



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria

DESARROLLO DE NUEVOS PROCESOS DE CAPTURA DE CO₂ CON CaO EN CEMENTERAS

TESIS DOCTORAL

Sandra Turrado Fernández

2019



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Desarrollo de nuevos procesos de captura de CO ₂ con CaO en cementeras	Inglés: Development of advanced CO ₂ capture processes with CaO in cement plants

2.- Autor	
Nombre: Sandra Turrado Fernández	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria	
Órgano responsable: Universidad de Oviedo	

RESUMEN (en español)

La industria del cemento es responsable del 8% de las emisiones globales de CO₂ y se sitúa como la segunda industria en emisiones directas de este gas de efecto invernadero. Además, se prevé que su demanda se incremente aún más durante las próximas décadas. Por tanto, el sector del cemento se enfrenta a un doble desafío, hacer frente a la creciente demanda de producto y disminuir las emisiones de CO₂ generadas durante su producción.

Aproximadamente, dos terceras partes de las emisiones generadas durante la producción del cemento provienen de la calcinación de la caliza, mientras que el tercio restante se originan durante la combustión del combustible. Entre las distintas medidas de mitigación, la implementación de tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ se presenta como una medida clave dado que es la única opción disponible para reducir de forma efectiva las emisiones de CO₂ inherentes al proceso. Dentro de los sistemas de captura, la tecnología de carbonatación-calcinación se muestra como una alternativa muy ventajosa y prometedora debido a su baja penalización energética. Además, la caliza, precursor del sorbente de CO₂, es a su vez materia prima en la producción del cemento, lo que permite no solo reutilizar el material purgado, sino también integrar de una forma más óptima y directa el proceso de captura de CO₂ con la cementera.

En el marco de esta Tesis Doctoral se han realizado una serie de trabajos que tienen como fin contribuir al desarrollo de procesos avanzados de carbonatación-calcinación. Una opción para integrar ambos procesos consiste en utilizar un único calcinador para alimentar el material calcinado al horno rotatorio y al carbonatador del sistema de captura, aprovechando el hecho de que la caliza es materia prima común en ambos procesos. El pequeño tamaño de partícula de los sólidos empleados en las cementeras (<30 μm) hace más adecuada la utilización de



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

reactores de flujo en arrastre para el calcinador y el carbonatador. Por ello, se ha realizado un estudio experimental en planta piloto de las etapas de carbonatación y calcinación y de las cinéticas de estas reacciones, bajo las condiciones esperadas en estos reactores, es decir, cortos tiempos de contacto entre el gas y el sólido. Estos trabajos han permitido demostrar la viabilidad de los reactores de lecho arrastrado y desarrollar modelos cinéticos a nivel de partícula para ambas reacciones.

Por otro lado, con el fin de reducir la penalización energética derivada de la necesidad de quemar combustible en el calcinador en condiciones de oxi-combustión, se han planteado procesos en los que el aporte extra de energía necesario para la calcinación se realiza a través de ciclos de sólidos a alta temperatura utilizando transportadores de oxígeno. La integración de estos procesos en una cementera requiere un sistema compuesto por un segregador y tres reactores (el reactor de oxidación, el de reducción que hace a su vez de calcinador y el carbonatador). En la etapa de segregación, se separa el transportador de oxígeno del óxido de calcio y, por tanto, su funcionamiento es clave para asegurar un adecuado control y operación del sistema. En consecuencia, se ha llevado a cabo un estudio de la fluidodinámica de los procesos de segregación implicados. Para este fin, se ha desarrollado un nuevo procedimiento de determinación del perfil de concentración axial en un lecho fluidizado, así como el modelado de la segregación de mezclas binarias de sólidos que difieren suficientemente en densidad y/o tamaño de partícula.

RESUMEN (en Inglés)

The cement industry is the second largest industrial source of CO₂ emissions, being responsible for 8% of the global emissions. The demand of cement is expected to keep growing in the following decades. Therefore, the cement sector faces the challenge of coping with the increment of cement production while reducing the CO₂ emissions.

Around two thirds of the total CO₂ emissions generated during the cement production come from the calcination of the limestone, while the remaining third stems from the fuel combustion. Among the different mitigation alternatives, the implementation of CO₂ capture and storage technologies is a key measure since it allows an effective abatement of the inherent process CO₂ emissions. Within the CO₂ capture technologies, Calcium Looping (CaL) arises as a favorable and promising alternative due to its low energy penalty. Furthermore,



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

since limestone is both the precursor of the sorbent used in the capture process and a feedstock in the cement manufacturing, it allows not only the use of the purged material, but also the integration of the capture process in the cement plant in an integrated and optimum configuration.

