

**ESTUDIO DE CAPTURA DE SO₂ MEDIANTE ADSORCIÓN CON CALIZAS
DE LAS REGIONES DEL VALLE DEL CAUCA Y CAUCA**

EDWIN OSWALDO POLO TROCHEZ
ALEXANDER PEREIRA PALACIOS

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2015

**ESTUDIO DE CAPTURA DE SO₂ MEDIANTE ADSORCIÓN CON CALIZAS
DE LAS REGIONES DEL VALLE DEL CAUCA Y CAUCA**

EDWIN OSWALDO POLO TROCHEZ
ALEXANDER PEREIRA PALACIOS

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
Químico

Director:

Jaime José Acuña Polanco, M.Sc.

Co-director:

Carmen Rosa Forero Amortegui, Ph.D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

2015

Dedico este trabajo de grado a Dios, a mis padres Oswaldo Polo Ortiz y Graciela Trochez Taquinas y a toda mi familia. A Dios porque ha estado conmigo en todo momento, cuidando de mí y dándome sabiduría y fortaleza para salir triunfante de las todas las situaciones que se me han presentado en mi camino; a mis padres, quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación, compartiendo conmigo su amor y siendo mi apoyo incondicional en todo momento; y quienes han depositado su entera confianza en cada reto que se me ha presentado, sin dudar ni un solo momento de mi inteligencia y capacidades. A mis bellas hermanas, quienes con su presencia y dulzura me han hecho muy feliz. Es por ellos y por ellas que soy lo que soy ahora. Los amo con mi todo mi corazón.

Edwin Oswaldo Polo Trochez

A Dios por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida, a mis padres Alejandro Pereira y Clara Inés Palacios por su amor, esfuerzo y apoyo incondicional, por estar siempre presente y velar por mi bienestar. A mis hermanos y mi familia por su apoyo y compañía, han sido la base de mi formación. Cada uno de ustedes ha aportado grandes cosas a mi vida y me han ayudado a enfrentar cada reto que se me ha presentado, sin ustedes no habría llegado hasta aquí.

Alexander Pereira Palacios

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestros más sinceros agradecimientos, en primer lugar a Dios por brindarnos salud, sabiduría, fortaleza, paciencia y perseverancia para culminar satisfactoriamente este importante proyecto de nuestras vidas.

A la Universidad del Valle, por permitirnos ser parte de ella y a todo su personal que de una u otra manera contribuyeron de manera positiva, a lo largo de nuestra carrera.

A la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle y a todo su personal docente y administrativo, de manera especial a la dirección del programa en cabeza del profesor Nilson Marriaga Cabrales y María Eugenia Cifuentes.

Al Laboratorio Combustión Combustibles de la Universidad del Valle, por todo el apoyo ofrecido y recibido. A las personas Francisco Javier Velasco, Fabián Enrique Moreno, Diana Andrea Hidalgo, por todo su respaldo y motivación brindados.

A nuestros compañeros, los ingenieros Andrés Felipe Mejía y Diego Alexander González, por todas las recomendaciones, observaciones y ayuda prestadas durante el desarrollo de nuestro proyecto.

Al ingeniero Julio Cesar Etayo y a Don Orlando, por su diligente, amable y bondadosa ayuda.

A los profesores Jaime José Acuña Polanco y Carmen Rosa Forero Amórtegui por todo su apoyo, consejos, asesorías y dirección a lo largo del trabajo de investigación.

A nuestros compañeros, compañeras y a todos aquellos que de una u otra manera, nos brindaron su apoyo moral, espiritual o material hasta el último momento.

A todos y todas, ¡Muchas gracias!

Los autores

CONTENIDO

Pág.

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo general.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3. MARCO TEÓRICO	4
3.1 Antecedentes.....	4
3.2 Generalidades	5
3.3 Formas de azufre en el carbón	5
3.4 Métodos químicos para la eliminación de azufre del carbón	6
3.5 Las calizas	8
3.5.1 Descripción general	8
3.5.2 Propiedades físicas.....	9
3.5.3 Propiedades Químicas.....	10
3.5.4 Usos.....	12
3.5.5 La caliza como adsorbente	13
3.5.6 Condiciones de reacción más influyentes en la sulfatación de la caliza	15
3.5.6.1 Influencia de la presión del sistema.....	16
3.5.6.2 Influencia de las concentraciones de los gases.....	17
3.5.6.3 Influencia de la temperatura	18
3.6 Análisis Termogravimétrico	21
3.7 Normativa colombiana para el control de emisiones atmosféricas	21
4. METODOLOGÍA	23
4.1 Presencia de piedra caliza en Colombia.....	23
4.1.1 Región del Valle del Cauca.....	27
4.1.1.1 Localización, extensión y vías de acceso	27
4.1.1.2 Áreas calcáreas	27
4.1.2 Región del Cauca	30

4.1.2.1 Localización, extensión y vías de acceso	30
4.1.2.2 Áreas calcáreas	30
4.2 Caracterización de las calizas obtenidas.....	32
4.3 Ensayos experimentales.....	34
4.3.2 Calcinación de la piedra caliza.	35
4.3.3 Montaje experimental.....	36
4.3.4 Pruebas en mufla.....	36
4.3.5 Condiciones que influenciaron la fijación de las condiciones experimentales.	37
4.3.6 Análisis de Azufre.	39
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	40
5.1 Análisis termogravimétrico de las calizas	40
5.2 Contenidos de azufre para las calizas sulfatadas.....	41
5.4 Conversión de la caliza.....	46
5.4 Análisis de varianza.....	49
5.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la caliza Alta CSM.....	51
6. CONCLUSIONES	57
7. RECOMENDACIONES	59
8. REFERENCIAS	60

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Propiedades físicas de las calizas.	9
Tabla 2. Principales impurezas presentes en las calizas.	11
Tabla 3. Clasificación común para las distintas margas.	12
Tabla 4. Energías de activación aparentes obtenidas por varios autores.	19
Tabla 5. Valores permitidos para emisiones de SO ₂ , para las distintas fuentes fijas presentes en Colombia a condiciones de referencia (25 °C y 760 mmHg).	22
Tabla 6. Descripción de los depósitos calcáreos del territorio colombiano.....	25
Tabla 7. Resultados de los análisis obtenidos por FRX para las calizas recolectadas.....	33
Tabla 8. Densidades para las muestras de caliza recolectadas y porosidades y áreas superficiales de las calizas empleadas en las pruebas experimentales de adsorción de SO ₂	34
Tabla 9. Nomenclatura y rangos de diámetros de partícula, usados para el grupo de muestras empleadas en los ensayos experimentales.	35
Tabla 10. Porcentaje de azufre elemental (%S) de las calizas sulfatadas con Dp alto.	42
Tabla 11. Porcentaje de azufre elemental (%S) de las calizas sulfatadas con Dp bajo.	42
Tabla 12. Anova de los resultados experimentales obtenidos.....	50
Tabla 13. Conversiones molares de las calizas con diámetro de partícula alto.	66
Tabla 14. Conversiones molares de las calizas con diámetro de partícula bajo.	66

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Presión de equilibrio del CO ₂ sobre la caliza.	15
Figura 2. Depósitos calcáreos del territorio colombiano.....	24
Figura 3. Áreas calcáreas presentes en el Departamento del Valle del Cauca.	28
Figura 4. Zonas calcáreas del Departamento del Valle del Cauca y localización del área calcárea de Vijes.....	28
Figura 5. Columna estratigráfica de la Formación Vijes.....	29
Figura 6. Áreas calcáreas presentes en el Departamento del Cauca.	31
Figura 7. Zonas calcáreas del Departamento del Cauca y localización del área calcárea de Tacueyó.....	31
Figura 8. Montaje empleado para la determinación de la densidad de las calizas.....	34
Figura 9. Montaje experimental usado durante las pruebas de sulfatación de las calizas.	36
Figura 10. Efecto de la relación molar Ca/S y de la temperatura sobre la captura de SO ₂	37
Figura 11. Efecto del tamaño de partícula sobre el proceso de sulfatación de calizas.....	38
Figura 12. Influencia de la concentración del SO ₂ durante la sulfatación de la caliza. Dp: 100-200 micras. Sulfatación directa (····). Sulfatación indirecta (—).	39
Figura 13. Curvas de calcinación realizadas en equipo termobalanza en función del tiempo, para las calizas Alta CSM, Gris Tacueyó y Blanco Tacueyó.	40
Figura 14. Porcentaje de azufre medio vs tiempo para las muestras con tamaño de partícula bajo.	45
Figura 15. Porcentaje de azufre medio vs tiempo para muestras con tamaño de partícula alto.	46
Figura 16. Conversiones promedio vs tiempo para las muestras con tamaño de partícula bajo.	47
Figura 17. Conversiones promedio vs tiempo para las muestras con tamaño de partícula alto.	48
Figura 18. Fotografías SEM muestra caliza Alta CSM-Dp bajo fresca.....	52
Figura 19. Fotografía SEM muestra caliza Alta CSM-Dp bajo calcinada.	52
Figura 20. Fotografía SEM muestra caliza Alta CSM-Dp bajo sulfatada.....	53

Figura 21. Resultados de los análisis químicos EDX para las zonas porosas de la caliza Alta CSM-Dp bajo sulfatada, con presencia de polvillo.....	54
Figura 22. Resultados de los análisis químicos EDX para las zonas porosas de la caliza Alta CSM-Dp bajo sulfatada, en su capa exterior.	55
Figura 23. Análisis químico zonas anómalas.	56

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Conversiones molares calculadas para las calizas sometidas al proceso de sulfatación.....	66
---	----

RESUMEN

Con el fin de reducir el impacto ambiental generado por las emisiones de dióxido de azufre (SO_2), se estudió el comportamiento de algunas calizas de los departamentos del Valle del Cauca y Cauca como sorbentes de SO_2 , en un sistema de combustión tipo mufla en el cual, se calcinaron y sulfataron (haciéndolas reaccionar con una corriente gaseosa con presencia de SO_2) a condiciones dadas de presión, temperatura y diámetros de partícula de las calizas.

Una vez realizados los ensayos de adsorción, se determinó la capacidad de captura de SO_2 de cada caliza, calculando el azufre retenido en cada una de estas al final de cada prueba experimental; empleando un sulfurómetro modelo S632 marca Leco del Laboratorio Combustión Combustibles de la Universidad del Valle.

Para las pruebas experimentales se trabajó a una temperatura fija de 850°C , presión atmosférica local de aproximadamente 750 mmHg, dos rangos para el diámetro de partícula (D_p) en las calizas (uno bajo comprendido entre los tamaños 106-150 μm y uno alto comprendido entre los tamaños 180-300 μm - obtenidos luego de realizar la operación de tamizado de cada caliza).

También, se utilizaron tres tipos de caliza rotuladas como: *Caliza Blanco Tacueyó*, *Caliza Gris Tacueyó* y *Caliza Alto CSM*; las dos primeras, provenientes del Departamento del Cauca de la mina del corregimiento de Tacueyó (municipio de Toribio) y la última, proveniente del Departamento del Valle del Cauca, de una cantera del Corregimiento de San Marcos (municipio de Yumbo). Finalmente, el flujo de gases consistió en una corriente de aire mezclada con dióxido de azufre (SO_2) con una concentración promedio de 10 vol.% de este último.

Con base en las condiciones de operación mencionadas previamente, se llevaron a cabo los ensayos de adsorción de SO_2 , empleando en cada caso, una masa de aproximadamente 1 g de caliza, un flujo neto de gases de aproximadamente 1.0 L/min y un tiempo máximo por ensayo de 3.0 h. Los mayores valores de retención de azufre ($\%S_{\text{ret}}$) obtenidos en cada caliza, fueron: 21,6 $\%S_{\text{ret}}$ para la Caliza Blanco Tacueyó (D_p Bajo), 21,2 $\%S_{\text{ret}}$ para la Caliza Gris Tacueyó (D_p Alto) y 22,1 $\%S_{\text{ret}}$ para la Caliza Alto CSM (D_p Bajo).

Palabras clave: Caliza, sulfatación, lluvia ácida, desulfurización, captura de SO_2 , sorbente cálcico.

1. INTRODUCCIÓN

El azufre está presente en el carbón bajo dos formas principales, orgánicas e inorgánicas, haciendo parte de las inorgánicas el azufre sulfático. El compuesto inorgánico conocido como pirita de hierro (FeS_2), está presente como partículas discretas y, por tanto, se puede someter a la remoción física mediante el lavado por gravedad. El azufre en la forma orgánica está químicamente enlazado con el carbón, por lo que no es posible separarlo de éste por métodos físicos, pero sí por medio de procesos tales como la gasificación del carbón o su conversión a un material sólido sintético.

En la actualidad, la industria colombiana requiere mayor cantidad de energía para su funcionamiento, empleando combustibles fósiles como el carbón, gas natural y petróleo; que al quemarse, generan compuestos como CO_x , SO_x , y NO_x , los cuales una vez liberados a la atmósfera, se convierten en precursores de fenómenos como el efecto invernadero y la lluvia ácida. Los mayores contribuyentes al fenómeno de la lluvia ácida son los SO_x , y NO_x .

Los efectos de la lluvia ácida abarcan desde la afectación de las estructuras hechas por el hombre, hasta la modificación física y química de los ecosistemas durante largos periodos de tiempo. (EPA, 2012)

Es por lo anteriormente expuesto, que la buena calidad de los combustibles determina que en el momento de su combustión, las emisiones de gases como los precursores de fenómenos como el efecto invernadero y la lluvia ácida a la atmósfera, se reduzcan de manera considerable (García, 1998); más cuando en el caso de la industria colombiana, pueden llegar a usarse en los procesos, carbones con altos contenidos de azufre (habiendo casos de carbones con cerca del 6% de este elemento) (Romero, 2001) (Echeverry, Betancourt, 2011).

Por otra parte, es importante mencionar que los óxidos de azufre producidos durante la combustión de cualquier combustible fósil, se presenta principalmente bajo la forma de SO_2 , sustancia que además de ser causante de la lluvia ácida, contribuye también, en la corrosión de equipos y tuberías que hacen parte de los sistemas de combustión y del proceso; convirtiéndose en uno de los productos de la combustión, más críticos desde los puntos de vista de emisión, económico y legal (Monfort, et al., 2010).

Entre las alternativas para reducir estos contaminantes se encuentra el uso de piedra caliza como medio adsorbente (regulador) de las emisiones gaseosas (especialmente los SO₂); la cual ha sido ampliamente estudiada en otros países en trabajos como los realizados por (Khan, Gibbs, 1997), (Macías, et al., 2008), (Monfort, et al., 2010), (Ogenga, et al., 2010), (Tarelho, Matos, Pereira, 2005), entre otros.

A pesar de ello, la implementación de este tipo de tecnología está prácticamente ausente en las industrias colombianas; y en las muy pocas que la aplican desconocen aún muchas de las características que presenta este método de captura de azufre. Así, se pone de manifiesto la necesidad de profundizar en los detalles de la misma.

El presente estudio está orientado hacia la disminución de las emisiones de los gases SO₂ a la atmósfera, ocasionadas durante la combustión del carbón; llevando a cabo su captura mediante la implementación de la tecnología que se fundamenta en el aprovechamiento de las propiedades de adsorción presentadas por la piedra caliza, que es un mineral abundante en Colombia.

Con lo anterior, se pretende hacer un aporte al conocimiento de nuevas alternativas de uso de las calizas de los departamentos del Valle del Cauca y Cauca y al control o mantenimiento de la calidad del aire, la cual, en el caso de Colombia, está regulada por el Decreto 948 del 5 de junio de 1995 de la Presidencia de la República y por el artículo 4 de la Resolución 909 del 5 de junio de 2008 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial; resolución que en el año 2010 fue modificada por el mismo Ministerio, mediante la adición de algunos apartes y que pueden citarse en la nueva Resolución 1309 del 13 de Julio de 2010.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

- Analizar el potencial de captura de SO_2 de las calizas de la región conformada por los departamentos del Valle del Cauca y Cauca.

2.2 Objetivos específicos

- Evaluar las posibles fuentes de extracción u obtención de caliza en los departamentos de Valle del Cauca y Cauca.
- Identificar las propiedades adsorbentes de las calizas seleccionadas.
- Analizar las variables más influyentes de las calizas, en la captura del SO_2 .
- Estudiar el comportamiento de las calizas escogidas en el proceso de adsorción de los gases SO_2 , mediante análisis termogravimétrico.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Antecedentes

La lluvia ácida es un fenómeno ligado con la alta producción dependiente, principalmente, del consumo de combustibles fósiles y de ciertas prácticas agrícolas como las quemadas, que al liberar indiscriminadamente sustancias como los óxidos de azufre y de nitrógeno a la atmósfera, aportan la materia prima para la formación de los ácidos sulfúrico y nítrico, que posteriormente retornan a la superficie terrestre, bien sea como líquidos o como aerosoles y afectan a los ecosistemas naturales. (Garcés, Hernández, 2004)

Entre las alternativas atractivas para capturar los gases SO_2 emitidos durante la combustión del carbón, se encuentra el empleo de carbón con un menor contenido de azufre, el lavado del carbón o el empleo de dispositivos, llamados depuradores, para eliminar por medios químicos el SO_2 de los gases que escapan por las chimeneas (EPA, 2012). Por otra parte, también han sido ampliamente estudiados para este fin, materiales conocidos como sorbentes cálcicos dado su relativo bajo coste, operación más sencilla, consumos más bajos y especialmente, que pueden utilizarse a altas temperaturas; algo que no permiten otros métodos de desulfurización. (UNAL, 2005)

En estudios como los realizados por (Muñoz et al, 1997)(Adánez et al, 2000)(Shimizu et al, 2001)(Hu et al, 2006)(Guelli et al, 2010)(Ogenga et al, 2010)(Noiriel et al, 2009)(García-Labiano et al, 2011) (Cheng et al, 2012)(Armstrong et al, 2013), entre otros, se ha estudiado ampliamente el fenómeno de adsorción de los gases de SO_2 provenientes de la combustión de combustibles de origen fósil, a través de la reacción de sulfatación que son capaces de efectuar sorbentes cálcicos como la caliza, la dolomita, el óxido de calcio o el hidróxido de calcio.

En los trabajos mencionados, se ha estudiado el fenómeno en cuestión a distintas condiciones de operación, entre las que se pueden variar las temperaturas, los diámetros de partícula, la concentración de los gases alimentados, la presión del sistema y el origen o el tipo de sorbente utilizado. Dentro de los resultados obtenidos durante dichos estudios, los investigadores lograron alcanzar

conversiones en la caliza durante la adsorción de SO_2 , que oscilan entre el 60 y el 95 %.

Adicionalmente, la alternativa de adsorción de SO_2 basada en el empleo de sorbentes cálcicos ofrece rendimientos en remoción de este contaminante superiores a los métodos tradicionales empleados en las etapas previa y posterior a la combustión; encontrando rendimientos de hasta un 90% (Alvarez, 1998).

3.2 Generalidades

La microestructura del carbón es fundamental y necesaria para comprender las propiedades de este material. Las características microestructurales afectan la selección de los métodos de beneficio para este combustible mediante la remoción de impurezas. Por ejemplo, en la planeación de la remoción del azufre de algún carbón, resulta útil comprender las proporciones entre el azufre inorgánico y el orgánico.

Detalles cómo el tamaño, forma, orientación y factores de distribución de la pirita, sus grupos macerales y otros constituyentes del carbón (componentes inorgánicos) son muy importantes para el diseño de procesos de remoción del azufre. Investigaciones realizadas con los microscopios electrónicos de escaneamiento (SEM) y de transmisión (TEM) respectivamente, han sido útiles para clasificar y estudiar los constituyentes del carbón (Wheelock, 1977).

Dado que muchas características de los carbones son definidas por su estructura microscópica y basándose en el objeto de estudio del presente trabajo, a continuación se procede a describir los tipos de azufre que pueden encontrarse en el carbón.

3.3 Formas de azufre en el carbón

La presencia de azufre en el carbón debe ser un factor de particular interés antes de llevar a cabo la combustión. Las formas primarias de azufre en el carbón incluyen (Wheelock, 1977):

1. Azufre pirítico (FeS_2).
2. Azufre sulfato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
3. Azufre orgánico:
 - a) Mercaptano o tiol (RSH).

