Parlamento Europeo.
- Del Valle-Zermeño, R.; de Montiano-Redondo J., Formosa J., Chimenos J.M., Renedo M.J., Fernández J., Reutilization of MgO by-products from the calcination of natural magnesite in dry desulfurization: A closed-loop process, Energy Fuels, 29 (2015) 3845-3854.

## **AGRADECIMIENTOS**

*En primer lugar me gustaría agradecer a mi tutora la Dra. Josefa Fernández Ferreras por su paciencia, comprensión, cercanía y generosidad al hacerme formar parte de una de sus investigaciones, a Rafael Campo y Félix Gómez por su meticulosidad y sobre todo paciencia a la hora de enseñarme o a solucionar un problema en el laboratorio y de igual forma a todos los profesores de Ingeniería Química de la UNICAN por haber sido comprensivos y pacientes conmigo en esos años de la carrera.*

*A mi madre y mi hermana, por estar siempre a mi lado y darme todo lo necesario para poder cursar la carrera.*

*A todos ellos muchas gracias por hacer posible este Proyecto Fin de Grado.*

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. PROBLEMÁTICA ACTUAL .....	1
1.1.1. DIÓXIDO DE CARBONO .....	1
1.1.2. DIÓXIDO DE AZUFRE .....	2
1.2. INDUSTRIA MINERA: MAGNESITA .....	4
1.2.1. PANORAMA NACIONAL .....	4
1.2.1.1. PRODUCCIÓN MINERA PERSPECTIVAS .....	5
1.2.2. PANORAMA MUNDIAL .....	6
1.2.2.1. PRECIOS.....	9
1.3. LEGISLACIÓN MEDIO AMBIENTAL .....	9
1.4. PROCESO DE OBTENCIÓN DE LA MAGNESIA .....	10
1.5. ENFOQUE Y OBJETIVOS .....	12
2. DESARROLLO .....	13
2.1. TERMINOLOGÍA ADOPTADA .....	13
2.2. CARACTERIZACIÓN Y COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS A ANALIZAR ....	14
2.3. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	16
2.3.1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	16
2.3.2. MATERIALES Y EQUIPO .....	16
2.3.3. PROCEDIMIENTO .....	16
2.3.4. CÁLCULOS .....	17
2.3.5. REPRESENTACIONES GRÁFICAS .....	19
2.4. DETERMINACIÓN DE LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> Y SO <sub>2</sub> .....	19
2.4.1. MUESTRAS A EXPERIMENTAR .....	19
2.4.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....	19
2.4.3. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN DE DESULFURACIÓN .....	20
2.4.3.1. GASES EMPLEADOS EN LA DESULFURACIÓN .....	20
2.4.3.2. EQUIPOS DEL SISTEMA DE CONDUCCIÓN DE GASES .....	21
2.4.3.3. EQUIPOS Y MATERIALES DE LA INSTALACIÓN DE DESULFURACIÓN .....	22
2.4.3.4. OTROS EQUIPOS .....	24

2.4.3.5.	DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN .....	24
2.4.4.	DESCRIPCIÓN DEL DETECTOR .....	28
2.4.5.	ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	28
2.4.5.1.	MEDIDA DE CAUDALES .....	28
2.4.5.2.	DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD RELATIVA .....	30
2.4.6.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	31
2.4.6.1.	LIMPIADO DEL SISTEMA DE CONDUCCIÓN .....	31
2.4.6.2.	COMPROBACIÓN DE LAS FUGAS .....	31
2.4.6.3.	PREPARACIÓN DEL SISTEMA PREVIO A LA EXPERIMENTACIÓN Y LANZAMIENTO DE LA MUESTRA .....	32
2.4.7.	CÁLCULOS .....	37
2.4.7.1.	CÁLCULO DEL POTENCIAL DE DESULFURACIÓN.....	37
3.	RESULTADOS .....	40
3.1.	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA .....	40
3.2.	CURVAS DE RUPTURA EN LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	40
3.3.	CURVAS DE RUPTURA EN LA CAPTURA DE SO <sub>2</sub> .....	41
3.4.	POTENCIAL DE CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	43
3.5.	EVOLUCIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE CO <sub>2</sub> EN EL TIEMPO .....	44
3.6.	POTENCIAL DE DESULFURACIÓN .....	45
3.7.	EVOLUCIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE SO <sub>2</sub> EN EL TIEMPO .....	47
4.	CONCLUSIONES .....	49
5.	BIBLIOGRAFÍA .....	50
6.	ANEXOS .....	51
6.1.	Anexo I: Distribución de tamaño de partícula .....	51
6.2.	ANEXO II: Datos experimentales de cada lanzamiento en la captura de SO <sub>2</sub> y en la captura de CO <sub>2</sub> así como sus medias y desviaciones estándar .....	53



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Toneladas de Magnesita extraídas en España entre los años 2001-2006.....	5
<b>Tabla 2.</b> Toneladas de Magnesita extraídas en España entre los años 2007-2012.....	5
<b>Tabla 3.</b> Producción Minera Mundial de Magnesita (toneladas de mineral).....	7
<b>Tabla 4.</b> Capacidad mundial de producción de compuestos de magnesio.....	8
<b>Tabla 5.</b> Precios de la magnesita y Magnesia a nivel mundial.....	9
<b>Tabla 6.</b> Modificación de la terminología a utilizar .....	14
<b>Tabla 7.</b> Caracterización química de los subproductos usando XRF, XRD Y TGA.....	14
<b>Tabla 8.</b> Propiedades físicas de los tres subproductos.....	15
<b>Tabla 9.</b> Muestras de sólidos analizados en los ensayos .....	19
<b>Tabla 10.</b> Parámetro de configuración del equipo experimental .....	28
<b>Tabla 11.</b> Valores del potencial de captura de CO <sub>2</sub> .....	43
<b>Tabla 12.</b> Valores del potencial de desulfuración .....	45
<b>Tabla 13.</b> Valores de CO <sub>2</sub> desprendido en la desulfuración .....	46
<b>Tabla 14:</b> Datos obtenidos del tamizado de LG-MgO HIDRATADO .....	51
<b>Tabla 15:</b> Datos obtenidos del tamizado de LG-MgO .....	51
<b>Tabla 16:</b> Datos obtenidos del tamizado de LG-D .....	51
<b>Tabla 17:</b> Datos obtenidos del tamizado de LG-D HIDRATADO .....	52
<b>Tabla 18:</b> Datos obtenidos del tamizado de LG-F HIDRATADO .....	52
<b>Tabla 19.</b> Valores de SO <sub>2</sub> captado en la desulfuración de cada lanzamiento.....	53
<b>Tabla 20.</b> Valores de CO <sub>2</sub> desprendido en la desulfuración de cada lanzamiento.....	53
<b>Tabla 21.</b> Valores de CO <sub>2</sub> captado en la desulfuración de cada lanzamiento.....	53

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Exportación de magnesita caustica.....	6
<b>Figura 2.</b> Exportación de magnesia calcinada a muerte .....	6
<b>Figura 3.</b> Proceso de obtención de magnesia. Magnesitas Navarras S.A. ....	11
<b>Figura 4.</b> Diagrama de las conducciones de gases en la instalación .....	25
<b>Figura 5.</b> Diagrama de la instalación .....	26
<b>FIGURA 6:</b> Curvas de ruptura de ppm del CO <sub>2</sub> en la salida del reactor .....	40
<b>FIGUR 7.</b> Curvas de ruptura de ppm de SO <sub>2</sub> en la salida del reactor .....	41
<b>FIGURA 8.</b> Curvas de ruptura del desprendimiento de CO <sub>2</sub> en el ensayo de captura de SO <sub>2</sub> .....	43
<b>FIGURA 9.</b> Potencial de captura de CO <sub>2</sub> .....	44
<b>Figura 10.</b> Curvas de rendimiento de los subproductos en la captura de CO <sub>2</sub> .....	44
<b>FIGURA 11:</b> Potencial de desulfuración.....	45
<b>FIGURA 12:</b> CO <sub>2</sub> desprendido en la desulfuración .....	46
<b>Figura 13.</b> Evolución con el tiempo del rendimiento en la captura de SO <sub>2</sub> .....	47
<b>Figura 14.</b> Curvas de rendimiento de los subproductos de la cantidad de CO <sub>2</sub> desprendido en la captura de SO <sub>2</sub> .....	48
<b>Figura 15.</b> Comparación de todos los subproductos de su fracción masa retenida (%) frente al diámetro medio de partícula (mm) .....	48
<b>Figura 16.</b> Comparación de todos los subproductos de su fracción masa retenida (%) frente al diámetro medio de partícula (mm) .....	52
<b>Figura 17.</b> Comparación de todos los subproductos de su fracción masa acumulada (%) frente a la luz de malla (mm).....	53



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. PROBLEMÁTICA ACTUAL:

Desde un punto de vista económico y para garantizar las necesidades energéticas actuales, el uso de combustibles fósiles prevalecerá en el mix energético durante las próximas décadas, y seguirán siendo la fuente de energía mayoritaria, ya que una reducción significativa en un futuro cercano parece no ser factible. De hecho, los combustibles fósiles seguirán abasteciendo aproximadamente el 80% del consumo mundial de energía hasta el año 2040. Inevitablemente, el consumo de combustibles fósiles implica la generación de emisiones de CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> como consecuencia del proceso de combustión llevado a cabo para generar energía. A continuación se describen los aspectos más importantes relacionados con cada uno de estos compuestos gaseosos, así como la tecnología que existe actualmente para la reducción de sus efectos en la atmósfera.

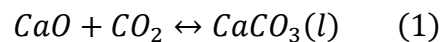
#### 1.1.1. DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>)

El CO<sub>2</sub> es el principal gas de efecto invernadero causante del calentamiento global. Aproximadamente un tercio de sus emisiones a la atmósfera provienen de la combustión de combustibles fósiles en plantas de generación de energía, mientras que el resto se atribuye principalmente a motores de automoción, uso industrial, o con fines de calefacción [1]. Se han propuesto gran variedad de medidas para reducir su concentración, como la mejora en la eficiencia energética y el desarrollo de fuentes de energía renovables. Sin embargo, las tecnologías asociadas a la captura, almacenamiento y absorción de CO<sub>2</sub> son las que contribuirán de forma más significativa a reducir estas emisiones. Este tipo de procesos se clasifican como procesos **post-combustión**, separaciones **pre-combustión** y **oxi-combustión**.

La tecnología post-combustión más desarrollada consiste en la absorción del gas efluente en una solución acuosa de aminas, principalmente en columnas de absorción gas-líquido. Esta tecnología es usada habitualmente en varias industrias. En España existen plantas piloto tales como la de oxi-combustión de Compostilla (el Bierzo), la de carbonatación-calcinación en La Robla, o la de captura en pre-

combustión de ELCOGAS.

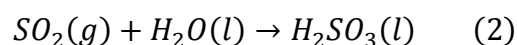
En el proceso de Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> de las centrales térmicas que queman carbón, denominado CAC o CAUC (Captura, Almacenamiento y Utilización del CO<sub>2</sub>), el CO<sub>2</sub> es capturado y posteriormente transportado y almacenado para su reaprovechamiento, como por ejemplo en la producción de metanol, en vez de emitirse a la atmósfera. La adopción del CAUC está limitada por el elevado coste de la captura de CO<sub>2</sub>, que supone aproximadamente el 75% del coste global [2]. En consecuencia, se están haciendo grandes esfuerzos a nivel mundial para desarrollar tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> que sean económicamente competitivas. Entre las tecnologías prometedoras, el proceso de carbonatación-calcinación, conocido como *calcium looping process* (CLP) posee un gran potencial de comercialización debido a que es uno de los más baratos. El concepto básico del CLP se basa en la reacción reversible del CaO con el CO<sub>2</sub> para dar CaCO<sub>3</sub>:

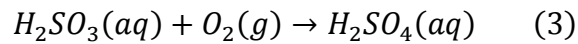


La corriente que contiene CO<sub>2</sub> pasa a través de un carbonatador en donde es capturado por el sorbente (CaO) contenido dentro del reactor. El sólido se transporta a un regenerador para su descomposición, y el CaO regenerado vuelve al inicio del ciclo para ser reutilizado. El CO<sub>2</sub> producido en el regenerador puede comprimirse y secuestrarse.

### 1.1.2. DIÓXIDO DE AZUFRE (SO<sub>2</sub>)

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. Sin embargo, el carbón contiene entre un 2 y un 5% de azufre e incluso cerca de un 1% para el considerado de alta calidad y bajo contenido en azufre. Durante el proceso de combustión, el azufre liberado a la atmósfera se oxida para formar SO<sub>2</sub> y posteriormente SO<sub>3</sub> mediante una reacción fotoquímica o catalítica. Debido a su solubilidad en agua, éste se hidrata fácilmente a ácido sulfúrico, principal precursor de la lluvia ácida (Reacciones 2 y 3):





Los efectos adversos de la lluvia ácida en la fauna de los ecosistemas acuáticos, bosques, suelos, y agotamiento del ozono en la estratosfera, son sobradamente conocidos. En cuanto a las principales consecuencias para la salud humana, destacan las irritaciones en ojos, nariz, garganta y constricciones bronquiales. Además, fomentan el daño a edificios y monumentos históricos. Por estas razones, la reducción de emisiones de SO<sub>2</sub> ha sido un tema de gran preocupación entre los estados miembros de la UE durante más de dos décadas, debido a sus implicaciones económicas y ambientales, y más importante aún, debido a los efectos sobre la salud humana.

Las técnicas de reducción de SO<sub>2</sub> se pueden dividir de forma similar a las de reducción de CO<sub>2</sub> [3-4]: (i) **tecnologías de pre-combustión**; (ii) **gasificación o licuefacción del carbón** (aplicadas también antes de la combustión); (iii) **tecnologías de combustión simultánea de mezclas de carbón y piedra caliza** (proceso bastante complejo) y (iv) **métodos de post-combustión o de desulfuración de los gases de combustión** (o FGD por sus siglas en inglés, *Flue Gas Desulfurization*). Las principales tecnologías se basan en métodos FGD, que son procesos de lavado en los que el gas de combustión a la salida del horno se pone en contacto con un componente alcalino. Los diferentes tipos de contacto entre las fases y las características del *scrubber* o absorbedor delimitan la amplia gama de tecnologías disponibles de FGD. Atendiendo al tratamiento que se le puede dar a los residuos generados, los procesos FGD pueden ser clasificados como regenerables o no-regenerables. Los primeros no producen residuos mientras que en los segundos el residuo debe ser gestionado adecuadamente. Ambos tipos de procesos pueden clasificarse a su vez como húmedos o secos, dependiendo del contenido de humedad del material residual resultante. Los procesos húmedos han prevalecido debido principalmente a que son estables y con una alta eficiencia, requieren baja inversión y existe una gran disponibilidad de reactivos a bajo precio. Sin embargo, la principal ventaja de los procesos secos o semi-secos radica en la baja utilización de agua, lo cual facilita el tratamiento final de los residuos producidos. De cualquier forma, debido a su abundancia natural y bajo coste, el uso de calcita natural como absorbente en ambos tipos de categorías representa más del 90% de la capacidad de

desulfuración instalada en el mundo. La Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación presentó el 26 de marzo de 2013 un documento de referencia sobre las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) incluido en la Directiva de Emisiones Industriales 2010/75/UE para las tecnologías de desulfuración de gases, donde además de incluir una eficiencia del 100% en la eliminación de SO<sub>2</sub> se promueve la reutilización de los propios residuos y subproductos derivados del proceso de producción de emisiones. En este sentido, la literatura ya ha descrito la mejora en la eficiencia de desulfuración en seco cuando se utilizan lechadas de cal hidratada mezcladas con cenizas volantes procedentes de la siderurgia. Otras alternativas sugieren la reutilización de partículas residuales de cemento con una eficiencia equivalente a la piedra caliza y el hidróxido de calcio. Sin embargo, aún siguen siendo necesarios muchos esfuerzos por parte de la comunidad científica y la administración para encontrar alternativas que sean sostenibles y viables económicamente, para así cumplir con la directiva antes mencionada.