The aim of the works carried out within the framework of this Doctoral Thesis is to contribute on the development of advanced Calcium Looping processes. One option to integrate CaL system in the cement plant entails using a calciner to feed the calcined material into the kiln and into the carbonator of the capture system, as limestone is a raw material in both processes. The fine particle size of the solids used in the cement manufacturing ($<30\ \mu\text{m}$) make entrained bed reactors more suitable for calcination and carbonation. Therefore, an experimental study of the carbonation and calcination reaction kinetics has been carried out in a pilot plant, under experimental conditions close to that expected in large reactors, i.e. short gas-solid contact times. These works have allowed to prove the feasibility of entrained bed reactors and to develop particle kinetic models for both reactions.

On the other hand, new processes have been proposed to reduce the energy penalty derived from the fuel oxy-combustion required in the calciner, in which the energy input needed for calcination is provided by a high temperature solid loop of an oxygen carrier. The integration of these processes in a cement plant entails a system composed of a segregator and three reactors (an air reactor, a carbonator and a fuel reactor which acts also as a calciner). The performance of the segregator is essential to ensure a proper operation and control of the system since the oxygen carrier is separated from the calcium oxide in this stage. Consequently, it has been developed a new procedure to determine the axial concentration profile in a fluidized bed, as well as a model to predict the segregation of binary solid mixtures that differ sufficiently in density and/or particle size.

**SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO
EN INGENIERÍA QUÍMICA, AMBIENTAL y BIOALIMENTARIA**



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria

DESARROLLO DE NUEVOS PROCESOS DE CAPTURA DE CO₂ CON CaO EN CEMENTERAS



Tesis Doctoral presentada por la Ingeniera Química Sandra
Turrado Fernández para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Oviedo

2019

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi agradecimiento a todas las personas e Instituciones que han contribuido de una u otra forma al desarrollo de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar me gustaría dar las gracias a mis directores de Tesis, Juan Carlos Abanades García y Borja Arias Rozada, por la confianza depositada en mí y porque su dedicación y asesoramiento han sido fundamentales para el desarrollo de este trabajo. Gracias también por todo lo que me habéis enseñado durante esta etapa.

A José Ramón Fernández García y Mónica Alonso Carreño, con los que también he tenido la oportunidad de trabajar durante esta Tesis, por su disposición y ayuda continua y por todo lo que he aprendido de ellos durante estos años.

A Julio Luis Bueno de las Heras por aceptar ser el tutor de esta Tesis en la Universidad de Oviedo y facilitarme todos los trámites necesarios.

A Luis Díaz Fernández por posibilitar mi estancia en la planta de captura de CO₂ de la Central Térmica de la Pereda.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y en concreto, al Instituto Nacional del Carbón, por facilitar el desarrollo de este trabajo en sus instalaciones.

A todas las personas que forman o han formado parte del grupo de captura de CO₂: Marlén, Yolanda, Juanamari, Montse, y en especial, a Alberto y Fer, con los que he compartido tantos largos días de experimento. Gracias por vuestra ayuda y por todo lo que me habéis aportado.

AGRADECIMIENTOS

A mis compañeros de café y de comida del INCAR (sois muchos y no sería justo dejarme a ninguno en el tintero), gracias por el apoyo y todos los buenos momentos. Sin vosotros no hubiera sido lo mismo.

Y por último, a mi familia y amigos. A mis amigas de siempre y mis “compañeros” de judo por estar siempre ahí, ayudándome en los malos momentos y disfrutando de los buenos conmigo. A Ángel por sus ánimos, apoyo y comprensión en todo momento, y por conseguir hacer siempre todo más fácil. A mi hermano Sergio, por estar ahí siempre y para todo, por su paciencia y apoyo incondicional. Y finalmente, a mis padres, José y Mercedes, por ser un ejemplo de trabajo y esfuerzo a seguir y por poner siempre todo de su parte para que yo pueda intentar alcanzar las metas que me proponga.