- b) Sulfito o tio-éter (RSR').
- c) Bisulfito (RSSR').
- d) Sistemas aromáticos conteniendo el anillo tiofeno.
(Siendo R y R' grupos alquilo o arilo)

El azufre sulfato y pirítico constituyen el azufre inorgánico de un carbón. El azufre total, es el resultado de la suma de las tres formas mencionadas. El azufre sulfato se encuentra como dos tipos: soluble en agua y soluble en ácido (HCl) (Romero, 2001).

El azufre pirítico, el sulfuro elemental más abundante en el carbón, se presenta en cristales micrométricos de 10 a 40 μm de diámetro y en agregados de mayor tamaño. Además de la pirita, los minerales tipo sulfuro incluyen la marcasita dimórfica, la esfalerita (ZnS), la galena (PbS), la calcopirita (CuFeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), arsenopirita (FeAsS), entre otros (Calkins, 1994).

El azufre pirítico se puede eliminar por lixiviación y tratamiento en medios oxidantes, reductores, en medios ácidos o en presencia de atmósfera de hidrógeno, o en medios alcalinos bajo condiciones especiales de temperatura, presión, concentración de reactivos, entre otros (Romero, 2001).

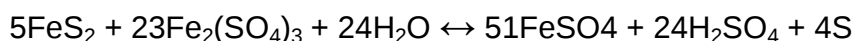
La pirita macroscópica, se puede separar por trituración y por métodos de separación gravitatorios. La pirita fina usualmente se encuentra diseminada en la matriz del carbón y requiere una trituración que produzca partículas muy finas para conseguir una buena separación. Los minerales sulfáticos incluyen la barita, yeso, anhidrita, ciertos sulfatos de hierro y otros compuestos. La mayoría de los sulfatos se pueden extraer directamente del carbón con ácido clorhídrico, en cambio, los sulfuros se determinan indirectamente por extracción con este mismo ácido (Romero, 2001).

3.4 Métodos químicos para la eliminación de azufre del carbón

La desulfurización química es un proceso que produce elevadas remociones de azufre inorgánico, orgánico y materia mineral, con buenos rendimientos en la recuperación del carbón desulfurizado. Por otra parte, los métodos físicos de separación de azufre son más limitados, ya que no son capaces de remover el azufre orgánico, por lo que tienen rendimientos más bajos. Los métodos más destacados en la categoría se mencionan a continuación (Romero, 2001).

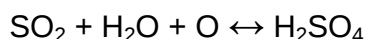
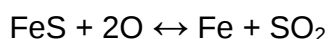
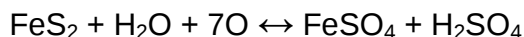
El proceso de oxidación, basado en el empleo de reactivos inorgánicos, aire u oxígeno para eliminar el azufre presente en el carbón, seguido de una regeneración y recirculación del agente oxidante. Estos reactivos remueven en su mayoría el azufre pirítico en porcentajes variables del 20% al 95% y el azufre orgánico en bajas cantidades cuando se someten a condiciones relativamente moderadas.

El método Meyers TRW, se basa en la oxidación del azufre pirítico del carbón con una solución caliente de sulfato férrico. La suspensión acuosa se pasa a un reactor en donde se calienta de 100 °C a 130 °C durante varias horas. La pirita se oxida a sulfato ferroso, ácido sulfúrico y azufre elemental según la reacción:



Posteriormente se introduce oxígeno para reoxidar el sulfato ferroso a sulfato férrico, regenerándose éste. El sulfato es soluble en solución acuosa, mientras el azufre elemental no lo es. Luego se recupera el carbón de la lixiviación por filtración y lavado del carbón para remover la solución remanente.

El proceso Mukai es capaz de eliminar prácticamente la totalidad del azufre pirítico del carbón por tratamiento a temperatura ambiente, con una disolución de peróxido de hidrógeno. Las reacciones que se presentan son:



En presencia de luz, el H_2O_2 se descompone a oxígeno atómico el cuál oxida el azufre pirítico a radical sulfato. El carbón se recupera luego de la lixiviación por filtración y lavado para remover la solución remanente.

El proceso en medio alcalino, emplea compuestos de metales alcalinos tales como hidróxidos, óxidos, carburos o hidruros mezclados con el carbón y la mezcla resultante se somete a una temperatura de 500 °C a la que el hidróxido permanece fundido en formas de disoluciones acuosas de hidróxidos. El proceso elimina el 99% del azufre pirítico y parte del azufre orgánico (hasta un 70%);

también se disminuye el contenido de un gran número de metales pesados de carácter tóxico, contenidos en las cenizas.

En el proceso Battelle hidrotérmico, el carbón se mezcla con una solución cáustica que contiene NaOH y Ca(OH)_2 . La pulpa se calienta entre 250°C a 350 °C, a presiones entre 28 y 61 atmosferas. Luego el carbón se enfría a temperaturas entre los 25-80 °C, se recupera por filtración, se lava y se seca (Stambaugh, et al, 1985).

El proceso Gravimelt TRW está basado en extraer el azufre del carbón usando una solución cáustica fundida de hidróxido de calcio a 370 °C, seguido de un lavado con agua (Romero, 2001).

3.5 Las calizas

3.5.1 Descripción general

La caliza es un tipo de roca sedimentaria formada esencialmente de carbonato de calcio (CaCO_3) y en algunos casos también por carbonato de magnesio (MgCO_3). Estas rocas pueden ser de origen detrítico (como resultado de la acumulación de partículas provenientes de la descomposición de una masa sólida), orgánico, órgano-detrítico o químico (Pierre, 2004).

Las formas más puras de caliza son el espato calizo (calcita) y el aragonito; sin embargo, el aragonito a pesar de tener la misma composición de la calcita, difiere de ésta en su estructura cristalina, ya que es inestable, pero con el tiempo gradualmente cambia a calcita (Rodríguez, 1987).

El peso específico del espato calizo es 2.7 y el del aragonito 2.95. La caliza posee por lo general estructura cristalina de grano fino. Su dureza está comprendida entre 1.8 y 3.0 en la escala de Mohs; mientras su peso específico varía de 2.6 a 2.8. Usualmente la caliza contiene otros materiales pertenecientes a sustancias arcillosas o a minerales de hierro que influyen en su color, por lo que solamente los yacimientos de caliza muy pura son de color blanco (Duda, 1977).

En cuanto al tipo de mecanismo empleado por el medio natural para promover la formación de la roca caliza, se puede decir que las calizas de origen químico se produjeron por evaporación del agua o por descomposición del bicarbonato de calcio. Las de origen mecánico se produjeron por sedimentación del carbonato de

calcio y las de origen orgánico fueron formadas por conchas y fósiles consolidados por aglomeraciones de tipo calcáreo.

De la caliza rica en magnesio (caliza dolomítica), puede decirse que su origen se ha dado de manera secundaria durante la diagénesis de la caliza, por reemplazamiento parcial del CaCO_3 por MgCO_3 hasta la formación de la dolomita (Rodríguez, 1987). De este tipo de caliza rica en magnesio (y sin arcilla), se puede obtener un buen aglutinante para morteros aéreos; mientras que de una mezcla rica en magnesio (marga dolomítica) con arcilla, puede obtenerse por calcinación cal romana (Cemento Romano) u otras cal hidráulicas. (Bonilla, 1970)

3.5.2 Propiedades físicas

Las calizas varían considerablemente en sus propiedades físicas; a pesar de esto, entre sus propiedades físicas se pueden mencionar las siguientes (ver tabla 1).

Tabla 1. Propiedades físicas de las calizas.

Propiedad	Características
Color	✓ Depende de las impurezas presentes, puede variar desde el blanco puro hasta el negro, aunque la caliza de la mayoría de los yacimientos explotados comercialmente es gris. ✓ Las calizas dolomíticas y de alto contenido de calcio son blancas cuando están puras, pero en su estado natural son generalmente grises o negras, debido principalmente a la presencia de impurezas de carbón. La cantidad de hierro puede conferirle colores que varíen entre el café, amarillo, rojo o chocolate. Otros minerales como la pirita, la marquesita y la siderita pueden alterar el color superficial de las calizas.
Resistencia	✓ Es una propiedad muy importante si la caliza ha de emplearse en la construcción. ✓ El rango de variación de la resistencia a la compresión, se sitúa entre 1400 – 8300 psi. ✓ La resistencia a la tensión no es tan importante y además es más difícil de determinar, pero una resistencia aceptable está entre 350 – 900 psi.
Densidad	✓ Varía según el contenido de humedad, la textura y la porosidad de la roca. ✓ Las calizas comerciales ordinarias, secadas al aire bajo condiciones

	normales, tienen una densidad de 1922 a 2243 Kg/m³. ✓ En condiciones de humedad, la densidad puede estar entre 2243 – 2883 Kg/m³.
Textura	✓ Está relacionada con el tamaño, uniformidad y arreglos de sus minerales granulados. ✓ La textura de la caliza es cristalina. ✓ Usualmente se requiere textura uniforme para su uso en edificios y estatuaria ✓ En usos industriales, esta propiedad no es importante.
Dureza	✓ La mayoría de las calizas son blandas, tienen una dureza de 2 a 3 en la escala de Mohs ✓ Trabajarlas con facilidad dependerá de la ausencia de silicatos u otros minerales duros.
Porosidad	✓ Se expresa como el porcentaje del volumen de los poros en el volumen total de la roca. ✓ En las calizas comerciales, puede variar entre 0.1 y 5.0%. ✓ La porosidad afecta la durabilidad de las piedras, al permitir la infiltración de agua que puede congelarse y causar grietas. ✓ La alta porosidad de la caliza seca, hace que esta requiera más combustible para su calcinación.
Plasticidad	✓ Habilidad de la pasta de cal para cambiar de forma bajo presión, sin romperse o recuperar su forma. ✓ Esta propiedad no es igual a la facilidad de manejo. ✓ Es importante cuando se desea usar la caliza en construcción y se determina usando un equipo llamado “Plasticímetro de Erley”.

Fuente: [Adaptado de: (Bonilla, 1970)]

3.5.3 Propiedades Químicas

La composición química y las propiedades, tanto de la caliza como de la cal viva, dependen de la naturaleza y el grado de contaminación por impurezas de la roca original. La presencia de tales impurezas surge como consecuencia de su deposición junto con la caliza durante el periodo de formación. Con base en lo anterior, las impurezas más comúnmente encontradas en las rocas calizas y sus características se pueden ver en la tabla 2.

Tabla 2. Principales impurezas presentes en las calizas.

Impureza	Características
Alúmina	✓ Presente en la caliza principalmente como arcilla, junto con algunos silicatos en forma de feldespato y mica. ✓ Cuando está presente en la caliza en cantidades apreciables (13-30%) producen cales fuertemente hidráulicas. ✓ La materia silicosa, diferente de la arcillosa, puede estar presente en estado libre como arena, cuarzo en fragmentos y pedernal, o combinada como feldespato, mica y talco. ✓ Para pequeños porcentajes se desprecian en la mayoría de los usos prácticos ✓ En calizas con más del 5% en materia silicosa, se presentan problemas en la eficiencia del proceso de manufactura y en la calidad de la cal producida (aparición de silicatos fundidos). ✓ En hornos rotatorios y tras la formación de los productos vidriosos, causan bloqueos al paso del material.
Compuestos de hierro	✓ Normalmente, se encuentran bajo la forma de limonita (hidróxido férrico) y pirita (sulfuro de hierro). ✓ Ocasionalmente, se encuentran como hematita o magnetita y rara vez son perjudiciales para la caliza. ✓ Luego de la calcinación, estos compuestos se descomponen a trióxido de hierro.
Compuestos de sodio y potasio	✓ Casi nunca están presentes y generalmente no presentan dificultades. ✓ Cuando están presentes en pequeñas cantidades, estas impurezas se volatilizan generalmente durante la calcinación.
Materias de origen carbónico	✓ Se hallan a veces en las calizas, pero no ocasionan problemas porque se queman y se evacuan junto con los gases de combustión.
Compuestos de azufre y fósforo	✓ Generalmente se encuentran en forma de sulfatos y fosfatos. ✓ Su presencia puede ser inoportuna en las cales para uso químico o industrial.

Fuente: [Adaptado de: (Bonilla, 1970)]

3.5.4 Usos

El valor y uso de las rocas carbonatadas están determinados por su composición; las calizas altas en calcio y las dolomitas de alta pureza tienen una gran variedad de usos en la industria química y siderúrgica. Calizas altas en calcio son aquellas que contienen por lo menos 97% de CaCO_3 por peso. Una dolomita de alta pureza tiene por lo menos el 87.5% de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, de los cuales un 40% corresponden a MgCO_3 . La caliza pura contiene 56% de CaO y la dolomita pura contiene 45.7% de MgCO_3 por peso.

Una clasificación comúnmente utilizada para calizas mezcladas con arcilla (conocidas con el nombre general de Margas) es la siguiente (ver tabla 3):

Tabla 3. Clasificación común para las distintas margas.

Tipo de Marga	Presencia de CaCO_3
Caliza de alto porcentaje	Entre 98 y 100%
Caliza margosa	Entre 90 y 98%
Marga caliza	Entre 75 y 90%
Marga	Entre 40 y 75%
Marga arcillosa	Entre 10 y 40%
Arcilla margosa	Entre 2 y 10%
Arcilla	Entre 0 y 2%

Fuente: (Bonilla, 1970).

El uso principal de las rocas carbonatadas está en la elaboración de cementos, como fundentes y en cal agrícola. A continuación, se describen en mayor detalle las características presentadas en los usos de las calizas previamente mencionados.

- ❖ **En cemento:** los materiales aglomerantes o cementantes son aquellos que mantienen unidos los materiales propios de construcción (rocas, ladrillos y otros). Desde el punto de vista del empleo, se dividen en aglomerantes aéreos e hidráulicos; los primeros pueden endurecer y fraguar sólo si se exponen al aire, mientras que los segundos pueden fraguar también en el agua. La primera está constituida por las cales aéreas y el yeso y la segunda la conforman las cales hidráulicas y los cementos.

Se estima que en la manufactura del cemento, se emplean en promedio 1.6 toneladas de caliza para producir una (1) tonelada de cemento, pues la composición del cemento Portland en CaO oscila entre 61 y 68% y la caliza

pura contiene 56% de CaO. Naturalmente, la cantidad de caliza empleada, varía con la pureza de la roca calcárea.

- ❖ **Como fundentes:** la caliza y la dolomita tienen una importante aplicación en la fundición del hierro y otros metales, pues proporcionan el CaO y el MgO que al combinarse con las impurezas, tales como la sílice y la alúmina, forman una escoria líquida que se puede separar del metal fundido.

Las calizas apropiadas para ser utilizadas como fundentes en altos hornos deben contener como máximo 31% de MgCO_3 y no más del 5% de sílice, 2% de Al_2O_3 y 0.05% de azufre y deben contener el 95% de carbonato total. Las calizas apropiadas para fundentes de metales no ferrosos, tienen unas especificaciones semejantes en relación con el alto contenido de calcio.

- ❖ **En cal:** la cal es un óxido de calcio u óxido de calcio y magnesio, obtenida por calcinación de caliza o dolomita al extraer el dióxido de carbono. Este material puede ser empleado en la industria del papel, la fabricación de vidrio, en la fabricación de soda, en alimentos minerales, en curtiembres, etc.

Como cal agrícola se emplea no solo con el fin de reponer el calcio que pierden los suelos por lixiviación, sino también para corregir su acidez, con lo cual se mejoran sus condiciones físicas y microbiológicas. La caliza apropiada para este uso debe tener un 80% o más de carbonato de calcio.

- ❖ **En construcción:** las rocas calcáreas tienen una gran aplicación en la industria de la construcción. El travertino es una de las rocas naturales que más se utilizan tanto con función estructural como de revestimiento, debido principalmente a la facilidad con que puede trabajarse.

Los mármoles, en razón a su resistencia a la compresión (1000 Kg/cm^2) y a su color, se han constituido a través de los siglos en el material decorativo de más amplio empleo. (Rodríguez, 1987)

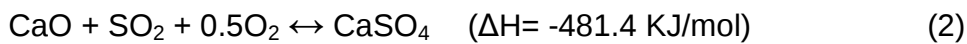
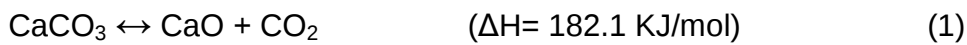
3.5.5 La caliza como adsorbente

El uso de carbonatos de calcio tales como la piedra caliza (CaCO_3) o la cal hidratada Ca(OH)_2 directamente en el hogar de la caldera, permite reducir las emisiones de SO_2 por interacción de dos efectos:

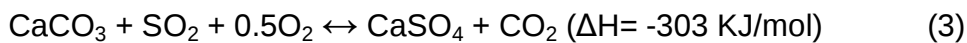
Reacción de formación sulfato de calcio (CaSO_4) que se precipita para eliminar con la ceniza en forma de escoria.

En segundo lugar, disminución de la temperatura de combustión. Lo cual reduce la formación de incrustaciones en el hogar y a su vez, las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x). (Echeverry, Betancourt, 2011)

Las reacciones de interés que se presentan en el hogar son: (Perry, Green, & Maloney, 1998) (Rahmani, 2006) (Soo, 2012)



La reacción total de sulfatación es:



Finalmente, elimina la necesidad de tener métodos de reducción de azufre pre y post combustión, lo que disminuye los costos de operación.

El fenómeno de disociación de la caliza (Reacción 1), está normalmente determinada por la presión parcial del CO_2 en el sistema. La caliza se descompone para formar CaO y CO_2 cuando la presión parcial del CO_2 en el sistema, es menor que la presión de equilibrio del CO_2 sobre la caliza, a la misma temperatura. La presión de equilibrio del CO_2 sobre la caliza ha sido ampliamente estudiada por numerosos investigadores (Hu et al, 2006)(Guelli et al, 2010)(Adánez et al, 2000)(Armstrong et al, 2013)(Noiriel et al, 2009)(García-Labiano et al, 2011).

La dependencia de la presión de equilibrio del CO_2 sobre la caliza en función de la temperatura, se muestra en la figura 1. La curva de esta figura puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$\log_{10} p_{\text{CO}_2}^e = -\frac{8308}{T} + 7.079 \quad (4)$$

Dónde, $p_{\text{CO}_2}^e$ es la presión de equilibrio del CO_2 y está dada en atmósferas (atm) y T es la temperatura del sistema, en Kelvin (K).

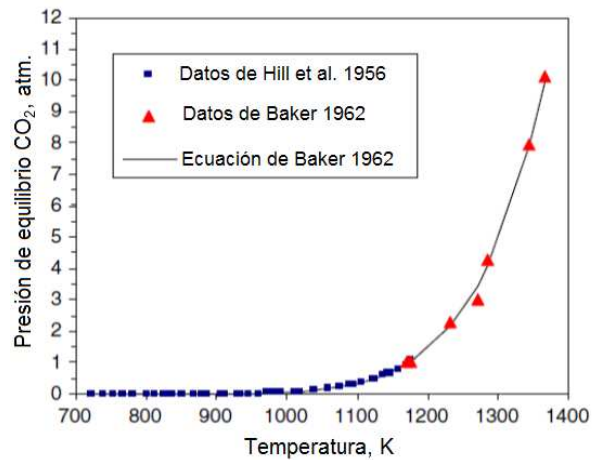


Figura 1. Presión de equilibrio del CO₂ sobre la caliza.
Fuente: [Adaptado de: (Hu et al, 2006)]

Si la calcinación de la caliza toma lugar (la presión parcial del CO₂ en el sistema es menor que la presión de equilibrio del CO₂ sobre la caliza), la caliza primero se descompondrá para formar CaO y luego reaccionar éste, con el SO₂. Este proceso es comúnmente conocido como reacción de sulfatación indirecta y se puede representar por medio de las reacciones (1) y (2), respectivamente.

Si la calcinación de la caliza no toma lugar (la presión parcial del CO₂ en el sistema es mayor que la presión de equilibrio del CO₂ sobre la caliza), la caliza puede reaccionar directamente con el SO₂. Este proceso es a menudo llamado reacción de sulfatación directa y se expresa como lo indica la reacción (3).

