

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



EVALUACION DEL EFECTO DEL TAMAÑO DE LA CALIZA
SOBRE EL PROCESO DE CALCINACION DE PERIODO VARIABLE
A 700 °C Y 640 mm Hg DE PRESION BAROMETRICA
CUANDO SE UTILIZA CARBON VEGETAL
COMO COADYUVANTE ENERGETICO.

TESIS

PRESENTADA A LA JUNTA DIRECTIVA

DE LA

FACULTAD DE INGENIERIA

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS

POR

BYRON RENE AGUILAR UCK

PREVIO A OPTAR AL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

GUATEMALA, MARZO DE 1996

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

JB
T(3836)
C.4

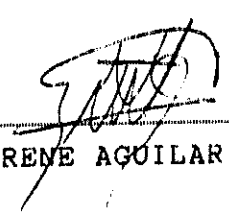
HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con lo establecido por la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, tengo a honra someter a vuestra consideración mi trabajo de tesis intitulado:

EVALUACION DEL EFECTO DEL TAMAÑO DE LA CALIZA
SOBRE EL PROCESO DE CALCINACION DE PERIODO VARIABLE
A 700 °C Y 640 mm Hg DE PRESION BAROMETRICA
CUANDO SE UTILIZA CARBON VEGETAL
COMO COADYUVANTE ENERGETICO.

Tema que me fuera asignado por la Dirección de Escuela de Ingeniería Química

Guatemala, septiembre de 1,996.


BYRON RENE AGUILAR UCK

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



MIEMBROS DE LA JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Julio Ismael González Podszueck
Vocal 1o.	Ing. Miguel Angel Sánchez Guerra
Vocal 2o.	Ing. Jack Douglas Ibarra Solórzano
Vocal 3o.	Ing. Juan Adolfo Echeverría Méndez
Vocal 4o.	Br. Fernando Waldemar de León Contreras
Vocal 5o.	Br. Pedro Ignacio Escalante Pastor
SECRETARIO	Ing. Francisco Javier González López

TRIBUNAL QUE PRACTICO EL EXAMEN
GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Julio Ismael González Podszueck
EXAMINADOR	Ing. Telma Maricela Cano Morales
EXAMINADOR	Ing. Julio Rivera
EXAMINADOR	Ing. Orlando Posadas
SECRETARIO	Ing. Francisco Javier González López



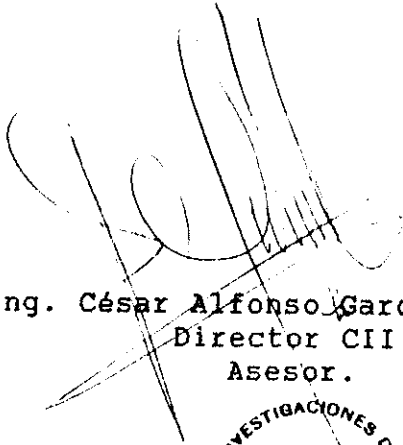
Guatemala, 15 de julio de 1,996.

Doctor
Adolfo Gramajo
Director de la Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala
Ciudad de Guatemala

Estimado Doctor Gramajo:

Por este medio informo a usted que he revisado, como asesor, el informe final de tesis del estudiante Byron René Aguilar Uck, carné No. 89-16307, titulado "EVALUACION DEL EFECTO DEL TAMANO DE LA CALIZA SOBRE EL PROCESO DE CALCINACION DE PERIODO VARIABLE A 700 °C Y 640 mm Hg DE PRESION BAROMETRICA CUANDO SE UTILIZA CARBON VEGETAL COMO COADYUVANTE ENERGETICO", trabajo que considero satisfactorio y por tanto recomiendo su aprobación.

Sin otro motivo en particular, me suscribo de usted, atentamente,


Ing. César Alfonso García Guerra.
Director CII.
Asesor.





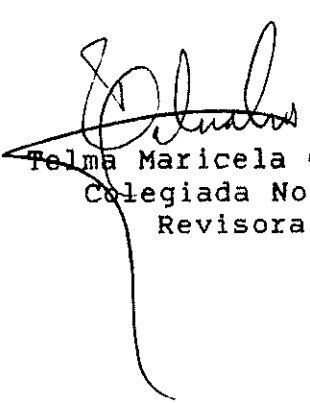
Guatemala, 18 de julio de 1,996.

Doctor
Adolfo Gramajo
Director de la Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala
Ciudad de Guatemala

Estimado Doctor Gramajo:

Por este medio informo a usted que habiendo revisado el informe final de tesis del estudiante Byron René Aguilar Uck, carné No. 89-16307, titulado "EVALUACION DEL EFECTO DEL TAMAÑO DE LA CALIZA SOBRE EL PROCESO DE CALCINACION DE PERIODO VARIABLE A 700 °C Y 640 mm Hg DE PRESION BAROMETRICA CUANDO SE UTILIZA CARBON VEGETAL COMO COADYUVANTE ENERGETICO", lo considero satisfactorio y recomiendo su aprobación.

Sin otro motivo en particular, me suscribo de usted, atentamente,


Ing. Telma Maricela Cano Morales
Colegiada No. 433
Revisora.


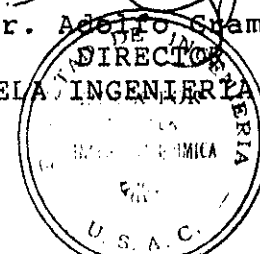


FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Director de la Escuela de Ingeniería Química, después de conocer el dictamen de Asesor con el Visto Bueno del Jefe de Departamento, al trabajo de Tesis del estudiante; Byron René Aguilar Uck, titulado: **EVALUACION DEL EFECTO DEL TAMAÑO DE LA CALIZA SOBRE EL PROCESO DE CALCINACION DE PERIODO VARIABLE A 700 °C y 640 mm Hg DE PRESION BAROMETRICA CUANDO SE UTILIZA CARBON VEGETAL COMO COADYUVANTE ENERGETICO**, procede a la autorización del mismo.


Dr. Adolfo Guamajo
DIRECTOR
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

U. S. A. C.

Guatemala, 4 de septiembre de 1,996.



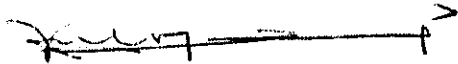
FACULTAD DE INGENIERIA

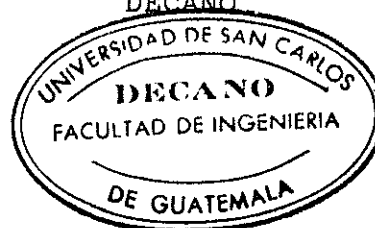
Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Decano de la Facultad de Ingeniería, luego de conocer la autorización por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de tesis titulado: **EVALUACION DEL EFECTO DEL TAMAÑO DE LA CALIZA SOBRE EL PROCESO DE CALCINACION DE PERIODO VARIABLE A 700 °C y 640 mm Hg DE PRESION BAROMETRICA CUANDO SE UTILIZA CARBON VEGETAL COMO COADYUVANTE ENERGETICO**, del estudiante **Byron René Aguilar Uck**, procede a la autorización del mismo.

IMPRIMASE:


Ing. Julio Ismael González Podszueck
DECANO



Guatemala, 4 de septiembre de 1,996.

Dedicatoria:

- Al Señor Dios: Incorpóreo, ininteligible, Hacedor amoroso de los mundos redondos a donde y por donde podemos ver y andar todo el tiempo, como la luz, sin encontrar límites.
- A mi madre: Jovita Uck de Aguilar, que prepara la cena y la camisa del mismo modo que la esperanza, en cuyas manos el amor vuela y pelea para darnos un mundo mejor todos los días.
- A mi padre: René Aguilar, forjador incansable, heroico guerrero del trabajo que cava diariamente un pozo para nunca nos falte el agua.
- A mi abuelito: Manuel Uck López, a su mano en mi cabeza, siempre dispuesto al consejo y al cigarro a tiempo, a sus caminatas tan largas que no alcanzaba el día; el que hubo de irse, pero que con más seguridad me espera.
- A mi hermanita: Luz María, mi orgullo subsecreto, en quien el cariño, la libertad y la ternura de las grandes cosas cotidianas abren sus alas a las seis y media de la mañana.
- Al Yogui, la alegría que siempre anda paseando en nuestra casa.
- A mi Angel de la Guarda, que ha tenido que trabajar un poco más de lo que esperaba.
- A mis amigos, confabulados en todos los sucesos y circunstancias para hacer posibles tantas historias: Floribel, Carolyn, Conchy, Janina, Ricardo, Saúl, Víctor, José, Ronald, Neil, Angel, John, Walter Cobón, Walter Ortiz, Gaylord, Hugo Montenegro, Hugo Lima, Henry, Juan Antonio, por cualquier charla o cualquier cerveza que han de estar siempre donde yo esté.
- A Flores Petén, un beso ausente que espera llegar a sus orillas;
- Y
- a Angela, mi muy amada y muy ausente amiga, con la que cuento y a la que espero, todos los días.

Agradecimientos:

Al Ing. César Alfonso García Guerra por su gran ayuda en todo lo concerniente a esta investigación.

A la ingeniera Telma Maricela Cano.

A los ingenieros Mayra Villatorio y Julio Villacinda del Ministerio de Energía y Minas.

Al Ing. Otto Juárez de Cementos Progreso S.A.

Al personal de la bodega del Centro de Investigaciones de Ingeniería.

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE LOS RIOS DE QUININDIA

ÍNDICE

CONTENIDO	PÁGINA
Introducción	1
Resumen	2
1. Objetivos	3
2. Hipótesis	4
3. Marco teórico y antecedentes	6
4. Justificaciones	25
5. Método de investigación	26
6. Análisis de los datos	32
7. Resultados	35
8. Discusión de resultados	36
9. Conclusiones	48
10. Recomendaciones	49
11. Referencias	51
12. Apéndice	
A. Desarrollo numérico	53
B. Tablas	59
C. Figuras	66
D. Resultados estadísticos	73

INTRODUCCIÓN

Este trabajo de investigación ha permitido obtener información acerca del comportamiento de la variable rendimiento en el proceso de calcinación, cuando se trabaja con calizas de diferentes tamaños y se convierten en periodos de diferente duración. La temperatura de calcinación, el porcentaje y el tipo de carbón vegetal utilizado en el proceso han tenido un valor fijo, determinado con base en trabajos anteriores acerca del tema.

La finalidad de la investigación ha sido evaluar las variaciones en el porcentaje de conversión de rocas calizas a cal viva, entre tres rocas de diferente tamaño sometidas a sendas calcinaciones en periodos diferentes. Esta evaluación ha permitido determinar cómo y por qué influye el tamaño de la roca que se calcina en la relación porcentaje de conversión-tiempo de calcinación.

RESUMEN

Se ha evaluado el efecto que tiene el tamaño de la roca caliza sobre el porcentaje de conversión en procesos de calcinación de períodos distintos, a 700°C y 640 mm Hg de presión manométrica. Rocas calizas de 98.75% de carbonato de calcio, de tres tamaños diferentes (6.35-12.70, 19.05-25.40 y 38.10-50.80 mm), han sido sometidas a tres procesos de calcinación, distintos en cuanto al tiempo que dura cada uno (3, 5 y 7 horas, respectivamente). Se han hecho tres repeticiones para cada uno de los tamaños en cada uno de los procesos y, para cada una, se ha encontrado el porcentaje de conversión. A estos datos se les ha hecho un análisis de variancia en el que se han utilizado la prueba F de Fischer y la comparación múltiple de medias de Duncan. Los datos obtenidos indican que existe variación significativa en el porcentaje de conversión como consecuencia de la variación en el tamaño de la roca que se calcina y en el tiempo que dura la calcinación, y que la forma en que varía el porcentaje de conversión respecto a una variación en el tiempo de calcinación, para un tiempo de calcinación cualquiera, está condicionada por el tamaño de la roca que se calcina.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el influjo del tamaño de la roca caliza y de la duración de la reacción en procesos de calcinación a 700 °C y 640 mm Hg, en los cuales se utiliza el 5% de carbón vegetal de alto poder calorífico como coadyuvante energético.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.2.1 Determinar la variación en los porcentajes de conversión de rocas de tres tamaños diferentes: 6.35-12.70 mm, 19.05-25.40 mm y 38.10-50.80 mm, que son sometidas a las mismas condiciones de calcinación.

1.2.2 Determinar la variación en los porcentajes de conversión de rocas de igual tamaño, sometidas a tres períodos diferentes de calcinación: 3 horas, 5 horas y 7 horas.

2. HIPÓTESIS

Existe variación significativa en los porcentajes de conversión de rocas calizas a cales vivas, como consecuencia de tamaños diferentes de las rocas y períodos distintos de reacción.

HIPÓTESIS ESTADÍSTICAS

H_0 . No existe variación significativa en los porcentajes de conversión, de rocas calizas de distinto tamaño sometidas al mismo período de reacción y de rocas calizas del mismo tamaño sometidas a diferentes períodos de reacción, en procesos de calcinación a 700 °C y 640 mm Hg, en los cuales se utiliza 5% de carbón vegetal de alto poder calorífico como coadyuvante energético:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_9$$

donde μ es la media del porcentaje de conversión, de tres repeticiones, y el subíndice indica el número del tratamiento.

H_a . Existe variación significativa:

$$\text{al menos } \mu_i \neq \mu_j$$

donde i, j puede tener un valor entre 1 y 9.

3. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

3.1 LA CALIZA Y LA CAL VIVA

La calcinación se ha llevado a cabo desde tiempos prehistóricos. Se han descubierto hornos primitivos, fabricados durante la edad de piedra; se cree que fueron utilizados para producir cal viva que luego era utilizada como material cementante y de recubrimiento. Los egipcios fabricaron enlucidos con la cal; los romanos utilizaban el mortero de cal hidráulica; aparece también en las construcciones mayas. Actualmente el uso de la cal se ha extendido; ya no sólo se la usa en la construcción, sino que se aplica en agricultura, siderurgia, tratamiento de aguas, etc.

La caliza es una roca calcárea estratificada, que está compuesta principalmente del mineral calcita (carbonato de calcio, CaCO_3). Con esta definición, cumplen el mármol, el coral, la creta, la marga, etc., cuyas propiedades varían de acuerdo con su composición química. (Ref. 5). La cal viva es un material cementante y aglomerante, producto de la descomposición térmica de la caliza. (Ref. 6).

Los elementos que componen la caliza son:

ELEMENTO	FORMA EN QUE SE ENCUENTRA EN LA CALIZA
Calcio (Ca)	CaCO_3
Magnesio (Mg)	MgCO_3
Sílice (Si)	SiO_2
Aluminio (Al)	Al_2O_3
Hierro (Fe)	Fe_2O_3
Sodio (Na)	Na_2O
Potasio (K)	K_2O
Azufre (S)	SO_4^{-2}
Fósforo (P)	PO_4^{-3}
Materia carbonácea	

(Ref. 6).

El calcio y el magnesio son los componentes principales; los otros son considerados como impurezas. La caliza comercial se ha clasificado, según el contenido de carbonato de magnesio que tenga: si tiene menos de 5%, se le llama rica en calcio o calcita; si tiene más de 5% pero menos de 30%, magnesiána; y si tiene entre 30% y 46%, dolomítica. (Ref. 5). También se la ha clasificado de acuerdo con el contenido de arcilla. La arcilla está formada por sílice y óxido de aluminio. Si la caliza tiene menos de 15% de arcilla, se le llama margosa; si tiene entre 15% y 30%, marga; y si tiene entre 30% y 75%, marga arcillosa. (Ref. 6).

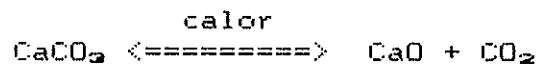
Porcentajes de sílice mayores que 5 pueden ser

perjudiciales para la calidad y el rendimiento en la fabricación de cal: la sílice reacciona con el óxido de calcio y produce silicatos fundidos que se reúnen en la "zona caliente del horno" y obstaculizan el paso del material (principalmente en hornos rotativos); además, la materia silicosa es muy dura y perjudicial para la cal. En general, se recomienda que las calizas tengan menos de 1% de óxido de aluminio y menos de 2% de sílice. Los compuestos de hierro, sodio y potasio son poco perjudiciales en la fabricación de cal; el proceso de calcinación volatiliza los dos últimos. Los compuestos de azufre y fósforo son perjudiciales; para que la cal sea aceptable, es necesario que la cantidad de azufre sea menor que 0.05%, y la de fósforo, menor que 0.02%. (Ref. 5).

Las propiedades fisicoquímicas de la caliza y de la cal que se obtiene de ella, dependen de las cantidades en que se encuentre los componentes principales y las impurezas, del grado de calcinación y la manera de realizarla. Las propiedades que deberá tener una cal están directamente ligadas al uso que se le dé. Las fábricas de cal reducen las impurezas cribando y seleccionando la roca antes de calcinarla. (Ref. 1,5).

3.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CALIZA: CALCINACIÓN.

La calcinación es la descomposición de carbonato de calcio (CaCO_3) en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO_2), por medio de la agregación de energía calorífica. La reacción estequiométrica es, para una caliza pura:



Esta reacción, endotérmica, teóricamente absorbe 425 kcal/kg caliza; sin embargo, en el proceso de calcinación también se requiere de energía para volatilizar algunas impurezas y cambiar de estado a otras. El proceso implica un aumento de temperatura desde la temperatura ambiental hasta la temperatura de calcinación; después, se mantiene constante esta temperatura durante el lapso necesario para que la descomposición de toda la caliza se lleve a cabo. El efecto del calor sobre la roca caliza es, generalmente, el siguiente: hasta 100°C, se precalienta la roca; de 100°C a 450°C, se evapora agua higroscópica; de 450°C a 800°C, se disocian los carbonatos de magnesio y algunos carbonatos de calcio; de 800°C a 900°C, se disocian los carbonatos de calcio y se descompone la arcilla; de 900°C a 1500°C, se aumenta la velocidad de disociación; arriba de 1500°C, se empieza a sobrequemar la caliza que

está cerca de la fuente de calor. (Ref. 4).

En trabajos de laboratorio, se ha determinado que la temperatura media de disociación del carbonato de calcio es, a presión de una atmósfera, 898°C, y la del carbonato de magnesio es de 756°C. Los valores de disociación en las calizas difieren de esos valores teóricos, debido a la presencia de impurezas que le dan una coordinación cristalina diferente. En calizas ricas en calcio, la disociación se produce casi siempre entre 830°C y 905°C; sin embargo, deben considerarse, además, el tamaño del gramo y la duración de la calcinación. (Ref. 2). La disociación se refiere a la descomposición del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono, es decir, se pierde el 44% de peso en la materia sólida al liberarse el dióxido de carbono gaseoso. (Ref. 3).

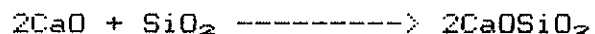
La presencia del gas produce un aumento en la presión del sistema, la cual se hace mayor a medida que aumenta la temperatura. La presión ejercida por el desprendimiento de dióxido de carbono hace que la caliza aumente de tamaño al calcinarse, de manera que la cal producida se compone de cristales muy finos, cuyo diámetro dependerá de la temperatura y del tiempo que dure la calcinación. Durante el proceso, el dióxido de carbono debe removerse del horno, porque la reacción de calcinación es reversible. Si la presión del dióxido de carbono se hace mayor que la presión de equilibrio, el

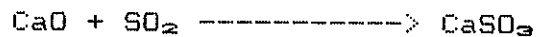
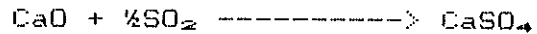
dióxido de carbono reacciona con el óxido de calcio para regenerar el carbonato de calcio. (Ref. 4).

El rendimiento de la calcinación depende también de la forma y del tamaño de la caliza; es necesaria la regularidad en las dimensiones de la roca con el fin de evitar las partes no cocidas o sobrecocidas. Las partes sobrecocidas se originan como consecuencia de calentar demasiado la caliza. Si una caliza se sigue calentando más de lo necesario, se llega a un punto donde la cal producida empieza a perder actividad química, se vuelve densa, y al final se quema y queda completamente inerte. Las cales sobrecocidas tienen aplicación en la fabricación de material refractario. (Ref. 4).

Al final de la calcinación, siempre quedan partículas de carbonatos de calcio o de magnesio que no se descompusieron; si esta cantidad de partículas es muy grande, la cal será pobre o un producto con poca cal disponible; a esta cantidad se le llama pérdida al fuego del producto. (Ref. 1).

Las impurezas pueden complicar el proceso de calcinación al producir reacciones laterales con el óxido de calcio, cuyas partículas se sintetizan en una estructura densa. Cuando esto ocurre, la superficie de la roca se cierra e impide el escape del dióxido de carbono. Algunas posibles reacciones laterales son las siguientes:





(Ref. 4).

3.3 HIDRATACIÓN DE LA CAL VIVA

La temperatura a la que se lleve a cabo la calcinación influye en la actividad de la cal producida a partir de una caliza rica en calcio. Las que han sido calcinadas a baja temperatura se hidratan violentamente, mientras que las calcinadas a temperaturas altas, y durante el mismo período, se vuelven más duras y se hidratan lentamente. La reacción entre la cal viva (óxido de calcio) y el agua produce hidróxido de calcio, al que se le llama cal apagada:



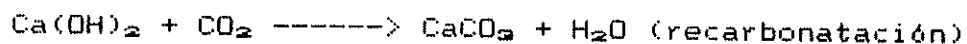
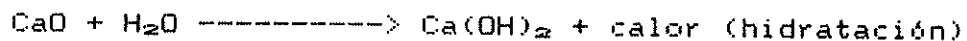
Cuando se hidrata con el mínimo de agua, la cal viva da un polvo seco, al que se le llama cal seca hidratada; cuando es terminada con exceso de agua, da una mezclilla de cal, a la que se le llama pasta de cal; y cuando se hidrata con un exceso grande de agua, da una suspensión, a la que se le llama cal lechosa.

La cal apagada en pasta (mezcla suficiente de Ca(OH)_2 y agua) endurece lentamente en el aire. Este endurecimiento se llama también fraguado, y se debe a la desecación por evaporación del agua y la recarbonatación

subsiguiente por absorción de dióxido de carbono del aire. (Ref. 1).

3.4 FRAGUADO DE LA CAL

La recarbonatación o el fraguado de la cal no se produce en condiciones anhidras. La humedad del aire cataliza la reacción entre el óxido de calcio y el dióxido de carbono del aire. La reacción general se produce mediante la formación del hidróxido, que después reacciona con el dióxido de carbono regenerando el agua:



La recarbonatación atmosférica del óxido de magnesio es muy lenta, pero el óxido de calcio se recarbonata con una rapidez relativamente grande. A temperaturas ligeramente inferiores a las de disociación del carbonato de calcio, el óxido de calcio se recarbonata fácilmente en la atmósfera del dióxido de carbono. El óxido de magnesio se recarbonata con gran dificultad, si es que llega a recarbonatarse, a temperatura elevada, cuando se expone al contacto del dióxido de carbono. (Ref. 5).

La reacción de recarbonatación empieza a las veinticuatro horas y puede durar más de seis meses. Al fraguar, se produce una contracción que puede producir,

en algunos casos, asentamientos y grietas. Las soluciones de óxidos de calcio y magnesio absorben dióxido de carbono y precipitan los carbonatos; si continúa el paso del gas, se redisuelven los precipitados de carbonatos con la formación de los bicarbonatos de calcio y magnesio. Se puede hacer una clasificación de las cales, según el medio donde pueden fraguar:

- a) Cales aéreas: endurecen en el aire y no en el agua.
- b) Cales hidráulicas: endurecen en el aire y en el agua.

Las cales serán aéreas o hidráulicas, según los componentes de la caliza que les dieron origen. (Ref. 1,6).

3.5 LA INDUSTRIA DE LA CAL

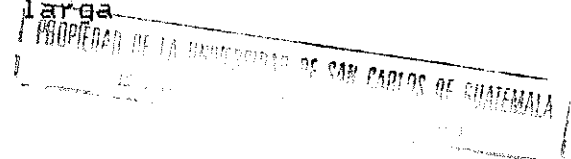
3.5.1 Hornos

Los procesos de calcinación son variables en tanto que son distintos los hornos en los cuales se llevan a cabo. Los hornos para calcinación se pueden clasificar de la siguiente forma:

3.5.1.1 Calcinación al aire libre

3.5.1.1.1 de llama corta o por capas

3.5.1.1.2 de llama larga



3.5.1.2 Hornos tradicionales

3.5.1.2.1 Rudimentarios o de cuba

3.5.1.3 Hornos continuos

3.5.1.3.1 Verticales

3.5.1.3.2 Rotatorios

3.5.1.3.3 Otros

3.5.1.1 Horno para cal maya al aire libre:

Quando los pedazos de roca caliza se colocan sobre una gran cantidad de leña, se denomina llama larga. Quando se colocan en capas intercaladas de leña y roca, se cubren con una capa de arcilla de 5 a 6 cm de grueso. La calcinación dura de 6 a 7 días. Los métodos al aire libre se dan por terminados cuando se producen asentamientos de la masa y los humos se vuelven azulados.

3.5.1.2 Horno antiguo discontinuo o de cuba:

Se fabrican, generalmente, de mampostería con una cámara cilíndrica, a veces ensanchada en el centro. En estos hornos, se forma una cámara de combustión con rocas gruesas en la parte central de la solera, donde se carga leña o carbón. Es de llama larga y la

calcinación dura de 3 a 5 días. Este horno, al igual que el horno maya, se considera de baja producción.

3.5.1.3 Horno continuo:

Cuando la cal está mezclada con el combustible, son de llama corta; cuando el fuego sale por la parte de abajo, son de llama larga y utilizan hogares laterales. La cal se extrae periódicamente cuidando que la caliza no baje más allá de los hogares.

3.5.1.3.1 Horno vertical de combustible mixto:

El combustible es introducido en capas alternas y mezclado con cal. Estos hornos producen un material mucho mejor en todos los sentidos, y su automatización hace disminuir sensiblemente la mano de obra. Consiste en una cámara cilíndrica revestida de ladrillo refractario; en su base, hay toberas para inyectar el aire

necesario para la combustión; la descarga es automática y se alimenta con bloques fabricados con caliza, con carbón pulverizado y aglomerado a presión.

3.5.1.3.2 Hornos rotatorios:

Son parecidos a los que se utilizan en las fábricas de cemento, poseen la capacidad de producción máxima entre los hornos de cal: puede producir hasta 1,000 toneladas de cal por día. Consiste de cilindros de acero apoyados en anillos, también de acero, que ruedan sobre cilindros del mismo material.

3.5.1.3.3 Horno de combustible líquido o gaseoso:

Tiene quemadores repartidos lateral o interiormente. Su producción varía entre 150 a 500

toneladas de cal por día.

(Ref. 1).

El ICAITI ha desarrollado un horno mejorado para cal. Este horno trabaja con leña y otros combustibles; es de baja producción, adaptable a las condiciones rurales de Guatemala. Este horno aumenta el rendimiento de la calcinación en comparación con los hornos de cal tradicionales que se usan en Guatemala. Es de tipo semicontinuo: se carga en forma continua y se descarga por lotes. (Ref. 6).

