

Comportamiento de la caliza en Lavadores húmedos de SO₂

Carlos Velasco Hurtado
Jorge Tejerina Ledo

Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Técnica de Oruro
cvelascohu@yahoo.es

Resumen

La desulfuración de los gases de chimenea de los hornos metalúrgicos empleando caliza es una técnica bastante empleada en los diferentes tipos de lavadores que para ello se conocen.

El trabajo presenta el comportamiento de la caliza en el proceso de limpieza de gases sulfuroso. Se hace una revisión de la química del proceso de limpieza, y se realiza un estudio experimental de la cinética del proceso en una torre lavadora con relleno de laboratorio que emplea una pulpa caliza/agua.

Los resultados de este estudio muestran que la velocidad de disolución de la caliza está controlada por la difusión del HSO₃⁻ en la capa límite del líquido que rodea al grano de caliza. La ecuación cinética deducida para este proceso es: $-r_{\text{caliza}} = 0.048 A_{\text{caliza}} C_{\text{HSO}_3^-}$, mol/min.

Palabras clave: Medio ambiente, limpieza de gases, desulfuración, lavadores de gas, caliza.

Limestone's behaviour in wet SO₂ scrubbers

Abstract

The flues gas desulfurization of metallurgical furnaces using limestone is a commonly used technique in the different types of scrubbers.

In this paper, the limestone's behavior in the process of sulfur cleaning is presented. The chemistry of the cleaning process is reviewed, and the kinetics of a cleaning tower with laboratory filler who uses limestone/water pulp is studied in a experimental way.

The study's results show that the dissolution velocity of the limestone is controlled by the HSO₃⁻ diffusion in the liquid boundary layer which surrounds the limestone grain. The kinetic equation for the process is: $-r_{\text{caliza}} = 0.048 A_{\text{caliza}} C_{\text{HSO}_3^-}$, mol/min.

Keywords: Environment, gas cleaning, desulfurization, gas scrubbers, limestone.

Comportamento da “caliza” em lavadores de SO₂ úmidos

Resumo

A desulfetação dos gases da chaminé dos fornos metalúrgicos usando “caliza” é uma técnica bastante usada nos diferentes tipos de lavadores conhecidos.

O artigo apresenta o comportamento da “caliza” no processo de limpeza de enxofre. É feita uma revisão da química do processo de limpeza, também é feito um estudo experimental da cinética numa torre de lavado com recheio de laboratório que usa uma polpa de “caliza” e água.

Os resultados deste estudo mostram que a velocidade da dissolução da “caliza” é contralada pela difusão do HSO₃⁻ na capa limite do líquido em torno do grão de “caliza”. A equação obtida para o processo é: $-r_{caliza} = 0.048 A_{caliza} C_{HSO_3^-}$, mol/min.

Palavras chave: Meio ambiente, limpeza de gases, desulfetação, lavadores de gás, caliza.

1. Introducción

Los procesos pirometalúrgicos de tratamiento de minerales, concentrados o productos intermedios que contienen azufre en su composición, casi siempre culminan con la oxidación de este elemento hasta SO₂, y en esta forma este elemento es eliminado por las chimeneas de las fundiciones. Para el cumplimiento de las normas ambientales, es necesaria la limpieza química del SO₂ en un proceso de lavado para emitir gases limpios.

La absorción de SO₂ en lavadores en base a cal o piedra caliza es una tecnología bien establecida para concentraciones bajas de SO₂, como las que se encuentran en los gases de centrales eléctricas; es decir, con 2,000 a 4,000 mg SO₂/m³N. Esta tecnología se ha adaptado a la limpieza de gases de los procesos metalúrgicos, que contienen concentraciones de SO₂ entre 0.2 a 4.5%, con diferentes grados de éxito. Las dificultades para adoptar un método general de limpieza surgen del hecho que las concentraciones de SO₂ en los gases de los hornos metalúrgicos que tratan minerales sulfurados dependen del mineral, del proceso, del tipo de reactor, etc., y pueden variar con el tiempo dentro del ciclo del reactor [1].

El lavador húmedo convencional usa una pulpa acuosa de caliza (CaCO₃) como reactivo en el absorbedor, el cual es usualmente un recipiente vertical en el que el gas es puesto en contacto con esta pulpa. El producto de reacción sale por el fondo del lavador como una pulpa acuosa que contiene sulfito de calcio (CaSO₃) y sulfato de calcio (CaSO₄), el cual luego de ser filtrado, es depuesto en diques.

El tipo de lavador más utilizado es el de torre de llovizna. Sin embargo, para países en vías de desarrollo, que tienen recursos limitados para la instalación de equipos de limpieza de gases, se sugiere el uso de torres verticales de lecho empaquetado, debido a la sencillez de su construcción y operación, y a los bajos requerimientos de energía [2].