La reacción de sulfatación directa es especialmente importante en aplicaciones de inyección directa de sorbente seco para reducción de emisiones de SO₂ durante la combustión en lecho fluidizado presurizado y en la absorción de SO₂ en el ciclón de precalentamiento usado en la producción de cemento. (Hu et al, 2006)

3.5.6 Condiciones de reacción más influyentes en la sulfatación de la caliza

Las reacciones de sulfatación directa e indirecta, pueden ser significativamente influenciadas por varios parámetros tales como, la temperatura, presión del sistema y concentración de los gases. El grado de influencia de estos parámetros puede variar según las condiciones de reacción que se tengan y a menudo resulta complicado explicarlo mediante el empleo de una simple ley de velocidad. A continuación, se explican algunas de las características más influyentes

reportadas en la literatura durante la reacción de sulfatación, para los parámetros previamente mencionados; los cuales ponen de manifiesto la complejidad de esta reacción.

3.5.6.1 Influencia de la presión del sistema

La presión del sistema puede tener su nivel de significancia en la reacción del sulfatación de un material como la caliza, probablemente debido a su influencia en la difusividad de la fase gaseosa.

(Qiu, Lindqvist, 2000), analizaron el efecto de la presión del sistema en un Analizador Termogravimétrico Presurizado (ATGP), manteniendo constantes las presiones parciales de SO_2 y CO_2 . La concentración de oxígeno en el gas fue de 5%. Ellos observaron que la velocidad de reacción de sulfatación a 850 °C fue significativamente menor a alta presión del sistema, a pesar de incrementar la concentración del oxígeno.

La difusividad efectiva también fue evaluada, encontrándose que fue menor en los sistemas a altas presiones. Estos investigadores sugirieron que los sistemas a alta presión, causaron una posible variación en la estructura de la capa del producto formado (CaSO_4) o un incremento en la resistencia de la difusión hacia afuera del CO_2 formado.

Sin embargo, después se dio una explicación más razonable en la que se planteó que a concentraciones constantes, las difusiones de SO_2 y CO_2 son más bajas para sistemas a alta presión. Esto es, porque la difusividad de la fase gaseosa es inversamente proporcional a la presión del sistema (Bird, 1960). Por lo tanto, las bajas difusividades tanto del SO_2 como del CO_2 se presentan como condiciones adversas para la reacción de sulfatación.

De otro lado, (Bulewicz et al, 1986) investigaron el efecto de la presión del sistema para composición volumétrica de gas constante. En este caso, los investigadores incrementaron las concentraciones del gas cada vez que se aumentaba la presión del sistema. Supusieron el incremento de la razón de sulfatación para mayores concentraciones de SO_2 .

De lo anterior, observaron una marcada disminución en la razón de sulfatación, la cual relacionaron con la influencia negativa de las mayores concentraciones de CO_2 en los sistemas a mayores presiones o por la combinación del incremento de

las concentraciones del CO_2 y la disminución de la difusividad de la fase gaseosa. (Hu et al, 2006)

3.5.6.2 Influencia de las concentraciones de los gases

La reacción de sulfatación puede afectarse por las concentraciones de dos gases reactantes como el SO_2 y el O_2 y por el producto gaseoso formado como lo es el CO_2 . Sin embargo, el nivel de influencia dependerá en gran medida de las condiciones en que se dé la reacción. Incluso, la reacción puede verse influenciada de manera significativa por la presencia de agua. El grado de influencia de estos gases es medido en términos de sus órdenes de reacción aparentes (Hu et al, 2006).

Así por ejemplo, se han observado órdenes de reacción para el SO_2 que pueden variar entre valores de 0.4 e incluso mayores que 1. Algunos de estos órdenes de reacción, fueron obtenidos a partir de supuestos como la representación de las velocidades de reacción inicial por las cinéticas intrínsecas, o por su evaluación para altas conversiones, partiendo de la premisa del control difusional.

No obstante, no hay una tendencia clara que evidencie la variación del orden de reacción con las condiciones de reacción. La razón de este comportamiento ha sido poco explicada por los investigadores que lo han considerado. Pero por ejemplo (Iisa et al, 1992), sugirieron que los bajos valores para los órdenes de reacción del SO_2 que observaron a altas conversiones, estuvo relacionado con el control difusional en estado sólido.

Adicionalmente, (Spartinos et al, 1991) creyeron que el alto orden de reacción que observaron, fue debido a un posible incremento de la microporosidad de la capa del producto formado con el incremento de la concentración del SO_2 , como resultado de la rápida evolución del dióxido de carbono gaseoso teniendo concentraciones mayores de SO_2 (Hu et al, 2006).

Para el oxígeno (O_2), la tendencia general es que el orden de reacción corresponde a un valor cero, a altas concentraciones del mismo. La razón para el comportamiento de orden cero no posee explicaciones muy claras para los investigadores que observaron este fenómeno. (Hu et al, 2006)

En cuanto a la influencia del CO_2 en la velocidad de reacción de sulfatación de la caliza, investigadores como (Ulerrich et al, 1980), (Dam et al, 1991) y (Tullin et al,

1993), encontraron que se ve fuertemente reducida por altas concentraciones de este gas, las cuales ocasionaban el comportamiento de lenta difusión del dióxido de carbono formado a partir la roca reactante. Asimismo, Tullin et al, relacionaron las altas concentraciones de CO_2 con la reacción inversa a la disociación de la caliza.

Por otra parte, (Tertard et al, 1999), observaron en sus estudios de sinterización de las calizas, que el grado de densificación de las muestras de caliza y el aumento de las partículas de caliza (granos), disminuyó con el incremento de la presión parcial de CO_2 . La explicación que sugirieron para este fenómeno, fue que las altas presiones parciales de CO_2 disminuían el número de iones CO_3^{2-} disponibles en la red cristalina de la caliza y a su vez, también afectaban negativamente la movilidad en estado sólido de la caliza y por ende, la reacción de sulfatación.

Como aporte adicional a lo planteado por los anteriores investigadores quienes suministraron explicaciones que relacionaban diversas influencias del CO_2 en la reacción de sulfatación de la caliza; (García-Labiano et al, 2011) en sus estudios del comportamiento de sorbentes cálcicos durante la sulfatación, encontraron que la concentración de CO_2 no afectó las conversiones de sulfatación; sin embargo, sí encontraron evidencia respecto a su influencia en la descomposición del CaCO_3 a alta temperatura, debido a que la retrasaba.

Finalmente, la presencia de agua en la fase gaseosa también puede influir en la reacción de sulfatación de sorbentes cálcicos, ya que puede afectar el orden de reacción aparente del SO_2 (Yang et al, 1975) o incluso promover directamente la reacción de sulfatación (Hajaligol et al, 1988). A pesar de esto, los investigadores que han observado estas influencias, no han suministrado explicaciones que permitan comprender de mejor manera este fenómeno.

3.5.6.3 Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura durante la reacción de sulfatación de la roca caliza se presenta principalmente, en el efecto sobre las propiedades físicas de las fases sólidas tanto del sólido reactante como del producto sólido (sulfato de calcio). Tal influencia, normalmente se refleja en la energía de activación aparente del proceso de sulfatación.

En la tabla 4, se muestran los valores para las energías de activación aparentes, halladas por varios autores para bajas y altas conversiones. Para estos autores, las energías de activación aparentes a muy bajas conversiones, estuvieron relacionadas a las cinéticas intrínsecas a la reacción de sulfatación, mientras que para las altas conversiones las asumieron como dependientes del proceso de difusión en la capa del producto sólido formado (Hu et al., 2006).

Tabla 4. Energías de activación aparentes obtenidas por varios autores.

Autor(es)	Método experimental	Temperatura (K)	Presión (MPa)	Tamaño de partícula (μm)	Energía de activación aparente (KJ/mol)	
					A bajas conversiones	A altas conversiones
(Hajaligol et al, 1988)	TGA*	773-1213	0.1	2-45	68.7	146.5
(Iisa et al, 1992)	PTGA**	923-1223	1.5	125-180	77	133
(Tullin et al, 1993)	TGA	773-1123	0.1	9-37	70-160	170-390
(Qiu, Lindqvist, 2000)	TGA	1023-1173	0.6-1.3	200-250	96.8	144
(Liu et al, 2000)	Lecho fijo	883-1123	1	8.4-54	80-90	83.1
(Zhong, 1995)	TGA	773-1073	0.1	4-5.4	35.9	66.5

*TGA: Análisis termogravimétrico. **PTGA: Análisis termogravimétrico presurizado.

Fuente: [Adaptado de: (Hu et al, 2006)]

Se ha encontrado que las energías de activación aparentes pueden variar en un amplio rango, fenómeno que puede atribuirse al evento de sinterización de las partículas de caliza (debe entenderse el fenómeno de sinterización como la compactación, aumento de resistencia y pérdida de área activa de un sólido, luego de someterlo a un tratamiento térmico prolongado a una temperatura menor a la de fusión del mismo (Scott, 2001)).

La comprobación del nivel de influencia de la compactación del material sólido en la reacción de sulfatación puede determinarse mediante el conocimiento previo de una variable conocida como temperatura Tammann (Szekely et al., 1976), la cual es la temperatura a la que la sinterización de un material cristalino, empieza a ocurrir. La temperatura Tammann usualmente corresponde a 0.4-0.5 veces el punto de fusión (medido en Kelvin) del material cristalino.

De esta manera, el hecho de que el material reactante se compacte hace que se pierdan micro-poros, lo que repercute negativamente en la reacción ya que se

disminuye el área superficial disponible para que esta se presente. Claro está que la sinterización se presenta cuando se trabaja a temperaturas considerablemente altas.

Investigadores como (Illerup et al., 1993) (Hanson et al., 1996) y (Zevenhoven et al., 1998), estudiaron algunas características de la sinterización de la caliza durante su sulfatación. Hanson et al., en sus estudios con de carbonato de calcio en un horno de tubo presurizado con CO_2 , observaron mediante análisis SEM que la compactación de este sólido se inició a alrededor de los 700 °C. Observación que está bastante acorde a los valores predichos por la temperatura Tammann, puesto que el punto de fusión de la calcita es de 1612 K (1339 °C), con lo cual, el rango en que puede hallarse la temperatura Tammann será entre 645 K (372 °C) – 806 K (533 °C).

De otro lado, (Zevenhoven et al, 1998) (Illerup et al, 1993) estudiaron la influencia negativa del aumento en la consistencia de las partículas de caliza, durante la sulfatación en un reactor de lecho fijo presurizado y a 750 °C para tamaños de partícula entre 850-1000 μm . Ellos observaron que las partículas sólidas perdieron parcialmente su reactividad, luego de un tratamiento térmico a 850 °C. También afirmaron que la pérdida de reactividad en el material fue dependiente del tiempo empleado en el tratamiento térmico. Por ende, mayores tiempos de tratamiento, conllevarían a mayores pérdidas de reactividad, como resultado de un mayor grado de sinterización del sorbente cálcico. (Hu et al., 2006)

Además de influenciar en la modificación de la resistencia de la calcita, la temperatura también lo hace sobre el producto formado, es decir, la capa de CaSO_4 . Por este motivo, a temperaturas de trabajo lo suficientemente altas, se puede compactar el sulfato de calcio conduciendo a la afectación de la reacción de interés.

En el trabajo realizado por (Hajaligol et al., 1988), ellos observaron que durante la reacción de sulfatación directa, las conversiones se mantuvieron casi constantes en un intervalo estrecho de temperatura de 900 °C. Ejemplo que hace suponer que se efectuó una significativa sinterización de la capa de CaSO_4 formado, que afectó negativamente la reacción.

En términos generales y dado que los diversos sistemas de combustión operan a condiciones definidas de temperatura y presión, debe mencionarse que se ha encontrado evidencia respecto a los rangos de temperatura que favorecen la

reacción de sulfatación debido a que en los casos en que la temperatura puede mantenerse entre 750-1250 °C, la mayor parte de la transformación a SO₂ ocurre entre 1 y 2 segundos. Mientras que a temperaturas menores de 750 °C, la reacción prácticamente cesa. En cuanto a la presión, esta estará determinada por las características del sistema de combustión que se tenga. (Echeverry, Betancourt, 2011)

Adicionalmente, la relación molar Ca/S (Calcio/Azufre) debe estar entre 2 a 2.5 utilizando CaCO₃, para obtener reducciones altas del SO₂. Según la literatura, reducciones de hasta un 95% de SO₂, pueden lograrse utilizando caliza durante la combustión. Sin embargo, como contraparte se tiene que el uso de los carbonatos de calcio como sorbentes para reducir las emisiones de SO₂ producidas en los sistemas de combustión, genera más residuos sólidos en forma de escorias debido a la relación tan alta Ca/S. (Echeverry, Betancourt, 2011)

3.6 Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico comprende un conjunto de técnicas que analizan el cambio de comportamiento de una muestra, cuando está siendo sometida a un proceso programado de temperatura en atmósfera controlada: calefacción, enfriamiento o isotermas. El objetivo es establecer una relación entre la temperatura (pudiendo ser ésta, superior a 1000 °C) y las propiedades físicas del material. El resultado de estas medidas son las curvas de análisis térmico y las características de estas curvas (picos, discontinuidades, cambios de pendiente, entre otras) se relacionan con los eventos térmicos de la muestra. (UAM, 2008)

3.7 Normativa colombiana para el control de emisiones atmosféricas

El Estado colombiano por medio de la creación del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (Minambiente) y basándose en el cumplimiento de algunas disposiciones legales y en la Constitución Política de Colombia, le confiere facultades (entre muchas otras) a esta institución, para velar por la conservación de la atmósfera en condiciones que no causen molestias o daños o interfieran el desarrollo normal de la vida humana, animal o vegetal y de los recursos naturales renovables. La cual puede verse afectada por la ejecución de cualquier actividad que pueda producir de manera directa o indirecta daños ambientales como resultado de la emisión de contaminantes por fuentes fijas.

Es por lo anterior, que este ministerio mediante la creación de las Resoluciones 0909 del 5 de junio de 2008 y la 1309 del 13 de julio de 2010 (Colombia,

2008)(Colombia, 2010), dicta regulaciones de carácter general para controlar y reducir la contaminación atmosférica en el territorio nacional y establece los límites máximos permisibles de emisión, descarga, transporte o depósito de sustancias, productos, compuestos o cualquier otra materia que pueda afectar el medio ambiente o los recursos naturales renovables.

Debido a la amplia diversidad de las fuentes fijas generadoras de emisiones contaminantes atmosféricas, dichas resoluciones establecen los valores máximos permisibles para las sustancias de mayor producción e impacto a la atmósfera y que provienen de estas fuentes.

Entre las fuentes fijas productoras de emisiones pueden incluirse las siguientes: Equipos de combustión externa, centrales térmicas con diferentes capacidades instaladas de potencia, industrias de fabricación de productos textiles, fabricación de productos de la refinación del petróleo, industrias de producción de cemento, concreto y agregados, fabricación de productos de cerámica refractaria, no refractaria y de arcilla, instalaciones de tratamiento térmico de subproductos animales, instalaciones donde se realice tratamiento térmico a residuos y/o desechos industriales, instalaciones donde se realice tratamiento térmico a residuos no peligrosos, hornos crematorios, quemas controladas en áreas rurales y establecimientos de comercio y servicios.

Como puede verse, la cantidad de actividades que son reguladas mediante la implementación de las resoluciones dictadas por Minambiente, es bastante amplia. Y dado que el presente proyecto de investigación está orientado hacia el control de las emisiones de SO₂, solo se mencionará los valores permitidos como emisión, entre los que oscila este contaminante (ver Tabla 5).

No obstante, es importante mencionar que las otras sustancias contaminantes no son menos importantes y los valores permitidos por las normativas ambientales colombianas, pueden citarse en las Resoluciones 0909 del 5 de junio de 2008 y 1309 del 13 de julio de 2010, como ya se ha dicho.

Tabla 5. Valores permitidos para emisiones de SO₂, para las distintas fuentes fijas presentes en Colombia a condiciones de referencia (25 °C y 760 mmHg).

Substancia	Estándar de valor admisible (mg/m ³)	O ₂ de referencia (%)
SO ₂	50-2800**	3-16**

**Estos valores dependerán del tipo de fuente fija que se tenga y pueden encontrarse valores puntuales para cada fuente fija, en las Resoluciones 0909 del 5 de junio de 2008 y 1309 del 13 de julio de 2010.

Fuente: [Adaptado de: 1.(Colombia, 2008) 2.(Colombia, 2010)]

4. METODOLOGÍA

4.1 Presencia de piedra caliza en Colombia

La caliza es una roca que, al igual que el carbón y el hierro, han sido el eje del desarrollo minero e industrial de Colombia y se utiliza ampliamente en numerosos procesos, sobre todo en las industrias siderúrgica, cementera, ornamental y agrícola; sin embargo, su exploración y explotación se han efectuado de acuerdo con la demanda del mercado y su localización estratégica (Torres, 2012).

Actualmente, este material cuenta con un número mayor de yacimientos respecto a los estimados en diversos estudios realizados en la década de los 80, debido a que las exploraciones en busca de este mineral no han cesado desde entonces. (Franco, 2006) reporta un valor medido en las reservas, un poco mayor a los 1303 millones de toneladas para el año 2004.

A continuación, con el propósito de evidenciar el potencial mercado y explotación de materias primas de origen calcáreo que posee nuestro país, se mencionan de manera más detallada las zonas calcáreas presentes en Colombia. (Ver figura 2 y tabla 6)

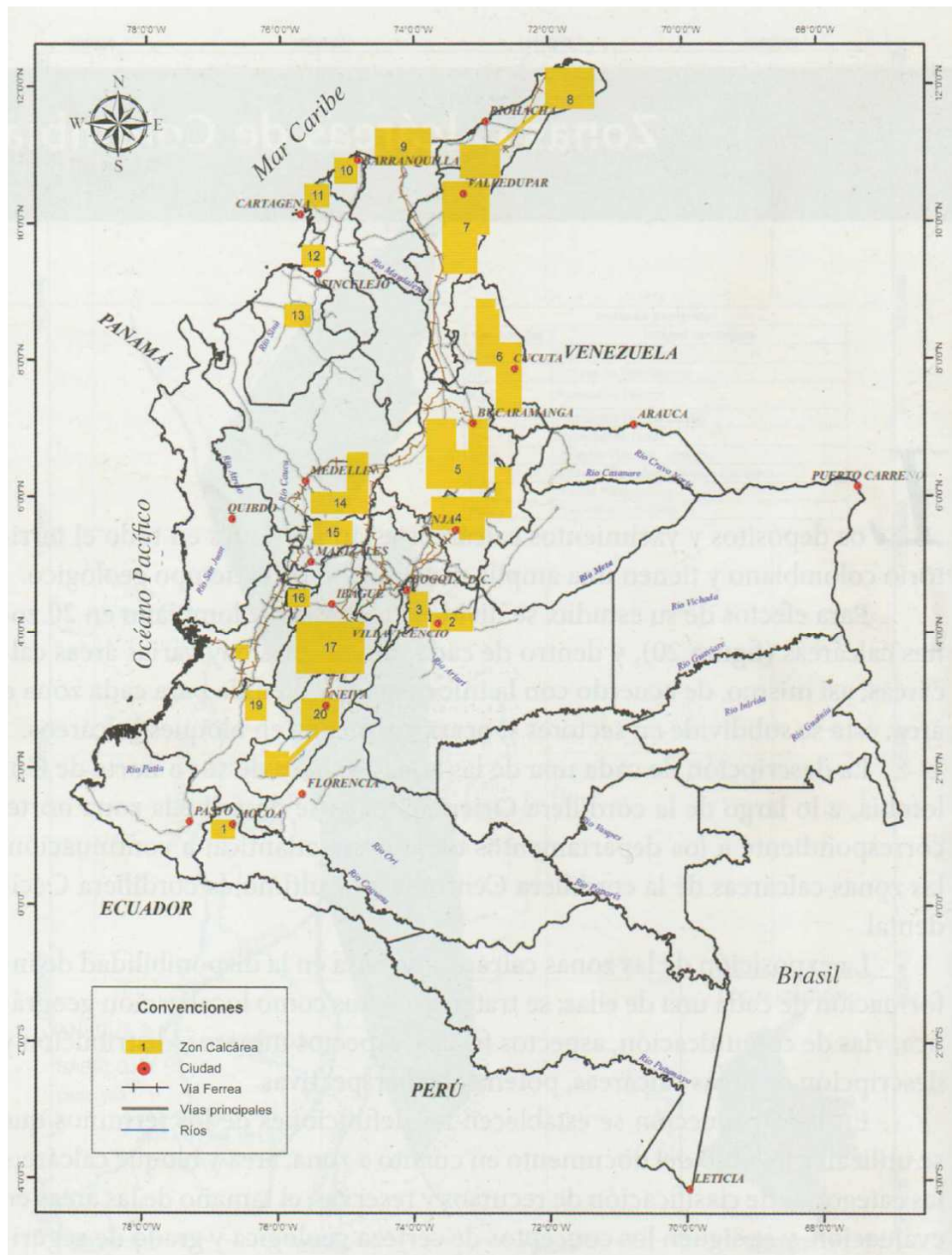


Figura 2. Depósitos calcáreos del territorio colombiano.
Fuente: [(Torres, 2012)]

Tabla 6. Descripción de los depósitos calcáreos del territorio colombiano.