## **1.2. INDUSTRIA MINERA: MAGNESITA.**

La **magnesita** es un mineral de composición química fundamentalmente MgCO<sub>3</sub> con impurezas de Fe, Mn, Ca, Ni, que le dan sus variadas coloraciones.

La **magnesia**, MgO es una sustancia blanca, terrosa y ligeramente alcalina, suave, insípida e inodora que es muy resistente al calor y se emplea para fabricar recubrimientos refractarios en los hornos.

La **dolomía** es una roca sedimentaria de origen químico compuesta básicamente de dolomita, cuya composición química es carbonato de calcio y magnesio [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

La **dolomita**, es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Se produce una sustitución por intercambio iónico del calcio por magnesio en la roca caliza (CaCO<sub>3</sub>).

### **1.2.1. PANORAMA NACIONAL**

La magnesita se utiliza principalmente en la fabricación de ladrillos y morteros refractarios, alimentación animal, industria química, agricultura (corrector de suelos ácidos y aporte de magnesio), aplicaciones ambientales (tratamiento de aguas, limpieza de gases embotellados).

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

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

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

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

En los últimos años se ha investigado un yacimiento formado por capas de carbonato de magnesio, (magnesita y algo de dolomía), en la provincia de Soria, cerca de la localidad de Borobia. La empresa Magnesitas y Dolomías de Borobia, SL realizó diferentes sondeos y estudios a fin de determinar el potencial económico del yacimiento.

#### 1.2.1.1. PRODUCCIÓN MINERA. PERSPECTIVAS

**Tabla1: Toneladas de Magnesita extraídas en España entre los años 2001-2006**

Producción (t)	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Mineral de Magnesita	550 548	637 024	517 030	567 504	556 129	539 239
Contenido en MgO	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)

**Tabla2: Toneladas de Magnesita extraídas en España entre los años 2007-2012**

Producción (t)	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Mineral de Magnesita	(*)	442 339	390 311	462 959	577 725	649 977
Contenido en MgO	(*)	187 318	165 197	195 893	219 131	274 551

Fuentes: Estadística minera de España [5]

(\*): Datos no aportados. (t): Toneladas



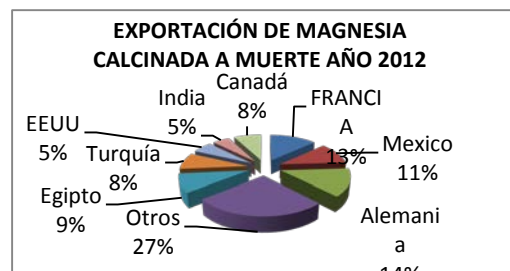
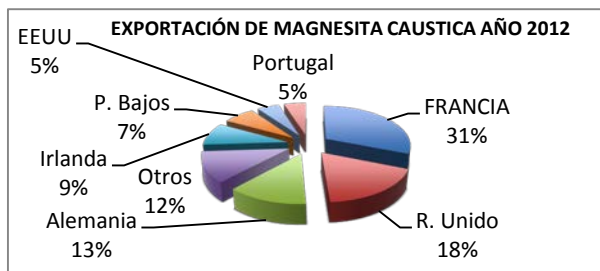
Actualmente, sólo dos empresas se dedican a la extracción de magnesita. **Magnesitas Navarras S.A.** explota el yacimiento de Eugui, cuya capacidad máxima es de unas 170 000 t/año. Las reservas evaluadas ascienden a unos 5 Mt.

La planta fabrica tres tipos de producto: magnesita cáustica calcinada (1 000°C), polvos de ciclón (cáustica de segunda calidad), y magnesita calcinada a muerte (también llamada sinterizada).

**Magnesitas de Rubián, S.A.** explota el yacimiento de Vila de Mouros (Lugo), con producciones anuales de alrededor de 80 kt. La empresa estima sus reservas en algo más de 9,8 millones de toneladas.

La planta de tratamiento, situada en Monte Castelo, a 3 km de la mina, tiene una capacidad de producción de 70-75 000 t/año.

En cuanto al comercio exterior de magnesita y compuestos de magnesio, el grueso de las ventas externas siguió constituido por la magnesita calcinada cáustica (63% del MgO contenido y 55,2% del valor total exportado) y la calcinada a muerte (36,3 y 42,3%, respectivamente). La magnesita cáustica y la calcinada a muerte se distribuyeron como se indica en los gráficos siguientes (el concepto otros engloba a 31 países en la primera y 41 en la segunda). La magnesita cruda se destinó principalmente a Francia (612 t), Argentina (88,2 t), EEUU (74,9 t), Argelia (71,3 t) y Egipto (40 t).



**Figura 1.** Exportación de magnesita caustica **Figura 2.** Exportación de magnesita calcinada a muerte.

### 1.2.2. Panorama mundial

La mayor parte de la magnesita se utiliza para la obtención de magnesita (MgO), bien de grado químico (cáustica, por calcinación a 700-1000 °C) o de calidad refractaria (sinterizada, por calcinación a muerte a 1500-2000 °C), con pequeñas cantidades para

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

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

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

A continuación se indica en la tabla siguiente la producción minera mundial de magnesia:

**Tabla 3: Producción Minera Mundial de Magnesita (toneladas de mineral)**

	2008	2009	2010	2011	2012
Austria	837 476	544 716	757 063	867 912	778 810
España	442 339	390 311	462 959	577 725	649 977
Eslovaquia	806 500	477 600	650 100	751 700	618 400
Grecia	361 165	380 834	396 497	393 880	349 998
Holanda	316 264	183 256	236 053	274 877	290 873
Polonia	60 000	47 000	63 000	75 350	84 000
<b>Subtotal UE</b>	<b>2 823 744</b>	<b>2 023 737</b>	<b>2 565 672</b>	<b>2 941 444</b>	<b>2 872 058</b>
Brasil	421 333	409 909	483 882	476 805	470 000
Colombia e	38 000	-	-	-	-
<b>Subt. Iberoamérica</b>	<b>459 333</b>	<b>409 909</b>	<b>483 882</b>	<b>476 805</b>	<b>470 000</b>
China	15 600 000*	13 000 000*	14 000 000*	14 500 000*	16 000 000*
Turquía	677 784	861 180	1 000 000	1 000 000	1 000 000*
Rusia	2 600 000*	2 600 000*	2 600 000*	2 600 000*	2 600 000*
Australia	126 000	366 188	301 142	671 073	617 000*
Corea del Norte	150 000*	150 000*	150 000*	150 000*	150 000*
India	252 880	301 070	235 762	217 662	215 038
Canadá	140 000*	140 000*	150 000*	150 000*	150 000*
Irán	115 987	130 575	126 702	172 697*	170 000*
Israel	108 852	132 636	135 930	126 988	105 610
Sudáfrica	83 900	80 000*	80 000*	80 000*	80 000*
Pakistán	3 940	2 639	5 159	4 908	5 444
Zimbabwe	2 549	449	-	169	-
Filipinas	3 976	3 872	4 186	4 784	4 800*
<b>Total (redondeado)</b>	<b>24 600 000</b>	<b>20 200 000</b>	<b>22 400 000</b>	<b>27 600 000</b>	<b>24 500 000</b>

Fuentes: World Min. Stat. 2008-2012, BGS (2014); Est. Min. de España [6]; \*: estimado

La producción de magnesita correspondiente a Estados Unidos ha sido de 692kt. Aproximadamente, el 79,7 % (24,7 puntos más que en 2011) de su producción de compuestos de magnesio procede del agua del mar o de salmueras (lagos o pozos).

La tabla siguiente muestra la capacidad de producción mundial de compuestos de magnesio, en este caso como toneladas de MgO equivalente:

**Tabla 4: Capacidad mundial de producción de compuestos de magnesio (10<sup>3</sup> t MgO equivalente)**

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

Fuente: Minerals Yearbook, 2012 USGS

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

### 1.2.2.1. Los precios

Tabla 5: Precios de la magnesita y Magnesita a nivel mundial

	2008	2009	2010	2011	2012
<b>Magnesita</b>					
Grecia, Cruda, fob Mediterráneo Orient.,€/t	60-68	65-75	65-75	65-75	65-75
<b>Magnesia</b>					
Calcinada cáust. (natural), industrial, cif RU, £/t	140-270	140-270 <sup>1</sup>	-	-	-
Calcinada Caústica, agricultura, cif RU, €/t	175-187	205-215 <sup>2</sup>	-	-	-
“ ”, 90-92% MgO, fob China, \$/t <sup>3</sup>	-	335-362	345-410	370-480	337-400
“ ”, agricultura, cif Europa, €/t <sup>3</sup>	-	205-215	210-253	223-383	240-350
China, a muerte, 90% MgO, trozos, fob, \$/t	347-354	353-390	386-421	400-449	354-404
China, a muerte, 92% MgO, trozos, fob, \$/t	317-323	397-421	427-465	430-469	430-470
China, a muerte, 94-95% MgO, trozos, fob, \$/t	336-391	424-462	462-508	460-520	414-483
China, a muerte, 97,5% MgO, trozos, fob, \$/t	442-452	467-502	498-555	528-559	558-597
Fundida, 96% MgO, fob China, \$/t <sup>4</sup>	-	550-580	634-702	790-860	790-860
Fundida, 97% MgO, fob China, \$/t <sup>4</sup>	-	620-650	723-808	<b>930-1045</b>	<b>930-1050</b>
Fundida, 98% MgO, fob China, \$/t <sup>4</sup>	-	750-800	862-951	<b>1080-1210</b>	<b>1080-1210</b>

Fuente: Industrial Minerals [7] <sup>1</sup>: Dejó de cotizar en abril. <sup>2</sup>: Dejó de cotizar en oct. <sup>3</sup>: Empezó a cotizar en abril 2009 <sup>4</sup>: Empezaron a cotizar en diciembre 2009. Fob= Free On Board.

### 1.3. LEGISLACIÓN MEDIAMBIENTAL

La **Directiva 2010/75/UE, de 24 de noviembre, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)** se publicó el 17 de diciembre de 2010 en el Diario Oficial de la Unión Europea y 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. El objetivo de esta directiva, que deroga la Directiva 2008/1/UE, sobre prevención y control integrados de la contaminación (también conocida como Directiva IPPC), es lograr un alto nivel de protección del medio ambiente y simplificar el marco jurídico y las cargas administrativas.

El “Documento de Mejores Técnicas Disponibles para la Industria del Cemento, la Cal y los Óxidos de Magnesio” (documento BREF), fue elaborado en el marco de la Directiva IPPC y se aprobó en el 2013. A partir del capítulo 5 del documento se ha elaborado el documento de conclusiones MTD de acuerdo con la Directiva de Emisiones Industriales, publicándose en la **Decisión 2013/163/UE [8]** de ejecución de la Comisión 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 [9] del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre las emisiones industriales .

Las conclusiones sobre las MTD constituyen el elemento principal de los documentos de referencia MTD y establecen las conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles, su descripción, la información para evaluar su aplicabilidad, los niveles de emisión asociados a las mejores técnicas disponibles, las monitorizaciones asociadas, los niveles de consumo asociados y, si procede, las medidas de rehabilitación del emplazamiento de que se trate.

La autoridad competente ha de fijar valores límite de emisión que garanticen que, en condiciones de funcionamiento normal, las emisiones no superen los niveles de emisión asociados a las mejores técnicas disponibles que se establecen en las decisiones relativas a las conclusiones sobre las MTD.

En el anexo de la Decisión se detallan las conclusiones sobre las MTD para la fabricación de cemento, cal y óxido de magnesio.

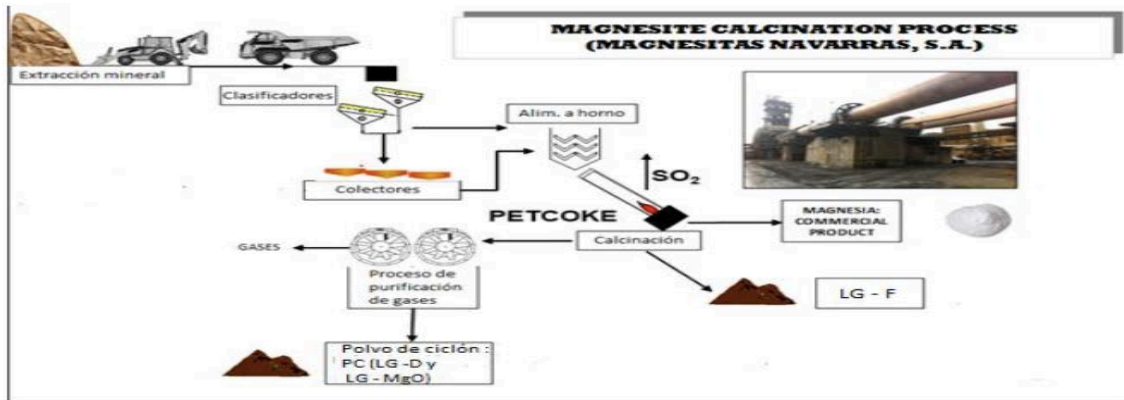
Se destaca del documento lo siguiente:

- Para la reducción de las emisiones de  $\text{SO}_2$  de los gases producidos durante los procesos de combustión del horno, la MTD recomienda una selección de combustibles de bajo contenido en azufre y aplicación de técnicas basadas en la incorporación de adsorbentes secos en el flujo de gases de combustión como cal hidratada, sólidos con diversos grados de MgO o carbón activado.

#### **1.4. Proceso de obtención de magnesia**

Los tres productos (LG- MgO, LG-D y LG-F) objeto de estudio de ese proyecto, fueron suministrados por la empresa Magnesitas Navarras S.A (MAGNA).

En la Figura 3 se describe el proceso industrial llevado a cabo en las instalaciones de la planta de Zubiri, así como la etapa en el que se obtiene el material de partida empleado en el presente proyecto.



**Figura 3. Proceso de obtención de magnesia. Magnesitas Navarras S.A.**

Tal y como puede apreciarse en la anterior figura, se obtienen tres subproductos industriales durante el proceso de calcinación de la magnesita natural.

La empresa Magnesitas Navarras S.A. [10] centra su principal actividad industrial en la obtención de óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) a partir de la calcinación de menas naturales ricas en magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ). Estas menas naturales provienen de las distintas minas a cielo abierto propiedad de la empresa, siendo posteriormente tratadas en la planta que se encuentra en la localidad de Zubiri (Navarra, España). La empresa calcina alrededor de 450.000 toneladas anuales de magnesita para obtener las correspondientes 170.000 toneladas de  $\text{MgO}$ .

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

Por su procedencia y proceso de obtención el PC estará compuesto en su mayoría por  $\text{MgO}$ . Sin embargo, contenidos importantes de  $\text{MgCO}_3$  y dolomita  $-\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2-$  que no se han llegado a calcinar, así como otros subproductos de la calcinación, se encuentran también presentes en el mismo.

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

- Magnesita Calcinada a Muerte, Dead-Burned Magnesite (DBM). Tratada a temperaturas próximas a los 1800 °C. Indispensable en la siderurgia como material refractario. También se la denomina magnesita sinterizada o Sínter de magnesita.

- Magnesita Calcinada Cáustica, Caustic-Calcined Magnesite (CCM). Tratada aproximadamente a unos 1.100 °C. Se produce un óxido magnésico más reactivo que el anterior, siendo utilizado en agricultura, ganadería, medio ambiente y otras tecnologías industriales y químicas.

A pesar de que la empresa ya comercializa parte de estos subproductos para distintas aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo la estabilización de suelos contaminados con metales pesados y otros usos medioambientales [11], hay un especial interés en ampliar su abanico de aplicaciones. Así, de acuerdo con las líneas de investigación llevadas a cabo en el grupo de investigación DIOPMA, cabe la posibilidad de diversificar las aplicaciones de estos subproductos mediante su empleo en el desarrollo de nuevos materiales destinados a distintos sectores. Cabe mencionar que la mayoría de productos y subproductos obtenidos durante la actividad industrial de MAGNA, contienen impurezas de hierro, y este hecho provoca que las magnesias obtenidas a partir de la calcinación de la magnesita natural tengan un color rojizo, limitando sus aplicaciones cuando el color es un parámetro determinante.