Para comprender mejor el trabajo del lavador, se presenta en primer lugar una revisión de la química de disolución de la caliza que trabaja con pulpas caliza/agua. Para conocer la cinética de esta disolución, se realizó un trabajo experimental de la limpieza de SO₂ en una columna de relleno de laboratorio.

2. Química de la disolución de caliza

La pulpa caliza-agua preparada en el tanque de acondicionamiento, ingresa por la parte superior de la torre, y va cayendo por gravedad a lo largo de ella absorbiendo a su paso el SO₂ de la fase gaseosa, que sube en contracorriente por la columna.

En el sistema H₂O - SO₂, éste gas se disuelve en el agua según las siguientes reacciones:

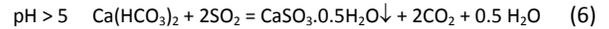


De manera general, la limpieza de SO₂ en la columna sucede de acuerdo a las siguientes reacciones (5):

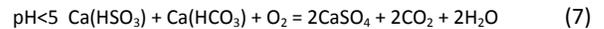
Disolución de la caliza



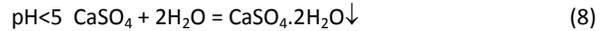
Absorción de SO₂



Oxidación



Formación de yeso



La solubilidad de la caliza en agua, expresada como la concentración del ión Ca⁺⁺ en la solución, está representada en la figura 1, para el rango de pH que se da en el lavador.

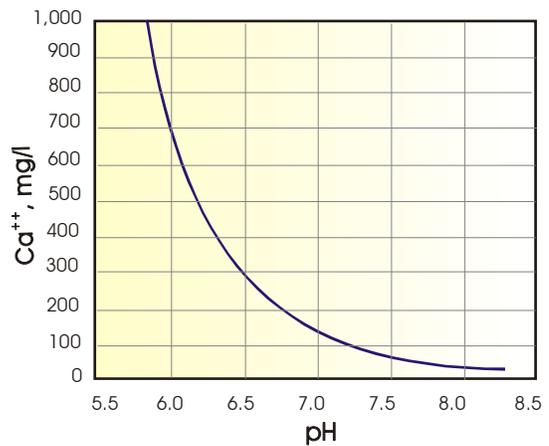
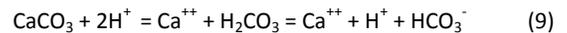
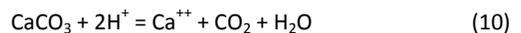


Figura 1. Concentración de Ca⁺⁺ resultante de la disociación de caliza en función del pH de la solución.

El SO₂ que ingresa al lavador es absorbido por el agua de acuerdo con las reacciones (1) y (2), acidificando el pH de la solución, la que al entrar en contacto con la caliza, la descompone de acuerdo con la reacción:



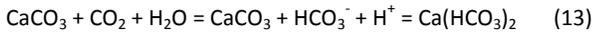
Dada la escasa solubilidad del CO₂ en el agua, una parte importante se desprende como gas y sube por la columna juntamente con el SO₂.



En los niveles superiores de la torre, donde la solución no se encuentra saturada con gas carbónico, este CO₂ se disuelve e hidroliza de acuerdo a las siguientes reacciones:



Muchos autores han enfatizado la importancia de este equilibrio [5, 6, 7], muestran que la disolución de caliza en las zonas intermedias del lavador, donde el pH es menos ácido, sigue la reacción:



La hidrólisis de CO₂ es lenta. La velocidad de la reacción (12) puede ser expresada como:

$$r_{\text{CO}_2} = k_2 C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-} - k_1 C_{\text{CO}_2} \quad (14)$$

La constante de equilibrio es:

$$K_{12} = \frac{k_1}{k_2} \quad (15)$$

Combinando las ecuaciones (12) y (14), Wallin y Bjerle [40] mostraron que la velocidad de reacción puede ser expresada como:

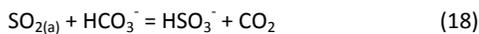
$$r_{\text{CO}_2} = k_1 C_{\text{CO}_2} \left[\frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{K_{74} a_{\text{CO}_2}} - 1 \right] \quad (16)$$

La constante de velocidad de reacción en el sentido directo, puede ser calculado a partir de la expresión propuesta por Pinsent et. al.:

$$\log k_1 = 329.85 - 110.541 \log T - \frac{17265.4}{T} \quad [\text{seg}^{-1}] \quad (17)$$

La ecuación de velocidad muestra que la hidrólisis del CO₂ será más rápida cuanto menor sea el pH, o se tengan concentraciones elevadas de HCO₃⁻.

La importancia de la reacción de hidrólisis de CO₂, radica en que el ion bicarbonato formado reacciona con el SO₂, mejorando la velocidad de absorción por la pulpa:



Las reacciones involucradas en este proceso, necesitan para desarrollarse que las condiciones de pH se mantengan en el lavador de tal manera de asegurar la formación de los iones HCO₃⁻ y HSO₃⁻, debe ser siempre menor a 7. A pHs mayores, la solubilidad de caliza decrece, y no contribuye a mejorar la absorción de SO₂.