3.5.2 Explotación de la roca caliza:

Hay canteras de caliza en toda la franja central guatemalteca, desde oriente a occidente (Jutiapa a Quetzaltenango). La explotación de la roca caliza es a cielo abierto, por medio de procedimientos un tanto rudimentarios y que consisten en: la extracción de la roca caliza, que se hace manualmente con pico, barreta y pala, entre varios trabajadores. Las rocas obtenidas son de un tamaño de 1.0 a 1.4 m de alto y 0.8 a 1.3 m de ancho, aunque se pueden obtener de menor tamaño. Estas rocas son calentadas para reventar las vetas de mineral (posiblemente azufre) y de

esta manera facilitar la trituración, que es hecha manualmente con almádana; los fragmentos obtenidos son de un tamaño tal que faciliten su manipulación. La roca obtenida se calcina después en alguno de los tipos de hornos que se mencionan arriba y posteriormente se la hidrata. (Ref. 1,4,6).

3.6 EL CARBÓN VEGETAL.

Los distintos carbones vegetales difieren en poder calorífico, grado de volatilidad, tipo y cantidad de impurezas. El carbón, cuyo contenido volátil sea bajo o moderado, se adecúa mejor para ser usado en operaciones con hornos de carga mixta (carbones bituminosos subantracíticos). Las mayores impurezas y niveles de aceptabilidad son:

- El sulfuro volátil, que se quema a dióxido de sulfuro y es absorbido por la cal, debe ser menor que 2.5%.
- El contenido de ceniza deber ser menor que 6%. Los combustibles que se consideran caloríficamente bajos tienden a tener una mayor proporción de ceniza.
- El contenido de agua no debe exceder el 6%. Un alto contenido de agua da como resultado un enfriamiento excesivo de la llama y, por lo tanto, una considerable pérdida de energía. (Ref. 4).

3.7 ALGUNOS FACTORES QUE AFECTAN LA CALCINACIÓN.

3.7.1 Temperatura:

La tasa de calentamiento de la caliza puede dividirse en dos fases: precalentamiento y temperatura de calcinación. Anteriormente, se mencionó el efecto que tiene la temperatura en la caliza; la etapa de precalentamiento termina cuando empieza la disociación de los carbonatos.

3.7.2 Período:

Una vez que se llega a la temperatura de disociación, ésta se debe mantener el tiempo suficiente para que todo el carbonato se descomponga. El período de calcinación está relacionado directamente con la temperatura: cuanto más alta sea la temperatura, menor tiempo debe mantenerse.

3.7.3 Tamaño de partícula:

El tamaño de la roca es importante porque la reacción de descomposición ocurre desde la superficie hacia el interior de la roca. Esto significa que el período y la temperatura de

calcinación deben ser tales que permitan que en el centro de la roca se disocien los carbonatos, sin sobrequeimar la superficie. Una roca grande requiere de mayor temperatura y/o duración de la calcinación que una pequeña. El dióxido de carbono encuentra mayor dificultad para alcanzar la superficie de la roca y ser eliminado, por lo tanto, se requiere un aumento de la presión del dióxido de carbono y esto se logra con una mayor temperatura.

3.7.4 Investigaciones anteriores:

En trabajos de tesis anteriores, asesorados por el Ing. César A. García G. como parte de los trabajos de investigación del laboratorio de la sección de Química Industrial del Centro de Investigaciones de Ingeniería, se han evaluado diversos factores que influyen en el rendimiento de la calcinación de rocas ricas en calcio: temperatura de calcinación, período de calcinación, porcentaje y tipo de carbón vegetal agregado, y tamaño de partícula. Los trabajos de los Ingenieros María Ana de la Piedad Morales y Edy Haroldo Pérez Orozco llevaron a establecer las siguientes condiciones de operación como las más apropiadas: temperatura de calcinación: 750

°C; período: 5 horas; carbón vegetal: de alto poder calorífico (alrededor de 7,500 kcal/kg), agregado en una proporción de 10% en peso; no se ha llegado a establecer la variación respecto al tamaño de partícula. En estas investigaciones, se trabajó con tamaños de roca menores o iguales a 4.76 mm y una presión barométrica de 640 mm Hg. (Ref. 9,10).

La Ing. Morales trabajó con tres períodos: 3, 5 y 7 horas; tres temperaturas: 650 °C, 750 °C y 850 °C, y tres porcentajes de carbón vegetal de 6,700 kcal/kg: 0, 10 y 20%. Los resultados mostraron que a 650 °C el porcentaje de conversión aumenta cuando aumenta la duración de la calcinación y/o el porcentaje de carbón vegetal agregado; sin embargo, la conversión máxima que se obtuvo fue de 34.45%, correspondiente al mayor período, 7 horas, y al mayor porcentaje de carbón agregado, 20%. Cuando se calcina a una temperatura de 750 °C, el porcentaje de conversión aumenta al aumentar la duración de la calcinación si no se agrega carbón vegetal. Si se agrega un 10% de carbón, a esta temperatura, la conversión después de 5 horas es mayor que después de 3 horas, pero entre períodos de 5 y 7 horas no existe diferencia significativa. Si se agrega 20% de carbón

vegetal, no existe diferencia en la conversión que sea efecto del período calcinación: 3, 5 y 7 horas dan la misma conversión. Cuando se calcina a 850 °C, la conversión es la misma sin importar el porcentaje de carbón vegetal agregado ni el período de calcinación. Tales son los resultados de la investigación de la Ing. Morales. (Ref. 9).

El Ing. Pérez trabajó con dos temperaturas: 650 °C y 750 °C; cuatro períodos de calcinación: 0, 3, 5 y 7 horas; 10% de carbones vegetales de tres poderes caloríficos: 5,740, 6,861 y 7,514 kcal/kg. A 650 °C, sus resultados concuerdan con los de la Ing. Morales: el porcentaje de conversión aumenta al aumentar la duración de la calcinación. El porcentaje de conversión también aumenta al aumentar el poder calorífico del carbón; sin embargo, a esta temperatura, aunque la diferencia sea significativa entre un carbón y otro, y entre un período y otro, la conversión es menor que el 40%, en condiciones de máxima duración, 7 horas; y máximo poder calorífico, 7,514 kcal/kg. A 750 °C, la conversión aumenta al aumentar el poder calorífico del carbón: el máximo rendimiento se obtiene con el carbón de 7,514 kcal/kg. El efecto del período es el siguiente: con el carbón de menor poder

calorífico, 5,740 kcal/kg, el porcentaje de conversión aumenta cuando aumenta la duración de la calcinación. Para los otros carbones, la conversión después de 5 horas es mayor que después de 3, pero no existe diferencia significativa entre periodos de 5 y 7 horas. (Ref. 10).

En un trabajo de investigación aún no publicado, el estudiante de ingeniería química José Gabriel May trabajó con una temperatura: 750 °C; tres periodos de calcinación: 3, 5 y 7 horas; dos porcentajes de carbón vegetal de 7,563 kcal/kg: 5% y 10%; dos tamaños de partícula: 2.38-3.36 mm y 3.36-4.76 mm. Sus resultados son los siguientes: no hubo variación significativa entre un porcentaje de carbón y otro, y tampoco entre un tamaño y otro. El periodo de 5 horas dio un porcentaje de conversión mayor que el de 3 horas, pero, nuevamente, no hay variación significativa entre periodos de 5 y 7 horas.

4. JUSTIFICACIONES

Los resultados de la investigación ampliarán la información que se tiene acerca del proceso de calcinación. En nuestro país, las industrias llevan a cabo la calcinación, pero desconocen los parámetros que influyen en el proceso y esto trae como consecuencia que el proceso no se mejore en términos de ahorro de energía y, por lo tanto, de ahorro en el costo de la producción de la cal viva.

La obtención de información acerca de cómo es afectado el rendimiento de la calcinación por la variación en los valores de parámetros controlables es importante, porque esa información puede aplicarse en las industrias con el fin de aprovechar de un modo más apropiado los recursos energéticos de que se dispone.

De esta manera, los resultados de la investigación se agregarán a los resultados de investigaciones anteriores, acerca del tema en la búsqueda de la optimización de las tecnologías que se aplican en nuestro medio, para hacer más eficientes las industrias en beneficio de todos.

5. MÉTODO DE INVESTIGACIÓN

5.1 LOCALIZACIÓN

La parte experimental de la investigación ha llevado a cabo en los siguientes laboratorios:

5.1.1 Laboratorio de Química Industrial del Centro de Investigaciones de Ingeniería de la Universidad de San Carlos. Allí se determinaron los porcentajes de ceniza, materia volátil y carbono fijo del carbón vegetal, en base seca; se hicieron las calcinaciones, la recolección y análisis de los datos experimentales para la obtención de resultados.

5.1.2 Laboratorio de análisis de la compañía Cementos Progreso S.A.. Allí se hizo el análisis químico de composición de la caliza, por medio de rayos X.

5.1.3 Laboratorio de Química de la Dirección de Servicios Generales y Técnicos del Ministerio de Energía y Minas. Allí se determinó el poder calorífico (kcal/kg) del carbón vegetal.

5.2 MATERIALES Y EQUIPO

5.2.1 Materiales:

5.2.1.1 Rocas calizas de los siguientes tamaños: 6.35-12.70 mm, 19.05-25.40 mm, 38.10-50.80 mm. Las muestras fueron proporcionadas por la compañía Cementos Progreso S.A., e incluyen el análisis respectivo de su composición química.

5.2.1.2 Carbón vegetal de alto poder calorífico (% carbono fijo > 72, base seca; poder calorífico de, aproximadamente, 7,500 kcal/kg), cuyas propiedades fisicoquímicas se determinaron en los laboratorios de química del Centro de Investigaciones de Ingeniería y del Ministerio de Energía y Minas.

5.2.2 Equipo:

5.2.2.1 tapas de crisoles de 100 cm²;

5.2.2.2 balanza analítica con capacidad de 160 g y resolución de 0.0001 g, marca Sartorius;

5.2.2.3 desecador;

5.2.2.4 mufla marca Hevi Duty, cámara de 8,900 cm³, 230 voltios, 12.5 amperios, 2,070 vatios, 60 Hz.

5.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.3.1 Diseño de tratamientos:

El efecto del tamaño de la roca caliza sobre el proceso de calcinación y el efecto de la duración de la calcinación sobre rocas del tamaño que se han trabajado, se evaluó al someter rocas, de tres tamaños diferentes, a procesos de calcinación de duración variable donde se utiliza carbón vegetal como coadyuvante energético. De este modo, se tienen tres tamaños*tres duraciones = nueve tratamientos, con tres repeticiones cada uno.

5.3.2 Diseño experimental:

Se utilizó un diseño completamente al azar que involucra combinaciones de tratamiento factorial. Se tienen entonces dos factores de tres niveles cada uno, en un arreglo combinatorio: 3 tamaños de roca caliza * 3 períodos de calcinación = 9

tratamientos. Para cada tratamiento, se hicieron tres repeticiones, que dio un total de $3*3*3=27$ unidades experimentales.

La razón por la que se usaron experimentos factoriales en el diseño es porque es la manera más eficiente en ensayos que se llevan a cabo para estudiar los efectos producidos por dos o más factores. El arreglo factorial combinatorio es, en este caso, el más indicado, porque lo que se quiere es conocer los efectos de los factores y de la interacción de los factores sin preferir ninguno sobre el otro. El diseño es completamente al azar debido a las limitaciones impuestas por la mufla respecto al número de unidades experimentales que pueden trabajarse a la vez. Un experimento que incluya nueve tratamientos, como en este caso, puede ser distribuido en forma completamente aleatorizada, utilizando bloques al azar o cuadrados latinos de 9×9 ; el análisis de la variancia seguirá el tipo de diseño usado; pero el componente de tratamientos con ocho grados de libertad es susceptible de distintas formas de análisis. (Para diseñar el experimento, se consultaron las Ref. 7,8,12).

5.3.3 Unidad experimental:

Se han utilizado unidades experimentales de rocas calizas de los siguientes tamaños: 6.35-12.70 mm, 19.05-25.40 mm, 38.10-50.80 mm; el peso total de las rocas ha variado entre una unidad experimental y otra (vea Datos Originales); esta variación, en la peso de la unidad, no afecta el porcentaje, por ser ésta una variable intensiva y porque, por la forma en que las unidades experimentales fueron dispuestas en la mufla, es seguro que todas han recibido la misma exposición a las condiciones del experimento. Se agregó carbón vegetal a la roca, de manera que su peso fuera el 5% del peso total de la muestra; este carbón era de un tamaño de partícula de 6.35-12.70 mm. Las unidades experimentales se calcinaron bajo condiciones controladas de temperatura y duración.

5.4 MANEJO DEL EXPERIMENTO

De la cantera, se obtuvieron las rocas calizas de los tamaños apropiados o se llevaron a los tamaños apropiados por medio de trituración y tamizado. El carbón vegetal se trituró y se tamizó. Tanto a las

rocas como al carbón vegetal, se les eliminó la humedad en un horno; cada muestra experimental se pesó y luego se puso en bolsas plásticas secas, identificadas con rótulo, luego se almacenaron en una desecadora.

En las unidades experimentales, el carbón fue repartido homogéneamente entre o alrededor de las rocas.

Todas las unidades experimentales se han sometido a sendos procesos, los cuales constan de dos fases: la primera es una calcinación a los períodos y temperaturas a los que se desea evaluar la conversión; la segunda, una calcinación a 1000°C durante 6 horas (hasta peso constante). Se supone que después de la primera calcinación se ha descompuesto todo el carbonato de magnesio (que se considera despreciable) y parte del carbonato de calcio, y que en la segunda, se descompone todo el carbonato de calcio restante. Lo que se pretende es determinar el porcentaje de carbonato de calcio que reacciona en la primera calcinación.