Así, es de interés poder conseguir un producto final de elevada pureza (MgO) y color blanco, lo cual supondría una mejora de sus productos aumentando su pureza además de una diversificación de las posibles aplicaciones.

### **1.5. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

El grupo CADEF de la universidad de Cantabria comenzó en el año 2014 a colaborar con el grupo de investigación DIOPMA de la universidad de Barcelona para llevar a cabo ensayos de captación de SO<sub>2</sub> en seco de subproductos de la calcinación de magnesita natural con el objetivo de valorizar los residuos de la industria para el

tratamiento de los gases de combustión del propio proceso (para tratar los gases que se producen al quemar petrococo, que sirven para calentar los hornos de calcinación).

En un trabajo fin de carrera anterior se llevó a cabo el estudio de la captación de  $\text{SO}_2$  con los subproductos magnésicos (LG-MgO, LG-D y LG-F), hidratados en dos condiciones distintas usando una mezcla de gases que simulaba los gases de combustión de petrococo tanto en condiciones secas como en semiseco [12].

En otro estudio paralelo [13] se llevó a cabo la hidratación de los tres subproductos ensayados.

El presente trabajo tiene como objetivo, continuando con el propósito de valorizar estos subproductos magnésicos que provienen de la calcinación de la magnesita y sus formas más hidratadas:

1. Determinar el potencial de captura de  $\text{CO}_2$  y de estos sólidos en seco y a baja temperatura.
2. Determinar el potencial de captación de  $\text{SO}_2$  en seco y a baja temperatura, sin la presencia de  $\text{CO}_2$ .
3. Comparar el potencial de captura de  $\text{SO}_2$  con y sin la presencia de  $\text{CO}_2$ .
4. Comparar la capacidad de captación de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{SO}_2$  de estos sólidos en seco y a baja temperatura.
5. Aumentar el conocimiento sobre las especies captadoras de  $\text{SO}_2$  en los sólidos.

## **2. DESARROLLO**

### **2.1. TERMINOLOGÍA ADOPTADA**

Los Sólidos con los que vamos a experimentar, algunos fueron suministrados por la empresa Magnesitas Navarra.

El denominado en la empresa PC8 se denominará LG – MgO (Low – grade), se obtendrá cuando el mineral natural sacado en la cantera está enriquecido de magnesita. El segundo subproducto en cuestión es el material en polvo recogido cuando el mineral natural sacado de la cantera está enriquecido en dolomita,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  y, por tanto lo denominan Dolomía Polvo y se denominara LG –D (Low Grade Dolomía). A la salida de los hornos rotatorios el producto calcinado es posteriormente templado al aire y físicamente clasificado con respecto al tamaño de



partícula. La fracción más pequeña de magnesia cáustica calcinada (Caustica P) se separa y se recoge como MgO fino (LG-F).

**Tabla 6. Modificación de la terminología a utilizar.**

<b>Terminología de Magnesitas Navarra</b>	<b>Terminología en el proyecto</b>
PC8	LG-MgO
DOLOMÍA	LG-D
CAÚSTICA P	LG-F

La diferencia entre los sólidos LG-MgO, LG-D y LG-F es el tiempo de exposición y la temperatura a la que han estado sometidos en los hornos de calcinación, lo cual afecta a su composición, sus propiedades físicas y su reactividad.

El **LG-MgO** procede del polvo recogido en los filtros de mangas del sistema de control de contaminación del aire de los dos hornos de calcinación a temperaturas de operación diferentes (1200 y 1600 °C).

El **LG-D** corresponde al material de polvo correspondiente al recogido en los filtros de mangas con un mayor contenido en carbonatos de magnesio y calcio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) a temperatura de operación (1200 y 1600 °C).

El **LG-F** corresponde a la fracción más pequeña del producto calcinado que sale del último horno a 1600 °C y que es templado y clasificado según el tamaño de partícula.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN Y COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS A ANALIZAR

La tabla 8 recoge la composición de los subproductos utilizados en este trabajo, cuyos resultados fueron obtenidos utilizando tres tipos de técnicas: Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Termogravimétrico (TG). Los resultados de la caracterización química se presentan en la tabla 8:

**Tabla 7. Caracterización química de los subproductos usando XRF, XRD Y TGA**

	<b>LG-MgO (%)</b>	<b>LG-D (%)</b>	<b>LG-F (%)</b>
<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	4.2	3.9	3.4
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	17.2	11.1	
<b>CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	6.3	33.6	1.7
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	15.1	10.1	0.7
<b>MgSO<sub>4</sub></b>		4.6	
<b>MgO</b>	50.1	23.5	76.7
<b>CaO</b>		5.9	8.6
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	1.7	3.7	
<b>rest</b>	5.6	4.6	11.1

**Tabla 8. Propiedades físicas de los subproductos**

	<b>LG-MgO (%)</b>	<b>LG-D (%)</b>	<b>LG-F (%)</b>
<b>Acid test</b>	Hard-burned	Dead-burned	Dead-burned
<b>BET (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	6.6	4.6	2.6
<b>D<sub>50</sub> (μm)</b>	23.1	37.5	141.4

El magnesio que está presente en todos los subproductos se encuentra principalmente en forma de periclusa (MgO cristalino), también es significativa la presencia de dolomita sin calcinar en el LG-D y, en menor medida, en el LG-MgO. Las principales formas en las que se ha encontrado el calcio son en dolomita, calcita, anhidrita y cal. Sin embargo, el calcio en el LG-MgO únicamente estaba presente en forma de carbonato (CaCO<sub>3</sub>) mientras que en el subproducto LG-F se presenta en forma de óxido de calcio (CaO).

Para cuantificar de alguna forma la reactividad de cada subproducto se dispuso someter a cada sólido al ensayo de actividad de ácido cítrico. El ensayo de actividad de ácido cítrico (cuyos resultados se recogen en la tabla 8) mostró tiempos de neutralización superiores a 900 segundos tanto para el LG-D y el LG-F, muy superior al tiempo del LG-MgO. De acuerdo con estos valores, los subproductos LG- D y LG-F corresponden a magnesia sinterizada o “dead burned” y el LG-MgO a una magnesia sometida a una calcinación menos intensa. 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.

Por lo tanto, se espera que la reactividad de la magnesia sea incluso menor que la predicha por la prueba del ácido cítrico, como es el caso del LG-MgO.

Respecto a las propiedades físicas recogidas en la tabla 8 fueron calculadas mediante el modelo de absorción BET, el LG-MgO y LG-D presentaron las superficies específicas de mayor tamaño con unos valores de 6.6 y 4.6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> respectivamente, mientras que el LG-F obtuvo una superficie específica bastante menor, 2.6. m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> En cuanto al tamaño medio de partícula (d<sub>50</sub>), los subproductos LG-MgO y LG-D fueron mucho

menores, 23.1 y 37.5  $\mu\text{m}$  respectivamente, en comparación al LG-F con un valor de 141.4  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, los subproductos no sólo difieren en sus composiciones químicas, sino también en sus características físicas.

## **2.3. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA**

### **2.3.1. Fundamento Teórico**

La técnica que se llevó a cabo para la determinación del tamaño de partícula fue el tamizado.

El tamizado es un método físico para separar mezclas, el cual consiste en hacer pasar una mezcla de partículas de diferentes tamaños por un tamiz. Las partículas de menor tamaño pasan por los poros del tamiz y las grandes quedan retenidas por el mismo.

En el tamizado industrial los sólidos se sitúan sobre la superficie del tamiz. Los de menor tamaño, o más finos, pasan a través del tamiz, mientras que los de mayor tamaño, o más gruesos, no pasan. Un solo tamiz puede realizar una separación en dos fracciones. Dichas fracciones se dice que no están dimensionadas, ya que si bien se sabe cuáles son los límites superior e inferior de los tamaños de partícula de cada una de las fracciones, no se conocen los demás límites de tamaños. El material que se hace pasar por una serie de tamices de diferentes tamaños se separa en fracciones clasificadas por tamaños, es decir, fracciones en las que se conocen los tamaños máximos y mínimos de las partículas.

**Un tamiz** es una malla metálica formada por barras tejidas y que dejan un espacio entre sí por donde se hace pasar el material que se desea tamizar, previamente triturado. Las aberturas que deja el tejido y, que unidas entre sí forman la superficie de tamizado, pueden ser de forma distinta, según la clase de tejido.

### **2.3.2. Materiales y Equipos**

Tamices de diferentes diámetros, muestras a tamizar, balanza analítica.

### **2.3.3. Procedimiento**

En el trabajo se disponía de tres subproductos, se tamizó cada uno en los tiempos pertinentes (25 minutos).

Se utilizaron inicialmente tamices en orden de mayor a menor luz de malla: 300 $\mu$ m, 250 $\mu$ m, 200 $\mu$ m, 150 $\mu$ m, 150 $\mu$ m, 112 $\mu$ m, 80 $\mu$ m, 63 $\mu$ m, 0 $\mu$ m.

En la obtención de resultados, había una distancia larga en las gráficas representadas de 63 $\mu$ m a 0 $\mu$ m; entonces, se introdujo el de 40 $\mu$ m y se aumentó el tiempo de tamizado.

**Pasos a seguir:**

1. Pesar los tamices limpios y secos sin trazas de otras muestras, anotar el peso de cada tamiz.
2. Pesar inicialmente la muestra.
3. Introducir la muestra en el tamiz superior (el de mayor luz de malla), previamente habiéndolos colocados en orden del de mayor a menor luz de malla.
4. Poner en marcha la tamizadora con el tiempo y potencia adecuados, los pasos a seguir para el correcto uso del equipo están en la pared donde se encuentra ubicado el equipo. Lo más recomendable es hacerlo en dos intervalos de tiempos de 25 minutos y pesar cada tamiz con la muestra en su interior y anotarlo.
5. Terminado el proceso de pesada de los tamices con las muestras en su interior, anotaremos dichos resultados en una hoja de Excel para su posterior análisis de los datos y pertinentes cálculos.

**2.3.4. Cálculos:**

**a. Fracción de masa retenida ( $X_i$ )**

$$\frac{X_n}{M}$$

Siendo M = masa total de la muestra (se calcula sumando la masa de muestra que hay en cada tamiz).

$X_n$  = masa de muestra que había en cada tamiz, n = 0, 1, 2, 3... n.

**b. Fracción de masa retenida (%)**

Se obtiene multiplicando por cien  $X_i$ .

**c. Fracción de masa acumulada ( $MA_i$ )**

Para proceder al cálculo de ese apartado, se ha de cerciorarse que la suma de todos los valores de la fracción de masa retenida da un valor de 1 o el sumatorio de fracción de masa retenida en % da 100 y estar seguros que el tamiz de mayor luz de malla ha pasado toda la muestra, de tal forma:

- 100 ó 1 pertenece al tamiz de mayor luz de malla que hace referencia a que ha pasado toda la muestra =  $MA_0$ .
- $100 - X_1 = MA_1$ , ese valor corresponde a la siguiente luz de malla inferior.
- $MA_1 - X_2 = MA_2$ , ese valor corresponde al siguiente y así sucesivamente.

**d. Diámetro medio de partícula ( $Dp_i$ )**

El diámetro medio de las partículas retenidas en un tamiz ( $Dp_i$ ), es el diámetro medio aritmético entre la luz de tamiz por el que han pasado y el del tamiz en el que han sido retenidas:

$$dp_0 = T_0 ; dp_n = \frac{T_{n-1} + T_n}{2}$$

n: toma valores de 1, 2, 3,..., n;  $T_0$ : tamiz con el máximo valor de luz de malla, T= tamiz luz de malla.

**e. Fracción de masa retenida respecto al diámetro medio de partícula ( $X_i/Dp_i$ )**

Es la relación entre la fracción de masa retenida frente al diámetro medio de partícula:

$$\frac{X_i}{Dp_i}$$

**f. Diámetro de Sauter o diámetro medio en superficie**

$$\overline{dp} = \frac{1}{\sum_i \left( \frac{X_i}{Dp_i} \right)}$$

**g. Rechazo acumulado**

$$R_0 = 0; R_1 = m_1; R_n = m_1 + \dots + m_n$$

Siendo m la masa del sólido que había en cada tamiz.

$R_0$  es el rechazo del primer plato correspondiente al de mayor luz de malla, rechazo cero.

### 2.3.5. Representaciones gráficas

#### a. Gráfico del cernido o acumulado

Se trata de representar en el eje de ordenadas la fracción de masa acumulada (%) frente a la luz de malla en el eje de abscisas.

#### b. Gráfico del diferencial

Representaremos:

Eje de ordenadas la fracción de masa retenida (%)

Eje de abscisas el diámetro medio de partícula ( $D_{p_i}$ )

## 2.4. DETERMINACIÓN DE LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> Y SO<sub>2</sub>

### 2.4.1. MUESTRAS A EXPERIMENTAR

Para llevar a cabo los experimentos en la captura de CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, se han empleado cinco sólidos (LG-MgO hidratado; LG-D hidratado; LG-F hidratado; LG-MgO sin hidratar y LG-D sin hidratar).

Los sólidos hidratados fueron obtenidos en un TFG (Trabajo Fin de Grado) previo (Sandra Palencia Herrera). Las condiciones de hidratación fueron; T<sup>a</sup> ambiente, relación Sólido/Líquido (25 mg/100 ml), tiempo 12 horas y agitación de 500 r.p.m.

### 2.4.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

El experimento se ha llevado a cabo con la preparación de la muestra compuesta por la pesada de 1 gramo de sólido y 30 gramos de arena de Fontainebleau, dicha arena ha de tener un tamaño de partícula superior a 200  $\mu\text{m}$  ya que los sólidos tienen un tamaño de partícula inferior a ese. Eso se hace para después del experimento si se quiere realizar otro estudio diferente a ese como es el TG (termo gravimetría), ese residuo ha de ser separado sin dificultades en la tamizadora.

**Tabla 9. Muestras de sólidos analizados en los ensayos.**

Sólidos reactivos	Condiciones Sólido reactivo	Sólido arena/reactivo
LG-MgO	Sin hidratar	30g/1g
	Hidratado	
LG-D	Sin hidratar	30g/1g
	Hidratado	
LG-F	Hidratado	30g/1g

### 2.4.3. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN DE DESULFURACIÓN

Los gases empleados tienen como finalidad formar una corriente de gases que simule los gases generados tras la combustión, principalmente de carbón en una central térmica.

#### 2.4.3.1. GASES EMPLEADOS EN LA DESULFURACIÓN

- **SO<sub>2</sub>**: Gas tóxico, con una pureza superior al 99.9%, que contiene una cantidad máxima de impurezas de 70 ppm de H<sub>2</sub> y 35 ppm de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- **Aire sintético**: Mezcla de 79% en N<sub>2</sub> y 21% en O<sub>2</sub>. Gas comburente y con una pureza superior al 99.995%, que contiene una cantidad máxima de impurezas de 0.1 ppm de CO, 4 ppm de H<sub>2</sub>O y 0.1 ppm de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>.
- **CO<sub>2</sub>**: Gas inerte con una pureza superior al 99.998%, que contiene una cantidad máxima de impurezas de 2 ppm de O<sub>2</sub>, 3 ppm de H<sub>2</sub>O, 2 ppm de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> y 0.5 ppm de H<sub>2</sub>.

(Datos tomados de la casa suministradora de los gases)

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

- **N<sub>2</sub>**: cuerpo y ojiva negra.
- **CO<sub>2</sub>**: cuerpo negro y ojiva gris.
- **Aire sintético**: cuerpo negro y ojiva blanca y negra en forma de cuarterones
- **SO<sub>2</sub>**: cuerpo verde y amarillo y ojiva amarillo (según normativa, pero el del laboratorio es cuerpo naranja y ojiva amarilla).

La botella de SO<sub>2</sub> está instalada en el laboratorio porque se producían problemas de condensaciones en su transporte desde el exterior.