2. Cinética de la disolución de caliza

La cinética de la disolución de caliza en el lavador fue estudiada de manera experimental. La experimentación fue realizada en el laboratorio de Pirometalurgia de la Universidad Técnica de Oruro. El laboratorio está situado a 3,720 m.s.n.m, la presión atmosférica es 0.64 at., la temperatura promedio de 18 °C y la humedad 45%.

Se utilizó un lavador con relleno de anillos. Un esquema del equipo utilizado se puede ver en la figura 2. Detalles del lavador y su funcionamiento se han reportado en las referencias 3) y 4).

Las pruebas fueron realizadas en flujo continuo. Las muestras de pulpa para análisis químico fueron tomadas una vez que el sistema se encontraba en estado estacionario, filtradas y las soluciones analizadas siguiendo las recomendaciones para el monitoreo atmosférico de la Organización Panamericana de Salud, OPS [11].

Tabla 1. Características del relleno de anillos de PVC.

	Anillos de ¼'	Anillos de ½'
Diámetro, mm	6.3	12.7
Número de anillos por m ³	3.9 x 10 ⁵	6.5 x 10 ⁴
Peso por m ³ , Kg	158	102
Área superficial, m ² /m ³	413	245
Porcentaje de espacios vacíos	85	89

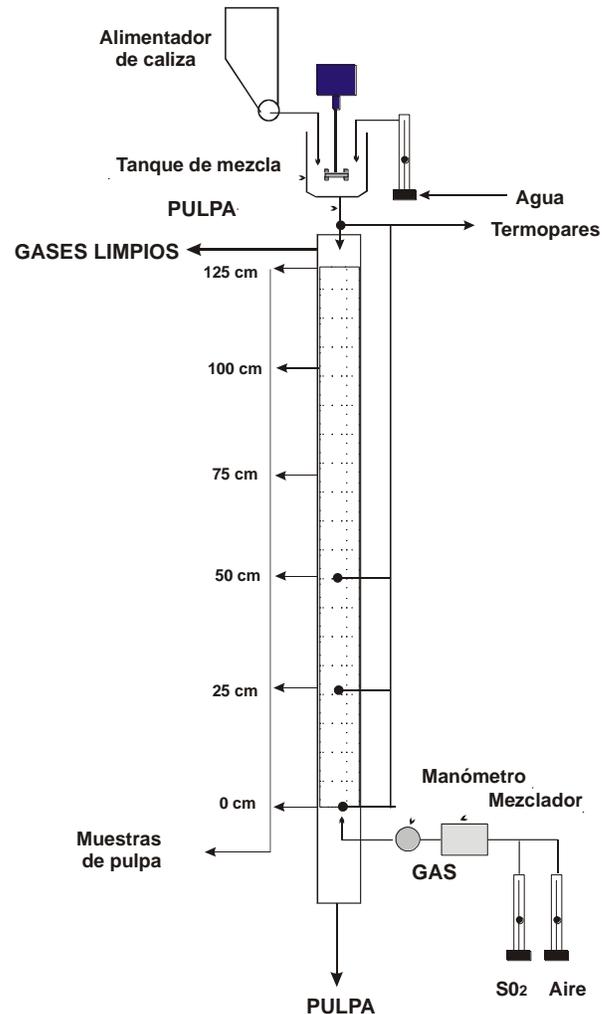


Figura 2. Esquema del equipo experimental.

3.1 Resultados

3.1.1 Tipo de flujo y tiempo de residencia de la pulpa

Con el objeto de caracterizar el tipo de flujo y el tiempo de residencia de la pulpa en la torre, se ha recurrido al uso de una solución concentrada de sulfato de cobre como trazador. La misma ha sido inyectada de manera instantánea en la corriente de entrada de pulpa, y se ha analizado por cobre muestras de líquido tomadas en la descarga.

Los resultados obtenidos muestran para el flujo de líquido estudiado, el tiempo de residencia de la pulpa con relleno de $\frac{1}{4}$ pulgada es de 26,3 segundos, y para $\frac{1}{2}$ pulgada es de 24.15 segundos; que el flujo de la pulpa caliza-agua corresponde a un flujo del tipo pistón con mezcla axial, y que en el lavador no existen zonas de volumen muerto, ni canalizaciones, es decir, el relleno utilizado está dispuesto con un empaquetamiento uniforme en toda la longitud del lavador, y el gas y el líquido se suministran de una manera uniforme, sin que existan corrientes laterales, ni flujo de líquido adherido a las paredes internas del lavador.