Número	Zona	Área	Recursos potenciales aproximados (Tn)
1	Putumayo	Ninayaco San Francisco Titango	14'500.000
2	Meta	La Cal El Dorado	493'000.000
3	Cundinamarca	Guavio Rio Clarín Oriente de Bogotá	2036'800.000
4	Boyacá	Pesca-Betétiva y Duitama, Belén Villa de Leiva	136'470.000
5	Santander	La Cumbre-Zapatoca La Aguada-El Conchal Molagativa-Pangote	135'000.000
6	Norte de Santander	Mutiscua-Pangote Rosario-El Diamante Cúcuta-Pamplona Donjuana-Durania Santiago-Arboledas Santiago-Sardinata	211'400.000
7	Cesar	Aguachica Pelayo Pailitas La Jagua de Ibirico San Diego Bosconia	4020'000.000
8	La Guajira	Urumita Sabaneta Barrancas Hato Nuevo Laguna de Kuisa Flor de La Guajira Punta Espada	5000'000.000
9	Magdalena	La Guajira	66'700.000
10	Atlántico	La Popa Tubará Arroyo de Piedras Colina de Morisca	458'000.000
11	Bolívar	Ballesta Canalete-Loma de Piedra Turbaco Albornoz Cartagena Púa	2042'000.000
12	Sucre	Tolu Viejo	No calculados
13	Córdoba	La Cantera La Floresta	34'100.000
14	Antioquia	Versalles Santa Bárbara	2790'850.000

		Segovia Remedios Maceo Yolombó Puerto Berrio Abejorral Río Claro Nutibara Demasco-Fredonia Giraldo-Dabeiba	
15	Caldas	Manzanares Neira	5'310.000
16	Quindío	Puentetaba	30'650.000
17	Tolima	Lérida Venadillo San Luís-Rovira Madroño Cuacharacal	100'000.000
18	Valle del Cauca	Las Guacas La Llanada El Jaguar Portachuelo Mulaló San Marcos	86'100.000
19	Cauca	Pitayó Bolívar y San Joaquín Río Saija Corinto Tacueyó	2'100.000
20	Huila	Yaya Timaná La Troja Tarpeya	170'300.000
Recursos potenciales aproximados totales (Tn)			17.833'280.000

Fuente: [Adaptado de: 1.(Torres, 2012) 2.(Rodríguez, 1987)]

Los datos mostrados en la tabla 6, corresponden a la totalidad de las zonas con presencia de material calcáreo en el territorio nacional. Sin embargo, dado que el presente proyecto hace énfasis en el estudio de las calizas halladas en las regiones del Valle del Cauca y Cauca; se ampliarán las descripciones de estas zonas calcáreas que son objeto de estudio, al igual que las características del material calcáreo que puede hallarse en ellas.

4.1.1 Región del Valle del Cauca

4.1.1.1 Localización, extensión y vías de acceso

El departamento del Valle del Cauca se localiza al suroccidente del país. Limita al norte con los departamentos de Chocó y Risaralda, al oriente con los departamentos de Quindío y Tolima, al sur con el departamento de Cauca y por el occidente con el océano Pacífico; tiene una extensión de 22140 Km².

El departamento centra su sistema vial en el eje norte-sur, que forma parte de la carretera Panamericana y recorre el área plana de su territorio con bifurcaciones hacia Buenaventura, en el litoral pacífico; todos los municipios se comunican entre sí con Cali, la capital, y las principales ciudades del país.

Buenaventura es el puerto colombiano más importante sobre el océano Pacífico; por otra parte, también cuenta con el río Cauca, el cual permite la navegación de pequeñas embarcaciones, pero se utiliza poco.

4.1.1.2 Áreas calcáreas

En esta región se destaca la Formación Vijes definida como de edad oligocénica, para la cual, se calculan reservas de aproximadamente cien millones de toneladas y que tiene entre sus principales frentes de explotación a las zonas conocidas como Las Guacas, El Jagual, El Portachuelo, Mulaló y San Marcos, ubicadas entre los municipios de Vijes y Yumbo (ver figuras 3 y 4).

Las rocas que acompañan las calizas son constantes porque el yacimiento es pequeño y tiene por tanto, junto con las unidades de base y techo, una posición estratigráfica y cronoestratigráfica precisa y una composición única (ver figura 5).

En total, se conocen cinco bancos de caliza cuyos espesores oscilan entre 3 y 34 metros; para su identificación, se utiliza la nomenclatura A, B, C, D y E, donde el manto inferior E es el de mayor potencia (ver figura 5). Las calizas son ricas en fósiles, lo que ha permitido su datación.

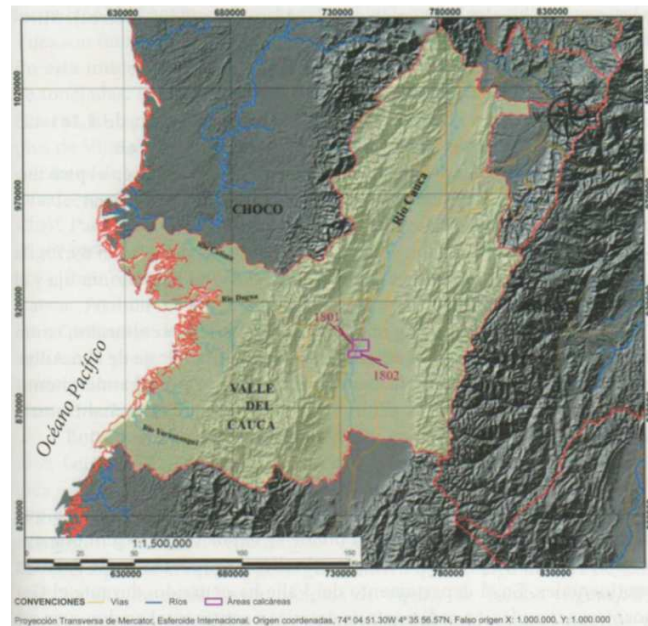


Figura 3. Áreas calcáreas presentes en el Departamento del Valle del Cauca.
Fuente: [(Torres, 2012)]

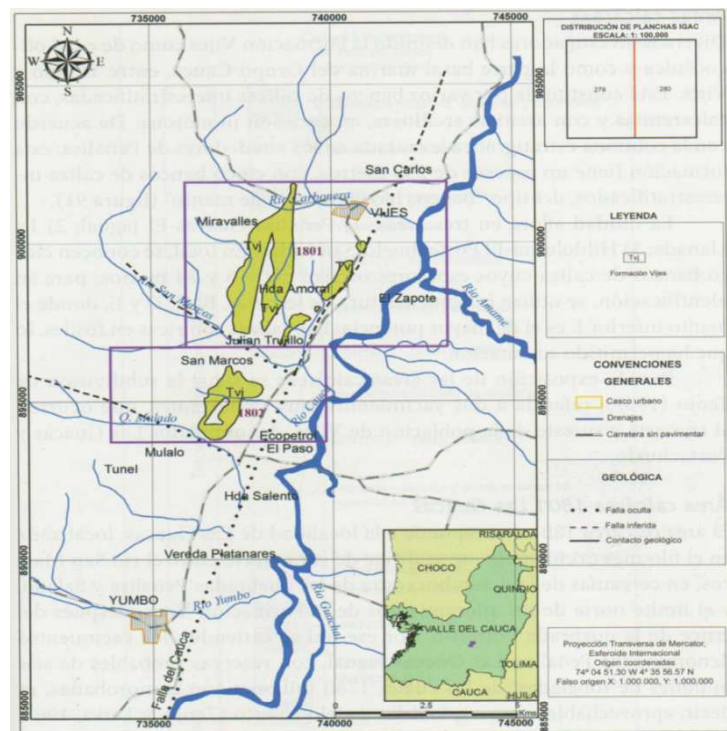


Figura 4. Zonas calcáreas del Departamento del Valle del Cauca y localización del área calcárea de Vives.
Fuente: [(Torres, 2012)]

Para los yacimientos denominados Peñalisa-Las Guacas-Jagual, se tienen reservas probables de seis millones de toneladas, de las cuales 1780 millones son comprobadas, es decir, aprovechables para explotarlas a cielo abierto. En un trabajo realizado por la entidad Geominas sobre los yacimientos en cuestión y los circundantes entre los ríos Mulaló y San Marcos, se comprobó un potencial de 70 millones de toneladas, encontrándose que 41 millones de éstas tienen más del 75% en carbonatos totales.

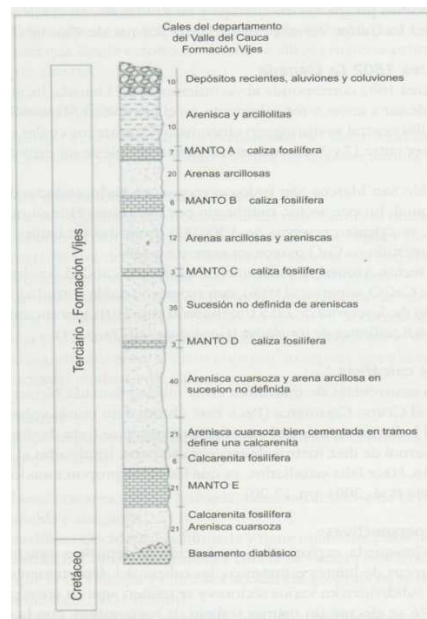


Figura 5. Columna estratigráfica de la Formación Vije.
Fuente: [(Torres, 2012)]

Por otra parte, en el filo San Marcos-San Isidro se reconocen las localidades de Hildoluma-Aromal-Portachuelo, donde se calculan reservas de 3.300.000 toneladas probables. Encontrándose en Portachuelo, un material con contenido en CaO al parecer superior al 45%. También es preciso mencionar que en esta región, se encuentran ocurrencias de mármoles en la unidad llamada Neises de Davies y en el Grupo Cajamarca. Este último dato puede volverse interesante para el hallazgo de mármol económico, porque se trata de dos intercalaciones de mármol de diez metros de espesor cada una. (Torres, 2012)

4.1.2 Región del Cauca

4.1.2.1 Localización, extensión y vías de acceso

El departamento del Cauca se localiza al suroccidente del país. Limita al norte con el Valle del Cauca, al oriente con los departamentos de Tolima, Huila y Caquetá, al sur con los departamentos de Nariño y Putumayo y al occidente con el océano Pacífico; tiene una superficie que alcanza los 29308 Km².

La carretera Panamericana atraviesa el departamento de norte a sur y lo comunica con el Valle del Cauca y Nariño, en tanto que la carretera Popayán-La Plata lo conecta con el departamento del Huila. La mayor parte de los municipios se comunican entre sí y con Popayán, su capital, que a su vez se conecta con las principales ciudades del país.

4.1.2.2 Áreas calcáreas

La presencia de rocas calcáreas en este departamento, se evidencia en la zona noreste de su territorio. La caliza cristalina o mármol se presenta en los sectores de Pitayó, Jambaló y Corinto (ver figuras 6 y 7), asociado a la Cordillera Central. Estas calizas son explotadas de manera ocasional y en menor escala.

Entre los yacimientos más importantes del Cauca, se consideran los de Pitayó, Bolívar, Río Saija y otros yacimientos menores, entre los que se encuentra el ubicado en el corregimiento de Tacueyó, municipio de Toribío (Ver figuras 6 y 7).

En cuanto al yacimiento de Pitayó, a éste se llega por la carretera de Piendamó-Silvia-Jambaló, desde las ciudades de Popayán o Cali. Sus calizas pertenecen al Grupo Cajamarca. Los análisis químicos de algunas de sus muestras, han arrojado porcentajes de CaCO₃ y MgCO₃ que oscilan entre el 89.82 y 97.98 % y entre el 0.00 y 3.81%, respectivamente. En cuanto al potencial estimado para este yacimiento, se calcula en 2.1 millones de toneladas, de las cuales 0.8 millones son explotables a cielo abierto. Algunos autores consideran que esta caliza es apta para la producción de cal agrícola y de cemento.

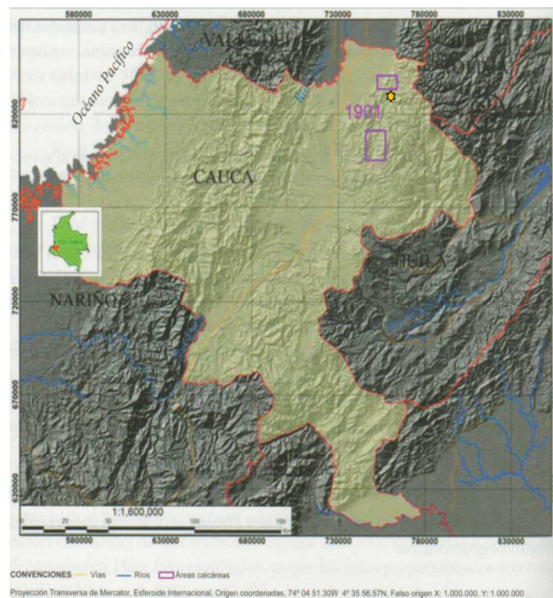


Figura 6. Áreas calcáreas presentes en el Departamento del Cauca.
Fuente: [(Torres, 2012)]

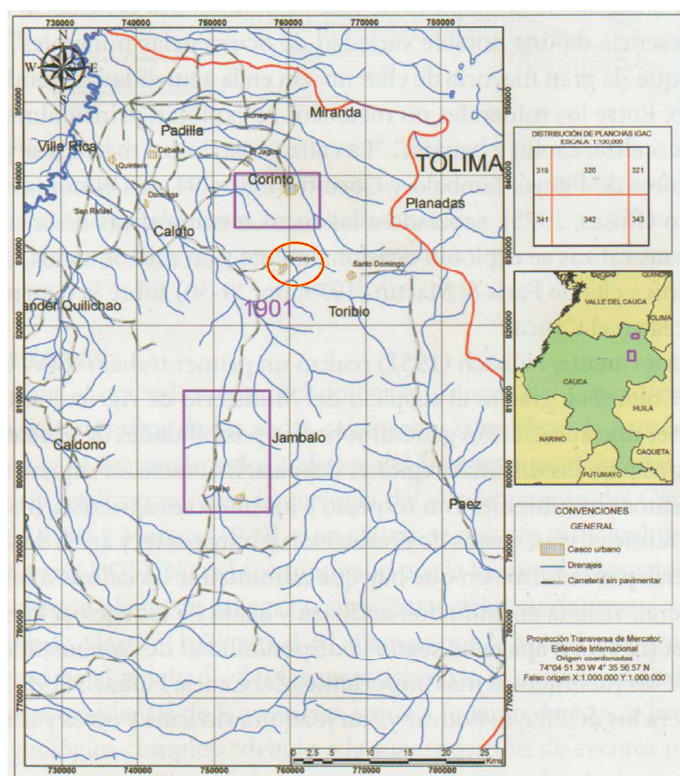


Figura 7. Zonas calcáreas del Departamento del Cauca y localización del área calcárea de Tacueyó.
Fuente: [(Torres, 2012)]

Por otra parte, se cuenta con un manto de dolomita con un alto potencial para la producción de cal agrícola, de unos diez metros de espesor, ubicado entre Bolívar y San Joaquín. Finalmente, dentro del municipio de Corinto, a ocho kilómetros al noreste del caserío Negro, entre los ríos Negro y Güengüe, se ha observado un depósito de caliza de 400 metros de longitud. (Torres, 2012)

4.2 Caracterización de las calizas obtenidas

Se pudieron recolectar en total 6 calizas diferentes, que fueron obtenidas de los corregimientos San Marcos y Mulaló (ambos del Municipio de Yumbo-Valle del Cauca) y Toribio (Municipio de Toribio-Cauca), respectivamente. La selección de estos puntos de explotación se dio básicamente, en el caso de la minas ubicadas en los Corregimiento San Marcos y Mulaló, por la facilidad que ofrecen las vías de acceso, al igual que por la colaboración del personal que labora en dichas canteras, las cuales son actualmente explotadas por las compañías Cementos San Marcos S.A y Cementos Argos S.A, respectivamente.

En el caso de la mina de Tacueyó, su selección se dio en primer lugar, por recomendación del director del presente proyecto, ya que conocía ciertas características de las calizas de este yacimiento y en segundo lugar, por la colaboración del grupo de trabajo que actualmente explota este yacimiento.

En este orden de ideas, las calizas obtenidas fueron rotuladas de la siguiente manera: **Caliza Alta CSM** y **Caliza Baja CSM** (obtenidas del yacimiento del Corregimiento San Marcos-Yumbo-Valle del Cauca), **Caliza La Calera** (obtenida del yacimiento del corregimiento Mulaló-Yumbo-Valle del Cauca) y **Caliza Gris Tacueyó**, **Caliza Negra Tacueyó** y **Caliza Blanco Tacueyó** (obtenidas del yacimiento ubicado en el Corregimiento de Tacueyó-Toribio-Cauca).

Con el fin de obtener la caracterización de estas calizas en cuanto a su composición, se procedió a realizarles a todas la prueba de fluorescencia de rayos X (FRX). Dicho análisis arrojaron los siguientes resultados (ver tabla 7):

Tabla 7. Resultados de los análisis obtenidos por FRX para las calizas recolectadas.

Caliza	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Pérdidas por ignición
Alta CSM	51,06	0,91	2,43	2,97	0,82	0,48	0,04	0,17	41,20
Baja CSM	39,27	2,43	3,72	16,49	0,90	0,55	0,08	0,21	34,21
Blanco Tacueyó	51,94	1,11	0,36	2,34	0,59	0,09	0,14	0,03	41,23
Gris Tacueyó	54,06	0,72	0,17	1,33	0,32	0,05	0,08	0,001	41,42
Negra Tacueyó	40,49	0,59	0,39	22,21	1,36	0,01	0,15	0,1	33,45
La Calera	45,41	1,77	2,13	11,04	1,00	0,07	0,13	No disponible	37,16

Los valores reportados en la tabla están en porcentaje másico.

Con base en esta caracterización se seleccionaron las calizas Gris y Blanco de Tacueyó y la caliza Alta CSM del Corregimiento San Marcos, por ser las que presentaron mayor cantidad de calcio (en forma de CaO); para ser utilizadas en los ensayos experimentales de adsorción de SO₂ y para determinar en cada una, su área superficial y la porosidad (*expresada mediante el volumen de los poros*).

Para la determinación de la porosidad y el área superficial, las muestras de las calizas fueron enviadas al Laboratorio del Grupo de Investigación de Ciencia y Tecnología del Carbón de la Universidad del Valle, donde fueron calculadas usando el equipo de análisis BET micromeritics ASAP 2020. Los valores de estas propiedades obtenidos para las calizas Gris y Blanco de Tacueyó y la caliza Alta CSM del Corregimiento San Marcos, se muestran en la tabla 8.