### 2.4.3.2. EQUIPO DEL SISTEMA DE CONDUCCIÓN DE GASES

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

- ***Equipos para el SO<sub>2</sub>:***

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

- ***Equipos para el N<sub>2</sub>:***

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

- ***Equipos para el aire sintético:***



- Manorreductor marca SEO que permite regular la presión a pie del aparato receptor de gas. El manómetro, con escala en bar, indica la presión de salida del manorreductor.
  - Medidor de caudal másico BROOKS, modelo 5850S/BC1BB1BA0EA1B1, serie T75313/003 con un rango de flujo de 0 - 100 ml/min de Aire, I/O señal de 4-20 mA, con una presión de trabajo de 2 Bar y una presión máxima de 100 Bar.
  - Brooks Smart Control. Smart Control Versión 1.4, soporte informático para el control del medidor de caudal másico BROOKS.
  - Conducciones de poliamida de 8.6 mm de diámetro.
  - Codos de latón.
- ***Equipos para el CO<sub>2</sub>:***
    - Manorreductor marca SEO que permite regular la presión a pie del aparato receptor de gas. El manómetro, con escala en bar, indica la presión de salida del manorreductor.
    - 1 tornillo micrométrico
    - Medidor de caudal másico BROOKS, modelo 5850S/BC1BB1BA0EA1B1, serie T75313/001 con un rango de flujo de 0 – 120 ml/min de N<sub>2</sub>, I/O señal de 4-20 mA, con una presión de trabajo de 2 Bar y una presión máxima de 100 Bar.
    - Brooks Smart Control. Smart Control Versión 1.4, soporte informático para el control del medidor de caudal másico BROOKS.
    - Conducciones de poliamida de 8.6 mm de diámetro.
    - Codos de latón.
  - ***2 llaves de tres vías a rosca, marca DOCAL.***

### **2.4.3.3. EQUIPOS Y MATERIALES DE LA INSTALACIÓN DE DESULFURACIÓN**

*Los equipos y materiales de la instalación son:*

- ✚ 1 baño termostático marca SBS, modelo BT-3, de 12 litros de capacidad.

- ✚ 5 termómetros de alcohol graduados de -10 a 110 °C marca Nahita, 5 de mercurio, 1 graduado de 0 a 51 °C marca TERNINBER, 2 graduados de -10 a 250 °C marca Brannan, 1 graduado de -20 a 100 °C marca SELECTA, 1 graduado de 0 a 300 °C marca VITROLAB.
- ✚ 2 potenciómetros marca SELECTA de 1200 W y 6 A.
- ✚ 4 mantas calefactoras marca HORST, modelo HBST 100 W, de 2 metros de longitud y con capacidad de regulación de temperatura variable hasta un máximo de 220 °C.
- ✚ Horno marca HOBERSAL, modelo HK-11 "PAD""P".
- ✚ Detector en continuo de SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> marca ROSEMOUNT-EMERSON, modelo NGA 2000 MLT 1, controlado mediante software NGA WinControl Data Acquisition.
- ✚ 2 borboteadores de boca esmerilada marca PIREX, modelo 29/32.
- ✚ 2 borboteadores marca DOCAL.
- ✚ Esferas de vidrio de 5 mm de diámetro medio.
- ✚ 1 separador de gotas, marca AFORA, modelo 2724/2.
- ✚ 1 tapón de vidrio.
- ✚ 2 cubetas de PE-HD para contener hielo en las trampas de frío.
- ✚ Conducciones flexibles de teflón de 8.6 mm de diámetro.
- ✚ Recubrimiento aislante térmico.
- ✚ 4 llaves de tres vías a rosca, marca DOCAL, una de ellas con una boca esmerilada.
- ✚ Juntas de teflón.
- ✚ 2 reactores de vidrio marca DOCAL, de 35 cm de alto, 2,4 cm de diámetro interno, 3 cm de diámetro externo y con las bocas de entrada y salida esmeriladas.
- ✚ 1 boca de unión esmerilada, marca DOCAL, modelo 29/32.
- ✚ Soportes y abrazaderas.
- ✚ Varios muelles de sujeción.
- ✚ Varilla metálica.

- ✚ Lana de vidrio químicamente pura, marca PANREAC.
- ✚ Arena de Fontainebleau.

#### 2.4.3.4. OTROS EQUIPOS

*Para tamizar el producto de la reacción de desulfuración:*

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

*Para pesar los reactivos y productos:*

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

*Para la medida de los caudales:*

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

*Equipos de seguridad:*

- ✚ Sensor de SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, marca CTX300.
- ✚ Máscara facial protectora de gases ácidos marca 3M, modelo 6000.
- ✚ Guantes de látex.
- ✚ Gafas de seguridad.

*Otros usos:*

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

#### 2.4.3.5. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN

De cada manorreductor presente en el laboratorio (uno por cada gas), parten conducciones flexibles (de teflón para el SO<sub>2</sub> y de poliamida para el resto) hasta sus respectivos medidores. De éstos salen otros tramos de conducción colocados de la siguiente manera (figura 4):

- Del medidor de SO<sub>2</sub> directamente a la instalación de desulfuración (conducción A).
- Del medidor de caudal másico del CO<sub>2</sub>, a una primera llave de tres vías (llave 1).
- Del medidor de caudal másico del N<sub>2</sub> a la llave 1 a la que también llega el CO<sub>2</sub>.
- Del medidor de caudal másico del aire a una segunda llave de tres vías (llave 2) a la que también confluye una conducción procedente de la llave 1 que lleva la mezcla del N<sub>2</sub> y del CO<sub>2</sub>.
- De la segunda llave de tres vías deriva un nuevo tubo a través del que circula la mezcla de los gases de N<sub>2</sub>, aire y CO<sub>2</sub>, y que llega hacia la instalación de desulfuración.

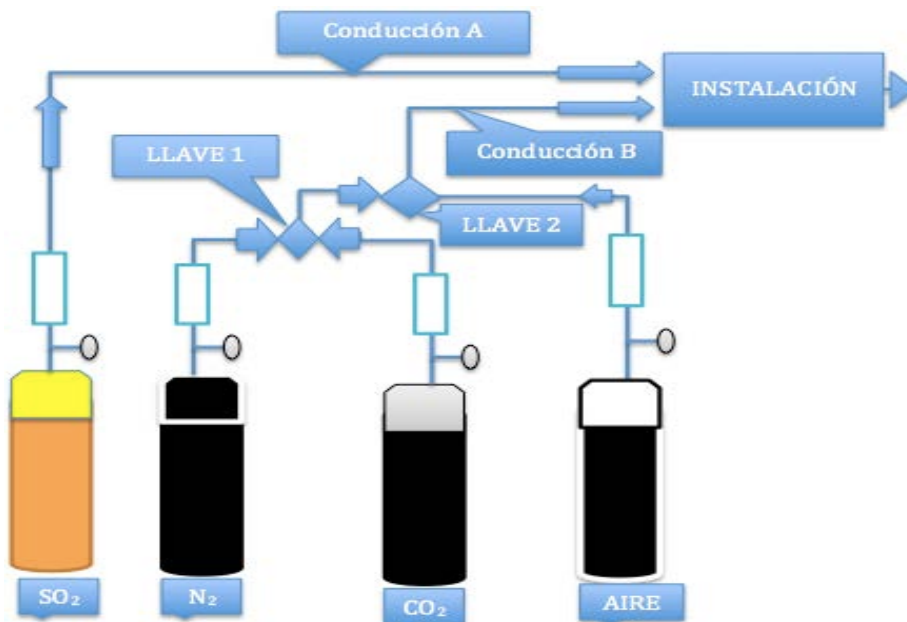
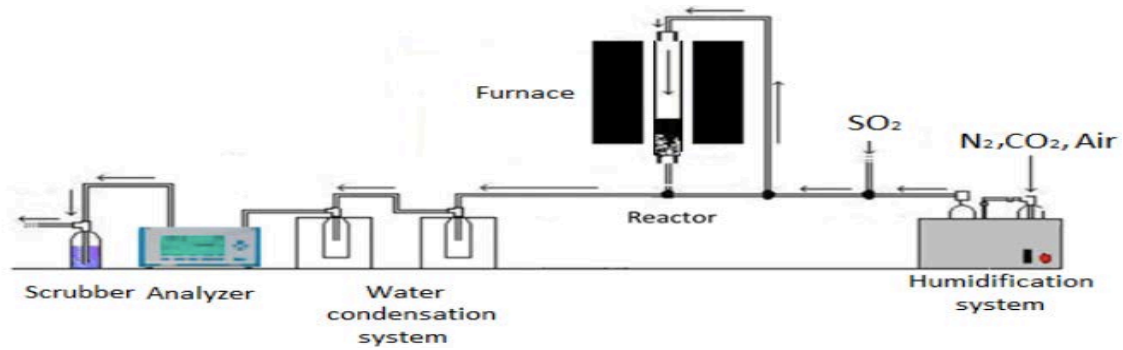


Figura 4. Diagrama de las conducciones de gases en la instalación.

Las conducciones A y B llegan a la instalación, cuyo esquema se presenta en la siguiente figura 10:



**Figura 5. Diagrama de la instalación.**

Ante la necesidad de introducir vapor de agua en la instalación (para simular el contenido de vapor de agua en los gases efluentes de un proceso de combustión de carbón), se procede a la humidificación de la corriente de gases procedente de la conducción B (la corriente que se va a humidificar no debe contener SO<sub>2</sub>). Para ello se pone en contacto estos gases con agua a una determinada temperatura. El dispositivo utilizado para la humidificación de la corriente de gases consta de dos borboteadores conectados e inmersos en un baño de agua termostatzado.

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

El contacto gas-sólido explicado derivará en una variable fundamental en el proceso de desulfuración: **la humedad relativa**.

Una vez conseguida la humidificación de la corriente B, ésta se une al SO<sub>2</sub> procedente de la conducción A (cuando el estudio versa sobre la mezcla de los gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, AIRE SINTÉTICO Y SO<sub>2</sub>) en otra llave de tres vías (llave 3), situada ya en la instalación propiamente dicha. A partir de aquí, todas las conducciones serán de teflón elástico para evitar su deterioro por el paso del SO<sub>2</sub>. De la llave 3 sale la mezcla de gases de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y aire humedecidos sin el SO<sub>2</sub> porque la llave de apertura de ese gas estará cerrada y en caso contrario cuando la mezcla sea N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> sin el CO<sub>2</sub> En cualquiera de

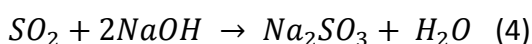
los casos, ambos gases serán reconducidos hasta llegar a la llave 4.

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

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

El reactor si dispone en el interior del horno y se cierra mediante un enganche de abrazadera metálica.

Siguiendo con el paso de los gases, de la llave 5 (llave de salida del reactor) parte otro tramo de conducción flexible de teflón que transportará los gases residuales del proceso de desulfuración hasta otra llave (llave 6) en la que se realizan las medidas de caudal. De ahí los gases pasan a dos trampas de frío conectadas en serie para evitar la entrada de humedad en el medidor en continuo de SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, lo cual distorsionaría la medida de este detector ya que esta calibrado para la lectura de gases secos. Las trampas de frío consisten cada una de ellas en un borboteador sumergido en un baño de hielo y sal, lo cual hace que la humedad presente en la corriente de gases condense. Seguidamente de las trampas de frío se encuentra el medidor en continuo NGA 2000 y a continuación el borboteador de salida. En este borboteador hay una disolución de NaOH que neutralizará el SO<sub>2</sub> que no haya sido adsorbido en el reactor mediante la siguiente (reacción 4):



La razón de este lavador final es que no se puede expulsar SO<sub>2</sub> al ambiente, pues es altamente tóxico, detectable a partir de 3 ppm, con un TLV de 2 ppm y un STEL de 5 ppm. La disolución se deberá renovar periódicamente.

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

Todas las conducciones de la instalación, desde el separador de gotas hasta el primer borbotador de la primera trampa de frío, están recubiertas con mantas calefactoras conectadas a potenciómetros y tapadas con material aislante para mantener constante la temperatura en toda la instalación. Ésta debe ser superior a la temperatura del reactor, para evitar condensaciones en las conducciones (la corriente de gases es calentada a una temperatura superior a la de saturación). La temperatura de las mantas se controla con varios termómetros colocados entre las mantas en diferentes puntos de la instalación.

#### 2.4.4. DESCRIPCIÓN DEL DETECTOR

Se trata de un detector en continuo de SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> marca ROSEMOUNTEMERSON, modelo NGA 2000, controlado mediante software NGA WinControl Data Acquisition de la marca AKROBIT Software. Los analizadores MLT de la serie NGA 2000 ofrecen análisis multicomponente y multimétodo. Los diferentes métodos de medición pueden combinarse en un solo analizador.

**Tabla 10. Parámetro de configuración del equipo experimental.**

<b>Parámetros de configuración de NGA</b>		
<b>Componente</b>	<b>Tecnología de medición</b>	<b>Rango mínimo</b>
<b>Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Infrarrojo</b>	<b>0 - 5.0 ppm</b>
<b>Dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>)</b>	<b>Ultravioleta</b>	<b>0 - 25.0 ppm</b>

En la tabla 10 se muestra el conjunto de componentes que es capaz de detectar el analizador y la tecnología de medición en la que se basa. Para los ensayos experimentales de las pruebas de desulfuración se va a llevar a cabo la medición del SO<sub>2</sub> y del CO<sub>2</sub>, para la obtención de los valores de las curvas de ruptura.

#### 2.4.5. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

##### 2.4.5.1. MEDIDA DE CAUDALES

Los gases utilizados en los ensayos de captación pretenden simular a los gases emitidos en un proceso de combustión del carbón. El caudal total de trabajo buscado es el de 1000 ml/min y está formado, en cada caso, de la siguiente manera:

*Regulación anterior por mis antecesores:*

- El 12% CO<sub>2</sub> son equivalentes a: 120 ml/min de CO<sub>2</sub>.
- El 9.5% aire sintético son equivalentes a: 95 ml/min de aire.
- El 0.05% ppm SO<sub>2</sub> son equivalentes a: 5 ml/min de SO<sub>2</sub>.
- El 78% N<sub>2</sub> son equivalentes a: 780 ml/min de N<sub>2</sub>.

En ese proyecto no se han trabajado con la mezcla de los cuatro gases conjuntamente, con lo que la distribución de caudales ha sido diferente de la habitual como prosigue:

*En el caso de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Aire sintético sin SO<sub>2</sub>:*

- El 12% CO<sub>2</sub> son equivalentes a: 120 ml/min de CO<sub>2</sub>.
- El 9.5% aire sintético son equivalentes a: 95 ml/min de aire.
- El 78.5% N<sub>2</sub> son equivalentes a: 785 ml/min de N<sub>2</sub>.

*En el caso de N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> sin CO<sub>2</sub>:*

- El 100% N<sub>2</sub> son equivalentes a: 800 ml/min de N<sub>2</sub>.
- El 0.035% ppm SO<sub>2</sub> equivalentes a: 2.8 ml/min de SO<sub>2</sub>.

Estos caudales los controlamos mediante los medidores de caudal másico de la marca BROOKS para cada uno de los gases. Para la comprobación experimental de estos caudales controlados mediante los medidores másicos se operó de la siguiente forma: se trabajó independientemente con cada gas, excepto con el SO<sub>2</sub>. Las medidas de los gases se hicieron con éstos pasando por el dispositivo de humidificación, por lo que los valores de caudal obtenidos han sido en base húmeda, es decir, el caudal de los gases secos habrán sido algo menores que el indicado arriba.

Las medidas de los caudales de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, aire y caudal total, son parecidas. Se enciende el baño termostatzado SBS y los potenciómetros que regulan las temperaturas de las mantas calefactoras. Las llaves deben estar colocadas de tal forma que el gas pase directamente de los borboteadores de humidificación al borboteador de salida, donde hay una disolución de NaOH, sin pasar por el reactor.

Una vez alcanzadas las temperaturas establecidas para el baño y las mantas, se abre el manorreductor del gas que se desea medir y se deja circular el gas durante 20 minutos



para que se establezca el flujo en su recorrido por la instalación. Con el flujo de gas estabilizado, se conecta el flujómetro en una llave (llave 6) que se encuentra en el tramo final de la instalación.