Por lo tanto, para el diseño de las condiciones de flujo del lavador, se ha considerado que el lavador de gas utilizado en la experimentación se comporta aproximadamente como un reactor de flujo en pistón ideal

3.1.2 Comportamiento de las variables

La torre lavadora utilizada en la experimentación permitía la toma de muestras a distancias de 0.25, 0.50 y 0.75, 1 y 1.25 metros medidos desde el punto de descarga del lavador, de manera de obtenerse de manera simultánea las concentraciones de Ca^{++} , azufre total, $SO_{2(a)}$ y pH, como una función de la altura del lavador. Las siguientes figuras muestran la variación de la concentración de Ca^{++} y pH de la pulpa a diferentes alturas del lavador, para diferentes valores de los parámetros estudiados.

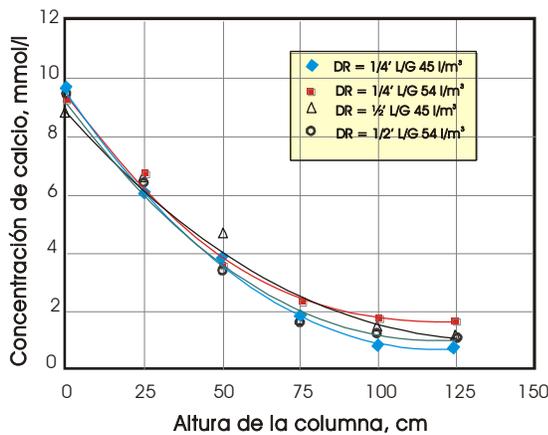


Figura 3. Concentración de Ca^{++} a diferentes alturas de la columna, para caudal de gas de 45 l/min, 3% de SO_2 , y relación caliza/ SO_2 de 1.6.

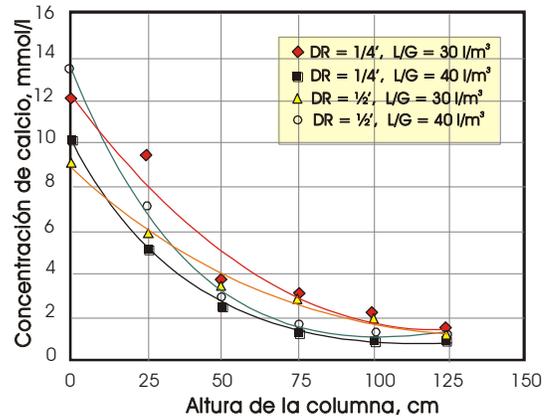


Figura 4. Concentración de Ca^{++} a diferentes alturas de la columna, para caudal de gas de 54 l/min, 3% SO_2 y relación caliza/ SO_2 de 1.6.

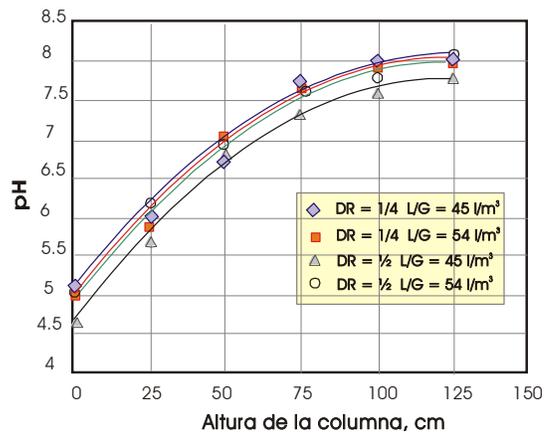


Figura 5. pH de la pulpa a diferentes alturas de la columna, para caudal de gas de 45 l/min, 3% de SO_2 , y relación caliza/ SO_2 de 1.6.

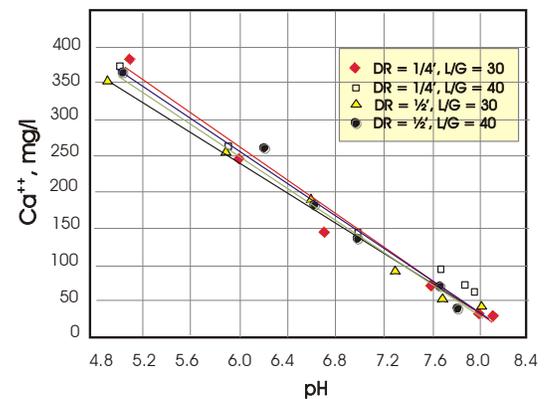


Figura 6. Concentración de Ca^{++} en la pulpa caliza-agua como función del pH, para caudal de gas de 45 l/min, 3% de SO_2 , y relación caliza/ SO_2 de 1.6.