En cuanto a la densidad, se determinó por medio de gravimetría; utilizando para cada caliza, una probeta graduada de 250 mL a la que fue adicionado un volumen conocido de agua (100 mL en cada caso); para posteriormente agregar una masa conocida de caliza (aproximadamente 20 g en cada caso). Dicho procedimiento permitió calcular la densidad del material sólido, mediante la variación en la lectura del volumen inicial de agua en la probeta. La figura 8 muestra el montaje experimental usado para este propósito; mientras que los resultados de las densidades calculadas para cada caliza, se muestran en la tabla 8.

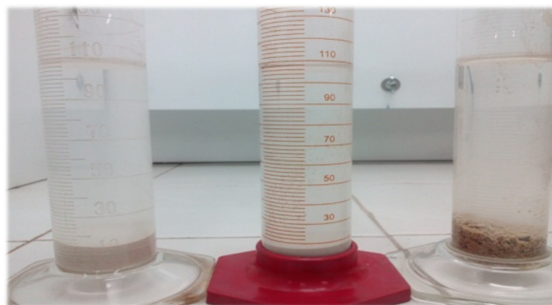


Figura 8. Montaje empleado para la determinación de la densidad de las calizas.

Tabla 8. Densidades para las muestras de caliza recolectadas y porosidades y áreas superficiales de las calizas empleadas en las pruebas experimentales de adsorción de SO₂.

Caliza	Densidad (Kg/m ³)	Porosidad/Volumen de poros (cm ³ /g)		Área superficial BET (m ² /g)
		Adsorción	Desorción	
Blanco Tacueyó (106-150 µm)	2500.01	0.001515 (menores que 1266.211 Å)	0.000790 (menores que 582.630 Å)	0.1973
Blanco Tacueyó (180-300 µm)	2500.01	N/D	N/D	N/D
Gris Tacueyó (106-150 µm)	2857.17	0.001121 (menores que 1277.557 Å)	0.000338 (menores que 607.341 Å)	0.0015
Gris Tacueyó (180-300 µm)	2857.17	0.000847 (menores que 1251.709 Å)	0.000445 (menores que 607.030 Å)	0.0660
Alta CSM (106-150 µm)	2500.08	0.008069 (menores que 1269.370 Å)	0.006285 (menores que 598.107 Å)	2.0409
Alta CSM (180-300 µm)	2500.08	0.005985 (menores que 1280.799 Å)	0.005196 (menores que 700.196 Å)	1.6767
Baja CSM (106-150 µm)	2041.89	0.011172 (menores que 1271.430 Å)	0.009939 (menores que 625.096 Å)	4.8542
Baja CSM (180-300 µm)	2041.89	0.005784 (menores que 1275.328 Å)	0.005234 (menores que 643.489 Å)	2.5140
La Calera (106-300 µm)	2506.60	---		---
Negra Tacueyó (106-300 µm)	2533.36	---		---

N/D: no disponible por dificultades o fallas presentadas durante el procedimiento de análisis.

4.3 Ensayos experimentales

En la experimentación se utilizaron tres rocas calizas: Blanca Tacueyó, Gris Tacueyó y Alta CSM. Estas fueron seleccionadas por tener la mayor cantidad de calcio según el resultado de la prueba de FRX. La caliza Alta CSM fue sometida a un proceso de reducción de tamaño en donde primero se pasó por una trituradora

de mandíbulas, ubicada en la planta piloto de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle y posteriormente fue reducida a su tamaño final, mediante impacto manual con una porra. Posteriormente se tamizó cada una de las rocas seleccionadas y se tomaron las muestras retenidas en los tamices 50, 60, 80, 100, 120 y 140 de la serie Tyler, esto, con el fin de estudiar la influencia del tamaño de partícula (Dp) en el fenómeno de adsorción de azufre; para esto se preparó un total de 6 muestras, como puede verse en la tabla 9.

Tabla 9. Nomenclatura y rangos de diámetros de partícula, usados para el grupo de muestras empleadas en los ensayos experimentales.

Muestra	Rango del tamaño de partícula (µm)
1. Blanco Tacueyó Dp alto	180-300
2. Blanco Tacueyó Dp bajo	106-150
3. Gris Tacueyó Dp alto	180-300
4. Gris Tacueyó Dp bajo	106-150
5. CSM Alta Dp Alto	180-300
6. CSM Alta Dp Bajo	106-150

Las calizas fueron obtenidas mezclando masas iguales de los materiales retenidos en las mallas 50, 60 y 80 (para las rocas con Dp altos) y los retenidos en las mallas 100, 120 y 140 (para las piedras con Dp bajo).

4.3.2 Calcinación de la piedra caliza.

Con el propósito de conocer el comportamiento de la curva de calcinación de cada caliza (para efectos de fijar la temperatura de operación a utilizar en los ensayos experimentales), al igual que los valores de temperatura en los que se obtienen condiciones de operación calcinantes o no calcinantes, las muestras fueron sometidas a análisis termogravimétrico (TGA), empleando un equipo TGA (termobalanza) ubicado en el Laboratorio Combustión Combustibles de la Universidad del Valle. Allí fueron sometidas a calentamiento con una rata de aumento de temperatura de aproximadamente 20 °C/min (en atmósfera de nitrógeno, empleando un flujo de 5 L/h de este gas), hasta alcanzar una temperatura de 900 °C y se sostuvo a esta temperatura hasta que no se presentaran cambios significativos en los datos proporcionados por la termobalanza (los comportamientos obtenidos, se muestran más adelante en la figura 13).

4.3.3 Montaje experimental.

Las pruebas de adsorción de azufre con piedra caliza se realizaron en una mufla marca Terrígeno, Modelo D8 (situada en el Laboratorio Combustión Combustibles de la Universidad del Valle), en la que se introdujo un soporte que sostuvo las dos cestillas que sirvieron como contenedores de las masas de caliza durante cada ensayo de sulfatación. Adicionalmente, se acondicionó la entrada de la mezcla de aire y SO_2 , para que ingresara por la parte superior del equipo de calentamiento. En la figura 9 se ilustra el montaje experimental.



Figura 9. Montaje experimental usado durante las pruebas de sulfatación de las calizas.

Para obtener la mezcla de gases se utilizó una te que unía los flujos de aire y SO_2 que posteriormente eran llevados a la mufla. Para regular el caudal de los flujos, se utilizaron medidores de flujo (rotámetros) para las corrientes de aire y SO_2 .

4.3.4 Pruebas en mufla.

La experimentación consistió en introducir a la mufla 2 cestillas, cada una con 1 g de caliza. Estas fueron sometidas a calentamiento a razón de $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se introducían 60 L/h de una mezcla gaseosa que contenía 90 % aire y 10 % SO_2 en volumen, durante tiempos de 30, 60, 75, 90, 105, 120 y 180 minutos, este

procedimiento se repitió para cada una de las 6 calizas de la tabla 9. La presión de operación estuvo determinada por la presión atmosférica local de la ciudad de Santiago de Cali, la cual presenta un valor medio de 750 mmHg.

4.3.5 Condiciones que influenciaron la fijación de las condiciones experimentales.

La adsorción de azufre depende de ciertas variables de operación y del sorbente empleado, dos variables muy importantes son la relación molar calcio-azufre (Ca/S) y la temperatura. En la figura 10 se muestra el efecto de estas dos variables sobre la captura de SO₂.

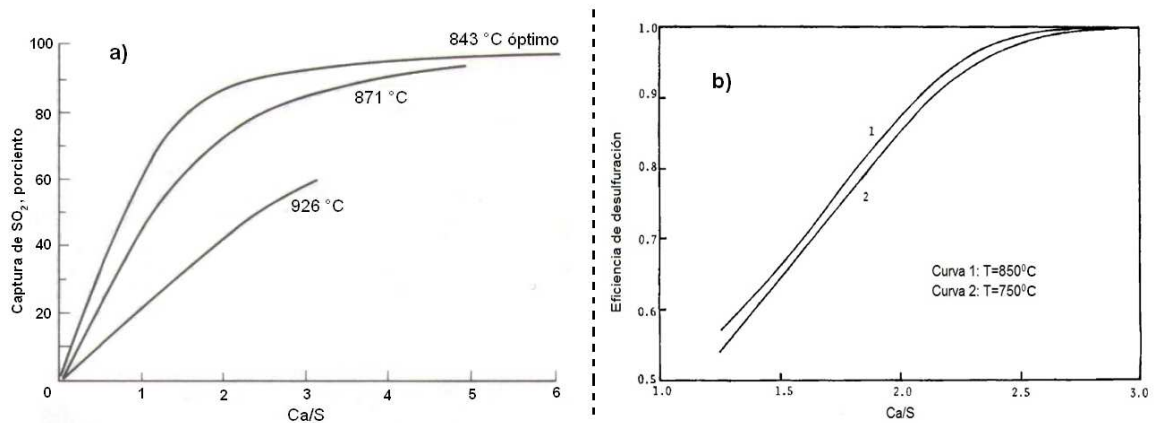


Figura 10. Efecto de la relación molar Ca/S y de la temperatura sobre la captura de SO₂.

Fuente: [Adaptado de: a) (Perry et al, 1998) b) (Ho et al, 1986)]

En la figura 10 se aprecia que a medida que se aumenta la relación Ca/S se obtienen mejores remociones de SO₂, pero es deseable minimizar la adición de calcio ya que esto conlleva a un mayor gasto del sorbente, calor perdido durante la calcinación y una mayor cantidad de desechos generados.

Como muestra la figura 10a a temperaturas mayores a 843 °C la captura de azufre decrece. Una tendencia semejante se observa en la figura 10b, solo que en esta se muestra la temperatura de 850 °C como la de mayor eficiencia de desulfuración. Por tanto, es recomendable trabajar a temperaturas cercanas a los 843 °C o en su defecto, a 850 °C. Otros parámetros que influyen en el fenómeno de adsorción de SO₂, son el tamaño de partícula, el aire en exceso y la concentración de SO₂.

Por otro lado, el tamaño de partícula también interviene en el proceso de sulfatación, ya que está directamente relacionado con el área superficial, por lo que a menor tamaño se ofrece una mayor superficie de contacto lo cual favorece el atrapamiento del azufre. En estudios como el realizado por (García-Labiano et al, 2011), se demuestra cómo a medida que se disminuye el tamaño de partícula mejora la adsorción de azufre. En la figura 11 se muestra lo dicho anteriormente y se ve que hay una diferencia notoria entre los distintos tamaños.

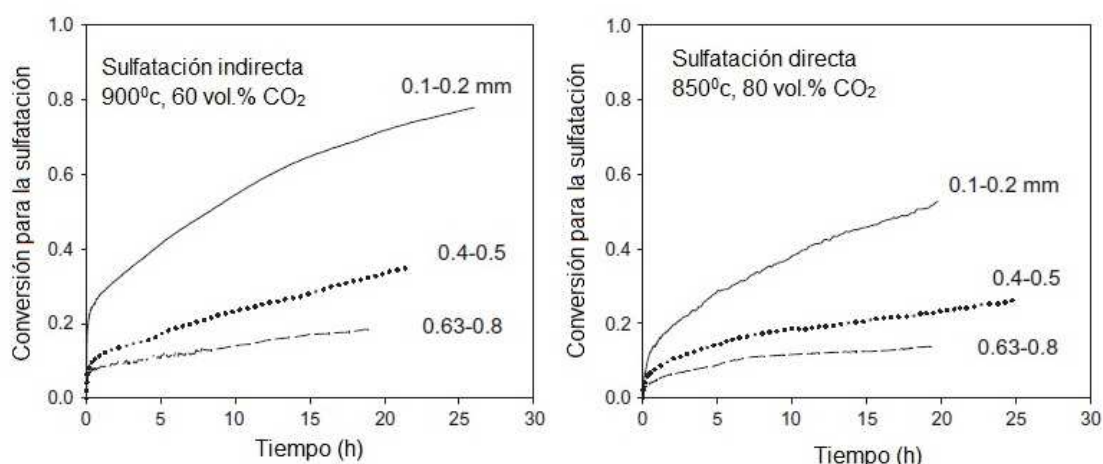


Figura 11. Efecto del tamaño de partícula sobre el proceso de sulfatación de calizas.

Fuente: (García-Labiano et al, 2011)

Adicionalmente, el aire en exceso tiene un efecto positivo en la captura de SO₂ ya que las condiciones oxidantes favorecen la reacción de sulfatación, mientras que las condiciones reductoras favorecen la descomposición del CaSO₄ en O₂, SO₂ y CaO (Echeverry, Betancourt, 2011).

Otra condición que favorece la remoción de azufre usando sorbentes cálcicos, está relacionado de manera directa con la concentración de SO₂, lo que es confirmado por el trabajo de los autores (García-Labiano et al, 2011), quienes reportaron conversiones más altas en las calizas cuando trabajaron a altas concentraciones de SO₂ (como lo muestra la figura 12).

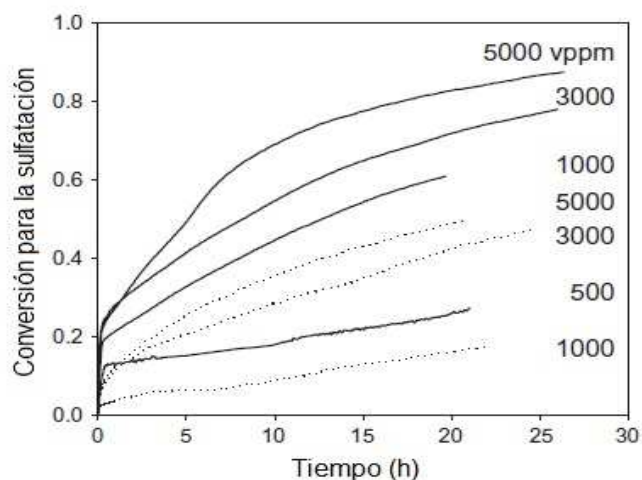


Figura 12. Influencia de la concentración del SO_2 durante la sulfatación de la caliza. Dp: 100-200 micras. Sulfatación directa (····). Sulfatación indirecta (—). Fuente: [(García-Labiano et al, 2011)]

4.3.6 Análisis de Azufre.

Para determinar la cantidad de dióxido de azufre capturado por la caliza, se hizo un análisis de azufre elemental a las muestras sulfatadas en el equipo determinador de azufre S632 marca LECO, del Laboratorio Combustión Combustibles de la Universidad del Valle.

El valor suministrado por dicho equipo, indica el porcentaje másico del azufre elemental contenido en cada muestra analizada. Este valor es especialmente importante ya que con éste y por medio de balance estequiométrico de la reacción de sulfatación, se puede hallar un estimado de la masa de producto obtenido como CaSO_4 .

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Análisis termogravimétrico de las calizas

Las curvas de calcinación obtenidas para las muestras de caliza empleadas durante la experimentación de adsorción de SO_2 (Blanco Tacueyó, Alta CSM y Gris Tacueyó) y que fueron generadas por medio del software del equipo TGA del Laboratorio Combustión Combustibles de la Universidad del Valle, son mostradas a continuación en la figura 13:

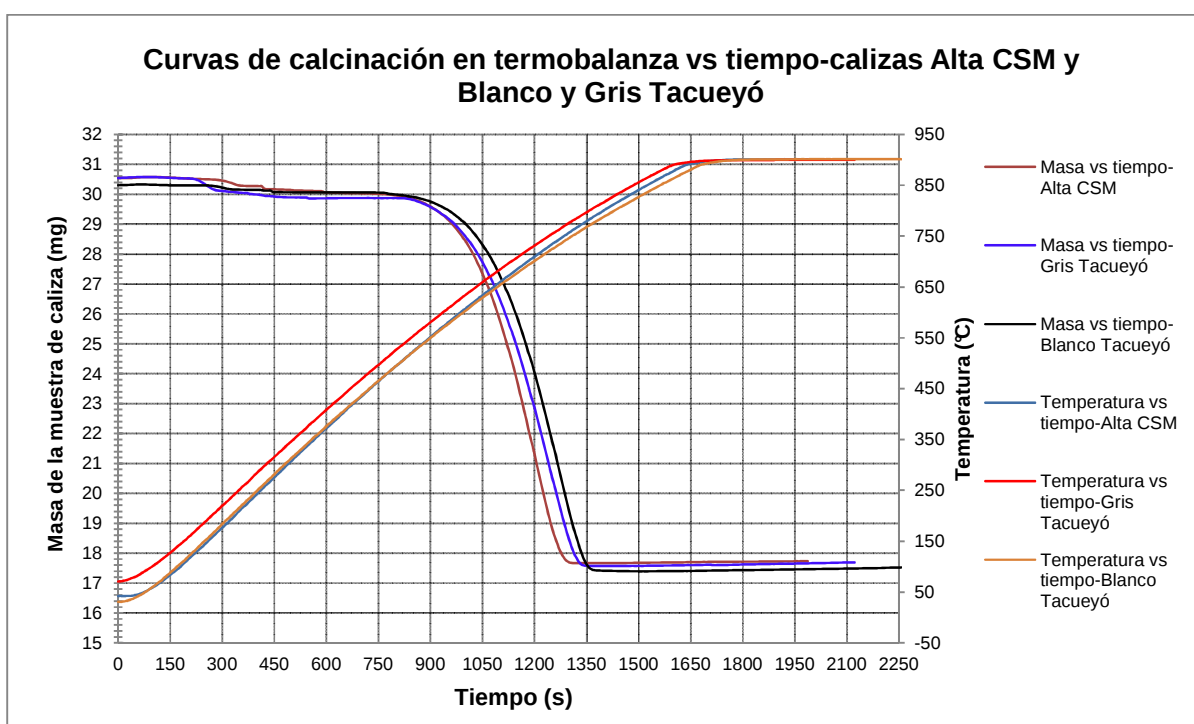


Figura 13. Curvas de calcinación realizadas en equipo termobalanza en función del tiempo, para las calizas Alta CSM, Gris Tacueyó y Blanco Tacueyó.

En las curvas de calcinación de la figura 13, se puede observar que todas las muestras tuvieron un comportamiento muy parecido, en donde al principio hubo un descenso lento en el peso, en el que se presume, se perdió parte del material volátil de cada caliza.

Luego hay un cambio de pendiente en donde la pérdida de masa se acelera, lo que da indicios de que ha comenzado la calcinación del CaCO_3 y por ende, se libera CO_2 . Finalmente, se presenta un nuevo cambio de pendiente en donde se

llega casi a una línea horizontal con poca variación en los datos, lo cual hace pensar que probablemente todo el carbonato de calcio se ha convertido en óxido de calcio.

La temperatura de inicio de la calcinación se presenta cuando se registra el fuerte cambio de pendiente (que es cuando se inicia la etapa de mayor aceleración en la pérdida de masa). Así, se tiene que las temperaturas de inicio de la calcinación son aproximadamente 556,4 °C, 510,9 °C y 486,8 °C para las calizas Gris Tacueyó, Alta CSM y Blanca Tacueyó, respectivamente. Con esto se confirmó que las pruebas en la mufla se realizaron bajo condiciones calcinantes. Además, se puede apreciar en la figura 13, que a una temperatura de 850 °C ya ha terminado la etapa de calcinación (conversión del CaCO_3 a CaO) para las tres muestras, lo que indica que durante la experimentación se realizó sulfatación indirecta.

El comportamiento anterior fue apropiado si se tiene en cuenta que en los resultados de la investigación realizada por (García-Labiano et al, 2011), estos concluyeron que el hecho de operar bajo condiciones calcinantes, permite obtener mayores conversiones de sulfatación debido a que se mejora la difusión de la fase gaseosa a través del sistema poroso de las partículas sólidas, además, porque el CaO formado ofrece mayores valores de reactividad, porosidad y área específica a diferencia de las partículas no calcinadas.

Adicionalmente, se obtuvo que las muestras perdieron un poco más del 40% de peso en todo el proceso, siendo la caliza Blanca Tacueyó la que menos masa perdió, presentando un valor aproximado de 41,2% de masa perdida, mientras la Alta CSM, fue la que más perdió con aproximadamente un 42,0%. En cuanto a la muestra de caliza Gris Tacueyó, mostró una reducción de masa de alrededor del 41,5% de la inicial. Estos resultados tan semejantes entre sí, pueden considerarse como razonables ya que estas calizas presentan composiciones químicas muy similares.