La medida de caudal se realiza cambiando de posición la llave 6 para permitir el paso del gas al flujómetro que nos da el valor del caudal automáticamente.

Para el  $\text{SO}_2$  no se realiza medidas de caudal pues no se dispone del equipo necesario. Hubiera hecho falta un medidor que no expulsara el gas al ambiente, ya que es altamente tóxico, sino que tuviera una salida que pudiéramos acoplar al scrubber. Se confiará, por tanto, de la medida de 2.8 ml/min del medidor másico y en la medida que nos da el analizador en continuo, puesto que así lo garantizó el proveedor.

Durante los ensayos de comprobación y medidas de caudal efectuado previos a los ensayos experimentales se ha realizado una escrupulosa búsqueda de posibles fugas en las conducciones y llaves de la instalación mientras los gases circulaban por éstas.

La comprobación de fugas se ha realizado con agua jabonosa, el procedimiento consiste en rociar con el spray agua jabonosa sobre las juntas, llaves y demás zonas conflictivas que pudieran ocasionar puntos de fuga, en caso de fuga, tras rociar el agua sobre ésta comenzaría a formarse unas pequeñas pompas.

En todos los casos en los que la aparición de alguna pequeña fuga ha sido positiva se ha procedido al corte de circulación de gases y un reajuste de la zona afectada.

#### **2.4.5.2. DETERMINACIÓN DE HUMEDAD RELATIVA**

La humedad relativa es un parámetro que ejerce una influencia directa en el valor de la conversión del sólido. Un aumento de la humedad relativa en el proceso de desulfuración se traducirá en una mayor conversión del sólido a un tiempo de reacción dado (mayor cantidad de  $\text{SO}_2$  adsorbida por mol de Ca en el sólido reactivo) o, visto de otra manera, en una reducción del tiempo necesario para alcanzar una conversión determinada.

Para trabajar en las mismas condiciones de humedad relativa, se enciende el baño termostático SBS, que contiene los dos borboteadores rellenos de agua desionizada, y los potenciómetros que regulan las temperaturas de las mantas calefactoras. Es esencial el dato de la temperatura del baño SBS (temperatura de humidificación: 46 °C), pues de él dependerá la presión parcial de vapor de agua. La medida de la temperatura del baño termostático se hará siempre con el mismo termómetro para evitar posibles errores experimentales, ya que de uno a otro termómetro puede haber diferencias de hasta  $\pm 2$  °C.

La relación entre la presión de vapor del agua líquida a la  $T^a$  a la que se humidifica el gas en el baño (46 °C) y la presión de vapor de agua líquida en el reactor (55 °C), en porcentaje nos da la humedad relativa a la que estamos trabajando.

$$Pv_{46\text{ °C}} = 75.749\text{ mm Hg}, Pv_{55\text{ °C}} = 118.23\text{ mm Hg}$$

$$H.R (\%) = \frac{75.749}{118.23} \times 100 = 64.069\%$$

## **2.4.6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **2.4.6.1. LIMPIADO DEL SISTEMA DE CONDUCCIONES**

1. Limpiar y secar las conducciones y las trampas. Montar el sistema
2. Comprobar que el agua desionizada de los humidificadores está a un nivel de dos tercios del volumen de las botellas.
3. Cerrar todas las conexiones y untar con vaselina las juntas que van encajadas (preferiblemente un día antes del lanzamiento del experimento).
4. Teflonar los cierres si hiciera falta.

### **2.4.6.2. COMPROBACIÓN DE LAS FUGAS**

1. Colocar bloques de hielo en las trampas de agua. Rellenar las cubas de agua y sal si fuera necesario para que el agua esté a una temperatura bajo cero (preferiblemente).
2. Encender el analizador de SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> NGA 2000 y el ordenador. Seguir las instrucciones para activar el software que controla el caudal de N<sub>2</sub> hasta 2 bar, con el software ajustar el % para que circule por la instalación el caudal que

- necesitamos (habitualmente 90% caudal próximo a 770 ml/min).
3. Anotar hora de inicio en la hoja del cuaderno de control de N<sub>2</sub> y fecha.
  4. Coger el spray de agua jabonosa e ir aplicando el líquido sobre las llaves más críticas del sistema por el cual circula el N<sub>2</sub> para comprobar que el sistema no tiene fugas (con cuidado de no pringarlo todo).
  5. Conectar el caudalímetro a la salida de las trampas de frío y observar que el flujo es el esperado (770 ml/min aproximadamente). Si no fuera el esperado, encontrar la fuga aplicando agua jabonosa en todas las conexiones.
  6. Bajar el caudal del N<sub>2</sub> a 0% y cerrar la llave de paso del N<sub>2</sub>, anotar la hora de terminación de circulación de N<sub>2</sub> por el sistema y caudal empleado.

#### **2.4.6.3. PREPARACIÓN DEL SISTEMA PREVIO A LA EXPERIMENTACIÓN Y LANZAMIENTO DE LA MUESTRA**

1. Coger el reactor e introducir lana de vidrio para hacer el lecho de muestra (colocar el lecho teniendo en cuenta la muesca del reactor que deberá posicionarse en el termopar el horno. Mirando la muesca se colocará la lana de vidrio en la mitad del reactor de menor tamaño). Este paso, requiere el uso de una máscara para proteger las vías respiratorias de los componentes volátiles dañinos de la lana de vidrio.
2. Preparar la muestra de arena y reactivo (generalmente 1 gr de reactivo y 30 gr de arena de Fontainbleau). Realizar las pesadas necesarias sobre la balanza en un vaso de precipitados e introducir en el reactor una vez bien mezcladas la arena y el reactivo en el reactor mediante un embudo.
3. Comprobar que las botellas de humidificación están rellenos de agua desionizada hasta sus dos terceras partes.
4. Cada componente del sistema debe estar correctamente encajado y los extremos de las botellas de humidificación y las trampas de agua deben estar correctamente montadas con la cantidad adecuada de vaselina.
5. Enrollar cuidadosamente las mantas a lo largo de las conducciones del sistema. Las mantas deben estar bien enrolladas, firmes pero permitiendo la revisión de las válvulas ante posibles fugas. La conducción que conecta con el extremo

- superior del reactor es clave en el enrollamiento de las mantas, se ha de cubrir hasta la altura del horno para evitar la condensación en este tramo del sistema.
6. Encender el baño de agua e introducir el termómetro de medida de 50 °C, regular la temperatura del baño a 46 °C (revisar el nivel del baño, rellenar si es necesario). Colocar virutas de “poliespam” en la superficie del agua.
  7. Enchufar los potenciómetros de las mantas. Encender los potenciómetros que calientan las mantas y ajustar la potencia adecuada en ellos (Temperatura de las mantas alrededor de 80 °C).
  8. Esperar un tiempo a que el baño y las mantas cojan la temperatura adecuada. Enganchar los termómetros a las mantas y esperar a que hasta que marquen 80 °C.
  9. Colocar los bloques de hielo en las trampas.
  10. Encender el ordenador y abrir el software de control de caudales de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y aire sintético siguiendo las instrucciones del folio de la pared (los software de control de caudales son tres, uno para cada gas, aparecen en el escritorio del ordenador y se llaman: “Acceso directo a SMARTCON1”, “Acceso directo a SMARCONT2” y “SmartControl V1.4”). Abrir el software que controla que genera las tablas y gráficos de CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> (se llama “NGA WinControl” y aparece en el escritorio del ordenador), guiándose de las instrucciones y seleccionando la carpeta donde se quieran guardar los datos creada previamente.
  11. Asegurarse que las llaves del sistema están colocadas de tal forma que permita la circulación de gases por debajo del reactor, no a través del reactor.
  12. Abrir la llave del N<sub>2</sub> a 2 bares y subir el caudal deseado de N<sub>2</sub> a través del software (habitualmente 90% caudal próximo a 770 ml/min). Hacer circular el gas por las conducciones bajo el reactor, no a través de él. Comprobar fugas con spray de agua jabonosa en las partes más críticas y utilizar el caudalímetro a la salida de las trampas de frío para comprobar que el caudal es el correcto. En caso de que no fuera el correcto encontrar la fuga (Es preferible que las fugas se comprueben cuando N<sub>2</sub> pasa por el equipo al borboteador y fijarnos que borbotea bien pero aun así comprobar fugas porque de esa forma hay más presión del gas y se pueden notar las fugas).
  13. Girar las llaves del sistema de conducción y hacer circular el N<sub>2</sub> a través del

- reactor para comprobar que en ese tramo del sistema tampoco hay fugas. Observar el caudalímetro y en caso de no marcar el caudal esperado usar agua jabonosa para encontrar la fuga.
14. Desconectar el caudalímetro, bajar a 0% el caudal de N<sub>2</sub> en el software y conectar de nuevo el extremo de las conducciones de las trampas de frío. Ya hemos comprobado posibles fugas antes de colocar las mantas y después de colocarlas.
  15. Comprobar en corriente de Nitrógeno, que la concentración de SO<sub>2</sub> en el analizador está próxima a cero. En el caso de que fuese así, pasar Nitrógeno 15-30 minutos hasta limpiar la celda del analizador.
  16. Hacemos ahora el paso de los tres gases **N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Aire Sintético y SO<sub>2</sub>** a analizar.
  17. Abrir la llave de N<sub>2</sub> a 2 bar si la habíamos cerrado, subir el caudal deseado (90% aprox. Que corresponden a un caudal entre 770 ml/min a 800 ml/min) de N<sub>2</sub> a través del software. Abrir la llave del CO<sub>2</sub> a 2 y ajustar en el software el caudal deseado (95%) de CO<sub>2</sub>. Subir el caudal deseado (al 90%) de aire sintético a través del software y abrir la llave del aire sintético hasta oír un “clic”. Por último abrir la llave azul de la botella de SO<sub>2</sub> y girar el reductor negro de salida hasta 0.5 bares, mover la llave de tres vías del sistema que permite la entrada del SO<sub>2</sub> a la corriente general.
  18. Aunque ya se ha hecho anteriormente, si tenemos dudas, se puede volver a comprobar fugas con agua jabonosa en los puntos críticos, no obstante y una vez que ya se comprobaron las fugas con el caudalímetro, lo mejor es mojar lo menos posible las conexiones para evitar que se estropeen, especialmente las metálicas.
  19. Comprobar que las temperaturas de las conducciones siguen estando en el rango deseado.
  20. Verificar que el caudal marcado en el controlador másico del SO<sub>2</sub>, está en el rango que nos interesa (3.5 para regular alrededor de 3500 ppm). Si no fuera así, girar el tornillo micrométrico de control.
  21. Esperar una hora aproximadamente a que se estabilice la mezcla de gases que circulan por la conducción mirando la gráfica de la concentración de SO<sub>2</sub> del software “NGA WinControl” del ordenador.

22. Cuando se ve que más o menos se han estabilizado la mezcla de gases se procede al montaje del horno, enganchar el reactor al sistema, aplicando en las conexiones esmeriladas vaselina que soporte altas temperaturas. Enganchar los extremos del reactor con clips metálicos y cerrar el horno con cuidado (el horno debe estar apagado y desenchufado en este paso). Encender el horno y seleccionar el programa tres (rampa de 5 ó 10 min de subida hasta 55 °C y después dejar esa temperatura el tiempo suficiente para hacer los análisis. El horno hace ciclos de subida y bajada alrededor de una temperatura media).  
NOTA IMPORTANTE DE USO DEL HORNO: No tocar, ni abrir el horno mientras esté conectado y enchufado. Manejar el horno únicamente cuando esté desenchufado y apagado.
23. Una vez estabilizada la mezcla de gases y el horno está en la temperatura programada, se pone en marcha la experimentación, se giran las dos llaves que permiten la circulación de gases a través del reactor a la vez. La zona blanca de las llaves, corresponde a su lado ciego.
24. Esperar una hora a que transcurra la experimentación, observando la evolución del SO<sub>2</sub> en el gráfico del ordenador y controlando siempre que no se produce condensación, que no hay fugas y que la temperatura en las conducciones del sistema es adecuada.
25. Transcurrido el experimento, guardar los datos obtenidos en la carpeta deseada y hacer una copia de la tabla obtenida en Excel por seguridad, hacer un pantallazo a la gráfica obtenida y guardarlo en un documento Word con los datos y características del análisis (muestra, temperatura de horno, temperatura de baño, porcentajes de gases y/o caudales).
26. Cerrar todos los caudales de los gases en el software excepto del N<sub>2</sub> y cerrar las llaves de SO<sub>2</sub> (las tres), aire sintético y CO<sub>2</sub>.
27. Girar las dos llaves a la vez del sistema para que circule caudal de N<sub>2</sub> por debajo del reactor para proceder al lavado de las conducciones de SO<sub>2</sub>.
28. Apagar el baño, apagar y desenchufar horno, apagar y desenchufar potenciómetros.
29. Esperar 15-30 min a que circule el N<sub>2</sub> a través del sistema hasta que baje la concentración de SO<sub>2</sub> y estabilice cerca de cero, transcurrido ese tiempo cerrar

- el caudal de N<sub>2</sub> a través del software y cerrar la llave de paso del N<sub>2</sub>.
30. Retirar los bloques de hielos de las cubas y guardarlos en el congelador del laboratorio 6-19.
  31. Apagar el ordenador, desenrollar mantas y dejar el laboratorio ordenado, limpio y recogido.
  32. **TENCIÓN: APUNTAR SIEMPRE LOS TIEMPOS DE USO Y CAUDALES DE GASES UTILIZADOS EN LOS CUADERNOS QUE ESTÁN JUNTO AL EQUIPO Y AVISAR CON TIEMPO ANTES DE QUE SE TERMINEN LOS REACTIVOS Y MATERIAL UTILIZADO.**
- IMPORTANTE: NO TOCAR EL HORNO SI NO ESTÁ APAGADO Y DESENCHUFADO, HABIENDO ESPERADO A DEMÁS QUE LA TEMPERATURA BAJE. PODRÍA CAUSAR DAÑOS A LA PERSONA QUE LO MANIPULA POR ALGUNA DERIVA ELÉCTRICA.**

En ese proyecto se han trabajado con la mezcla de gases:

- **N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Aire Sintético sin SO<sub>2</sub>**
  - Para ese experimento cambia el punto 17 arriba descrito ya que no hay **SO<sub>2</sub>** en el sistema, así que no se abrirá en ningún momento la llave del **SO<sub>2</sub>**.
  - Se elimina el paso 21 arriba descrito.
  - La estabilización no es de una hora ya que no hay **SO<sub>2</sub>**, los gases se estabilizan rápidamente y la respuesta una vez realizado el punto 23, la respuesta es muy rápida, aunque de igual forma se puede esperar una hora pero a la media hora la estabilización es ya lineal.
  - Todos los demás apartados se aplicarán de igual forma.
- **N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> sin CO<sub>2</sub>**
  - En ese experimento cambia el punto 17, ya que ni está el **CO<sub>2</sub>** ni el **Aire sintético**, en ese caso cambian el ajuste de los caudales, que pasaría a ser N<sub>2</sub> al 100% (corresponde a un caudal de 800 a 900 ml/min), el **SO<sub>2</sub>**, se ajusta a 0.42 bares para regular a 3500 ppm (punto 20 arriba descrito).

- El resto del proceso sigue igual.

## **2.4.7. CÁLCULOS**

### **2.4.7.1. Cálculo del potencial de desulfuración (L SO<sub>2</sub>/Kg de sólido)**

Para el cálculo de la captación de SO<sub>2</sub> lo primero que haremos una vez terminado el experimento será importar todos los datos de la tabla del NGA 2000 a un documento Excel.

#### **1. Calcular el área sobre la curva de concentración de SO<sub>2</sub> que sale de la instalación construida por el software del medidor NGA.**

La curva se obtiene con las concentraciones de SO<sub>2</sub> que tiene el gas a la salida. La diferencia entre 3500 ppm (o el valor de concentración de SO<sub>2</sub> en la corriente de entrada) y la que aparece en la curva de salida a cada tiempo, será la concentración de SO<sub>2</sub> que el sólido ha captado; por ello la captación total de SO<sub>2</sub>, o conversión máxima se obtendrá calculando el área sobre la curva, que será la suma de lo captado en todo el tiempo que ha durado el ensayo de desulfuración.