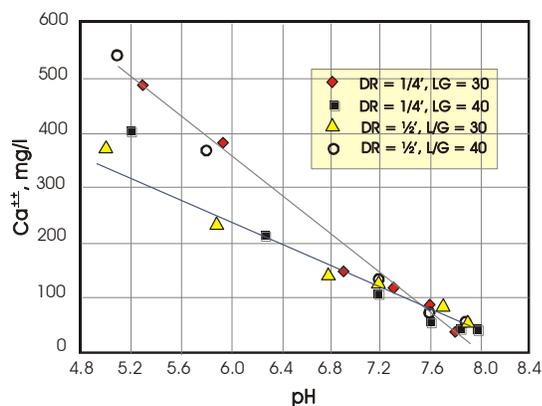


Figura 7. Concentración de Ca⁺⁺ en la pulpa caliza-agua como función del pH, para caudal de gas de 54 l/min, 3% de SO₂, y relación caliza/SO₂ de 1.6.

Los resultados experimentales obtenidos, permiten observar que la disolución de la caliza en el lavador es inversamente proporcional al pH de la pulpa; cuanto menor sea el pH, mayor es la cantidad de caliza que se disuelve, como se puede observar en las gráficas 6 y 7, que son sólo algunas del trabajo de investigación completo.

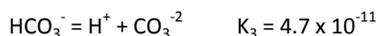
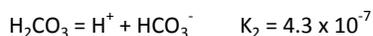
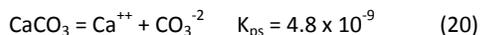
Los datos experimentales obtenidos y resumidos en las anteriores figuras, presentan las siguientes características comunes:

- En la alimentación de pulpa caliza-agua al lavador (1.25 m de altura), existe una concentración de Ca⁺⁺ que corresponde a la concentración de saturación al pH del acondicionador, la misma que se incrementa de una manera lineal en pequeña proporción a medida que la pulpa va fluyendo a través del lavador, hasta alcanzar la región cercana a los 0.75 m de altura de lavador.
- A partir de esta zona, hasta la descarga de la pulpa caliza (altura 0 m), la concentración de iones calcio en la pulpa se incrementa rápidamente de manera lineal con la altura del lavador.
- Esto muestra que las condiciones de equilibrio entre las diferentes especies presentes en el lavador varían en función de la altura de éste. El proceso de lavado con caliza, representado de manera general por la reacción:



es mucho más complejo, y contempla una serie de etapas intermedias, en los que la presencia o ausencia de determinadas especies, es una función del pH de la solución.

- El carbonato de calcio, CaCO₃, es ligeramente soluble en agua, y su disociación en las condiciones que se dan en el lavador, está asociada a los siguientes equilibrios:



- Los datos experimentales, muestran que el pH a la altura donde comienza la mayor disolución de caliza (0.75 m), varía entre 7.1 y 7.6, que es el valor de pH calculado para la concentración de saturación de caliza en agua.

El producto final de la reacción entre el SO₂ absorbido y la caliza, depende del pH en la zona de descarga de pulpa. Si el pH es mayor a 5, el producto de reacción es el sólido CaSO₃·0.5H₂O, mientras que para pHs menor a 5, se obtiene Ca(HSO₃)₂ en solución, como se muestra en las reacciones (4) y (5).

La descarga de la pulpa del lavador en las pruebas experimentales estaba en un rango de pH entre 4.5 a 5.1, y el azufre absorbido fue descargado del lavador como una solución de Ca(HSO₃)₂. El sólido de la pulpa estuvo formado casi totalmente por CaCO₃ no reaccionado.

3.2 Determinación de la etapa controlante

En la zona comprendida entre 0 y 0.75 m de altura de lavador utilizado en la experimentación, se consume la mayor proporción de caliza alimentada al sistema. La disolución de caliza es una reacción del tipo sólido-líquido, en la que el tamaño de la partícula va disminuyendo en función del tiempo de reacción.

Para determinar la velocidad de disolución de caliza, se ha considerado la fracción de caliza que reacciona en la zona inferior del lavador, y se ha calculado un tiempo corregido de reacción t* para caracterizar el tiempo de residencia de la pulpa en esta zona. Para calcular el tiempo cero, t* = 0, en el cual la pulpa ingresa a esta zona, se ha extrapolado la línea concentración de Ca⁺⁺-altura, hasta el eje de concentración de Ca⁺⁺ = 0, como se muestra en el esquema de la figura 8.

La pulpa caliza- agua desciende por gravedad a lo largo del lavador con un flujo en pistón, lo que implica que el comportamiento del conjunto de partículas de caliza en el lavador puede ser representado por el comportamiento de una partícula individual.

La fracción reaccionada de caliza a diferentes tiempos, puede ser calculada a partir de la relación:

$$F = \frac{\text{Peso de } (Ca^{++})_c \text{ en solución para el tiempo } t}{\text{Peso total de Ca alimentado al lavador}} \quad (21)$$

Donde (Ca⁺⁺)_c es el peso de los iones calcio provenientes de la reacción entre la caliza y el HSO₃⁻, y que es igual a la relación:

$$(Ca^{++})_c = Ca^{++}_{total} - Ca^{++}_{alimentación \text{ al lavador}} \quad (22)$$

$$(Ca^{++})_c = Ca^{++}_{total} - (Ca^{++}_{agua} + Ca^{++}_{disuelto \text{ en el acondicionador}}) \quad (23)$$

El valor de fracción reaccionada calculada a partir de esta relación, tiene un comportamiento lineal frente al tiempo de residencia de la pulpa en la zona del lavador estudiada, como se puede ver en las gráficas 9 y 10.