5.2 Contenidos de azufre para las calizas sulfatadas.

El análisis de azufre resulta útil en la determinación de la capacidad de captura de SO_2 . En las tablas 10 y 11, se muestran los resultados de los análisis de azufre (*en porcentaje en peso*) realizados para las muestras trabajadas, en los rangos de tamaño de partícula correspondientes a los diámetros de partícula alto y bajo, respectivamente:

Tabla 10. Porcentaje de azufre elemental (%S) de las calizas sulfatadas con Dp alto.

Tiempo	Blanco Tacueyó Dp Alto		Gris Tacueyó Dp Alto		CSM Alta Dp Alto	
	Prueba 1 (%)	Prueba 2 (%)	Prueba 1 (%)	Prueba 2 (%)	Prueba 1 (%)	Prueba 2 (%)
0	0	0	0	0	0	0
30	10,6	10,5	12	12,6	14,5	14,4
60	13,1	12,6	14,7	13,1	15	14,8
75	13,6	13,9	14,7	14,9	15,5	16,5
90	14,6	14,9	15,1	15,8	17,9	17
105	15,4	15,1	17,2	16,2	18,5	19
120	16,5	16,3	18,4	18,7	18,7	19,4
180	18,8	19,5	20,8	21,2	20,4	20,1

Tabla 11. Porcentaje de azufre elemental (%S) de las calizas sulfatadas con Dp bajo.

Tiempo	Blanco Tacueyó Dp Bajo		Gris Tacueyó Dp Bajo		CSM Alta Dp Bajo	
	Prueba 1 (%)	Prueba 2 (%)	Prueba 1 (%)	Prueba 2 (%)	Prueba 1 (%)	Prueba 2 (%)
0	0	0	0	0	0	0
30	10,9	10,9	12,9	12,6	14,1	13,8
60	14	13,5	13,9	14,5	14,8	14,4
75	15,2	15	14,7	14,9	15,9	15,1
90	16,2	16	15,8	15,7	16,7	16,7
105	17,2	18	16,9	16,6	17	17,7
120	20,6	19,9	19,6	18,8	18	18,4
180	21,4	21,6	20,3	19,7	22,1	21,5

El tiempo cero corresponde al inicio del proceso de adsorción de SO₂, es decir, cuando se ha alcanzado la temperatura de trabajo de 850 °C, por lo que se asume que en ese instante no se ha capturado nada de dióxido de azufre y por tanto, el porcentaje de azufre será cero.

En las tablas 10 y 11 se aprecia que el mayor cambio cuantitativo en el porcentaje de azufre se dio en la primera media hora, etapa en la que todas las muestras sobrepasaron el 50% del valor máximo en contenido de azufre que lograron para un tiempo total de tres horas; lo que pone en evidencia que estas calizas poseen un grado de reactividad relativamente alto y por tanto es muy probable que

puedan utilizarse como sorbentes de SO_2 de sistemas de combustión a escala industrial.

También, puede verse que para las calizas Blanco Tacueyó y Alta CSM los diámetros bajos tuvieron una mayor retención de azufre, lo cual es soportado por los resultados obtenidos por (García-Labiano et al, 2011), ya que los diámetros bajos de ambas muestras registraron superficies específicas superiores a las halladas para los diámetros altos (ver tabla 8), lo que se relaciona con una mayor exposición de cada partícula de sorbente para que entre en contacto y reaccione con el gas.

A diferencia de lo anterior, en el caso de la caliza Gris Tacueyó, los diámetros altos fueron los que capturaron una mayor cantidad de azufre; comportamiento que puede atribuirse al hecho de que los diámetros altos de esta muestra, reportaron una mayor área superficial disponible para la deposición del SO_2 que los diámetros bajos de esta (ver tabla 8).

El mayor porcentaje de azufre para un tiempo de tres horas, lo obtuvo la caliza Alta CSM Dp bajo con un 22,1%, mientras que el menor valor lo registró la muestra Blanca Tacueyó Dp alto con un 18,8%. Ninguna alcanzó el valor máximo teórico posible de aproximadamente 23,5%, el cual se obtendría cuando todo el CaCO_3/CaO haya(n) sido convertido(s) en sulfato de calcio.

Sin embargo, era de esperarse que ninguna de las calizas llegara hasta un 23,5% de azufre retenido, puesto que como lo plantean autores como (García-Labiano et al, 2011)(Hu et al, 2006)(Muñoz et al, 1997)(Adánez et al, 2000)(Shimizu et al, 2001)(Guelli et al, 2010)(Ogenga et al, 2010)(Noiriel et al, 2009) (Cheng et al, 2012)(Armstrong et al, 2013), entre otros, este tipo de reacción posee un mecanismo de reacción bastante complejo de tipo cinético y difusional y que es atribuido a múltiples variables como sinterización del material sorbente, presencia impurezas en el mismo, presiones de operación, composición de la mezcla gaseosa a tratar, diámetros de partícula del mineral abarcando inclusive tiempos de reacción; lo cual hace que sea igualmente dificultoso controlar tantas variables al mismo tiempo en un montaje experimental como el empleado en la presente investigación.

Con base en los resultados obtenidos en los análisis FRX y de azufre realizados, puede decirse que el comportamiento de la caliza Alta CSM como la de mayor retención de azufre - a pesar de ser la de más baja cantidad de calcio (CaO) entre

las tres probadas como sorbentes (ver tabla 7) -, pudo deberse a que fue la muestra que presentó mayor cantidad de impurezas bajo la forma de MgO , Na_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 y K_2O ; las cuales forman parte de un grupo un poco más grande de impurezas (aditivos).

Según lo encontrado en estudios como los realizados por (Hu et al, 2006) (Borgwardt et al, 1987)(Fuertes et al, 1996)(Adanez et al, 1997) (Matzukata et al, 1996)(Xie et al, 1999)(Fan et al., 1997), entre otros, la presencia de las impurezas mencionadas, tienen un aporte positivo en el aumento de la razón de sulfatación de las calizas, al intervenir como actores que aumentan la reactividad de las mismas y cuyo fundamento se encuentra en que permiten la formación de eutécticos que poseen la capacidad de conservar los poros abiertos del material sólido y por tanto, reducen la resistencia a la difusión hacia el interior de la partícula.

Según los autores mencionados previamente y que estudiaron la influencia de diversos aditivos en la caliza durante el proceso sulfatación, la difusión al interior de la partícula es un factor muy importante que controla la reacción de sulfatación total. Por esto, la relacionaron con la presencia de puntos defectuosos a nivel microscópico en la red cristalina del material sólido que aumentan a medida que lo hace la temperatura; explicación que logra tener bases termodinámicas ya que el aumento de los puntos defectuosos incrementa el desorden y por tanto también la entropía (pudiendo estar relacionada con el aumento de la porosidad). Esta es entonces la razón por la que se resalta la importancia de estos puntos defectuosos como medios que favorecen una mejor difusión en el estado sólido.

En adición, dado que el mejoramiento de la variable de difusión en estado sólido (aumento de los puntos defectuosos), es inversamente proporcional a la presión parcial de CO_2 , puede decirse que en el caso del presente trabajo, esta variable estuvo poco afectada ya que la mezcla gaseosa usada no presentó cantidades de CO_2 lo suficientemente altas como para afectarla (mezcla básicamente de aire- SO_2).

La justificación para el hecho de no haber usado una mezcla gaseosa con presencia de CO_2 , estuvo fundamentada en los resultados obtenidos en la investigación efectuada por (García-Labiano et al, 2011), ya que estos observaron que para condiciones dadas de operación durante sus estudios de sulfatación de sorbentes cálcicos, la concentración de este gas no afectó la conversión de sulfatación.

De otro lado, como una herramienta de ayuda que permitiera visualizar de mejor manera qué tendencia tuvo el fenómeno de adsorción de azufre en función del tiempo, se tomó un promedio aritmético entre los porcentajes de azufre elemental de las dos pruebas que se realizaron para cada nivel de la experimentación y diámetros de partícula dados (tablas 10 y 11), para graficarlos en función del tiempo.

Las gráficas con las tendencias obtenidas con base en los resultados de las pruebas de sulfatación a diámetros de partícula bajos y altos, se muestran a continuación en las figuras 14 y 15, respectivamente:

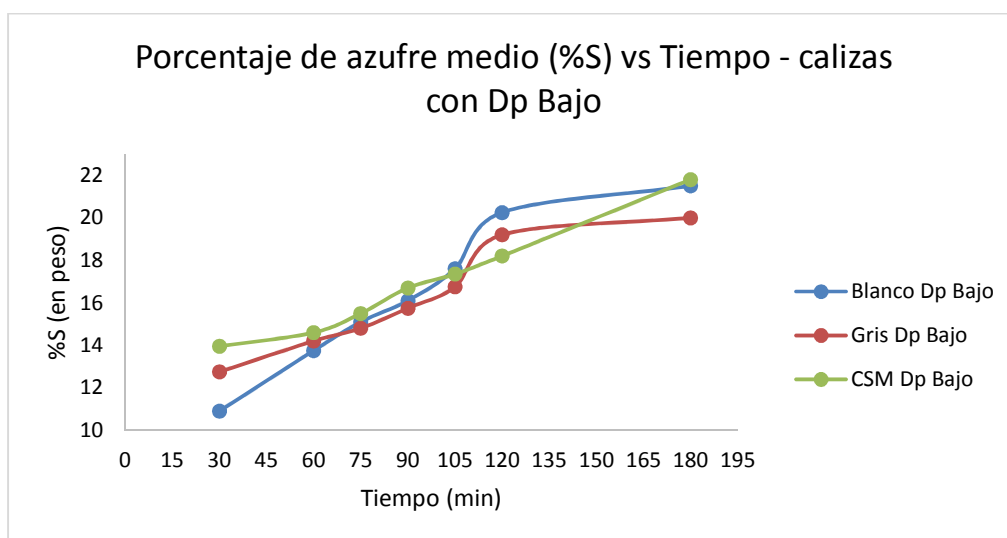


Figura 14. Porcentaje de azufre medio vs tiempo para las muestras con tamaño de partícula bajo.

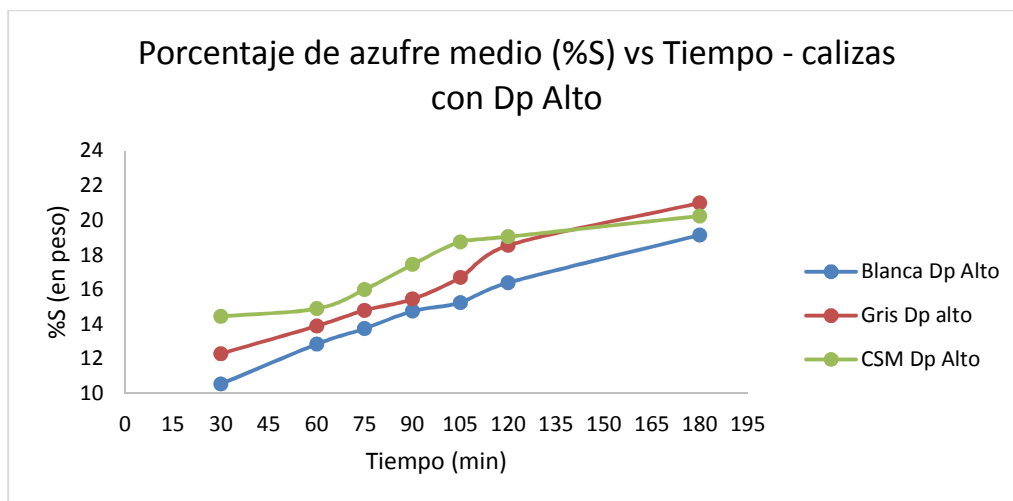


Figura 15. Porcentaje de azufre medio vs tiempo para muestras con tamaño de partícula alto.

En las figuras 14 y 15 no se puede encontrar una tendencia regular a lo largo del tiempo, pero sí se evidencian algunas similitudes y diferencias. Por ejemplo, se puede observar que hay cambios de tendencia en los tiempos de 30 y 115 minutos; ya que entre estos tiempos la gráfica se asemeja a una línea recta. Sin embargo, a partir de los 120 minutos hasta los 180 minutos; las muestras presentaron distintos comportamientos.

En el caso de las calizas provenientes del yacimiento de Tacueyó, tanto la Blanco como la Gris (en sus diámetros altos y bajos), tendieron a formar una curva; con excepción de la Blanco Tacueyó (Dp alto), la cual registró una tendencia de tipo lineal pero con una ligera curvatura presentada a los 105 minutos. Por último, de ambas figuras se puede observar que la caliza Alta CSM mantiene una tendencia en forma lineal pero con ligeros cambios de pendiente a lo largo del tiempo.

5.4 Conversión de la caliza

Por estequiometría el valor máximo de porcentaje de azufre (%S) en el producto es 23,5 aproximadamente, esto se da cuando la muestra sulfatada es CaSO_4 puro y por tanto el %S corresponde al peso molecular del azufre sobre el peso molecular del sulfato de calcio; o lo que es lo mismo, en una molécula de CaSO_4 (cuya masa molecular es 136,14 g/mol), 32,06 g serán aportados por la molécula de azufre contenida en ella.

Con el fin de conocer el avance de la reacción de sulfatación en cada uno de los tiempos estudiados, se determinó la conversión de cada muestra sulfatada de la siguiente forma: primero se calculó la masa de azufre (S) retenida en cada uno de los ensayos experimentales; esto se hace multiplicando la masa de la muestra final por el %S obtenido del sulfurometro Leco S632.

La masa de S encontrada, permite calcular las moles de S y por relación estequiométrica, las moles de este elemento son las mismas que las del sulfato de calcio asumiendo que todo el SO_2 que reaccionó se convirtió en CaSO_4 .

Con los moles de sulfato de calcio y la estequiometría de la reacción de sulfatación indirecta, se hallan las moles de CaO que reaccionaron por medio de un balance de masa. Finalmente se calcula la conversión de la caliza dividiendo las moles de óxido de calcio que reaccionaron sobre las moles iniciales de CaO.

En las tablas 13 y 14 de los anexos (ANEXO A), se muestran las conversiones calculadas para las muestras tratadas usando el procedimiento de cálculo anteriormente descrito.

Por otro lado, con el fin de observar el comportamiento presentado por las conversiones de las calizas en el tiempo, se calculó las medias aritméticas para las conversiones de reacción de las dos pruebas realizadas a cada nivel dentro de la experimentación (ver tablas 13 y 14), para graficarlas en función del tiempo. Estos comportamientos se pueden ver en las figuras 16 y 17, respectivamente.

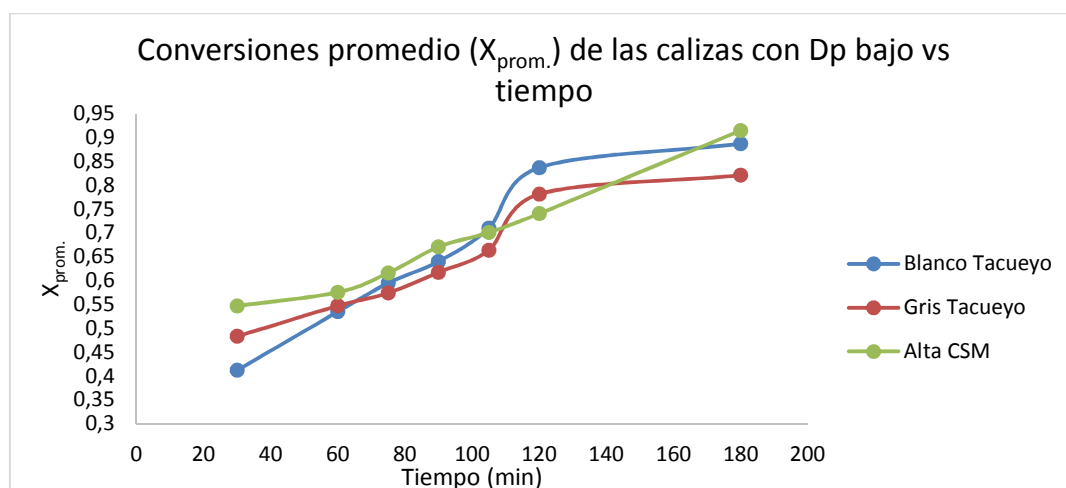


Figura 16. Conversiones promedio vs tiempo para las muestras con tamaño de partícula bajo.

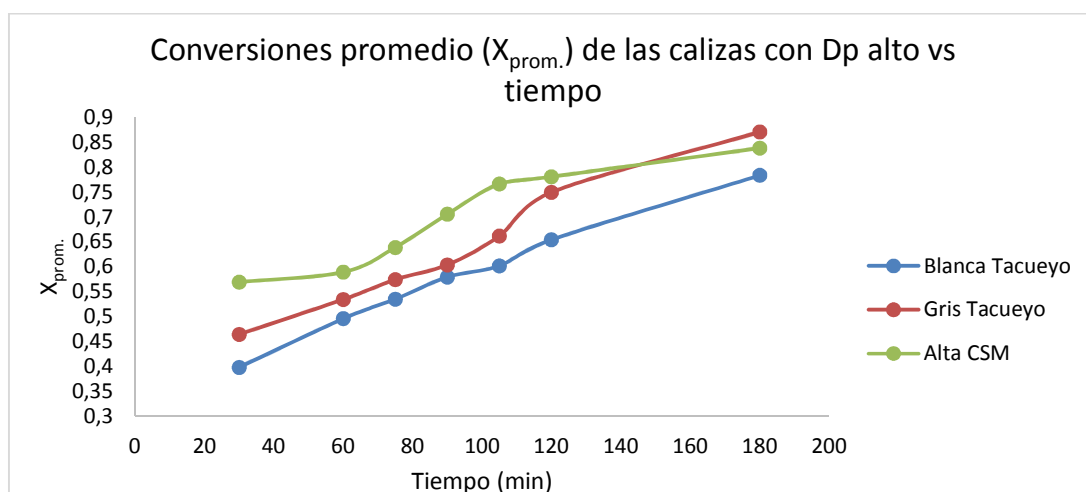


Figura 17. Conversiones promedio vs tiempo para las muestras con tamaño de partícula alto.

En las figuras 16 y 17 se puede observar que las calizas empleadas presentan buena reactividad ya que en tan solo 30 minutos en las condiciones experimentales utilizadas se obtienen conversiones molares entre 39 y 57%, teniendo la mayor conversión en la caliza alta CSM Dp alto y la más baja en la muestra Blanco Tacueyó Dp alto.

Para un tiempo de 3 horas se obtuvieron conversiones entre 76 y 93% donde nuevamente la caliza Blanco Tacueyó Dp alto obtuvo el valor más bajo, mientras que la alta CSM mostro la mejor conversión solo que para diámetros bajos.

De ambas figuras, también se observa que los diámetros bajos de las calizas Blanca Tacueyó y Alta CSM (106-150 μm) a diferencia de los diámetros altos (180-300 μm), presentaron las mayores conversiones al final del proceso. Comportamiento que está acorde a lo esperado, porque según los resultados para las áreas superficiales calculadas por el análisis BET (tabla 8, exceptuando la de la muestra Blanco Tacueyó (180-300 μm), al no alcanzarse a determinar en el BET por dificultades presentadas durante su análisis), las muestras con diámetros de partícula bajos, presentaron mayores áreas disponibles para la deposición del SO_2 .

En el caso de la caliza Gris Tacueyó, se obtuvo un comportamiento en la conversión molar, inverso al presentado por las otras dos calizas trabajadas, ya que para esta, los diámetros altos fueron los de las mayores conversiones

calculadas. Sin embargo, si se observan los resultados de las áreas superficiales de esta muestra para sus diámetros alto y bajo (tabla 8), se tiene que los diámetros altos son los que mayor área superficial ofrecen y no lo contrario.

La figura 17 muestra una mayor tendencia de tipo lineal de la conversión a medida que transcurre el tiempo, a diferencia de la presentada por la figura 16. En el caso de la figura 16, se presenta un cambio brusco en la tendencia para un tiempo de 120 minutos, mientras que este comportamiento no se ve para los diámetros altos (figura 17).