Lo primero que hay que calcular es el valor promedio de la concentración de SO<sub>2</sub> antes de que empezara a pasar por el reactor. Este promedio deberá ser un valor cercano a 3500 ppm o el valor en el que se te estabilizaron los gases (3600, 4000, etc.). Después se construye una lista (columna) de datos a partir del registro de datos de ppm de SO<sub>2</sub> que nos da el programa. Esta columna de datos será el resultado de restar 3500 ppm (el promedio calculado antes) menos los datos registrados por el medidor. Por ejemplo, si el promedio calculado es 3630 ppm (o el que sea) antes de empezar la desulfuración, lo que debemos hacer es restar de 3630 los valores de concentración de SO<sub>2</sub> una vez empezada la desulfuración, que comienza cuando la curva empieza a caer. Con esto obtendremos una columna de datos de ppm de SO<sub>2</sub> captados por el sólido en el reactor.

La siguiente columna de datos es resultado de multiplicar cada uno de los valores de ppm de SO<sub>2</sub> captados por el sólido en el reactor calculados antes por 2 segundos, ya que es lo que transcurre entre la toma datos de concentración



de SO<sub>2</sub>. Al multiplicar los ppm de SO<sub>2</sub> captados por el sólido en el reactor por 2 segundos lo que estamos haciendo es calcular el área de un rectángulo diferencial sobre la curva. Y al sumar luego todas estas áreas diferenciales obtenemos el valor del área total sobre la curva en unidades de (ppm SO<sub>2</sub> · s).

**2. Calcular el número de moles de SO<sub>2</sub> captados durante el experimento por el sólido.**

Para ello realizaremos los siguientes cálculos:

$$ml\ SO_2 = \text{Área (ppm } SO_2 \cdot \text{seg)} * \frac{1\ ml\ de\ SO_2 / 10^6\ ml\ de\ gases}{1\ ppm\ de\ SO_2} * \frac{1\ min}{60\ seg} * \frac{1000\ ml\ de\ gases}{1\ min}$$

La definición de ppm:

$$1\ ml\ de\ SO_2 / 10^6\ ml\ de\ gases$$

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

$$\frac{1000\ ml\ de\ gases}{1\ min}$$

$$P * V = n * R * T$$

$$Pat * X(L)SO_2 = n * 0.082 * (273.15 + T^a\ media\ durante\ el\ ensayo)$$

Siendo “n” el valor de moles de SO<sub>2</sub> captados durante el experimento.

**3. Calcular el potencial de desulfuración en Litros de SO<sub>2</sub> por Kg de sólido reactivo**

Con el objetivo de cuantificar de una forma más práctica la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> de los tres subproductos (LG-MgO, LG-D y LG-F) y puesto que no se sabe si las especies de Ca y Mg son igualmente activas se ha calculado el potencial de desulfuración expresado en litros de SO<sub>2</sub> por Kg de sólido reactivo utilizado:

$$\frac{SO_2\ adsorbido\ (L)}{sub-producto\ (Kg)} = \sum_{t=0}^{60\ min} \frac{SO_{2,t} * f * \Delta t}{m * 10^6}$$

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

#### 4. Calcular la media y la desviación

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

Con el objetivo de obtener una estimación de los resultados más próximos al valor verdadero de la magnitud de adsorción de los sólidos reactivos se ha empleado el cálculo del valor medio tanto en las conversiones como en los valores de potencial de desulfuración siguiendo la siguiente ecuación:

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

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

De acuerdo con la teoría con la teoría de Gauss de los errores, que supone que estos se producen por causas aleatorias, los diferentes valores obtenidos al realizar las medidas se distribuyen en forma de campana de Gauss donde los valores que más se repiten están cercanos al valor medio, siendo menos probables de obtener aquellos valores que se alejan de dicho valor. Además, se ha procedido al cálculo de la desviación estándar de cada valor experimental con respecto a la media utilizando la siguiente ecuación:

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

La desviación estándar nos da idea de la anchura de la campana de Gauss. En concreto, para un gran número de medidas, el 68,3% de éstas estarán comprendidas entre  $\mu - \sigma$  y  $\mu + \sigma$ , el 95.4% entre  $\mu - 2\sigma$ , y el 99.7% entre  $\mu - 3\sigma$  y  $\mu + 3\sigma$ .

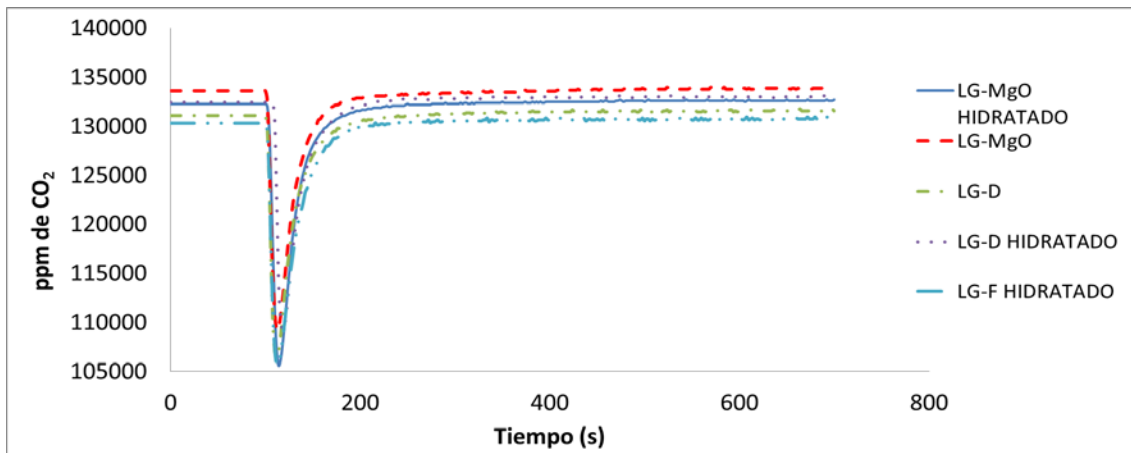
### 3. RESULTADOS

#### 3.1. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

En el anexo I se encuentran los datos de distribución de tamaño de partícula de los sólidos ensayados. Los de menor tamaño corresponden al LG-MgO hidratado, seguido del LG-D hidratado. Puede observarse que los sólidos hidratados disminuyen el tamaño de partícula con respecto a los sólidos sin hidratar.

#### 3.2. CURVAS DE RUPTURA DURANTE LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

Procedemos al análisis de las curvas obtenidas en la capturar de CO<sub>2</sub> cuyos datos fueron obtenidos mediante el detector NGA 2000, las curvas muestran el valor inicial (ppm) de los gases en ese caso del CO<sub>2</sub> antes de pasar por el reactor, con la muestra y los valores que conforman la curva corresponde a los ppm a la salida del reactor. Cabe señalar que dichas curvas han sido obtenidas con muestras de aproximadamente 1 gramo de reactivo y 30 gramos de arena que actúa como inerte.



**FIGURA 6: Curvas de ruptura de ppm de CO<sub>2</sub> a la salida del reactor.**

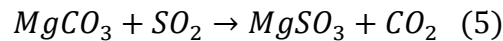
La figura 6 corresponde a los datos reales obtenidos de los gases a la salida del reactor. En el eje de las abscisas tenemos el tiempo que ha tardado cada experimento y en el de ordenadas la concentración a la salida del reactor, pero cabe destacar que el eje de ordenadas no comienza en cero sino en 105000 ppm. La integración del área sobre la curva nos permitirá comprobar la captación de CO<sub>2</sub> en cada sólido que no se aprecian directamente ya que hay ligeras diferencias en el contenido inicial de CO<sub>2</sub>.

Podemos observar que se forma una curva, que al inicio hay una caída casi lineal y la subida también rápida, eso es debido a la rápida reacción del CO<sub>2</sub> con los sólidos en los

primeros tiempos de experimentación, debido a que la superficie de los sólidos es reactiva en su totalidad y reacciona con el CO<sub>2</sub> al instante sin ningún tipo de resistencia, corresponde a la etapa de control químico del proceso. A diferencia de lo que ocurre en la experimentación con SO<sub>2</sub> (curvas de ruptura que se mostrarán más adelante) la concentración inicial y final de CO<sub>2</sub> son iguales. Esto se deberá a la gran diferencia de concentración en la que se experimenta, que con CO<sub>2</sub> es del orden de 130000 ppm mientras que en SO<sub>2</sub> es del orden de 3500 ppm, eso hace que la reacción sea más rápida y se llegue al máximo posible de reacción (equilibrio) más rápidamente.

### 3.3. CURVAS DE RUPTURA DE DURANTE LA CAPTURA DE SO<sub>2</sub>, SIN CO<sub>2</sub>.

Se llevaron a cabo experimentos utilizando únicamente N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, con el fin de tener información de la interferencia que supone el CO<sub>2</sub> en la captura de ese gas. Puesto que el analizador captura conjuntamente datos de SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> durante la reacción, podemos tener información de la evolución del CO<sub>2</sub> durante la captación de SO<sub>2</sub>. Hay que considerar que las muestras ensayadas contienen carbonatos de calcio y magnesio, que en reacción con el SO<sub>2</sub> desprenden CO<sub>2</sub>.



Procedemos al análisis de las curvas obtenidas en la captura de SO<sub>2</sub>, obtenidos mediante el detector NGA 2000. Como en el caso anterior, las curvas muestran el valor inicial del SO<sub>2</sub> antes de pasar por el reactor y la bajada de los ppm que se detecta corresponde a la captura del SO<sub>2</sub> por el sólido ensayado.

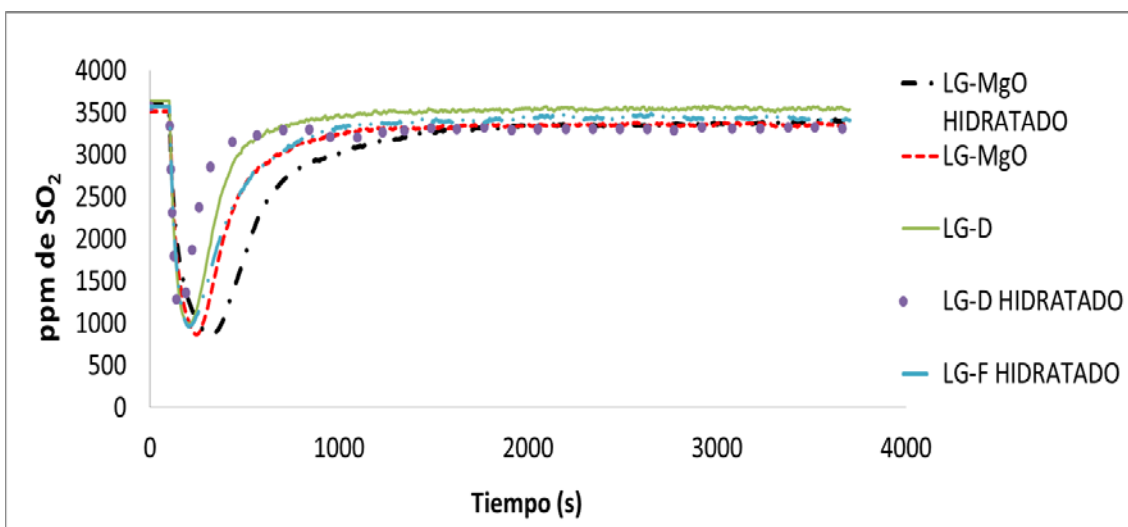
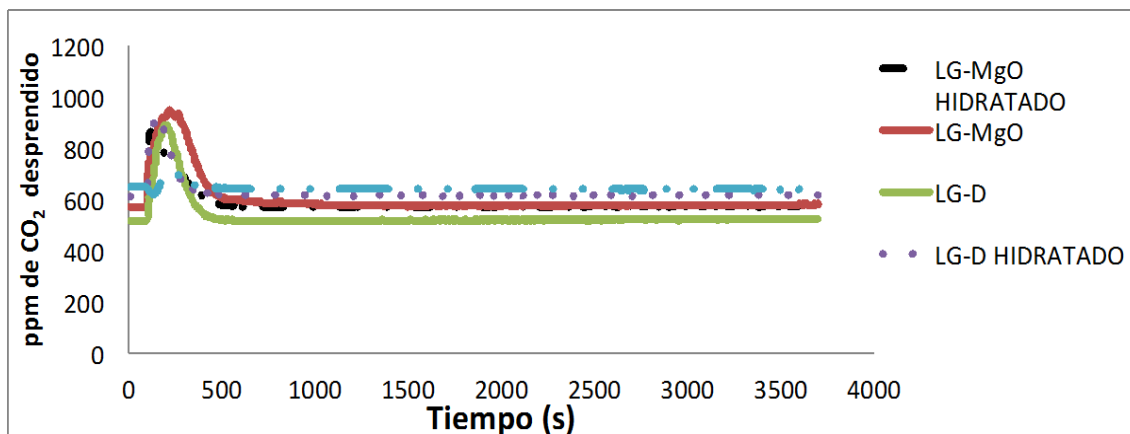


FIGURA 7: Curvas de ruptura de ppm de SO<sub>2</sub> a la salida del reactor.

La figura 7 corresponde a los datos reales obtenidos en el proceso de captura con los valores iniciales de  $\text{SO}_2$  en torno a los 3500 ppm. Hay que aclarar que estos valores son altos para simular las condiciones de quema de carbón en una central termoeléctrica, pero en el caso de petcoke que se quema para calentar los hornos de calcinación, el contenido de azufre es mucho más elevado. La forma de la curva que encontramos en este caso nos indica que la captura del  $\text{SO}_2$  es más lenta que en el caso del  $\text{CO}_2$  con una etapa de control químico inicial del proceso pero después otra etapa de control difusional del mismo. Al inicio hay una caída más brusca a lo que atribuye a la rápida reacción del  $\text{SO}_2$  con el sólido. En los primeros tiempos de experimentación, debido a que la superficie es reactiva en su totalidad y reacciona con el  $\text{SO}_2$  al instante sin ningún tipo de resistencia, lo que corresponde a la etapa de control químico del proceso. A medida que transcurre la reacción esta superficie comienza a convertirse en producto de tal forma que para que la reacción siga teniendo lugar el  $\text{SO}_2$  de la mezcla de gases debe atravesar la capa de producto exterior para acceder al interior de las partículas del sólido que aún no ha reaccionado, por este motivo y debido a la resistencia que ofrece la difusión a través de la capa externa de producto la curva de ruptura al final del ensayo experimental adquiere una forma de pendiente suave y la continúa en el tramo final ya que la concentración final de  $\text{SO}_2$  y la inicial no es igual. La reacción se vuelve más lenta por el control difusional. A la vista de los resultados de la figura 7 no nos permite comparar en todos los casos qué subproducto es mejor, en captura de  $\text{SO}_2$ , para ello se necesitará conocer el área bajo la curva de cada experimento. Este área depende en gran medida del valor de estabilización inicial de la mezcla de los gases antes de entrar en el reactor y el valor de estabilización final en la saturación, es decir, no solo de la bajada de la curva inicial. A continuación se muestran las curvas de ruptura registradas en el analizador de  $\text{CO}_2$  y que corresponden a los mismos experimentos anteriormente descritos llevados a cabo en  $\text{N}_2$  y  $\text{SO}_2$ .

Lo primero que cabe señalar es que en este caso no hay captura de  $\text{CO}_2$  (que no está en la corriente de gases) sino desprendimiento. La concentración inicial y final de  $\text{CO}_2$  debería ser cero, pero puesto que el equipo se calibra por trabajar con un 13% de  $\text{CO}_2$  (130000 ppm), el valor que aparece se debe sin más a que el equipo no estaba perfectamente calibrado en el cero. Puesto que lo que calculamos en todo los caso es

el área de la curva, esta descalibración no influye en los resultados que se presentan. Nuevamente tendremos que calcular las áreas para llegar al estudio comparativo entre los distintos sólidos ensayados de forma clara.