Los valores de la fracción reaccionada de caliza, muestran el bajo grado de utilización de este reactivo en el proceso de absorción.

Para cualquier geometría de sólido, si la etapa controlante del proceso es la difusión a través de la capa límite de líquido, y el

Comportamiento de la caliza en lavadores de SO₂

tamaño de grano es constante, se tiene la siguiente relación para el tiempo de reacción:

$$t^* = \tau \cdot F \tag{24}$$

en la que la pendiente de las gráficas t* contra F es el valor del tiempo para la conversión total del sólido.

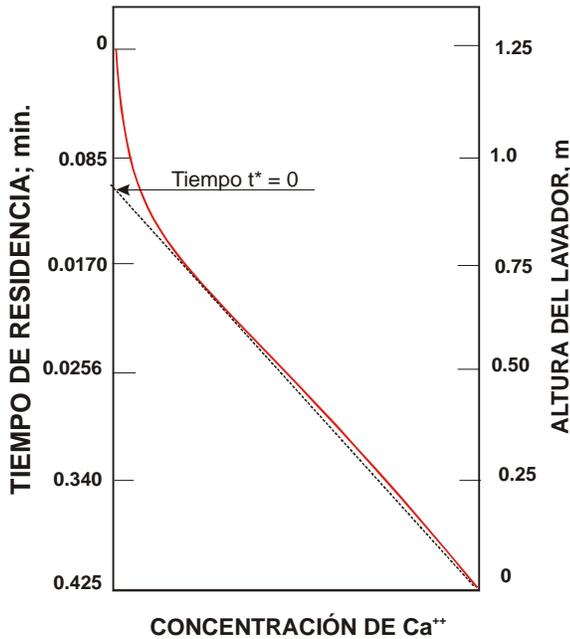


Figura 8. Esquema que muestra la extrapolación para el cálculo del tiempo cero (t* = 0).

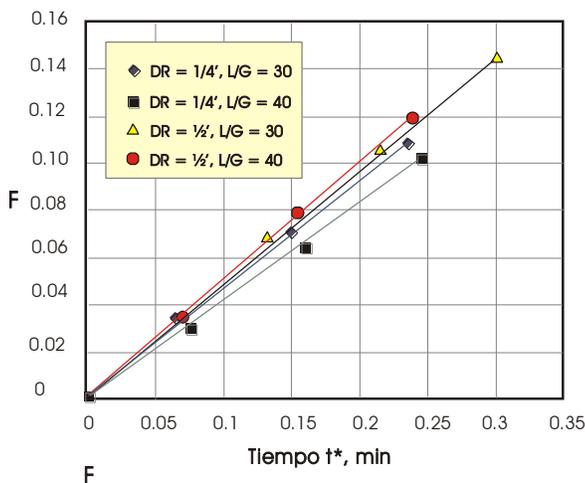


Figura 9. Fracción reaccionada de caliza contra tiempo corregido para caudal de gas de 45 l/min, 3% SO₂ y relación caliza/SO₂ de 1.6.

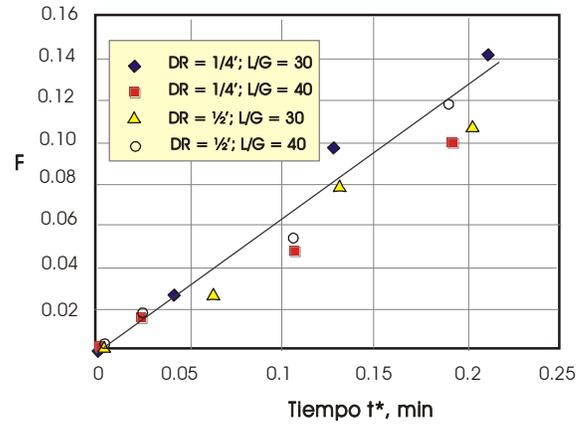


Figura 10. Fracción reaccionada de caliza contra tiempo corregido para caudal de gas de 54 l/min, 3% SO₂ y relación caliza/SO₂ de 1.6.

Los valores de fracción reaccionada de sólido calculados son menores a 0.25, y por tanto se puede considerar sin introducir un margen elevado de error, que el tamaño de las partículas de caliza es aproximadamente constante, y por tanto, se puede aplicar la anterior relación.