Durante la calcinación, se hicieron aperturas del horno cada media hora; estas aperturas tuvieron una duración de 30 segundos, con el objetivo de remover el dióxido de carbono producido en la calcinación y renovar el aire dentro del horno.

6. ANÁLISIS DE LOS DATOS

6.1 MODELO ESTADÍSTICO

El experimento es un arreglo factorial combinatorio de 3*3, en un diseño completamente al azar con tres repeticiones. Se trabajó con tandas de siete muestras en el horno.

El modelo es el siguiente:

$$z_{i,j,k} = x_i + y_j + (xy)_{i,j} + \varepsilon_{i,j,k} + \bar{\varepsilon}_m$$

donde:

$z_{i,j,k}$: variable respuesta (grado de conversión de caliza a cal viva).

x_i : efecto del i-ésimo tamaño de roca caliza.

y_j : efecto del j-ésimo período de calcinación.

$(xy)_{i,j}$: efecto de la interacción tamaño de roca-período de calcinación.

$\varepsilon_{i,j,k}$: efecto del error experimental.

$\bar{\varepsilon}_m$: efecto del error del horno.

Como se desea probar la significancia de la hipótesis nula de que todos los tratamientos tienen efectos idénticos sobre la variable respuesta, se realizó un análisis de varianza de Fischer a los efectos, es decir,

se obtuvo la F de Fischer para cada efecto y ésta se comparó con la F crítica (tabulada) correspondiente a un límite de significancia de 0.05. Cuanto mayor sea el efecto de los tratamientos, mayor será el valor obtenido para F ; entonces, la varianza puede ser causada por los tratamientos (Ref. 12). Así, si la F obtenida es mayor que la F crítica, el efecto es significativo y se rechaza la hipótesis nula.

A los efectos que resultaron significativos, se les hizo la prueba de intervalos múltiples de Duncan para comparación de medias. Se eligió este método frente a la prueba de Tukey y otros procedimientos. La prueba de Tukey da resultados más difíciles de interpretar, es más conservadora (usa un nivel de error tipo I menor); en general, tiene menos poder que la de Duncan. Se han realizado estudios de simulación de Montecarlo en diferentes procedimientos de comparación múltiple. Se concluyó que el método de mínima diferencia significativa (LSD, por sus siglas en inglés) es una prueba eficiente para detectar diferencias verdaderas en las medias; si se aplica después de que la prueba F del análisis de variancia, ha sido significativa en un 5%. También se informa de un buen desempeño para detectar diferencias reales cuando se usa la prueba de intervalos múltiples de Duncan. Estas dos son las mejores pruebas de las que se han analizado. La prueba de intervalos múltiples de Duncan tiene, además, la ventaja de estar

disponible en muchos paquetes de programas de computadora para el análisis de variancia. Debe ser satisfactoria en muchas aplicaciones generales. (Ref. 7). En la prueba de intervalos múltiples de Duncan, se obtienen valores R_p de Duncan (donde p se refiere al número de medias que se van a comparar), se determinan las medias de porcentaje de conversión (variable respuesta) y sus rangos respectivos (el rango de un número p de medias es el valor absoluto de la diferencia entre la media mayor y la media menor); luego, estos rangos se comparan con los valores R_p correspondientes. Si alguno de los rangos de las medias excede el valor R_p , existe diferencia significativa entre los valores de esas medias. El ensayo se hizo para una probabilidad de 0.05. La información detallada del proceso de cálculo puede consultarse en las referencias 7 y 11. Con los datos obtenidos, se halló la correlación del modelo estadístico, además de la correlación de las ecuaciones que expresan el comportamiento en forma matemática. Los resultados numéricos se muestran en el apéndice D.

7. RESULTADOS

Resultados de la prueba F de Fischer:

Las F observadas, de todos los factores y de la interacción, son mayores que las F críticas respectivas. (Vea la tabla 8 y Resultados estadísticos en el Apéndice).

Resultados de la comparación múltiple de medias de Duncan.

Para la pareja de tratamientos:

tamaño de roca	tiempo de calcinación
19.05-25.40	3 horas
38.10-50.80	5 horas

No existe diferencia significativa en el porcentaje de conversión. Para todas las demás, existe diferencia significativa en el porcentaje de conversión.:

$\mu_i \neq \mu_j$ para las parejas $i, j = 1..9$, excepto para la pareja $i=4$ y $j=8$, de acuerdo con la nomenclatura de la tabla 2.

(Vea la tabla 9 y Resultados estadísticos en el Apéndice).

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El tamaño de la roca que se calcina y el tiempo que dura la calcinación afectan el porcentaje de conversión, pero no independientemente: los resultados del análisis de variancia indican que cada uno de estos factores tienen un efecto principal sobre el porcentaje de conversión y, además, un efecto secundario: un cambio en el valor de uno de ellos afecta la manera en que el otro afecta al porcentaje de conversión. El efecto principal del tamaño de la roca que se calcina es una disminución en el porcentaje de conversión cuando la roca es más grande (dado un tiempo de duración); el del tiempo que dura la calcinación, un aumento en el porcentaje de conversión cuando la duración es mayor, para un tamaño de roca determinado. El efecto principal del tiempo de calcinación ha sido discutido en trabajos de investigación anteriores a éste (Ref. 9 y 10), así que aquí sólo se discutirá el efecto principal del tamaño de la roca que se calcina y el efecto secundario, la interacción tamaño de roca-tiempo de calcinación sobre el porcentaje de conversión.

El efecto principal del tamaño de la roca se debe a que, en las rocas de menor tamaño, el núcleo está a una distancia menor de la superficie, y la calcinación procede desde la superficie al interior de la roca (Ref. 3). Considérense dos rocas esféricas: una de 10 mm y otra de 45 mm de radio; después de t horas de calcinación, la roca pequeña

PROPIEDAD DE LA COMISIÓN NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS DE GUATEMALA

tendrá un centro esférico de x mm de radio de carbonato de calcio y alrededor habrá una capa de óxido de calcio de z mm de espesor; la roca grande tendrá un centro esférico de carbonato de calcio de u mm de radio y alrededor habrá una capa de óxido de calcio de z' de espesor. Para propósitos de explicación, admítase que $z'=(45-u)\text{mm} = z=(10-x)\text{mm}$; entonces $(45^3-u^3)/45^3$ y $(10^3-x^3)/10^3$ es la fracción de la roca grande y de la roca pequeña que se ha calcinado, respectivamente; es obvio que la fracción de la roca pequeña será siempre mayor que el de la roca grande (aunque en realidad z' será un poco mayor que z -más adelante se discute- el resultado general se mantiene). Aunque en este ejemplo se han usado fracciones en términos de longitud desde el núcleo de la roca, lo mismo puede expresarse en términos de peso con las ecuaciones geométricas y datos de densidad apropiados. De esta manera, en una cantidad dada de gramos, se tendrá un número mayor de rocas pequeñas, cada una de las cuales, alcanzará un porcentaje de conversión mayor que una roca más grande. (En el experimento se ha tomado en cuenta que el porcentaje de conversión de una cantidad c de rocas es el mismo que el de una cantidad d , lo que significa que el efecto del amontonamiento o agrupación de las rocas es despreciable. Este factor no influyó porque las cantidades eran tales que se aseguró una ventilación uniforme para cada una de las rocas, con el propósito de que el dióxido de carbono pudiera removerse con la misma facilidad de cada una de las muestras. Los resultados obtenidos confirman que el efecto del

amontonamiento es despreciable: la desviación estándar de las repeticiones fue menor que los parámetros estadísticos utilizados para hallar diferencias significativas). Además, el aprovechamiento de la energía liberada en la combustión del carbón vegetal es diferente para rocas de distinto tamaño: es lógico suponer que la medida en que las rocas aprovechen esta energía está condicionada por el contacto que haya entre éstas y el carbón. El carbón vegetal utilizado era de 6.35-12.70 mm de tamaño; debido al tamaño de las rocas, el carbón pudo mezclarse mejor con las más pequeñas, en menor medida con las medianas, y con las grandes sólo pudo repartirse alrededor. En virtud de ello, las rocas pequeñas aprovecharon mejor la energía liberada en la combustión del carbón y, en general, de toda la energía proporcionada, porque ofrecieron un área de contacto mayor.

A medida que procede la calcinación, una capa de óxido de calcio se forma desde la superficie hacia el interior de la roca, que es una resistencia (que se hace más grande a medida que la calcinación transcurre) para la transferencia de calor hacia el carbonato de calcio del interior y para la remoción del dióxido de carbono que se está formando. Además, conforme se calienta el óxido de calcio formado, se lleva a cabo una contracción de la roca; esto hace que la roca se vuelva más densa y el tamaño de los poros disminuya y se haga más difícil la remoción del dióxido de carbono. Más adelante, se discute cómo influye esto en el efecto que tiene el tamaño de la roca sobre el porcentaje de conversión.

El efecto secundario, la interacción de los dos factores para afectar el porcentaje de conversión, se describe y discute a continuación. Este efecto se puede analizar desde dos puntos de vista: 1. la manera en que disminuye el porcentaje de conversión respecto al aumento en el tamaño de la roca que se calcina, depende del tiempo que dura la calcinación; 2. la manera en que aumenta el porcentaje de conversión respecto al aumento en el tiempo que dura la calcinación, depende del tamaño de la roca que se calcina. Se hará uso de cada uno de ellos en distintas partes de esta discusión, según sea conveniente.

El efecto secundario, de acuerdo con el primer punto de vista, se describe a continuación. En la figura 4, se muestran las líneas de porcentaje de conversión en función del tamaño de la roca que se calcina, para distintos tiempos de duración. Para los rangos de tamaño de roca (6.35 a 50.80 mm) y tiempo de duración (3 a 7 horas) que se trabajaron, las pendientes de estas líneas tienden a ser más negativas para valores más altos de tiempo de duración; esto significa que cuanto más tiempo dura la calcinación, la diferencia entre los porcentajes de conversión logrados por rocas de distinto tamaño es más grande; con otras palabras, cuanto más tiempo dura la calcinación, se hace más evidente el hecho de que una roca grande alcanza un porcentaje de conversión menor que una pequeña. (El hecho de que las líneas no sean paralelas indica que hay interacción tamaño de roca calcinada-tiempo que dura la calcinación, como se comprobó con el análisis de

variancia).

Ahora se describe el efecto secundario de acuerdo con el segundo punto de vista. En la figura 5, se muestran las líneas de porcentaje de conversión en función del tiempo que dura la calcinación. El efecto secundario se puede observar mucho mejor en esta gráfica; aquí es más evidente que las líneas no son paralelas. Para las rocas de tamaño pequeño (6.35-12.70 mm) la línea es curva con concavidad hacia arriba, una ecuación exponencial ($\% = \exp(3.3278 + 0.1762 * t)$; $\%$ = porcentaje de conversión, t = tiempo que dura la calcinación) correlaciona muy bien esos datos. Para las rocas de tamaño medio (19.05-25.40 mm), la línea es una recta ($\% = 9.8662 + 10.1569 * t$); y para las rocas de tamaño grande (38.10-50.80 mm), la línea es una curva con concavidad hacia abajo, cuyos datos pueden correlacionarse con una ecuación logarítmica ($\% = -28.6271 + 42.2162 * \ln t$). Para los rangos de tamaño de roca (6.35 a 50.80 mm) y tiempo de duración (3 a 7 horas) que se trabajaron, la tendencia de las líneas va así: cuando el tamaño de la roca es pequeño, la pendiente de la línea es más grande para tiempos de duración más grandes. Si aumenta el tamaño de la roca, la pendiente de la línea siempre se hace más grande para tiempos de duración más grandes, pero en menor medida. La medida en que la pendiente de la línea se hace más grande disminuye cuando aumenta el tamaño de la roca, hasta que la pendiente llega a ser constante (para el tamaño medio, en este caso). Para tamaños de roca mayores, el cambio de la pendiente sigue

disminuyendo, por lo que ahora la pendiente se hace más pequeña. Gráficamente, la tendencia es la de una curva cóncava hacia arriba, que se va abriendo por la derecha hasta llegar a ser recta; luego se sigue abriendo, con lo que ahora la concavidad es hacia abajo (vea la figura 7). Las pendientes de las líneas de esta gráfica son las velocidades de calcinación; por lo tanto, para las rocas pequeñas la velocidad de calcinación aumenta (el porcentaje de conversión aumenta en forma acelerada) en el rango de 3 a 7 horas; para las rocas medianas, es constante (el porcentaje de conversión aumenta en forma constante), y para las rocas grandes, disminuye (el porcentaje de conversión aumenta en forma desacelerada). Este comportamiento no implica que la velocidad de calcinación tenga esa tendencia en todo el proceso, sino que sólo describe cómo es la tendencia de la velocidad en el rango de tiempo de duración de 3 a 7 horas.