También se observa que una vez alcanzados los 120 minutos, las calizas con diámetros bajos y de origen caucano mostraron un comportamiento de tipo asintótico hasta alcanzar los 180 minutos, lo cual posiblemente puede estar relacionado con las limitaciones en la reacción por efectos del aumento de las resistencias difusionales del SO_2 a través del sólido. Sin embargo, esta tendencia no se presentó para la caliza del Valle del Cauca, por lo que presentó mayores conversiones una vez transcurridas las 3 horas.

5.4 Análisis de varianza.

Utilizando el paquete computacional Statgraphics Centurion XVI.II y empleando los datos de porcentaje de azufre elemental de las calizas sulfatadas (ver tablas 10 y 11), se hizo una Anova que considero una variable de respuesta y tres factores. La variable de respuesta fue el porcentaje de azufre elemental de las calizas sulfatadas, mientras que los factores fueron el tipo de caliza, tamaño de partícula y el tiempo. Dichos factores tuvieron 3, 2 y 8 niveles respectivamente. Para este análisis, se partió de una hipótesis nula en la cual se presumió que los tres factores considerados tenían influencias medias similares en la variable de respuesta, frente a la hipótesis alternativa de que esto no era así. En la tabla 12 se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 12. Anova de los resultados experimentales obtenidos.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Tipo de caliza	2	28,12520	14,0626	100,45	0,0000
B:Dp	1	4,59375	4,59375	32,81	0,0000
C:Tiempo	7	3329,05	475,578	3396,99	0,0000
AC	14	18,1965	1,29975	9,28	0,0000
AB	2	15,9531	7,97656	56,98	0,0000
BC	7	3,79458	0,542086	3,87	0,0020
ABC	14	14,1485	1,01061	7,22	0,0000
Error	48	6,7200	0,1400	---	---
Total	95	3420,58	---	---	---

Los resultados obtenidos en la Anova, indican que los parámetros considerados experimentalmente y que fueron: el tipo de caliza, diámetro de partícula y tiempo, tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el porcentaje de azufre retenido (%S) con un 95.0% de nivel de confianza; ya que los valores hallados para el factor P, son menores al 5%. Sin embargo, no es posible inferir de manera cuantitativa, cuál de estos parámetros fue el más influyente.

Lo anterior indica que todas las variables estudiadas influyen considerablemente en la reacción de sulfatación de las calizas empleadas como sorbentes de SO₂.

Los resultados son los esperados, ya que como se mencionó anteriormente, el diámetro de partícula es influyente en el fenómeno de adsorción de azufre; también se sabía con antelación que el tiempo influye en este proceso y además, que el tipo de caliza también repercute bastante en la remoción de SO₂ debido a que las propiedades físicas y químicas de las muestras seleccionadas, ofrecen indicios o información preliminar, respecto a las capacidades de captura de dióxido de azufre que se pueden obtener al usar una determinada caliza.

Otra explicación de la influencia hallada para el factor “tipo de caliza”, se basa en los resultados obtenidos en los análisis por FRX (tabla 7) y en los reportes de porcentaje de azufre retenido de tablas 10 y 11, ya que la composición química hallada para cada caliza, arrojó valores de CaO relativamente altos. Por esto, al ser el CaO el componente que en mayor medida aporta los sitios activos para que se fije el SO₂ (porque se conoce que algunas de las impurezas presentes en las calizas, también pueden ayudar en la fijación del SO₂), hace que los valores obtenidos para los porcentajes de azufre capturados al final de los ensayos de

adsorción, no se consideren atípicos. En consecuencia, la influencia reportada por el tipo de caliza se fortalece aún más.

Finalmente, en cuanto a las influencias de las combinaciones de los factores, se obtuvo de igual manera, incidencias muy fuertes en todos los casos. Esto no es extraño, ya que los efectos de los factores principales, sin excepción alguna, mostraron tener repercusiones muy notorias en la variable de respuesta (*porcentaje de azufre elemental de las calizas sulfatadas*) y que se pueden corroborar luego de ver los valores hallados para P (ver tabla 12).

5.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la caliza Alta CSM

Debido a que la muestra Alta CSM-Dp bajo presentó el mayor porcentaje de azufre elemental retenido (luego de realizados los análisis de azufre en el equipo Leco S632, del Laboratorio Combustión Combustibles de la Universidad del Valle) y con el propósito de obtener información más detallada a nivel microscópico del proceso de sulfatación experimentado por ésta, se procedió a llevarla al Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la Universidad del Valle, para someterla a análisis SEM EDX en el equipo Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-JSM-6490LV. De este equipo fueron obtenidas imágenes para las muestras sin calcinar (fresca), calcinada y sulfatada.

Para la muestra fresca se puede ver en la figura 18 que las partículas no presentan una forma regular sino que son más bien partículas amorfas. Esto es de esperarse porque la caliza al ser un mineral con una dureza media y con un contenido de diversos materiales en su estructura (conocidos como impurezas), no tiende a romperse de forma única y uniforme durante su proceso de reducción de tamaño. Adicionalmente, en la figura 18 empleando un aumento de X8000, se observa en mayor detalle la superficie de la piedra, encontrando que esta tiende a ser laminar, además, se puede apreciar la clara uniformidad que existe entre las partículas.

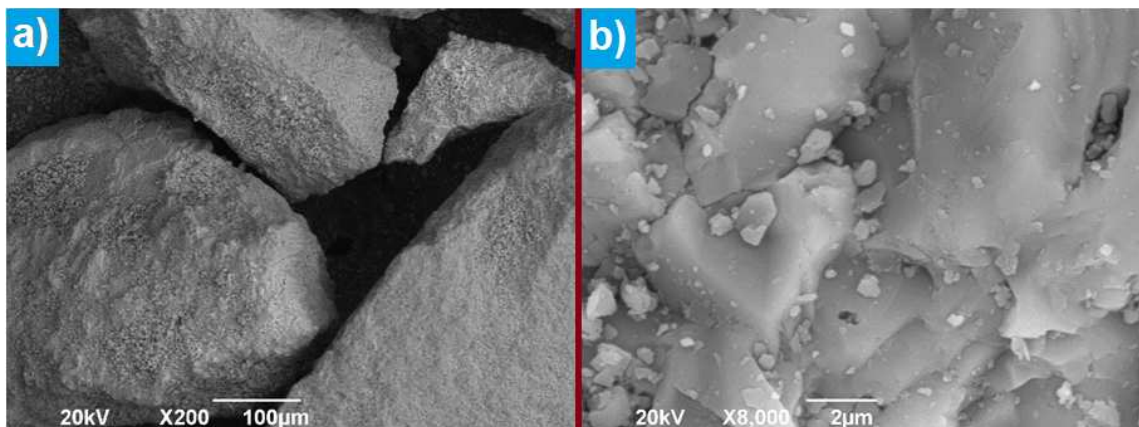


Figura 18. Fotografías SEM muestra caliza Alta CSM-Dp bajo fresca.

En la figura 19 correspondiente al mineral calcinado, se pueden identificar cambios en morfología y tamaño. Comparando la muestra fresca con la calcinada (figuras 18 y 19, respectivamente) y vistas a un aumento de X200, se puede apreciar que hubo una disminución de tamaño en las partículas de la muestra fresca (figura 18a) luego de ser calcinada (figura 19a). También hay una gran diferencia en la superficie, en donde se pasa de una capa exterior lisa (figura 18b), a una superficie o corteza con gran cantidad de surcos y poco uniforme (cuya apariencia se puede asemejar a la corteza cerebral humana) (figura 19b). Las explicaciones para estos cambios tan pronunciados, básicamente se sustentan en que han sido originados por los cambios químicos en la caliza, luego de someterla a un gradiente de temperatura que terminó por afectar su naturaleza.

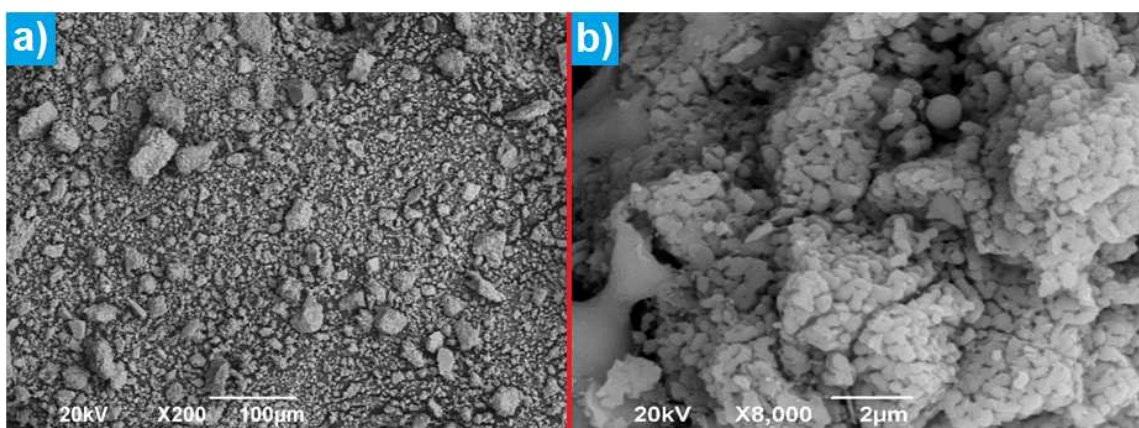


Figura 19. Fotografía SEM muestra caliza Alta CSM-Dp bajo calcinada.

Finalmente en el material sulfatado (figura 20), puede verse cómo el tamaño de las partículas aumenta (figura 20a) con respecto al material calcinado (figura 19a), para tomas realizadas a X200 aumentos.

Ahora, si se observa la capa exterior del compuesto formado (figura 20b), se puede distinguir una superficie con presencia de poros en forma de anillo; los cuales no están muy continuos ya que hay partes de la superficie que no los presenta (quizá como consecuencia de la aparición del fenómeno de sinterización). Adicionalmente, se puede ver cómo algunos de estos poros están taponados con una especie de polvillo, el cual posteriormente mediante análisis químico EDX proporcionado por el equipo, resultó conteniendo azufre.

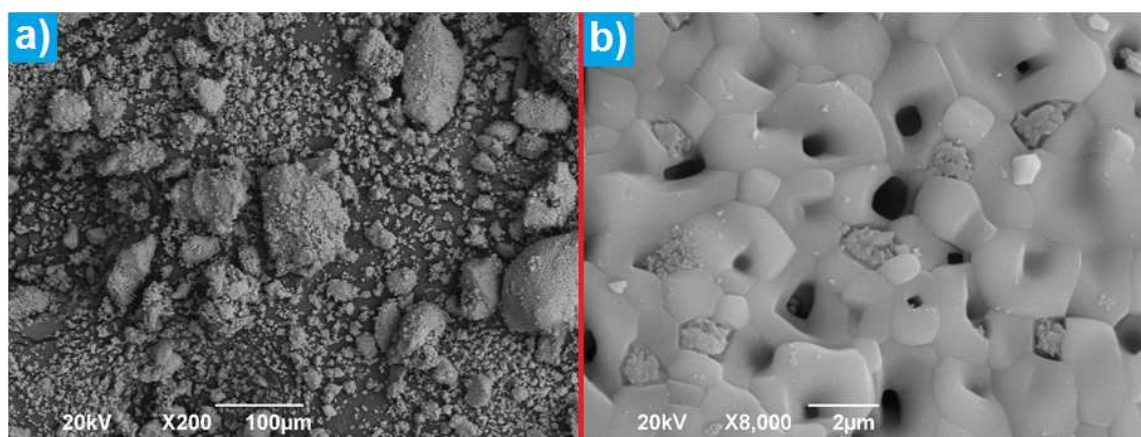


Figura 20. Fotografía SEM muestra caliza Alta CSM-Dp bajo sulfatada.

Con el propósito de conocer los compuestos presentes en la caliza sulfatada, se realizó un análisis químico por medio de rayos X (EDX) en distintos puntos del material.

Uno de los análisis le fue efectuado al polvillo que taponaba los poros de la figura 20b; se hizo en dos puntos distintos (figura 21), en el punto 1 de la figura 21a, el espectro indica que hay presencia de los elementos magnesio, azufre, calcio, oxígeno y carbono. Con la presencia de estos elementos se puede inferir que probablemente se han formado sulfatos de calcio y de magnesio (principalmente sulfato de calcio al estar el calcio en mayor proporción).

También se analizó el polvillo presente en el punto 3 de la figura 21b, y se obtuvo que dicho punto presentó el mismo espectro hallado en el punto 1 de la figura 21a; lo que hace pensar que probablemente los compuestos presentes en las áreas seleccionadas arbitrariamente, correspondan a los mismos, siendo básicamente como ya fue mencionado, sulfatos de calcio y de magnesio.

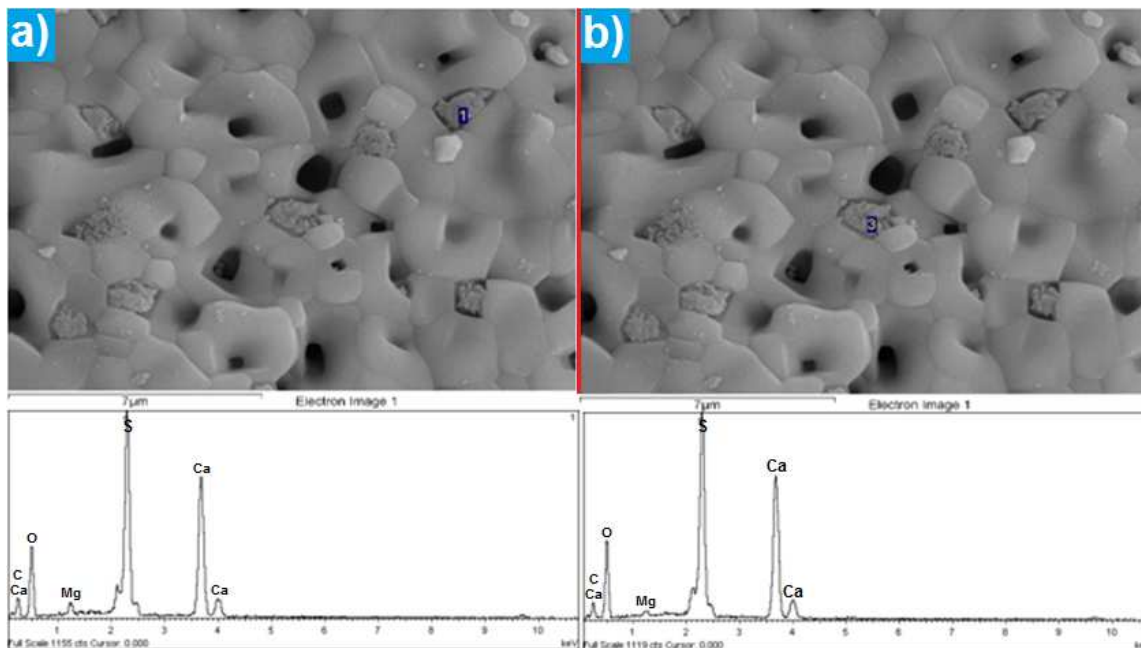


Figura 21. Resultados de los análisis químicos EDX para las zonas porosas de la caliza Alta CSM-Dp bajo sulfatada, con presencia de polvillo.

Debido a que también es necesario conocer los elementos presentes en la capa que rodea a los poros, se realizó análisis químico EDX en un punto y una zona de la muestra Alta CSM-Dp bajo sulfatada.

En la figura 22 se muestran el punto y el área seleccionados para ese propósito. El punto 4 de la figura 22b corresponde a la corteza que rodea el poro mientras que la zona 4 de la figura 22a, abarca más sitios porosos y cortezas que circundan a los poros.

Los espectros obtenidos luego del análisis químico EDX, indican que tanto para el punto 4 como para la zona 4, hay presencia de carbono, calcio, azufre y oxígeno y dadas las proporciones en que aparecen registrados uno a uno estos elementos, hace suponer que el componente que impera corresponde al CaSO_4 , a la vez que probablemente por la presencia del elemento carbono, también aún haya presencia quizá de CaCO_3 sin reaccionar.

Este resultado es el esperado y el propuesto por la reacción y los modelos de sulfatación planteados por la literatura; dado que se obtienen indicios de una posible actividad residual del sorbente para que continúe atrapando SO_2 , como resultado de una probable presencia de excedentes de carbonato de calcio, el cual

puede estar relacionado con el hecho de que partículas de caliza se sulfataron principalmente en su superficie externa y no tanto en su núcleo.

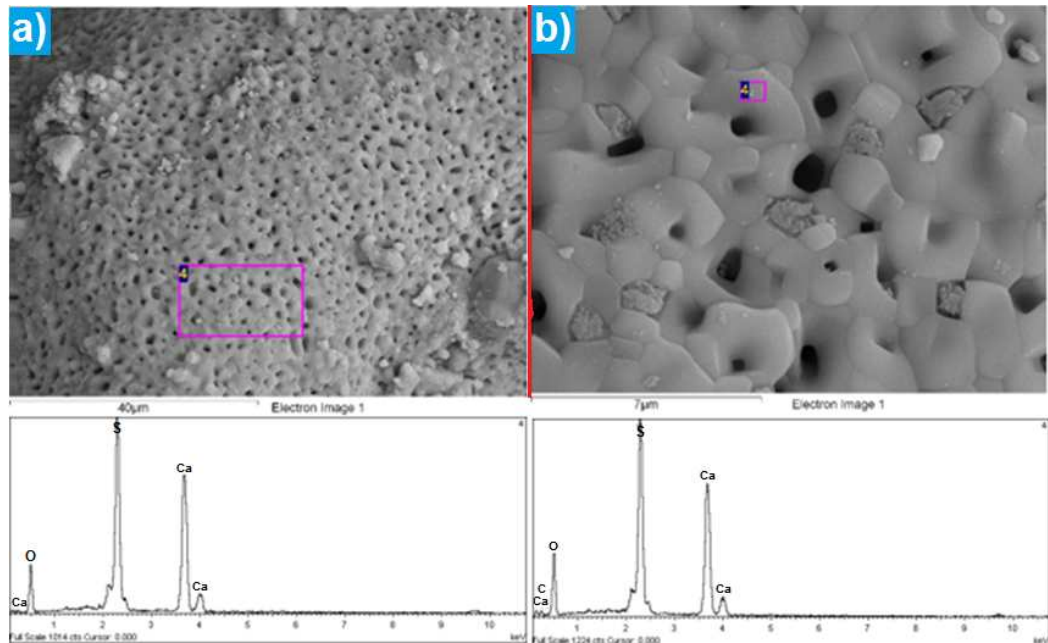


Figura 22. Resultados de los análisis químicos EDX para las zonas porosas de la caliza Alta CSM-Dp bajo sulfatada, en su capa exterior.

Como se puede apreciar en la figura 23 la mayor parte de la superficie de la partícula, está conformada por una capa porosa, pero presenta ciertas formas anómalas en sitios puntuales de la partícula.

Como se puede ver en la figura 23a (esquina superior izquierda - punto 2), se presenta un conglomerado que difiere visualmente del resto de la superficie. Por otra parte, en la figura 23b (esquina inferior derecha - punto 5) se presenta una especie de roca que se destaca claramente en la corteza de la partícula. Con el propósito de saber si estas formas anómalas corresponden a impurezas o compuestos secundarios formados durante la reacción, se realizó el análisis químico EDX a estos puntos mencionados.