Levenspiel [10], da la siguiente fórmula para el cálculo del tiempo de conversión total de sólido:

$$\tau = \frac{\rho_{caliza} \cdot R}{3 \cdot b \cdot k_s \cdot C_1} \tag{25}$$

a partir de la cual, se puede calcular el coeficiente de transferencia de masa k_s de la especie HSO₃⁻ a través de la capa límite líquida que rodea a la caliza.

En el lavador, la concentración del SO₂ absorbido varía en función de la altura de la columna. Una aproximación para introducir esta variable en la anterior expresión, es expresar la concentración del líquido, C_l, como la media logarítmica entre las concentraciones de HSO₃⁻ absorbido para t* = 0, y la correspondiente en la descarga del lavador [1, 13, 14, 15].

$$C_1 = \frac{C_{descarga} - C_{t^*=0}}{\ln \frac{C_{descarga}}{C_{t^*=0}}} \tag{26}$$

El valor del coeficiente de transferencia de masa calculado con estas relaciones está mostrado en la siguiente tabla 2, en la que se tiene que el valor promedio del coeficiente de transferencia de masa es de 0.048 m/min.

Recelj y Golob [6], determinaron para la disolución de caliza en sistemas de limpieza industriales mediante torres tipo spray, el valor de la constante de transferencia de masa de k_s = 0.176 m/min

Varios investigadores enfatizan el hecho que las características estructurales de la caliza son una variable importante a la hora de medir la velocidad de disolución [11, 12]. Ma y colaboradores han demostrado que el área específica de la caliza y el volumen de poros tienen influencia en el proceso de absorción de SO₂. En esta línea, Gage y Rochelle [7], han sugerido que la velocidad

global de disolución de caliza en presencia de sulfito esta gobernada por la transferencia de masa y la reacción química superficial, y de aquí la importancia de considerar la estructura de la caliza como una variable del proceso.

Por esta razón, el valor de la constante de transferencia de masa determinada, es válida solamente para lavadores con relleno y el tipo de caliza estudiado.

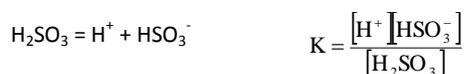
Tabla 2. Coeficiente de transferencia de masa a través de la capa límite líquida para la reacción entre caliza y HSO₃⁻.

Caudal de gas, l/min	L/G l/m ³	DR pulgadas	τ min	C _{descarga} Mol/m ³	C _{t=0} mol/m ³	C _l mol/m ³	k _s m/min
45	30	¼	2.02	9.596	1.76	4.62	0.048
45	40	¼	2.38	9.205	1.50	4.24	0.044
54	30	¼	1.42	12.07	2.62	6.19	0.051
54	40	¼	1.98	10.19	1.22	4.23	0.053
45	30	½	2.00	8.844	1.75	4.38	0.051
45	40	½	2.01	9.283	1.70	4.46	0.049
54	30	½	2.68	9.205	1.52	4.27	0.039
54	40	½	1.80	13.504	1.53	5.49	0.045
k_s, prom.							0.048

4. Conclusiones

De la revisión bibliográfica y el estudio experimental realizado, se concluye lo siguiente:

- El pH de la torre de limpieza está regulada por la extensión de las reacciones:



- La solubilidad de la caliza es una función del pH de la pulpa en la columna de lavado. Su disolución es mayor cuanto más ácida es la pulpa.
- El CO₂ proveniente del proceso de combustión para el calentamiento del horno del cual se está realizando la limpieza de gases, y también el que se desprende por la descomposición de la caliza, al disolverse en agua, disminuye el pH de la pulpa, incrementando la proporción de caliza disuelta.
- El flujo de la pulpa formada por caliza y agua puede ser caracterizado como un flujo en pistón ideal con un bajo grado de mezcla axial.
- La disolución de caliza, medida como los iones Ca⁺⁺ presentes en el líquido, varía linealmente con el pH de la pulpa.
- La velocidad de disolución de la caliza está controlada por la difusión del HSO₃⁻ en la capa límite del líquido que rodea al grano de caliza. La ecuación cinética deducida para este proceso es:

$$-r_{\text{caliza}} = 0.048 A_{\text{caliza}} C_{\text{HSO}_3^-} \quad \text{mol/min}$$