No se tiene información acerca de la forma exacta de la curva de porcentaje de conversión en función del tiempo que dura la calcinación (la cinética de la calcinación); pero con los datos obtenidos en las investigaciones anteriores (Ref. 9 y 10), puede predecirse que esa curva tendrá regiones en las cuales puedan ser aplicadas ecuaciones parciales de la ecuación que describa el comportamiento en total (los investigadores anteriores (Ref. 9 y 10) correlacionaron los datos con una ecuación cúbica, en la que pueden distinguirse dos regiones en las que pueden aplicarse ecuaciones cuadráticas y una en la que puede aplicarse una ecuación

UNIVERSIDAD DE CALIFORNIA DE SAN DIEGO

lineal); de acuerdo con los datos obtenidos en esta investigación, puede decirse que el efecto del tamaño de la roca que se calcina es el de cambiar los rangos (en posición y amplitud numéricas), para los cuales sean válidas estas ecuaciones, y afectar de esa manera la relación porcentaje de conversión-tiempo de duración -la línea de la ecuación cinética- en forma aditiva y multiplicativa. (Si no existiera efecto interactivo (si las líneas de la figura 5 fueran paralelas), entonces el tamaño de roca afectaría el porcentaje de conversión, pero no la relación porcentaje-duración; es decir, dos tamaños de roca diferentes se calcinarían a la misma velocidad para un tiempo de duración determinado, pero el más pequeño tendría un porcentaje de conversión mayor. Esto implicaría un efecto solamente aditivo del tamaño de roca sobre la relación porcentaje-duración, o sea, que el tamaño de la roca afectaría únicamente la conversión que se logra para un tiempo determinado (a una temperatura determinada); pero en ese punto, la calcinación proseguiría con la misma velocidad independientemente del tamaño de la roca).

Esta diferencia en el comportamiento -ilustrado por la diferencia en la forma de las líneas de la figura 5- se debe a que en las rocas más grandes los fenómenos de expansión y de contracción de la roca son lo suficientemente significativos como para afectar la velocidad de la reacción. En la etapa de precalentamiento, la roca se expande; esto implica un aumento en la porosidad, que favorece la

calcinación cuando se llega a la etapa en la que empiezan a disociarse los carbonatos (esta expansión es mayor cuando la roca es más grande; cuando se discutió el efecto principal del tamaño de la roca, se dijo que el grosor de la capa de óxido de calcio de una roca grande es mayor que el de una pequeña, para un mismo tiempo de calcinación; la expansión mayor que sufren las rocas grandes en la etapa de precalentamiento explica este comportamiento). La cal viva que se forma entonces, sufre una contracción, que se hace mayor cuanto más tiempo esté sometida al calentamiento (Ref. 3). La cal viva que se forma, por sí misma, afecta las transferencias de masa y de calor desde y hacia la zona de reacción, respectivamente (la calcinación procede gradualmente desde la superficie hacia el interior); pero este efecto es agravado por el fenómeno de contracción que sufre. Al inicio de la calcinación, las transferencias de calor y de masa son mayores debido a que no existe aún ninguna capa de óxido de calcio; mientras la calcinación procede, la capa de óxido de calcio que se forma sirve de resistencia para la transferencia de calor hacia la zona de reacción, y para la transferencia del dióxido de carbono desde la zona de reacción hacia la superficie. Cuanto más avanzada esté la reacción, mayor será el espesor de la capa de óxido de calcio y cuanto más tiempo esté el óxido de calcio sometido al calentamiento, mayor será la contracción que sufre. La transferencia de masa hacia la superficie está determinada no sólo por el espesor (además del coeficiente de

difusión, que no se considera aquí porque era el mismo para todas las rocas) de la capa de óxido de calcio, sino también por la presión generada por el dióxido de carbono en la zona de reacción, porque el dióxido de carbono migra desde la zona de reacción, a través de la capa de óxido de calcio, hacia la superficie, como consecuencia de la diferencia de presión de dióxido de carbono entre la superficie y la zona de reacción. La presión del dióxido de carbono, en la superficie y en la zona de reacción, está en función de la temperatura a la que estén esas dos regiones. En su trabajo de investigación, José May dice: "Se ha mostrado en forma conclusiva, que la temperatura (en la zona) de reacción no es igual a la temperatura de la mufla"¹; la temperatura en la zona de reacción es, por lo tanto, menor que la temperatura de la superficie; sin embargo, la temperatura dentro de la roca aumenta conforme el tiempo de calentamiento transcurre (Ref. 11). En el experimento, se hicieron ventilaciones a la mufla cada media hora, para remover el dióxido de carbono que hacía presión en la superficie de las rocas y evitar de ese modo la recarbonatación; no se midió la presión del dióxido de carbono inmediatamente antes de cada apertura porque afectaba a todas las muestras y no era un factor investigable. Se tiene entonces que, al inicio de la calcinación, la velocidad

1. MAY, José. "Evaluación de la eficiencia de la conversión de piedra caliza a cal viva por efecto de incorporación de carbón vegetal, mediante el procesamiento a diferentes tamaños de partícula, tiempos de calcinación y porcentajes de carbón agregados", trabajo de investigación aún inédito.

de la reacción es grande porque no existe resistencia para las transferencia de calor y masa; al avanzar la reacción, empieza la resistencia que hace la capa de óxido de calcio que se forma y la presión que hace sobre la superficie el dióxido de carbono liberado; sin embargo, esta resistencia no es suficientemente grande como para contrarrestar el aumento en la rapidez de las transferencias como consecuencia del aumento de la temperatura dentro de la roca y la velocidad de calcinación aumenta hasta estabilizarse en un valor, que se mantiene constante porque en este punto el aumento de la temperatura dentro de la caliza hace sólo suficientemente rápida la transferencia de calor hacia el interior, y permite la presión del dióxido de carbono necesaria para compensar el aumento de la resistencia de la capa de óxido de calcio. (De la investigación del Ing. Edy Pérez (Ref. 10), la conversión, para rocas pequeñas, empieza incluso antes de llegar a la temperatura de calentamiento -la conversión temprana-, como consecuencia del aprovechamiento de la energía liberada en la combustión del carbón. En esta etapa, aun la temperatura de la mufla está aumentando). Después se llega a un punto en el que la resistencia de la capa de óxido de calcio domina sobre las transferencias, entonces la velocidad empieza a decaer. (De las observaciones del experimento, el carbón se consume entre las 2.5 y 3 horas después de iniciado el calentamiento; se sabe entonces que el carbón coadyuva sólo en las tres primeras horas de calcinación). Los rangos de velocidad creciente, constante y

decreciente dependen de la porosidad y de cuánto la roca se ha calcinado por dentro. Como la porosidad de la roca cambia según el tamaño de la misma, en la etapa de precalentamiento, los rangos de velocidad creciente, constante y decreciente cambiarán, según el tamaño de la roca.

Del análisis de variancia, el tiempo de duración ejerce un efecto mayor que el tamaño de la roca que se calcina: un cambio en el tiempo que dura la calcinación afecta más al porcentaje de conversión que una variación en el tamaño de la roca; es decir, si para un tiempo de duración t y un tamaño de roca T el porcentaje de conversión es $\%$, se espera que aumentar el tiempo de duración en una fracción de t aumente el porcentaje de conversión, más que si se disminuye el tamaño de roca en la misma fracción para T . Cuánta diferencia se espera al variar t o T , depende del valor de los dos, porque interactúan. La ecuación que relaciona t y T en conjunto con el porcentaje de conversión $\%$, es

$$\% = 83.65886 - 3.96216T - 21.73886t + 1.90161Tt + 0.029616T^2 \\ + 3.62773t^2 - 0.021317T^2t - 0.21692Tt^2 + 0.0024486(Tt)^2,$$

donde $\%$ es el porcentaje de conversión, T es el tamaño de la roca en mm y t el tiempo que dura la calcinación en horas. En la figura 7, se muestra la superficie que origina esta ecuación. (Para hallar esta ecuación se han hallado antes las ecuaciones parciales; todas resultaron cuadráticas. Debe advertirse que las ecuaciones de segundo grado se han correlacionado con el único fin de analizar el comportamiento de la calcinación en los rangos de tamaño de roca y duración

de la calcinación utilizados en esta investigación, poder explicar dicho comportamiento y predecir el comportamiento fuera de esos rangos; sin embargo, no pueden utilizarse para predecir valores fuera de esos rangos).

Si se tiene una roca de tamaño T , y se quiere llegar a un porcentaje de conversión $\%$, puede hallarse el tiempo necesario de calcinación. Disminuir el tamaño de la roca implica que el tiempo necesario para lograr ese porcentaje disminuye; el análisis del costo que implica disminuir el tamaño de la roca y del costo de la energía por hora de calcinación servirá para decidir cuánto debe reducirse el tamaño de la roca. Debe advertirse que la ecuación es válida sólo en el rango de valores de tamaño de roca y tiempo de duración investigados en este trabajo, para el cual funcionan bien las ecuaciones cuadráticas. Encontrar los valores exactos para tamaños de roca y tiempos de duración mayores, así como para otras temperaturas y el influjo que ejerce el carbón vegetal, cuando el tamaño de las rocas es mucho más grande que el suyo, están sujetos a otros trabajos de investigación.

9. CONCLUSIONES

1. En la reacción de calcinación a 700°C y 640 mm Hg de presión barométrica, existe variación significativa en el porcentaje de conversión, como consecuencia de la variación en el tamaño de la roca que se calcina: para un tiempo de calcinación cualquiera, el porcentaje de conversión de una roca grande es menor que el de una pequeña.
2. El efecto de la variable tiempo de calcinación, sobre el porcentaje de conversión, es más grande que el efecto de la variable tamaño de roca que se calcina.
3. En la reacción de calcinación, hay un rango de valores de tiempo de calcinación, para el cual la velocidad de calcinación es creciente; otro para el que es constante y otro para el decreciente. Los valores de estos rangos dependen del tamaño de la roca que se calcina.
 - 3.1 Corolario: la forma en que varía el porcentaje de calcinación respecto a una variación en el tiempo de calcinación, para un tiempo de calcinación cualquiera, está condicionada por el tamaño de la roca que se calcina.

10. RECOMENDACIONES

1. En experimentos de calcinación donde se use carbón vegetal como coayuvante energético, la cámara del horno donde se lleve a cabo debe ser lo suficientemente grande como para asegurar que hay el oxígeno necesario para la combustión del carbón, y que se complete en el tiempo de calcinación planificado.
2. Es necesario llevar a cabo una investigación para hallar la forma exacta de la línea cinética y su expresión matemática, en términos de porcentaje de conversión y tiempo de calcinación.
3. Se debe investigar el efecto que tiene el tamaño de partícula de carbón vegetal sobre el porcentaje de conversión, en términos de la relación tamaño de carbón-tamaño de la roca que se calcina.
4. Es conveniente llevar a cabo una investigación para hallar ecuaciones empíricas que relacionen el poder calorífico del carbón vegetal con sus porcentajes de carbono fijo, de cenizas y de materias volátiles.
5. Es conveniente investigar el cambio en la porosidad, en la etapa de precalentamiento, respecto al tamaño de la

roca que se calcina.

6. Hay que evaluar los efectos del tiempo de calcinación, temperatura de calcinación, tamaño de roca y amontonamiento, para valores mucho más grandes que los investigados hasta ahora.

7. Evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de calcinación sobre el rendimiento en la fabricación de cal hidratada, para rocas calizas de distinto tamaño.

11. REFERENCIAS

1. ALTÁN GARCÍA, Héctor. "Estudio de las cales fabricadas en el departamento de Guatemala". (tesis: Facultad de Ingeniería, USAC). Guatemala, 1,992.
2. AUSTIN, George. "Manual de procesos químicos en la industria". Tomo I, 5ta ed. en español. México: Editorial McGraw-Hill, 1,990.
3. BOYNTON, Robert. "Chemistry and technology of lime and limestone". 2da ed. U.S.A.: Editorial John Wiley & Sons, 1,980.
4. DAETZ ANLEU, Oswaldo. "Diagnóstico de la industria de la cal en Guatemala". (tesis: Facultad de Ingeniería, USAC). Guatemala, 1,991.
5. KIRK, Raymond & OTHMER, Donald. "Enciclopedia de tecnología química". TOMO III, 1era ed. en español. México: Unión Tipográfica, Editorial Hispano-Americana, 1,961.
6. LÓPEZ REVOLORIO, Luis. "Evaluación de un horno mejorado para cal". (tesis: Facultad de Ingeniería, USAC). Guatemala, 1,985.
7. MONTGOMERY, Douglas. "Diseño y análisis de experimentos". tr. Delgado, Jaime. 1era. ed.. México: Grupo Editorial Iberoamérica, 1,991.
8. MONZÓN PAIVA, Domingo. "Introducción al diseño de experimentos". 3ra. ed.. Venezuela: Facultad de Agronomía, Universidad Central de Venezuela, 1,992.

9. MORALES DÍAZ, María. "Evaluación de la eficiencia en el grado de conversión de piedra caliza a cal viva por efecto de incorporación de carbón vegetal, mediante el procesamiento a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación". (tesis: Facultad de Ingeniería, USAC). Guatemala, 1,990.

10. PÉREZ OROZCO, Edy. "Evaluación a nivel de laboratorio del efecto en el grado de conversión de piedra caliza a cal viva por la adición de tres tipos de carbón vegetal con diferente poder calorífico, realizada a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación para una presión atmosférica de 640 mm Hg". (tesis: Facultad de Ingeniería, USAC). Guatemala, 1,991.

11. PERRY y otros. "Biblioteca del ingeniero químico", 5ta. edición. México: Editorial McGraw-Hill, 1,987.

12. REYES CASTAÑEDA, Pedro. "Diseño de experimentos aplicados". 2da. ed.. México: Editorial Trillas, 1,981.

12. APÉNDICE

A. DESARROLLO NUMÉRICO.

A.1 Datos predeterminados:

A.1.1 Composición química de la caliza

A.1.1.1 % CaCO_3

A.1.1.2 % MgCO_3

A.1.1.3 % Al_2O_3

A.1.1.4 % SiO_2

A.1.1.5 % Fe_2O_3

A.1.1.6 % K_2O

A.1.2 Composición química del carbón, base seca

A.1.2.1 % cenizas

A.1.2.2 % materia volátil

A.1.2.3 % carbono fijo

A.1.2.4 poder calorífico, determinado experimentalmente y comparado con el obtenido por medio de ecuación empírica.