**FIGURA 8: Curvas de ruptura del desprendimiento de CO<sub>2</sub> en el ensayo de captura de SO<sub>2</sub>.**

Como podemos observar en los picos de la figura 8, dan a entender que en el proceso de captura o mejor dicho adsorción del SO<sub>2</sub>, existen unos componentes en cada muestra que al reaccionar con la corriente de gas que entra por el reactor, se formen otros nuevos compuestos y se desprenda CO<sub>2</sub> y como resultado de ese fenómeno, podemos observarlo en la figura 8.

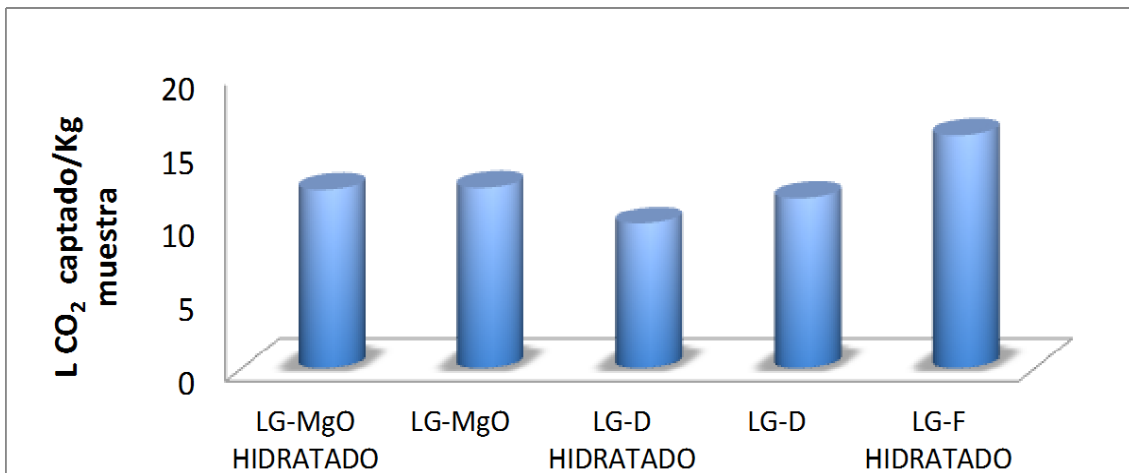
### 3.4. POTENCIAL DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> (L CO<sub>2</sub>/Kg muestra)

En ese apartado, procedemos a cuantificar el volumen de CO<sub>2</sub> que es capaz de capturar el sólido ensayado en la corriente que simula los gases de combustión a baja temperatura. Se han ensayado los tres residuos magnésicos procedentes de la calcinación una vez hidratados a temperatura ambiente y dos de los residuos sin hidratar.

Se presentan los valores en cada ensayo y además el valor medio teniendo en cuenta la desviación estándar de los resultados.

**Tabla 11. Valores del potencial de captura de CO<sub>2</sub>.**

	L CO <sub>2</sub> captado/Kg muestra
<b>LG-MgO HIDRATADO</b>	<b>11.4±0.5</b>
<b>LG-MgO</b>	<b>12.2±0.1</b>
<b>LG-D HIDRATADO</b>	<b>9.8±0.6</b>
<b>LG-D</b>	<b>11.5±0.2</b>
<b>LG-F HIDRATADO</b>	<b>15.8±0.8</b>

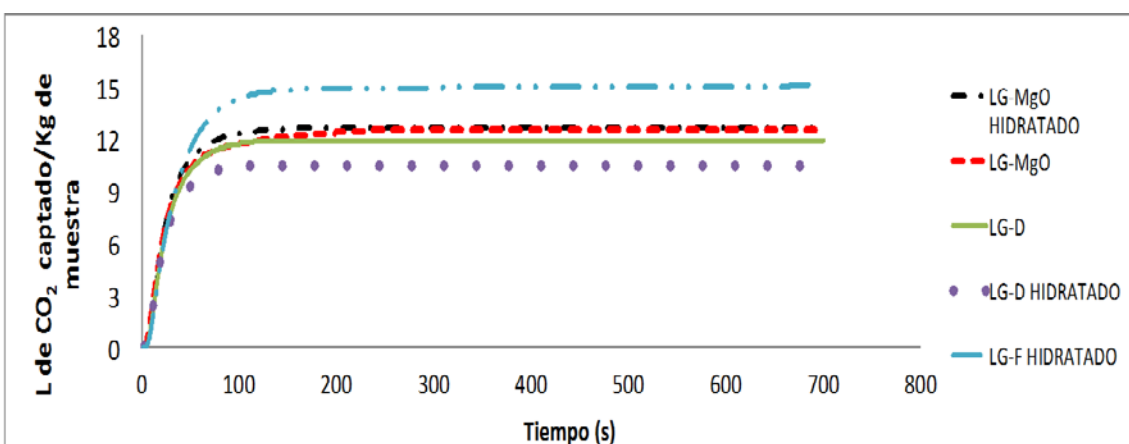


**FIGURA 9: Potencial de captura de CO<sub>2</sub>.**

En la figura 9, recoge la comparación de las cinco muestras analizadas. Puede observarse que el LG-F es el que más capta, de todos los subproductos, con un valor con el que podemos observar en la tabla de  $15.8 \pm 0.8$  L de CO<sub>2</sub>/Kg muestra.

Comparando los subproductos hidratados y sin hidratar, en el caso del LG-MgO los valores que se encuentran son bastante similares, considerando el error experimental, mientras que en el LG-D el compuesto sin hidratar consigue captaciones algo superiores que el hidratado.

### 3.5. EVOLUCIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE CO<sub>2</sub> EN EL TIEMPO



**Figura 10. Curvas de rendimiento de los subproductos en la captura de CO<sub>2</sub>.**

En la figura 10, se muestra la evolución de la captura de CO<sub>2</sub> con el tiempo utilizando los valores medios obtenidos en los distintos ensayos en cada uno de los

subproductos. Como podemos seguir observando en la figura 10, el LG-F tiene el mayor rendimiento y se observa que se llega al valor de saturación.

### 3.6. POTENCIAL DE DESULFURACIÓN (L SO<sub>2</sub>/Kg muestra)

La tabla siguiente, muestra los resultados obtenidos en cada experimento y los valores medios con indicación del error.

Tabla 12. Valores del potencial de desulfuración.

	L SO <sub>2</sub> captado/Kg muestra
<b>LG-MgO HIDRATADO</b>	30±2
<b>LG-MgO</b>	20.0±0.1
<b>LG-D HIDRATADO</b>	19.6±0.1
<b>LG-D</b>	16.2±0.6
<b>LG-F HIDRATADO</b>	19±2

En la figura 11, tenemos una comparación de las cinco muestras analizadas, y como podemos observar, es el LG-MgO en sus dos condiciones (hidratada y sin hidratar) las que más capacidad de captura tiene del SO<sub>2</sub>. Tanto en el LG-Mg como en el LG-D, los sólidos hidratados captan más SO<sub>2</sub> que los sólidos sin hidratar.

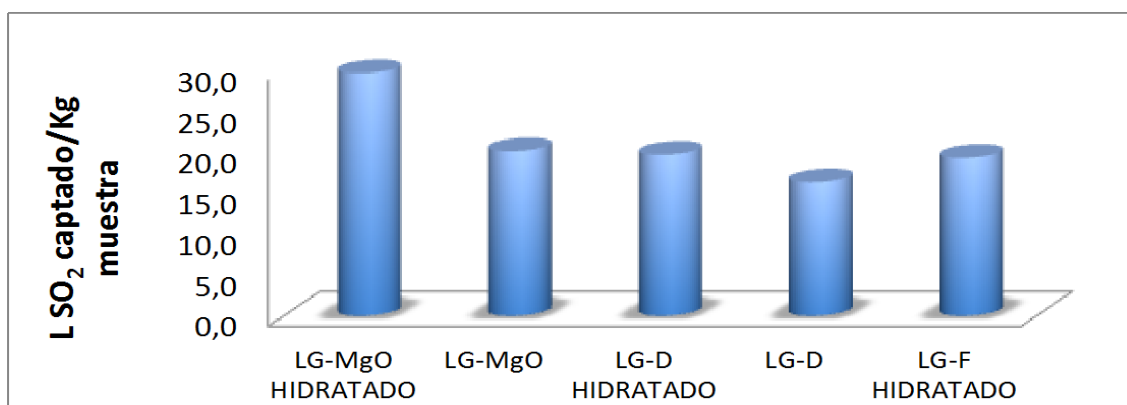


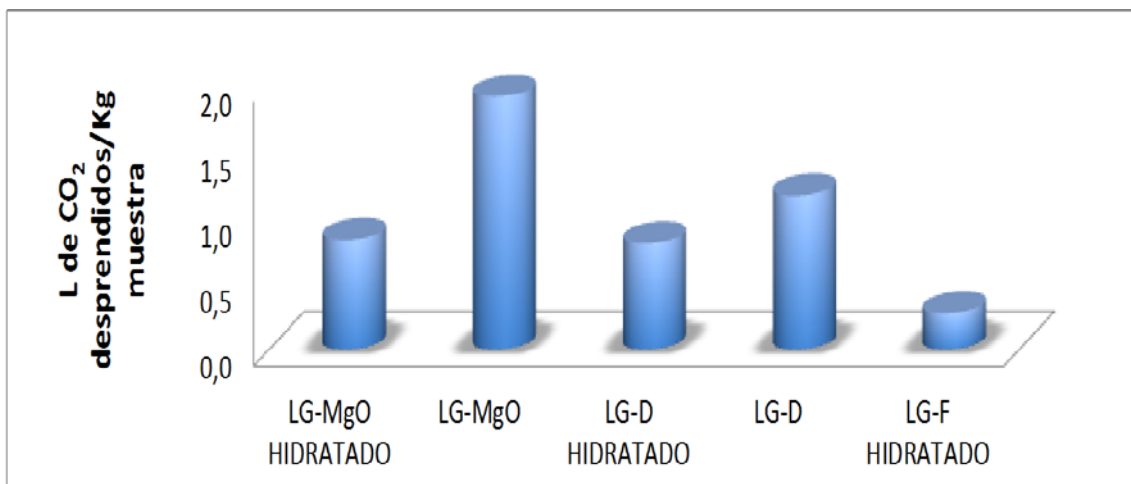
FIGURA 11: Potencial de desulfuración.



Se detallan a continuación los valores de CO<sub>2</sub> desprendidos en las reacciones de captura de SO<sub>2</sub>.

**Tabla 13. Valores de CO<sub>2</sub> desprendido en la desulfuración.**

	L CO <sub>2</sub> desprendido/Kg muestra
<b>LG-MgO HIDRATADO</b>	0.8±0.1
<b>LG-MgO</b>	1.9±0.3
<b>LG-D HIDRATADO</b>	0.8±0.1
<b>LG-D</b>	1.2±0.1
<b>LG-F HIDRATADO</b>	0.3±0.1

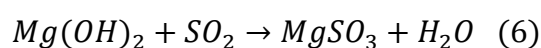


**FIGURA 12: CO<sub>2</sub> desprendido en la desulfuración.**

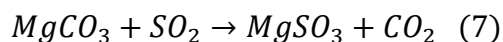
Al comparar los resultados se observa que los sólidos hidratados desprenden menor cantidad de CO<sub>2</sub> que los que están sin hidratar, siendo similar los que desprende el LG-Mg y el LG-D (aproximadamente 0.8 L de CO<sub>2</sub>/Kg de muestra) mientras que para el LG-F esta cantidad es menor (0.3 L de CO<sub>2</sub>/Kg de muestra).

En el caso de los sólidos sin hidratar el LG-MgO es el que desprende más CO<sub>2</sub> (0.9 L CO<sub>2</sub>/kg muestra) frente al LG-D (1.2 L CO<sub>2</sub>/Kg de muestra).

Estos resultados se justifican teniendo en cuenta que cuando es el hidróxido el que reacciona con el SO<sub>2</sub>, no hay desprendimiento de CO<sub>2</sub>:



Mientras que en los sólidos no hidratados, con un contenido mucho menor de hidróxido (ver tabla 7), los carbonatos reaccionarán en mayor medida desprendiendo CO<sub>2</sub>:



Comparando el potencial de captación de SO<sub>2</sub> y los datos de CO<sub>2</sub> desprendidos en estos experimentos, podría afirmarse que las especies responsables de la captación de SO<sub>2</sub> en el LG-MgO y LG-D hidratados serían los hidróxidos, obteniéndose capturas de SO<sub>2</sub> mayores que en los productos sin hidratar por ese motivo. Mientras que en los productos no hidratados la captación que se obtiene es más baja e intervienen en mayor medida los carbonatos presentes en su composición.

### 3.7. EVOLUCIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTACIÓN DE SO<sub>2</sub> CON EL TIEMPO

En las siguientes figuras, se observa cómo es la evolución de la captura de SO<sub>2</sub> con el tiempo, en cuanto al SO<sub>2</sub> captado por los sólidos y el CO<sub>2</sub> desprendido.

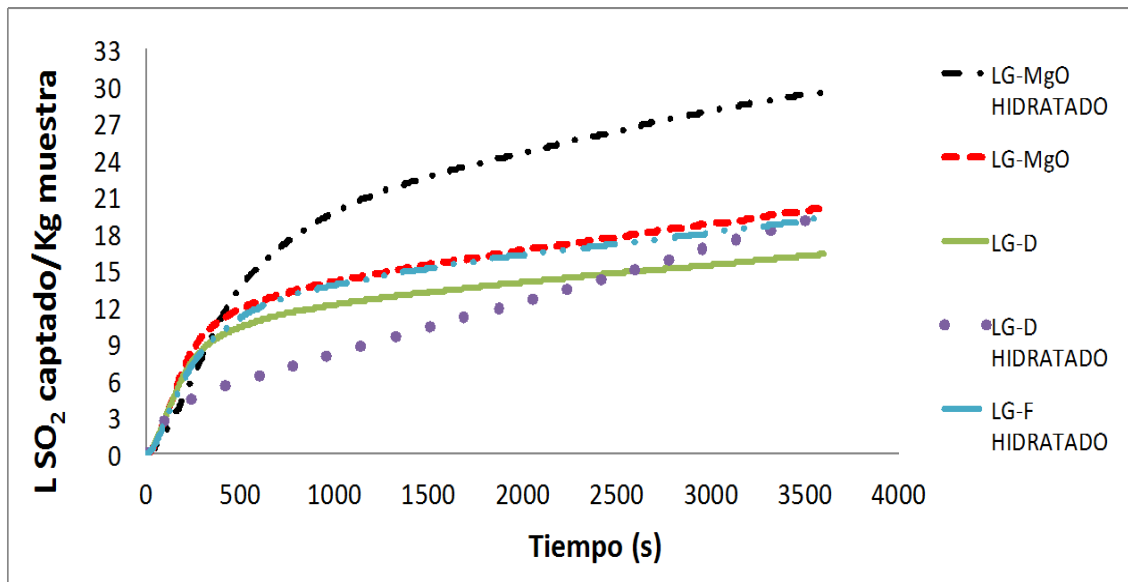


Figura 13. Evolución con el tiempo del rendimiento en la captura de SO<sub>2</sub>.