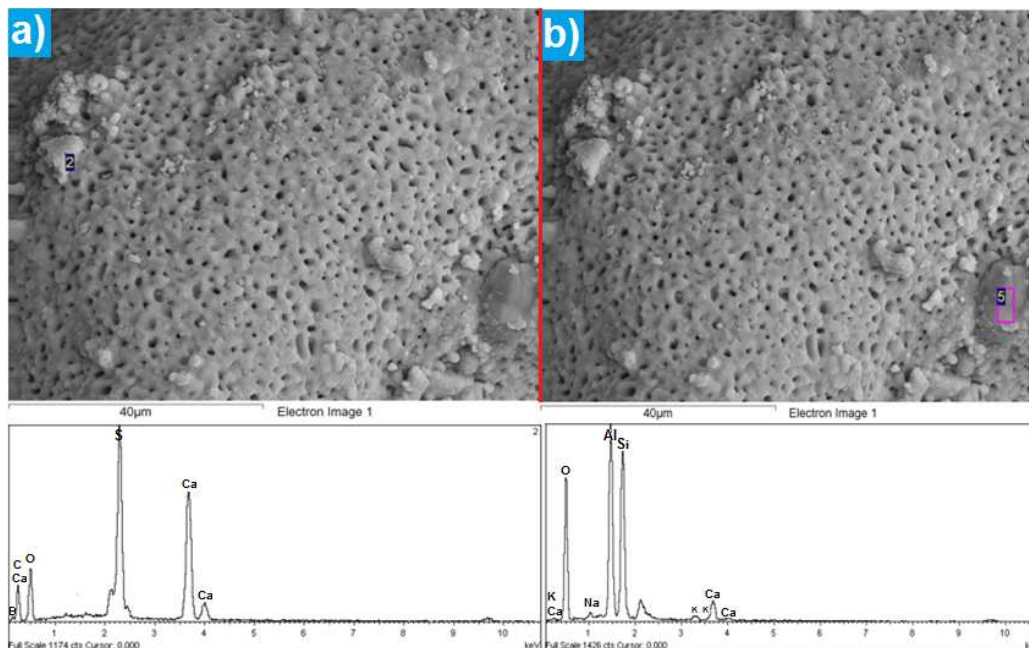


Figura 23. Análisis químico zonas anómalas.

Los resultados del análisis químico realizado, como se puede ver en los espectros de ambos puntos, arrojaron elementos que no estaban presentes en ninguno de los puntos o zonas anteriormente analizadas, como en el caso del elemento boro presente en el punto 2 y el potasio, silicio, sodio y aluminio hallados en el punto 5.

El boro es un compuesto inesperado para la composición de la caliza ya que no apareció en la caracterización que se hizo por medio de FRX. Sin embargo, dado que la muestra Alta CSM es un mineral natural no se descarta la probabilidad de que presente este tipo de impureza.

Finalmente, en cuanto a las presencias de los elementos K, Si, Na y Al, se puede decir que es normal y que están relacionadas en primer lugar, con el hecho de que fueron detectados por el análisis FRX realizado y en segundo lugar, con la temperatura de operación del proceso, la cual no fue lo suficiente alta como para eliminar estos elementos contenidos en la caliza fresca.

6. CONCLUSIONES

- Se encontró que las regiones de Cauca y Valle del Cauca son ricas en piedra caliza. En el Valle del Cauca se reconocieron 6 frentes de explotación principales (Las Guacas, La Llanada, El Jagual, Mulaló, El Portachuelo y San Marcos) ubicados en los municipios de Vijes y Yumbo. En el departamento del Cauca, se reconocieron los yacimientos principales de Pitayó, Bolívar y San Joaquín, Rio Saija, Corinto y otros yacimientos menores entre los que se encuentra el de Tacueyó. También se encontró que los departamentos del Valle del Cauca y Cauca, tienen potenciales para la explotación de caliza un poco mayores a 86,1 y 2,1 millones de toneladas, respectivamente.
- Se encontró que las reacciones de sulfatación de las calizas seleccionadas, fueron afectadas significativamente (con un nivel de confianza del 95%) por los efectos principales de los factores considerados: diámetro de partícula, tipo de caliza y tiempo, al igual que por los efectos combinados de los mismos. Esto se puede afirmar basándose en los resultados obtenidos en el análisis de varianza de los resultados experimentales (Anova).
- Basado en los resultados de los análisis de azufre (tablas 10 y 11), se puede ver que los cambios más significativos en los valores obtenidos se presentaron para la variable tiempo, lo que hace suponer que es la variable más influyente. adicionalmente, la procedencia del material mostro la segunda mayor dispersión en los resultados para cada tiempo dado, mientras que el diámetro de partícula tuvo la menor variación.
- Todas las calizas demostraron tener una buena actividad como sorbentes de azufre (SO_2), ya que todas las muestras pasaron a tener más de un 10% (en peso) en azufre en solo media hora. Porcentaje de captura relativamente alto, si se tiene en cuenta que el máximo valor que puede obtenerse es de un 23,5% (en peso) y que está determinado por la estequiometria de la reacción.
- El producto formado al final de la reacción de sulfatación de la caliza Alta CSM básicamente fue CaSO_4 . Entre las características de superficie, este material formado presentó porosidad a su vez que cierto grado de sinterización.

- Las calizas recolectadas demostraron tener buen comportamiento como sorbentes de SO_2 al presentar porcentajes promedio de azufre bastante próximos al máximo valor estipulado por la estequiometría de la reacción, cuyo valor es de aproximadamente 23,5 % en peso, siendo estos 20,0%, 21,5% y 21,8% para la Gris Tacueyó, Blanco Tacueyó y Alta CSM respectivamente, en sus diámetros bajos y 21,0%, 19,15% y 20,25% para diámetros altos en el mismo orden anterior.

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda llevar a cabo los ensayos experimentales en un equipo que ofrezca un mayor control de variables como flujos de gases alimentados al lecho de combustión, al estar estos directamente relacionados con las concentraciones de la mezcla que entrará en reacción con la caliza.
- A pesar de que el calcio se presenta como el principal elemento para que el SO_2 se deposite, no descartar el posible uso de muestras de calizas no tan puras en CaCO_3 , sino más bien con contenidos considerables de elementos como magnesio, hierro, sodio o potasio, ya que estos elementos también tienen la capacidad de ofrecer sitios activos en los que el SO_2 puede depositarse y por ende, la reacción de sulfatación se vea favorecida. Además, porque también puede ser probable que esas muestras presenten menor sinterización, que es un fenómeno con una incidencia bastante grande cuando de sulfatar calizas se trate.
- Se recomienda realizar análisis por microscopía electrónica de barrido a todas las muestras sometidas al proceso de sulfatación; con el propósito de encontrar características comparables a nivel micro de los diversos tipos de calizas recolectadas, y así concluir más fuertemente respecto a qué tipo de caliza sería la más idónea para utilizar en procesos de adsorción de SO_2 pero a escala industrial.
- Se recomienda ampliar los estudios de captura de SO_2 con calizas de otras regiones de Colombia, aprovechando la relativa abundancia, disponibilidad y carencia de estudios detallados respecto a este mineral con el que cuenta el territorio nacional.
- Se recomienda realizar pruebas de adsorción de dióxido de azufre en un equipo como el lecho fluidizado, ya que este presenta la cualidad de poder otorgar características de fluido a un material sólido como la caliza, con lo cual se presume pueden obtenerse mayores capturas de SO_2 al tener cada partícula reaccionante, una mayor probabilidad de reaccionar casi completamente; además porque ofrece la posibilidad de reducir la ocurrencia de la sinterización debido al movimiento continuo del lecho y pueden medirse las concentraciones de las emisiones de los gases de chimenea.

8. REFERENCIAS

- Adanez, J., Fierro, V., García-Labiano, F., Palacios, J.M. (1997). Study of modified calcium hydroxides for enhanced SO₂ removal during sorbent injection in pulverised coal boilers. *Fuel*, V 76, 3, 257–265.
- Adánez, J., García-Labiano, F., Fierro, V. (2000). Modelling for the high-temperature sulphation of calcium-based sorbents with cylindrical and plate-like pore geometries. *Chemical Engineering Science*. V 55, 3665-3683.
- Alvarez, E. (1998). <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A3-079.pdf>. Revisado el 21 de agosto de 2015.
- Armstrong, L.M., Gu, S., Luo, K.H., Mahanta, P. (2013). Multifluid Modeling of the Desulfurization Process within a Bubbling Fluidized Bed Coal Gasifier. *Aiche Journal*, V 59, No. 6, 1952-1963.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (1960). Transport phenomena. *Wiley*. V 7, 2.
- Bonilla, R., A., Galvis, Franco, C., J. (1970). *Explotación industrial de las calizas de Vijes*. Tesis pregrado. Santiago de Cali. Universidad del Valle.
- Borgwardt, R.H., Bruce, K.R., Blake, J. (1987). An Investigation of Product-Layer Diffusivity for CaO Sulfation. *Ind Eng Chem Res*, V 26, 1993–1998.
- Bulewicz, E.M., Kandefer, S., Jurys, C.J. (1986). Desulphurization during the fluidized combustion of coal using calcium-based sorbents at pressures up to 600 kPa. *Inst. Energy*, V 59, 441, 188-195.
- Calkins, W.H. (1994). The Chemical Forms of Sulfurs in Coal: A Review. *Fuel*, 73, 4, 475-484.
- Castells, X.E. (2012). *Tratamiento y valoración energética de residuos*. Madrid. Ediciones Díaz de Santos S.A. pp. 187-188.
- Chen, J., Yao, H., Zhang, L. (2012). A study on the calcination and sulphation behaviour of limestone during oxy-fuel combustion. *Fuel*, V 102, 386–395.

Colombia. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2008) *Resolución 0909 de Junio 05 de 2008*. Bogotá D.C.

Colombia. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2010) *Resolución 1309 de Julio 13 de 2010*. Bogotá D.C.

Dam, J., K., Østergaard, K. (1991). High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone—III. A grain-micrograin model and its verification. *Chem Eng Sci*, V 46, 3, 827–837.

Duda, W.H. (1977). *Manual Tecnológico del Cemento*. España. Editorial Reverté S.A. pp. 1.

Echeverry, M.D., Betancourt, D., J.G. (2011). *Reducción del contenido de dióxido de azufre en los gases de combustión utilizando tecnología de medio adsorbente en la caldera de potencia de Carvajal Pulpa y Papel Planta 2*. Tesis pregrado. Santiago de Cali. Universidad del Valle.

EPA. (2012). <http://www.epa.gov.co/acidrain/spanish/reducing/>. Revisado el 18 de octubre de 2013.

Fan, H., Yao, Q., Cao, X., Liu, J., Wu, X., Xu, X., et al. (1997). Studies on effects of alkali-metal compound additives on CaO sulphation. *J Combust Sci Technol*, V 3, 1, 105–111.

Franco, S., G. (2006). Gestión de Recursos Minerales: Valoración económica de los depósitos de calizas de Colombia. *Gestión y ambiente*, V 9, 2, 91-101.

Fuertes, A.B., Fernández, M.J. (1996). Effects of metallic salt additives on direct sulfation of calcium carbonate and on decomposition of sulfated samples. *Thermochim Acta*, V 276, 257–269.

García, L.H. (1998). http://www.upme.gov.co/guia_ambiental/carbon/gestion/guias/plantas/contenid/medidas2.htm. Revisado el 17 de octubre de 2013.

García, L., F., Rufas, A., de Diego, L.F., de las Obras-Loscertales, M., Gayán, P., Abad, A., Adánez, J. (2011). Calcium-based sorbents behaviour during sulphation at oxy-fuel fluidised bed combustion conditions. *Fuel*, V 90, 3100–3108.

Guelli, U.S., S.M.A., Santos, F., B. F., Ulson de S., A.A. and Vidal, B., F. (2010). Limestone dissolution in flue gas desulfurization – experimental and numerical study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, V 85, 9, 1208–1214.

Hajaligol, M.R., Longwell, J.P., Sarofim A.F. (1988). Analysis and modeling of the direct sulfation of calcium carbonate. *Ind Eng Chem Res*, V 27, 2203–2210.

Hanson, C., Tullin, C. (1996). Sintering of calcium carbonate and lime mud in a carbon dioxide atmosphere. *J. Pulp. Pap. Sci.*, V 22, 9, 327–331.

Ho, T.C., Lee, H.T., Hopper, J.R. (1986). Simulation of Desulfurization in a Fluidized-Bed Limestone Reactor. *Aiche Journal*, V 32, 10, 1754-1759.

Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S., Hansen, J.P. (2006). Review of the direct sulfation reaction of limestone. *Progress in Energy and Combustion Science*, V 32, 386–407.

Iisa, K., Hupa, M., Yrjas, P. (1992). Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion. *The Combustion Institute*, pp. 1349–1356.

Illerup, J.B., Dam-Johansen, K., Lunden, K. (1993). High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone – VI. The influence of high pressure. *Chem Eng Sci*, V 48, 2151-2157.

Khan, W.Z., Gibbs, B.M. (1997). Reduction of SO₂, emissions from a fluidized bed under staged combustion by fine limestone. *Environment International*, V 23, 2, 227-236.

Liu, H., Katagiri, S., Kaneko, U., Okazaki, K. (2000). Sulfation Behaviour of Limestone under High CO₂ Concentrations in O₂/CO₂ Coal Combustion. *Fuel*, V 79, 945–953.

Macías, P., M.C., et al. (2008). SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part III. Study of the retention and regeneration conditions. *Fuel*, V 87, 3170–3175.

Matsukata, M., Takeda, K., Miyatani, T., Ueyama, K. (1996). Simultaneous chlorination and sulphation of calcined limestone. *Chem Eng Sci*, V 51, 11, 2529–2534.

- Monfort, E., Gomar, S., Celades, i., Gomez, P., Moro, E., Márquez, E.. (2010). Reducción de las emisiones de azufre de un horno túnel. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*. V 49, 5, 343-350.
- Muñoz, G., M.J., Macías, P., M.C., Solano, A.L., Salinas, M., C. (1997). CaO disperse on carbon as an SO₂ sorbent. *Fuel*, V 76, 6, 527-532.
- Noiriel, C., Luquot, L., Madé, B., Rimbault, L., Gouze, P., Van der Lee, P. (2009). Changes in reactive surface area during limestone dissolution: An experimental and modelling study. *Chemical Geology*, 265, 160–170.
- Ogenga, D.O., Mbarawa, M.M., Lee, K.T., Mohamed, A.R., Dahlan, I. (2010). Sulphur dioxide removal using South African limestone/siliceous materials. *Fuel*, V 89, 2549–2555.
- Perry, R., Green, D., & Maloney, J. (1997). *Perry Manual del Ingeniero Químico*. Sexta edición. Tomo III. México. McGraw-Hill.
- Pierre, G. (2004). *Diccionario Akal de Geografía*. Madrid. Ediciones Akal S.A.S. pp. 81-82.
- Qiu, K., Lindqvist, O. (2000). Direct sulfation of limestones at elevated pressures. *Chemical Engineering Science*, V 55, 3091-3100.
- Rahmani, M., Sohrabi, M. (2006). Direct Sulfation of Calcium Carbonate Using the Variable Diffusivity Approach. *Chem. Eng. Technol.* V 29, 12, 1496–1501.
- Rodríguez, M. E. (1987). *Recursos Minerales de Colombia, Pub. Geol. Esp. INGEOMINAS*, No. 1. 2da edición. Tomo II. Bogotá. pp. 565-1119.
- Romero, V., J.M. (2001). *Desulfurización Química de Carbones con Alto Contenido de Azufre Usando Microondas*. Tesis pregrado. Santiago de Cali. Universidad del Valle.
- Scott, F.H. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 3a edición. México, Pearson Education, pp. 636.
- Shimizu, T., Peglowa, M., Sakunob, S., Misawab, N., Suzukib, N., Uedab, H., Sasatsub, H., Gotou, H. (2001). Effect of attrition on SO₂ capture by limestone under pressurized fluidized bed combustion conditions - comparison between a

mathematical model of SO₂ capture by single limestone particle under attrition condition and SO₂ capture in a large-scale PFBC. *Chemical Engineering Science*, V 56, 6719-6728.

Lee, K.S., Jung, J.H., Keel, S.I., Yun, J.H., Min, T.J., Kim, S.S. (2012). Characterization of calcium carbonate sorbent particle in furnace environment. *Science of the Total Environment*, V 429, 266–271.

Spartinos, D.N., Vayenas, C.G. (1991). Kinetics of sulphation of limestone and precalcined limestone. *Chemical Engineering and Processing*, V 30, 2, 97-106.

Stambaugh, E.P., Miller, J.F., Conkle, H.N., Mezey, E.J., Smith, R.K. (1985). Process improvement studies on the battelle hydrothermal coal process, *Environmental Protection Agency*, Washington, D.C., EPA/600/7-85/023.

Szekely J, Evans JW, Sohn HY. (1976). Gas–solid reactions. *Academic Press*. New York, pp. 12-77.

Tarelho, L., A.C., Matos, M., A.A., Pereira, F., J.M.A. (2005). The influence of operational parameters on SO₂ removal by limestone during fluidized bed coal combustion. *Fuel Processing Technology*, V 86, 1385-1401.

Tetard F, Bernache-Assollant D, Champion E. (1999). Pre-Eutectic Densification of Calcium Carbonate Doped with Lithium Carbonate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, V 56, 1461-1473.

Torres, V., M. (2012). La caliza en Colombia. Geología, Recursos, Calidad y Potencial. *Publicaciones geológicas especiales. Servicio Geológico Colombiano*, No. 31. 1a edición. Bogotá.

Tullin, C, Nyman, G, Ghardashkhani, S. (1993). Direct sulfation of CaCO₃: the influence of CO₂ partial pressure. *Energy Fuels*, V 7, 512–519.

UAM. (2008). http://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668322022/1242666562032/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Analisis_Termico.htm.
Revisado el 18 de noviembre de 2014.

Ulerich NH, Newby RA, Keairns DL. (1980). A thermogravimetric study of the sulfation of limestone and dolomite - prediction of pressurized and atmospheric fluidized-bed desulfurization. *Thermochim Acta*, V 36, 1–16.

UNAL, (2005). http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/arauca/87061/docs_curso/C11_L5.htm. Revisado el 09 de febrero de 2015.

Wheelock, T.D. (1977). *Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods*. Washington. American Chemical Society.

Xie, W., Liu, K., Pan, W.P., Riley, J.T. (1999). Interaction Between Emissions of SO₂ and HCl in Fluidized Bed Combustors . *Fuel*, V 78, 1425–1436.

Yang, R.T., Cunningham, P.T., Wilson, W.I., Johnson, S.A. (1975). Kinetics of the Reaction of Half-Calcined Dolomite with Sulfur Dioxide. *Advances in Chemistry Series*, V 139, 149.

Zevehoven, R., Yrjas, P., Hupa, M. (1998) Sulphur dioxide capture under PFBC conditions: the influence of sorbent particle structure. *Fuel*, V 77, 4, 285-292.

Zhong Q. (1995). Direct sulfation reaction of SO₂ with calcium carbonate. *Thermochim Acta*, V 260, 125-136.

ANEXO A. Conversiones molares calculadas para las calizas sometidas al proceso de sulfatación.

En las tablas 13 y 14 se muestran los valores calculados para las conversiones de las calizas tratadas experimentalmente, en sus diámetros altos y bajos, respectivamente.

Tabla 13. Conversiones molares de las calizas con diámetro de partícula alto.

Tiempo (minutos)	Blanco Tacueyó Dp alto		Gris Tacueyó Dp Alto		Alta CSM Dp alto	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
30	0,3997	0,3955	0,4510	0,4768	0,5712	0,5667
60	0,5062	0,4845	0,5696	0,4986	0,5935	0,5845
75	0,5281	0,5413	0,5696	0,5786	0,6160	0,6615
90	0,5724	0,5858	0,5877	0,6197	0,7264	0,6845
105	0,6084	0,5948	0,6850	0,6382	0,7546	0,7784
120	0,6586	0,6494	0,7423	0,7568	0,7641	0,7975
180	0,7667	0,8003	0,8607	0,8809	0,8457	0,8312

Tabla 14. Conversiones molares de las calizas con diámetro de partícula bajo.

Tiempo (minutos)	Blanco Tacueyó Dp bajo		Gris Tacueyó Dp bajo		Alta CSM Dp bajo	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
30	0,4122	0,4122	0,4898	0,4768	0,5534	0,5402
60	0,5457	0,5237	0,5338	0,5606	0,5845	0,5667
75	0,5993	0,5903	0,5696	0,5786	0,6341	0,5980
90	0,6449	0,6357	0,6197	0,6151	0,6707	0,6707
105	0,6911	0,7286	0,6709	0,6568	0,6845	0,7171
120	0,8540	0,8197	0,8009	0,7617	0,7311	0,7499
180	0,8935	0,8802	0,8356	0,8058	0,9293	0,8996