A.1.3 Peso de la unidad experimental

A.1.3.1 peso de la roca caliza

A.1.3.2 peso del carbón vegetal: Se

determina así: sea a =peso de la roca caliza, y b =peso del carbón; entonces:

$$b = a / 0.95 - a.$$

A.1.3.3 peso del crisol

A.1.4 Pesos moleculares

A.1.4.1 del CaCO_3

A.1.4.2 del CO_2

A.2 Datos que se obtuvieron del proceso:

Todas las unidades experimentales se sometieron a sendos procesos, los cuales constan de dos fases: La primera es una calcinación a los períodos y temperaturas a los que se desea evaluar la conversión; la segunda (final), una calcinación a 1000°C durante 6 horas (hasta peso constante). Aquí se midió:

A.2.1 Peso después de la primera calcinación

A.2.2 Peso después de la segunda calcinación

A.3 Datos que se calcularon:

A.3.1 Peso del CO_2 liberado en la primera calcinación.

A.3.2 Peso del CO_2 liberado en la segunda calcinación.

A.3.3 Peso del CaCO_3 que no reacciona en la primera calcinación.

A.3.4 Peso del CaCO_3 presente en la muestra original.

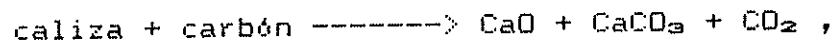
A.3.5 Peso del CaCO_3 que reacciona en la primera calcinación.

A.3.6 Porcentaje de conversión de roca caliza a cal viva.

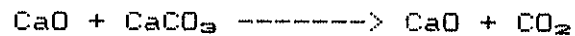
A.4 Muestra de cálculo para A.3:

Se ha supuesto que, después de la primera calcinación, se ha descompuesto todo el carbonato de magnesio, que se considera insignificante, y parte del carbonato de calcio; y que en la segunda calcinación, se descompone todo el carbonato de calcio restante. Lo que se pretende es determinar el porcentaje de carbonato de calcio que reacciona en la primera calcinación. Se usará la primera repetición del tratamiento tamaño = 6.35-12.70 mm y periodo = 3 horas como muestra.

La ecuación química para la primera calcinación es:



y para la segunda:



El CO_2 liberado en la primera calcinación (A.3.1) es:

$$W_2 = W_0 - W_1 \quad (1)$$

Donde:

W_2 : CO_2 liberado en la primera calcinación

W_0 : peso caliza+carbón+crisol (de A.1.3)

W_1 : peso final después de la primera calcinación (de A.2.1).

Ejemplo:

$$W_0 = 74.9004 \text{ g}$$

$$W_1 = 59.3801 \text{ g}$$

$$W_2 = 74.9004 \text{ g} - 59.3801 \text{ g} = 15.5203 \text{ g.}$$

El CO_2 liberado en la segunda calcinación (A.3.2) es:

$$W_4 = W_1 - W_3 \quad (2)$$

Donde:

W_4 = CO_2 liberado en la segunda calcinación

W_3 = peso final después de la segunda calcinación (de A.2.2).

Ejemplo:

$$W_3 = 42.1972 \text{ g}$$

$$W_4 = 59.3801 \text{ g} - 42.1972 \text{ g} = 17.1829 \text{ g.}$$

El peso del CaCO_3 , que no reacciona en la primera calcinación (A.3.3), se calcula así:

La relación estequiométrica entre el CO_2 y el CaCO_3 está dada por la ecuación química:



Esto significa que por cada mol de CaCO_3 que reacciona, se forma un mol de CO_2 ; luego,

$$W5 = W4 * \text{PM CaCO}_3 / \text{PM CO}_2 \quad (3)$$

Donde:

W5 : Peso del CaCO_3 que no reacciona en la primera calcinación

PM : indica peso molecular (de A.1.4.1 para CaCO_3 , y A.1.4.2 para CO_2).

Ejemplo:

$$\text{PM CaCO}_3 = 100.08 \text{ g}$$

$$\text{PM CO}_2 = 40.01 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} W5 &= 17.1829 \text{ g} * 100.08 \text{ g} / 40.01 \text{ g} \\ &= 39.0784 \text{ g.} \end{aligned}$$

El CaCO_3 , presente en la muestra original (A.3.4), se calcula así:

$$W6 = \text{caliza} * \% \text{pureza} / 100 \quad (4)$$

Donde:

W6 : CaCO_3 en la muestra original

caliza : peso de la roca (de A.1.3.1)

%pureza: % de CaCO_3 en la roca original (de A.1.1.1).

Ejemplo:

$$\text{caliza} = 74.9004 \text{ g}$$

$$\% \text{pureza} = 98.75 \%$$

$$W6 = 74.9004 \text{ g} * 98.75\% / 100\% = 73.9641 \text{ g}$$

El CaCO_3 , que reacciona en la primera calcinación (A.3.5), es la diferencia entre el que tenía la muestra original y el que no reacciona en la primera calcinación:

$$W7 = W6 - W5 \quad (5)$$

Donde:

W7 : CaCO_3 que reacciona en la primera calcinación.

Ejemplo:

$$W7 = 73.9641 \text{ g} - 39.0784 \text{ g} = 34.8857 \text{ g}.$$

El porcentaje de conversión (A.3.6), es la fracción porcentual de CaCO_3 que reacciona en la primera calcinación, respecto al que había al inicio:

$$W8 = W7 * 100 / W6 \quad (6)$$

Donde:

W8 = Porcentaje de conversión de roca caliza a cal viva.

Ejemplo:

$$\begin{aligned} W8 &= 34.8857 \text{ g} * 100\% / 73.9641 \text{ g} \\ &= 47.1657 \%. \end{aligned}$$

B. TABLAS.

TABLA 1 FACTORES Y NIVELES DE LOS TRATAMIENTOS			
FACTOR	NIVELES		
	1	2	3
TAMAÑO (mm)	6.35-12.70	19.05-25.4	38.1-50.8
PERIODO(hrs)	3	5	7

Tabla 1. Valores de los factores en los diferentes niveles. Las combinación entre ellos son los tratamientos.

TABLA 2 DISTRIBUCION DE LOS TRATAMIENTOS		
No. tratamiento	Tamaño (mm)	Período (hrs)
1	6.35 - 12.70	3
2	6.35 - 12.70	5
3	6.35 - 12.70	7
4	19.05 - 25.40	3
5	19.05 - 25.40	5
6	19.05 - 25.40	7
7	38.10 - 50.80	3
8	38.10 - 50.80	5
9	38.10 - 50.80	7

Tabla 2. Descripción de los tratamientos de acuerdo con su número de identificación.

TABLA 3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CALIZA	
COMPONENTE	PORCENTAJE
CaCO ₃	98.75
MgCO ₃	0.96
Al ₂ O ₃	0.08
SiO ₂	0.20
Fe ₂ O ₃	0.02
K ₂ O	0.02

Tabla 3. Composición química de la roca caliza que se utilizó en la investigación. Los datos fueron proporcionados por la compañía Cementos Progreso S.A.

TABLA 4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CARBÓN (base seca)	
COMPONENTE	PORCENTAJE
cenizas	1.43
materia volátil	24.98
carbón fijo	73.59
poder calorífico	7,772.2 kcal/kg
poder cal. est.	8,544.9 kcal/kg

Tabla 4. Composición química del carbón en base seca. Los datos fueron determinados en el CII y en el Ministerio de Energía y Minas. El poder calorífico estimado se determinó con ecuación empírica.

TABLA 5 PESO DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL				
Tamaño (mm)	Período (hrs)	repetición	Peso caliza (g)	Peso carbón (g)
6.35 - 12.70	3	1	74.9004	3.9421
		2	74.2235	3.9065
		3	75.7277	3.9857
6.35 - 12.70	5	1	75.2233	3.9591
		2	74.7114	3.9322
		3	74.8758	3.9408
6.35 - 12.70	7	1	74.2078	3.9057
		2	75.7402	3.9863
		3	75.3570	3.9662
19.05 - 25.40	3	1	72.9893	3.8415
		2	77.6720	4.0880
		3	66.0464	3.4761
19.05 - 25.40	5	1	79.9801	4.2095
		2	70.2951	3.6997
		3	81.5339	4.2913
19.05 - 25.40	7	1	65.8927	3.4680
		2	81.3836	4.2833
		3	76.5299	4.0279
38.10 - 50.80	3	1	113.6973	5.9841
		2	109.3303	5.7542
		3	116.2653	6.1192
38.10 - 50.80	5	1	119.6834	6.2991
		2	109.9214	5.7853
		3	114.5309	6.0279
38.10 - 50.80	7	1	105.2242	5.5381
		2	96.8800	5.0989
		3	119.9101	6.3111

Tabla 5. Peso de las 27 unidades experimentales que se utilizaron en la investigación. El período se refiere al tiempo que dura la calcinación. El peso del carbón vegetal es el 5% del peso total de la unidad.

TABLA 6 DATOS ORIGINALES					
Tamaño (mm)	Período (hrs)	rep.	W ₀ (g)	W ₁ (g)	W ₃ (g)
6.35 - 12.70	3	1	74.9004	59.3801	42.1972
		2	74.2235	58.8809	41.8977
		3	75.7277	59.2044	42.5859
6.35 - 12.70	5	1	75.2233	53.4000	42.5777
		2	74.7114	53.4232	42.2415
		3	74.8758	54.0836	42.3169
6.35 - 12.70	7	1	74.2078	43.1205	41.7334
		2	75.7402	43.2866	42.5192
		3	75.3570	43.5212	42.8364
19.05 - 25.40	3	1	72.9883	59.3902	40.9671
		2	77.6720	63.8298	43.6060
		3	66.0464	54.5571	37.1124
19.05 - 25.40	5	1	79.9801	59.0213	45.6495
		2	70.2951	52.1907	40.3342
		3	81.5339	61.1021	46.6492
19.05 - 25.40	7	1	65.8927	42.5460	36.9895
		2	81.3836	52.8892	45.7685
		3	76.5299	48.8284	43.0222
38.10 - 50.80	3	1	113.6973	105.6032	64.0207
		2	109.3303	99.9786	61.4017
		3	116.2653	106.5599	65.1337
38.10 - 50.80	5	1	119.6834	98.1910	67.9334
		2	109.9214	92.0919	63.0812
		3	114.5309	96.0190	65.6830
38.10 - 50.80	7	1	105.2242	83.0940	60.9130
		2	96.8800	73.6388	54.4844
		3	119.9101	91.5732	67.3207

Tabla 6. Datos obtenidos en el experimento: W₀ = peso de la caliza antes de la calcinación, W₁ = peso después de la primera calcinación, W₃ = peso después de la segunda calcinación.

TABLA 7.1 DATOS CALCULADOS					
Tamaño (mm)	Periodo (hrs)	rep.	W2 (g)	W4 (g)	W5 (g)
6.35 - 12.70	3	1	15.5203	17.1829	39.0784
		2	15.3426	16.9832	38.6242
		3	16.5233	16.6185	37.7948
6.35 - 12.70	5	1	21.8233	10.8223	24.6127
		2	21.2882	11.1817	25.4301
		3	20.7922	11.7667	26.7606
6.35 - 12.70	7	1	31.0873	1.3871	3.1546
		2	32.4536	0.7674	1.7453
		3	31.8358	0.6848	1.5574
19.05 - 25.40	3	1	13.5991	18.4231	41.8990
		2	13.8422	20.2238	45.9942
		3	11.4893	17.4447	39.6738
19.05 - 25.40	5	1	20.9588	13.3718	30.4110
		2	18.1044	11.8565	26.9648
		3	20.4318	14.4529	32.8697
19.05 - 25.40	7	1	23.3467	5.5565	12.6369
		2	28.4944	7.1207	16.1943
		3	27.7015	5.8062	13.2048
38.10 - 50.80	3	1	8.0941	41.5825	94.5695
		2	9.3517	38.5769	87.7340
		3	9.7054	41.4262	94.2140
38.10 - 50.80	5	1	21.4924	30.2576	68.8137
		2	17.8295	29.0107	65.9779
		3	18.5119	30.3360	68.9920
38.10 - 50.80	7	1	22.1302	22.1810	50.4454
		2	23.2412	19.1544	43.5621
		3	28.3369	24.2525	55.1565

Tabla 7.1. Datos calculados a partir de los datos de la tabla 6: W2 = peso del CO₂ liberado en la primera calcinación, W4 = peso del CO₂ liberado en la segunda calcinación, W5 = peso del CaCO₃ que no reaccionó en la primera calcinación.

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

TABLA 7.2 DATOS CALCULADOS					
Tamaño (mm)	Periodo (hrs)	rep.	W6 (g)	W7 (g)	W8 (%)
6.35 - 12.70	3	1	73.9641	34.8857	47.1657
		2	73.2957	34.6715	47.3035
		3	74.7811	36.9863	49.4594
6.35 - 12.70	5	1	74.2830	49.6703	66.8662
		2	73.7775	48.3474	65.5313
		3	73.9399	47.1793	63.8077
6.35 - 12.70	7	1	73.2802	70.1256	95.6951
		2	74.7934	73.0482	97.6665
		3	74.4150	72.8576	97.9071
19.05 - 25.40	3	1	72.0769	30.1780	41.8691
		2	76.7011	30.7069	40.0345
		3	65.2208	25.5470	39.1700
19.05 - 25.40	5	1	78.9803	48.5694	61.4955
		2	69.4164	42.4516	61.1550
		3	80.5147	47.6450	59.1756
19.05 - 25.40	7	1	65.0690	52.4321	80.5792
		2	80.3663	64.1720	79.8493
		3	75.5733	62.3685	82.5271
38.10 - 50.80	3	1	112.2761	17.7066	15.7706
		2	107.9637	20.2297	18.7375
		3	114.8120	20.5979	17.9406
38.10 - 50.80	5	1	118.1874	49.3736	41.7757
		2	108.5474	42.5694	39.2174
		3	113.0993	44.1072	38.9987
38.10 - 50.80	7	1	103.9089	53.4635	51.4523
		2	95.6690	52.1069	54.4658
		3	118.4112	63.2547	53.4195

Tabla 7.2. Datos calculados a partir de las dos tablas anteriores: W6 = peso del CaCO₃ presente en la muestra original, W7 = peso del CaCO₃ que reacciona en la primera calcinación, W8 = porcentaje de conversión de roca caliza a cal viva.