5. Referencias

1. NEVERS, N. *Ingeniería de control de la contaminación del aire*. México: McGraw-Hill, 1997
2. NOZAWA, S., MIYAHARA, T., TAKAHASHI, M. *Deployment of the flue gas desulfurization (FGD) in developing countries*. World Bank Energy Week 2000.
3. VELASCO, C. TEJERINA, J. "Limpieza húmeda de SO₂ en lavadores de caliza/agua. Revista Metalúrgica. Carrera de Ingeniería Metalúrgica. Oruro – Bolivia: junio 2010, 29, 51 – 60.
4. VELASCO, Carlos. "Limpieza húmeda de SO₂ de gases metalúrgicos con caliza". Tutor: Tejerina Ledo, Jorge. Tesis de Maestría, Tecnologías de Protección Ambiental. Universidad Técnica de Oruro, 2003.
5. PIRET & STOLBERG PARTNERS. *Estudio Técnico – Económico de los Procesos de Desulfurización*. Proyecto Ambiental Empresa Metalúrgica Vinto, 1996.
6. RECELJ, T., Y GOLOB, J. "Absorption of SO₂ in the MgO – SO₂ – H₂O and in the Ca⁺² – SO₂ – H₂O system". *Chem. Biochem. Eng. Q. Esloveni*; 2001, 15(4) pp. 153 –157.
7. BROGREN, CH., KARLSSON, T. "Modeling the absorption of SO₂ in a spray scrubber using the penetration theory". *Chemical Engineering Science*. Gran Bretaña, Vol. 52, Nº 181997.
8. DALEWSKY, F, PIRET, N. "Environmental implications of the process selection for arsenic removal from SO₂-bearing gases and downstream treatment". *Proceedings of COPPER-95, Volumen II – Mineral Processing and Environment*. The Metallurgical Society of CIM, Chile, 1995.
9. MILLS. *Transferencia de calor*. Colombia: McGraw Hill, 1999.

Comportamiento de la caliza en lavadores de SO₂

10. LEVENSPIEL, O. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. España: Ed. Reverte S. A., 1981.
11. KILL, S., MICHELSEN, M., DAM-JOHANSEN, K. "Experimental Investigation and Modelling of a Wet Flue Gas Desulphurisation Pilot Plant", *Annual Report 1998*. Department of Chemical Engineering Technical University of Denmark, Dinamarca, 1998.
12. MA, X., KANEKO, T., TASHIMO, T., YOSHIDA, T., KATO, K. "Use of limestone for SO₂ removal from flue gas in the semidry FGD process with a powder – particle spouted bed", *Chemical Engineering Science*. 55, pp. 4643–4652, USA, 2000.
13. SRIVASTAVA, R., JOZEWICZ, W. *Controlling SO₂ Emissions: An Analysis of Technologies*. United States Environmental Protection Agency. Informe EPA/600/SR-00/093, noviembre del 2000.
14. WARK, K., WARNER, C. *Contaminación del aire, origen y control*. México: Limusa Noriega Editores, 1996.
15. SLACK, A. V. "Application of flue gas desulfurization in the nonferrous metal industry". En: CHATWIN T., KIKUMOTO, N. *Sulfur Dioxide Control in Pyrometallurgy*. USA: Edited by AIME, 1981.
16. OPS, GTZ. *Introducción al Monitoreo Atmosférico*. Méjico, 2002.
17. EPA – CICA. *Depurador con lecho empacado/torre empacada*. Hoja de datos de Tecnología de contaminación del aire. USA, 2001.
18. EPA – CICA. *Depurador con torre de aspersión*. Hoja de datos de Tecnología de Contaminación del Aire, USA, 2001.
19. CAMERON, G., CHANG, I.; "Sizing of Packed Towers in Acid Plants"; The Chemical Engineers' Resource Page, www.cheresources.com.
20. MCNULTY, K. "Effective design for absorption and stripping", *Chemical Engineering*, noviembre de 1994.
21. MCELROY, MICELI, VIIRRE, WOTZ. "Reactive absorption & non equilibrium absorption"; *CHE-396, Senior Design*, 2002.
22. PIETER VAN ELK, E. "Gas-liquid reactions – Influence of liquid bulk and mass transfer on process performance", Tesis de la Universidad de Twente BV; Holanda, Octubre de 2001.
23. DANIELE, R. "Selection of SO₂ control for non-steady operating conditions", En: CHATWIN T. AND KIKUMOTO, N. *Sulfur Dioxide Control in Pyrometallurgy*, USA: AIME, 1981.
24. SRIVASTAVA, R., Y JOSEWICZ, W. *Controlling SO₂ Emissions: An Análisis of Technologies*. reporte EPA/600/SR-00/93, Noviembre del 2000.
25. STERGARSEK, A., GERBEC, M., ROCKJANCIC, R., ERKAL, P. "Modelling and experimental measurements of limestone dissolution under enhanced wet limestone FGD Process conditions". *Acta Chim. Slov. Slovenia* 46(3) 1999, pp.323 – 338.
26. HAASE, F., KOEHNE, H. "Design of scrubbers for condensing boilers". *Progress in energy and combustion Science* Nº 25, 1999.
27. MEIKAP, B. C., KUNDU, G., BISWAS, M. N. "Modeling of a novel multi-stage bubble column scrubber for flue gas desulfurization". *Chemical Engineering Journal* Nº 86, 2002.
28. MUÑOZ-GUILLENA, M. J., LINARES A., SALINAS, C. "A new parameter to characterize limestones as SO₂ sorbents". *Applied Surface Science* Nº 89, 1995.