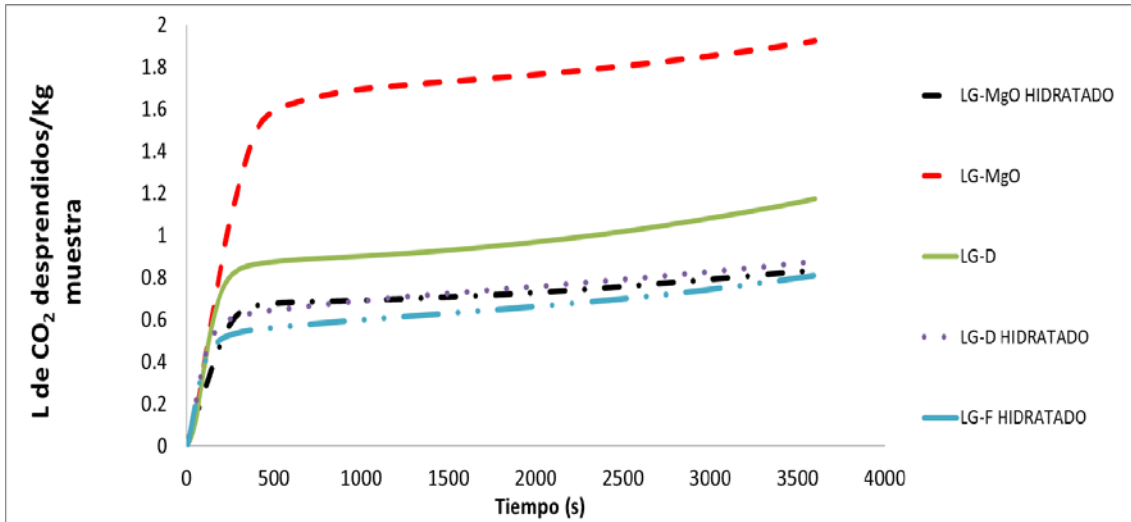


Figura 14. Curvas de rendimiento de los subproductos de la cantidad de CO<sub>2</sub> desprendido en la captura de SO<sub>2</sub>.

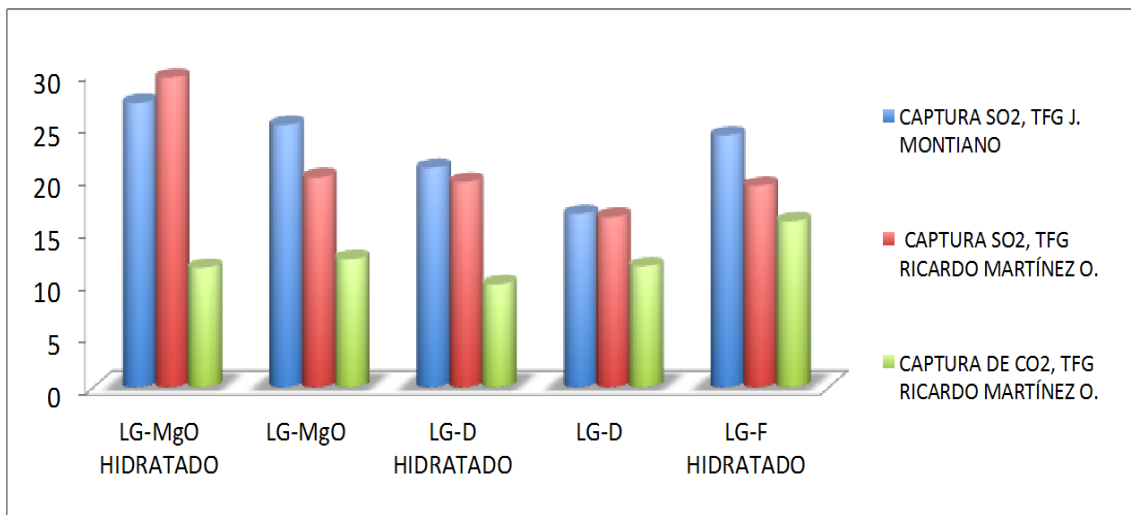


Figura 15. Comparación de la capacidad de captación de SO<sub>2</sub> Y CO<sub>2</sub> de los subproductos.

Como puede observarse, la captación de SO<sub>2</sub> a baja temperatura es superior en todos los casos a la captura de CO<sub>2</sub> que se produce de forma muy rápida. Esto se atribuye a que el SO<sub>2</sub> es un gas más ácido que el CO<sub>2</sub>, y por ello en igualdad de condiciones con este, reacciona en mayor medida con estos subproductos básicos.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han ensayado 3 subproductos del proceso de calcinación que se lleva a cabo en la empresa Magnesitas Navarra, en condiciones iniciales o hidratados, tanto en captura de CO<sub>2</sub> como de SO<sub>2</sub> a baja temperatura.

- Los experimentos de captura de CO<sub>2</sub> a baja temperatura permiten capturas de entre 9.8 y 15.8 L de CO<sub>2</sub>/Kg de producto, siendo el subproducto denominado LG-F el que obtiene las mayores captaciones. No se observa una mejora clara entre los subproductos hidratados y sin hidratar.
- Los ensayos de captura de SO<sub>2</sub> en una atmósfera libre de CO<sub>2</sub> muestran valores de captación más altos que en el caso de CO<sub>2</sub>, que oscilan entre 16.2 y 30 L SO<sub>2</sub>/Kg muestra. No se observa la misma secuencia de reactividad que en la captación de CO<sub>2</sub>, siendo en este caso más reactivos los sólidos hidratados que los subproductos sin hidratar, y el subproducto LG-MgO hidratado el más reactivo.
- El análisis de los datos de CO<sub>2</sub> emitido en los experimentos de captura de SO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> Y SO<sub>2</sub>) señala que las mayores cantidades de CO<sub>2</sub> se producen cuando el subproducto no se ha hidratado, debido a que en estos casos es el carbonato el que reacciona para transformarse en sulfito (de magnesio o de calcio).
- Puesto que se obtienen las mayores captaciones de SO<sub>2</sub> y los más bajos desprendimientos de CO<sub>2</sub> en los sólidos hidratados, esto lo interpretamos señalando que la especie más activa para captar el SO<sub>2</sub> es el hidróxido (de Mg o de Ca según el sólido), pero los carbonatos presentes también intervienen aunque en menor medida.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Rojey, T.A. Torp, Capture and geological storage of CO<sub>2</sub>: An overview, *Oil Gas Sci. Technol.* 60 (2005) 441–448.
- [2] M. Bert, M., Ogunlade, D., Heleen, D.C., Manuela, L., Leo, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Geneve, Switzerland, 2005.
- [3] H. Lee C.C., G.L., Wet and Dry Scrubbers for Emission Control, in: C.C.L. and S. dar Lin (Ed.), *Handb. Environ. Eng. Calc.*, McGraw-Hill, New York, 2007: pp. 3103–3140.
- [4] P.M. Crnkovic, F.E. Milioli, J.D. Pagliuso, Kinetics study of the SO<sub>2</sub> sorption by Brazilian dolomite using thermogravimetry, *Thermochim. Acta.* 447 (2006) 161–166.
- [5] Instituto Geológico y Minero de España (IGME) copia gratuita / personal free copy <http://www.igme.es/PanoramaMinero/PMLin.htm>
- [6] World Min. Stat. 2008-2012, BGS (2014).
- [7] Minerals Yearbook, 2012 USGS.
- [8] 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.
- [9] 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).
- [10] <http://www.magnesitasnavarras.es/>
- [11] M.A. García, J.M. Chimenos, A.L. Fernández, L. Miralles, M. Segarra, F. Espiell, *Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils*, *Chemosphere* 56 (2004) 481-491.
- [12] TFG Jesús de Montiano, Reutilización de subproductos de la calcinación de magnesita en desulfuración en seco, 2015.
- [13] TFG Sandra Palencia Herrera, Preparación y caracterización de sorbentes magnésico/cálcicos, 2015.

## ANEXOS

### Anexo I: Distribución de tamaño de partícula

**Tabla 14: Datos obtenidos del tamizado de LG-MgO HIDRATADO**

<b>LG-MgO HIDRATADO</b>			
Fracción masa retenida (%)	dpi	Luz de malla (mm)	Fracción de masa acumulada (%)
0.00	0.40	0.40	100.00
0.00	0.35	0.30	100.00
0.00	0.28	0.25	100.00
0.00	0.23	0.20	100.00
0.12	0.18	0.15	99.88
0.29	0.13	0.11	99.59
0.24	0.10	0.08	99.35
0.96	0.07	0.06	98.39
15.26	0.05	0.04	83.14
83.14	0.02	0.00	0.00

**Tabla 15: Datos obtenidos del tamizado de LG-MgO**

<b>LG-MgO</b>			
Fracción masa retenida (%)	dpi	Luz de malla (mm)	Fracción de masa acumulada (%)
0.00	0.40	0.40	100.00
0.03	0.35	0.30	99.97
0.05	0.28	0.25	99.92
0.35	0.23	0.20	99.57
0.39	0.18	0.15	99.17
0.56	0.13	0.11	98.61
0.17	0.10	0.08	98.44
22.08	0.07	0.06	76.36
19.62	0.05	0.04	56.74
56.74	0.02	0.00	0.00

**Tabla 16: Datos obtenidos del tamizado de LG-D**

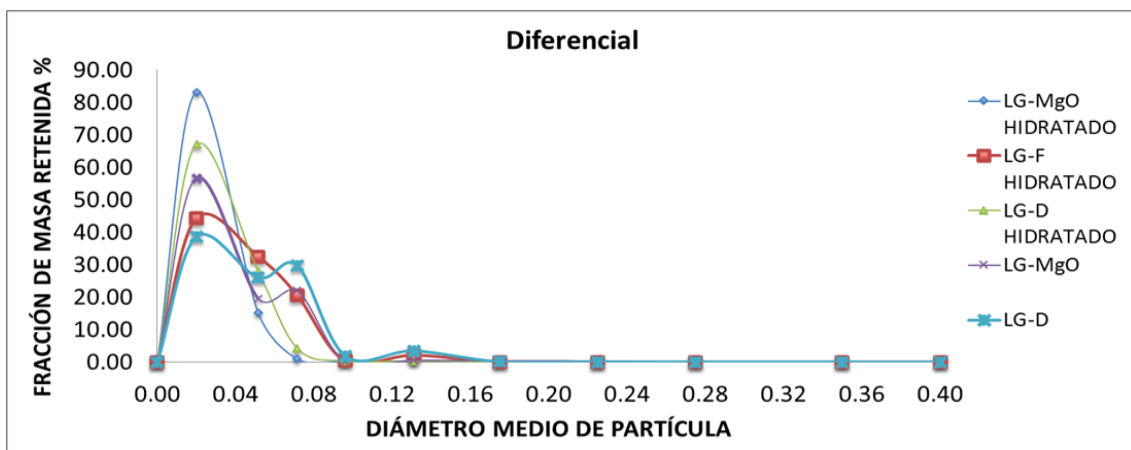
<b>LG-D</b>			
Fracción masa retenida (%)	dpi	Luz de malla (mm)	Fracción de masa acumulada (%)
0.00	0.40	0.40	100.00
0.03	0.35	0.30	99.97
0.03	0.28	0.25	99.94
0.06	0.23	0.20	99.88
0.11	0.18	0.15	99.77
3.45	0.13	0.11	96.31
1.89	0.10	0.08	94.42
29.73	0.07	0.06	64.69
26.02	0.05	0.04	38.67
38.67	0.02	0.00	0.00

**Tabla 17: Datos obtenidos del tamizado de LG-D HIDRATADO**

<b>LG-F HIDRATADO</b>			
Fracción masa retenida (%)	dpi	Luz de malla (mm)	Fracción de masa acumulada (%)
0.00	0.40	0.40	100.00
0.00	0.35	0.30	100.00
0.00	0.28	0.25	100.00
0.00	0.23	0.20	100.00
0.00	0.18	0.15	100.00
2.13	0.13	0.11	97.87
0.35	0.10	0.08	97.52
20.56	0.07	0.06	76.95
32.51	0.05	0.04	44.44
44.44	0.02	0.00	0.00

**Tabla 18: Datos obtenidos del tamizado de LG-F HIDRATADO**

<b>LG-D HIDRATADO</b>			
Fracción masa retenida (%)	dpi	Luz de malla (mm)	Fracción de masa acumulada (%)
0.00	0.40	0.40	100.00
0.00	0.35	0.30	100.00
0.00	0.28	0.25	100.00
0.00	0.23	0.20	100.00
0.00	0.18	0.15	100.00
0.37	0.13	0.11	99.63
0.29	0.10	0.08	99.34
4.23	0.07	0.06	95.11
28.05	0.05	0.04	67.06
67.06	0.02	0.00	0.00



**Figura 16. Comparación de todos los subproductos de su fracción masa retenida (%) frente al diámetro medio de partícula (mm).**

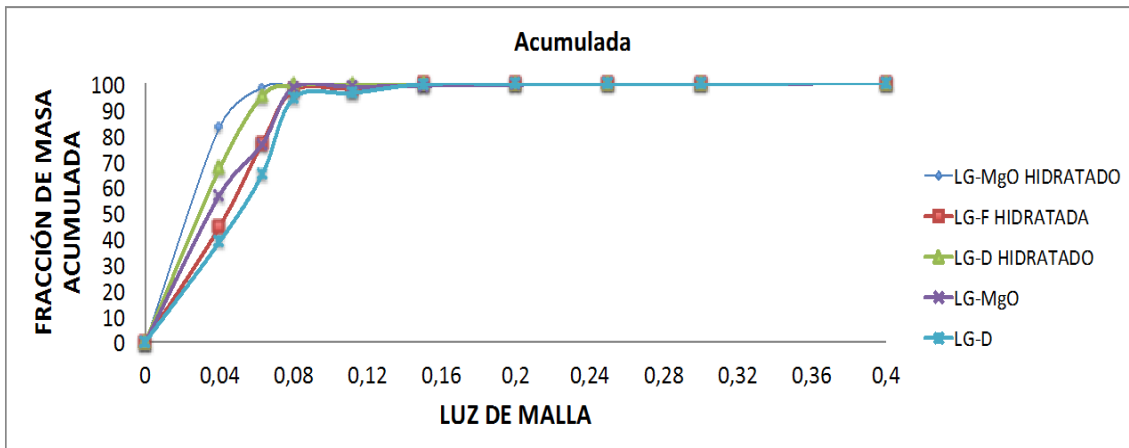


Figura 17. Comparación de todos los subproductos de su fracción masa acumulada (%) frente a la luz de malla (mm).

ANEXO II: Datos experimentales de cada lanzamiento en la captura de SO<sub>2</sub> y en la captura de CO<sub>2</sub> así como sus medias y desviaciones estándar

Tabla 19. Valores de SO<sub>2</sub> captado en la desulfuración de cada lanzamiento.

	L SO <sub>2</sub> captado/Kg muestra 1º L	L SO <sub>2</sub> captado/Kg muestra 2º L	L SO <sub>2</sub> captado/Kg muestra 3º L	$\mu$	$\sigma$
LG-MgO HIDRATADO	----	31	27.7	29.5	2
LG-MgO	19.9	20.1	----	20	0.1
LG-D HIDRATADO	19.5	19.7	-----	19.6	0.1
LG-D	15	17.2	16.6	16.2	0.7
LG-F HIDRATADO	17.6	20.8	----	19.2	2

Tabla 20. Valores de CO<sub>2</sub> desprendido en la desulfuración de cada lanzamiento.

	L CO <sub>2</sub> desprendido/Kg muestra 1º L	L CO <sub>2</sub> desprendido/Kg muestra 2º L	L CO <sub>2</sub> desprendido/Kg muestra 3º L	$\mu$	$\sigma$
LG-MgO HIDRATADO	---	0.8	0.9	0.8	0.0
LG-MgO	2.3	1.6	----	1.9	0.3
LG-D HIDRATADO	0.7	0.9	-----	0.8	0.1
LG-D	1.1	1.2	1.2	1.2	0.03
LG-F HIDRATADO	0.2	0.3	----	0.3	0.1

Tabla 21. Valores de CO<sub>2</sub> captado en la desulfuración de cada lanzamiento.

	L CO <sub>2</sub> captado/Kg muestra 1º L	L CO <sub>2</sub> captado/Kg muestra 2º L	L CO <sub>2</sub> captado/Kg muestra 3º L	$\mu$	$\sigma$
LG-MgO HIDRATADO	12.6	11.6	10.0	11.4	0.5
LG-MgO	12.5	12.1	12.1	12.2	0.1
LG-D HIDRATADO	10.4	-----	9.2	9.8	0.6
LG-D	11.9	11.6	11.1	11.5	0.2
LG-F HIDRATADO	-----	16.6	15.0	15.8	0.8