TABLA 8 ANÁLISIS DE VARIANZA DE FISCHER		
Fuente de variación	F observada	F crítica
Tamaño de la roca	1,327.25	3.55
Tiempo de calcinación	1,971.54	3.55
Interacción	35.25	2.93

Tabla 8. Resultados de la prueba F de Fischer a los factores investigados. La F observada se calcula según el procedimiento descrito en Análisis de los datos; la F crítica se obtiene de las tablas, para una significancia del 5%.

TABLA 9 PRUEBA DE INTERVALOS MÚLTIPLES DE DUNCAN								
i	X1-Xi	X2-Xi	X3-Xi	X4-Xi	X5-Xi	X6-Xi	X7-Xi	X8-Xi
1								
2	17.43							
3	49.11	31.69						
4	7.62	25.04	56.73					
5	12.63	4.79	36.48	20.25				
6	33.01	15.58	16.10	40.63	20.37			
7	30.49	47.92	79.61	22.88	43.13	63.50		
8	7.98	25.40	57.09	*0.36	20.61	40.99	22.51	
9	5.14	12.29	43.98	12.75	7.49	27.88	35.63	13.12

Tabla 9. Valores de las diferencias entre las medias. $X_j - X_i$ es el valor absoluto de la diferencia entre las medias del tratamiento j y del tratamiento i, identificados en la tabla 2. El asterisco indica diferencia no significativa en la prueba de Duncan.

C. FIGURAS.

Gráfica No. 1
calibración de la mufla

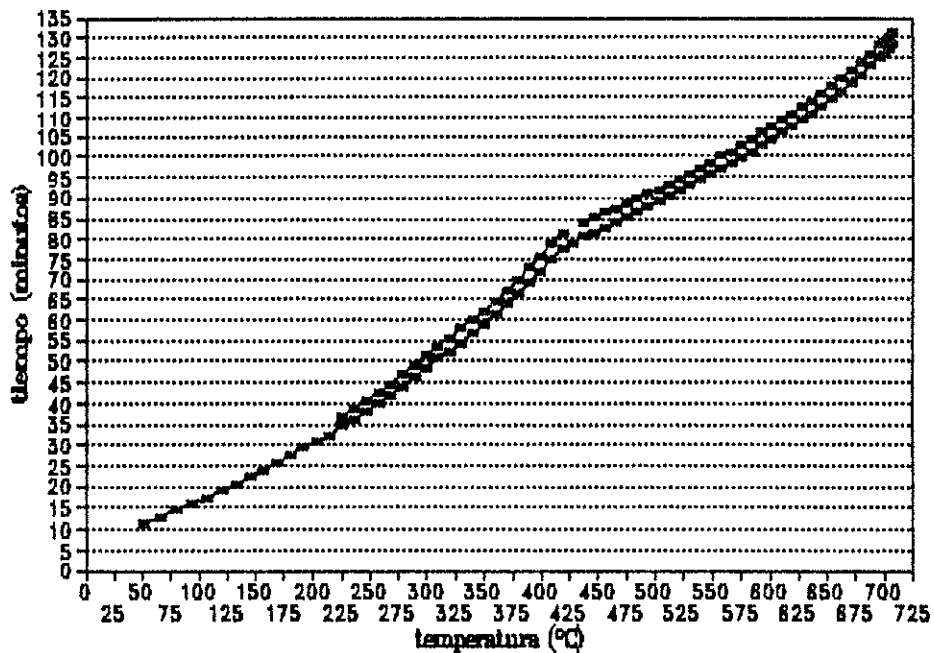


Figura 1. Temperatura de la mufla en función del tiempo para mediciones distintas, se muestran las dos curvas obtenidas, en tres días distintos.

Gráfica No. 2
conversión en función del tamaño

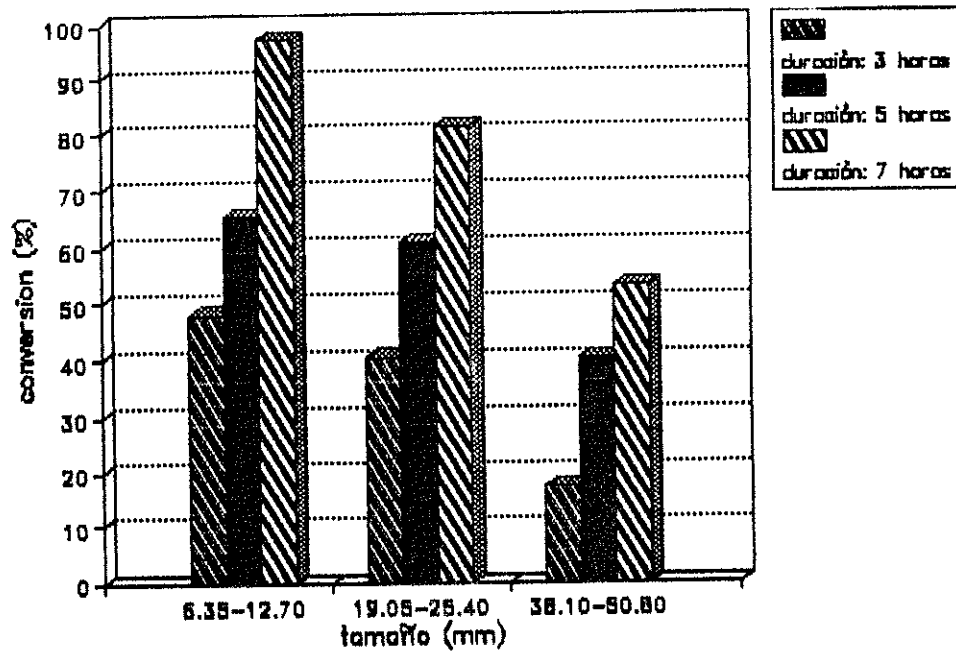


Figura 2. Porcentaje de conversión en función del tamaño de roca en procesos de calcinación de duración variable a 700 °C y 540 mm Hg de presión barométrica.

Gráfica No. 3
conversión en función de la duración

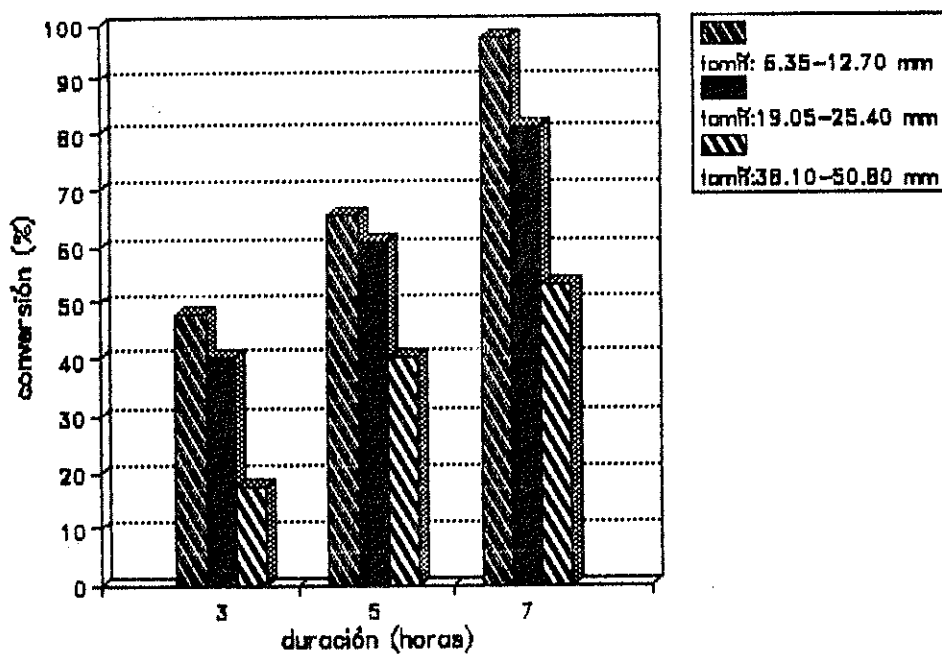


Figura 3. Porcentaje de conversión en función de la duración de la reacción en procesos de calcinación de rocas de distinto tamaño, a 700 °C y 640 mm Hg de presión barométrica.

Gráfica No. 4
conversión en función del tamaño

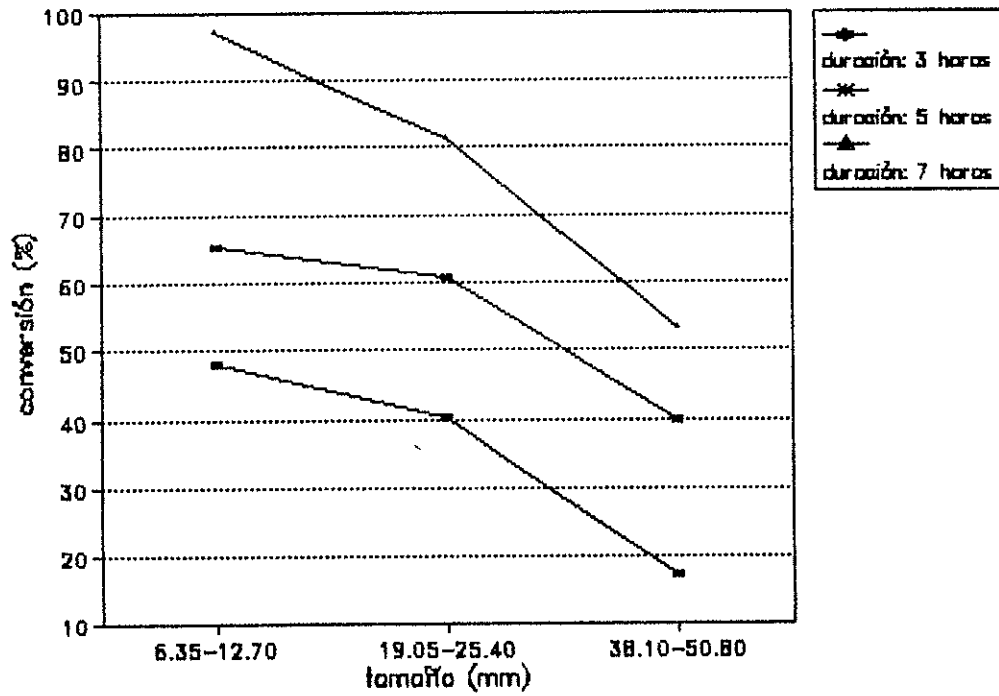


Figura 4. Porcentaje de conversión en función del tamaño de roca en procesos de calcinación de duración variable a 700 °C y 640 mm Hg de presión barométrica.

Gráfica No. 5
conversión en función de la duración

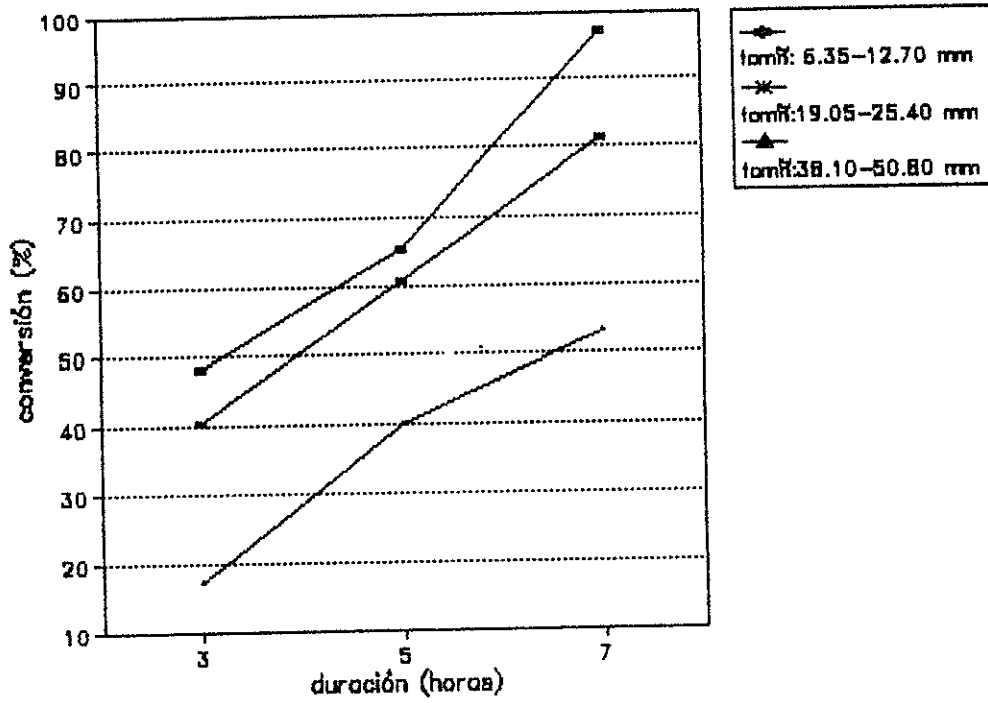


Figura 5. Porcentaje de conversión en función de la duración de la reacción en procesos de calcinación de rocas de distinto tamaño, a 700 °C y 640 mm Hg de presión barométrica.

Gráfico No. 6
Porcentaje de conversión

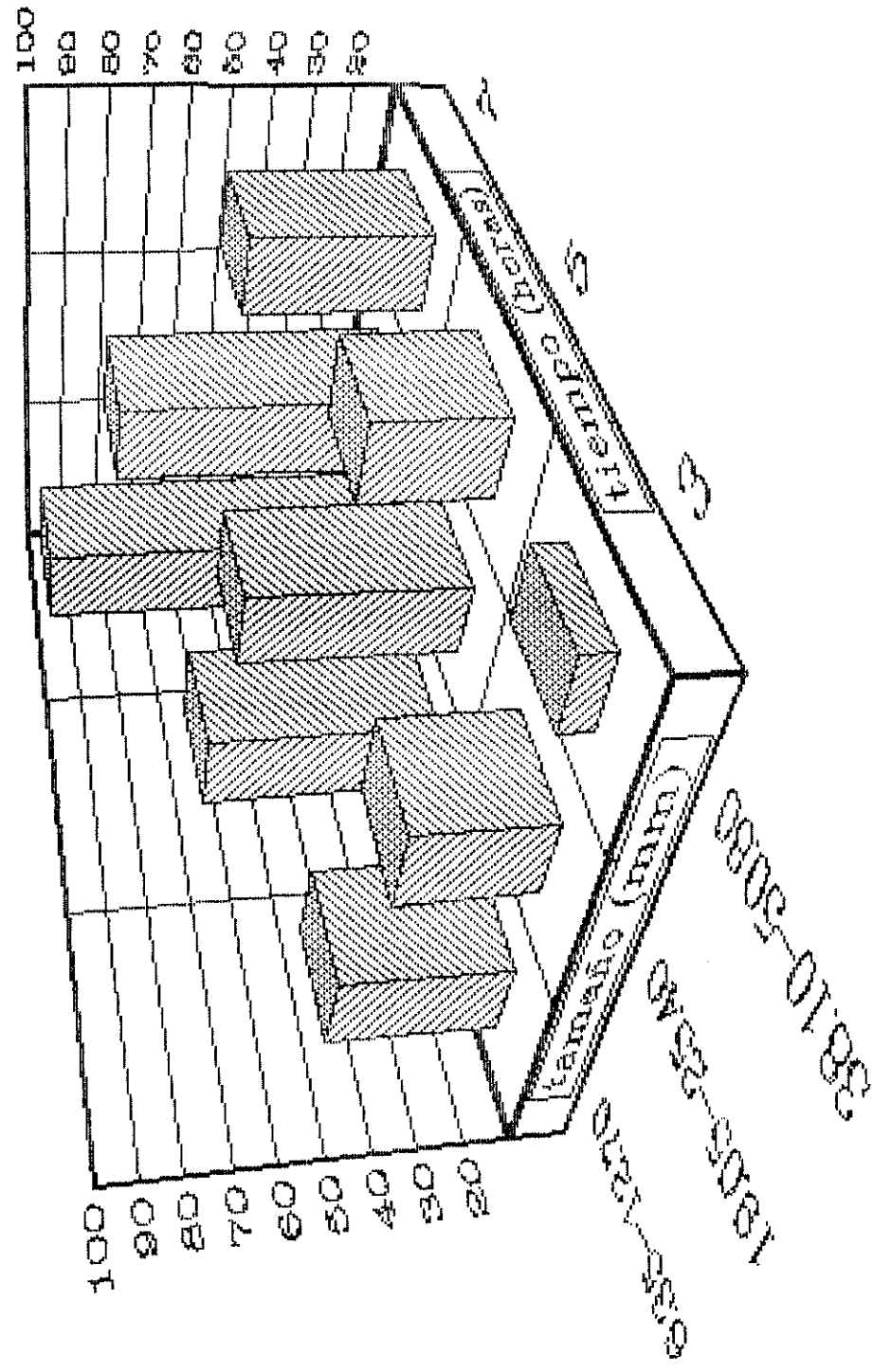


Figura 6. Porcentaje de conversión de la roca caliza a cal viva en función del tamaño de la roca y tiempo de calcinación para un proceso de calcinación a 700°C y 640 mm Hg de presión barométrica.

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

Gráficos No. 7
superficie de la conversión

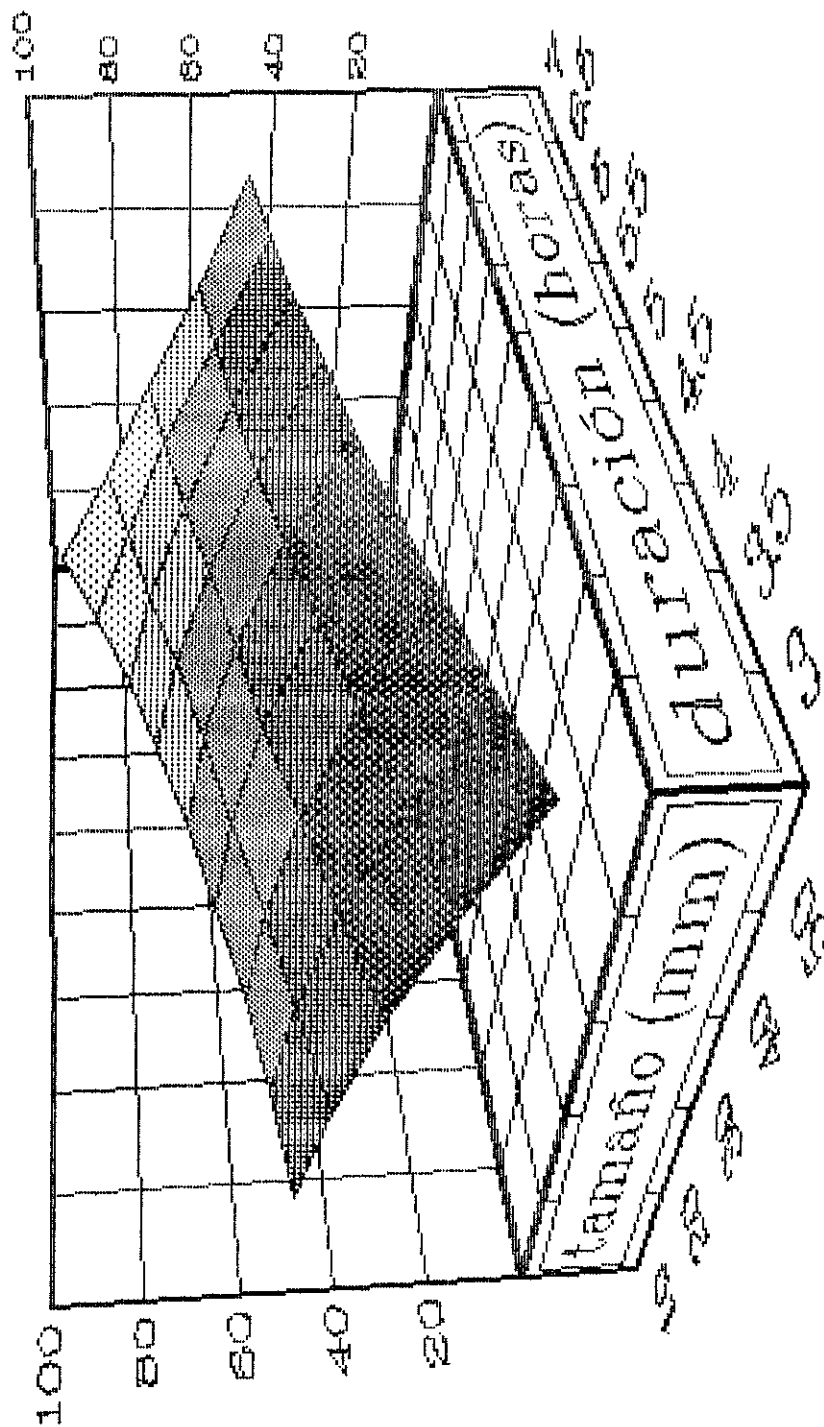


Figura 7. Superficie de respuesta: porcentaje de conversión de roca caliza a cal viva en función del tamaño de la roca y tiempo de calcinación para un proceso de calcinación a 700°C y 640 mm Hg de presión barométrica; en el Apéndice D se muestra la ecuación que la describe.

D. RESULTADOS ESTADÍSTICOS.

FACTORES	NIVELES	TIEMPO (t)			2			3			
		repeticiones	Milk	medio Yij.	Milk	medio Yij.	Milk	medio Yij.	Milk	medio Yij.	
TAMAÑO (T)	1	1	47.1657	47.9762		66.8662	65.4018		95.6951	97.0696	631.4027
		2	47.3035	desv.: 1.0503		65.5313	desv.: 1.2520		97.6665	desv.: 0.9909	
		3	49.4594			63.8077			97.9071		
	2	1	41.8691	40.3579		61.4955	60.6967		80.5792	80.9852	545.8554
		2	40.0345	desv.: 1.1254		61.1950	desv.: 1.0229		79.8493	desv.: 1.1303	
		3	39.1700			59.1756			82.5271		
	3	1	15.7206	17.4829		41.7757	39.9973		51.4523	53.1125	331.7781
		2	18.7375	desv.: 1.2537		39.2174	desv.: 1.2607		54.4658	desv.: 1.2493	
		3	17.9406			36.9967			53.4195		
										T... 1509.0361	
										T... 1509.0361	

df 3
 bc 3
 bc 3
 bc 18
 gl denomi. 0.05
 significancia

ANÁLISIS DE VARIANZA

Suma de cuadrados:

FACTORES	NIVELES	TIEMPO (t)			2			3			
		repeticiones	Milk ²	Yij. ²	Milk ²	Yij. ²	Milk ²	Yij. ²	Milk ²	Yij. ²	
TAMAÑO (T)	1	1	2224.61	20715.46		4471.10	38496.50		9157.55	84837.51	398659.3642
		2	2237.62			4294.36			9536.75		
		3	2446.23			4071.42			9585.80		
	2	1	1753.02	14658.82		3781.70	33060.73		6493.01	59027.45	297958.0698
		2	1602.76			3739.94			6375.92		
		3	1534.29			3501.75			6810.73		
	3	1	248.71	2750.86		1745.21	14398.04		2647.34	25388.46	110076.678
		2	351.09			1538.00			2966.52		
		3	321.86			1520.90			2853.64		
										T... 2277189.973	
										T... 2277189.973	

SUMATORIA DE CUADRADOS

SST	SSA	SSB	SSAB	SSE
13473.4688	5293.42	7883.01	281.14	35.89

PRUEBA F DE FISCHER

Fuente variación	Suma de cuadrados	Grados libertad numerador	Medio de cuadrados	F _o	F _t (0.05, g.L., 18)
Trot. A	5293.42	2	2646.71	1327.25	3.55
Trot. B	7883.01	2	3931.51	1971.54	3.55
Inter. AB	281.14	4	70.28	35.25	2.93
Error	35.89	18	1.99		
Total	13473.47	28			

Como $F_o > F_t$, las diferencias son significativas.

COMPARACIONES MÚLTIPLES DE DUNCAN

Parámetros de comparación

S[<YI.>]	0.8153
r(0.5, 2, 18)	2.97
r(0.5, 3, 18)	3.12
R2	2.4214
R3	2.5437

Nivel fijo: B

Nivel de B (i) (tiempo) horas	l (tomato) mm	<YI.>	X31	X32	X21
3	8.35-12.70	47.9782	30.4933	22.8750	7.6184
	19.05-25.40	40.3579			
	38.10-50.80	17.4829			
5	8.35-12.70	85.4018	25.4045	20.8114	4.7931
	19.05-25.40	80.8087			
	38.10-50.80	39.9973			
7	8.35-12.70	97.0898	43.9771	27.8727	18.1044
	19.05-25.40	80.9852			
	38.10-50.80	53.1125			

Como $R < X$, existe diferencia significativa entre los tres niveles de A en el nivel l de B

Nivel fijo: A

Nivel de A (j) (tomato) mm	l (tiempo) horas	<YI.>	X31	X32	X21
8.35-12.70	3	47.9782	49.1134	31.8878	17.4255
	5	85.4018			
	7	97.0898			
19.05-25.40	3	40.3579	40.8274	20.3785	20.2508
	5	80.8087			
	7	80.9852			
38.10-50.80	3	17.4829	35.8298	13.1152	22.5144
	5	39.9973			
	7	53.1125			

Como $R < X$, existe diferencia significativa entre los tres niveles de B en el nivel l de A

Ecuaciones correlacionadas:

t (horas)	Ecc.
3	% = 51.98021-0.01229*(T+8.519444)^2
5	% = 65.9017-0.01575*(T-3.89367)^2
7	% = -917.654+0.000399*(T-1603.64)^2

T (mm)	Ecc.
6.35-12.70	% = 44.26188+1.782761*(t-1.55642)^2
19.05-25.40	% = -1585.77+0.015664*(t+319.1971)^2
38.10-50.80	% = 56.88073-1.17488*(t-8.79073)^2

Todas las ecuaciones tienen un coeficiente de correlación de 1, para 5 cifras significativas.

Ecuación de la superficie:

$$\% = 83.65886 - 3.96166T - 21.73886t + 1.90161Tt + 0.029616T^2 + 3.62773t^2 - 0.021317T^2t - 0.021692Tt^2 + 0.0024486T^2t^2$$

Coefficiente de correlación del modelo estadístico:

$$Y(\eta)k = \mu + \eta_1 + \eta_2 + (\eta_3) + E(\eta)k$$

coef. corr. = 0.997336

Gráfica de los residuos: nivel de ruido del experimento.