ÍNDICE

Resumen	I
Abstract.....	III
Lista de figuras.....	V
Lista de tablas.....	XI
1. Introducción	3
1.1. Cambio climático y emisiones de CO ₂	3
1.2. Tecnologías de captura y almacenamiento de CO ₂	9
1.3. Industria del cemento	15
1.3.1. Mejora de la eficacia energética	18
1.3.2. Utilización de combustibles alternativos	19
1.3.3. Utilización de materias primas alternativas	20
1.3.4. Reducción del contenido de clínker en el cemento	20
1.3.5. Implantación de tecnologías de captura y almacenamiento de CO ₂	22
1.4. Tecnologías de captura de CO ₂ aplicadas a cementeras.....	23
1.4.1. Carbonatación-calcinación	27
1.4.1.1. Procesos convencionales de carbonatación-calcinación.....	31
1.4.1.2. Procesos avanzados de carbonatación-calcinación.....	35
2. Objetivos y justificación de la tesis	45

3. Metodología experimental	49
3.1. Reactores de flujo en arrastre	50
3.1.1. Dispositivo experimental para el estudio de la reacciones de carbonatación.....	50
3.1.2. Dispositivo experimental para el estudio de la reacciones de calcinación	56
3.1.3. Materiales.....	60
3.1.4. Procedimiento experimental de carbonatación.....	66
3.1.5. Procedimiento experimental de calcinación	71
3.2. Dispositivo experimental para estudios de segregación	76
3.2.1. Descripción del dispositivo experimental.....	77
3.2.2. Materiales.....	82
3.2.3. Procedimiento experimental.....	85
4. Resultados y discusión.....	93
4.1. Cinética de la reacción de carbonatación.....	94
4.2. Cinética de la reacción de calcinación.....	105
4.3. Segregación	121
4.3.1. Determinación de la concentración de mezclas binarias	121
4.3.2. Modelo de segregación de mezclas binarias que contienen óxido de hierro como transportador de oxígeno	129

5. Conclusiones.....	149
Referencias.....	155
Anexo	179
I. Publicaciones.....	179

RESUMEN

La industria del cemento es responsable del 8% de las emisiones globales de CO₂ y se sitúa como la segunda industria en emisiones directas de este gas de efecto invernadero. Además, se prevé que su demanda se incremente aún más durante las próximas décadas. Por tanto, el sector del cemento se enfrenta a un doble desafío, hacer frente a la creciente demanda de producto y disminuir las emisiones de CO₂ generadas durante su producción.

Aproximadamente, dos terceras partes de las emisiones generadas durante la producción del cemento provienen de la calcinación de la caliza, mientras que el tercio restante se originan durante la combustión del combustible. Entre las distintas medidas de mitigación, la implementación de tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ se presenta como una medida clave dado que es la única opción disponible para reducir de forma efectiva las emisiones de CO₂ inherentes al proceso. Dentro de los sistemas de captura, la tecnología de carbonatación-calcinación se muestra como una alternativa muy ventajosa y prometedora debido a su baja penalización energética. Además, la caliza, precursor del sorbente de CO₂, es a su vez materia prima en la producción del cemento, lo que permite no solo reutilizar el material purgado, sino también integrar de una forma más óptima y directa el proceso de captura de CO₂ con la cementera.

En el marco de esta Tesis Doctoral se han realizado una serie de trabajos que tienen como fin contribuir al desarrollo de procesos avanzados de carbonatación-calcinación. Una opción para integrar ambos procesos consiste en utilizar un único calcinador para alimentar el material calcinado al horno rotatorio y al carbonatador del sistema de captura, aprovechando el hecho de

que la caliza es materia prima común en ambos procesos. El pequeño tamaño de partícula de los sólidos empleados en las cementeras ($<30 \mu\text{m}$) hace más adecuada la utilización de reactores de flujo en arrastre para el calcinador y el carbonatador. Por ello, se ha realizado un estudio experimental en planta piloto de las etapas de carbonatación y calcinación y de las cinéticas de estas reacciones, bajo las condiciones esperadas en estos reactores, es decir, cortos tiempos de contacto entre el gas y el sólido. Estos trabajos han permitido demostrar la viabilidad de los reactores de lecho arrastrado y desarrollar modelos cinéticos a nivel de partícula para ambas reacciones.

Por otro lado, con el fin de reducir la penalización energética derivada de la necesidad de quemar combustible en el calcinador en condiciones de oxi-combustión, se han planteado procesos en los que el aporte extra de energía necesario para la calcinación se realiza a través de ciclos de sólidos a alta temperatura utilizando transportadores de oxígeno. La integración de estos procesos en una cementera requiere un sistema compuesto por un segregador y tres reactores (el reactor de oxidación, el de reducción que hace a su vez de calcinador y el carbonatador). En la etapa de segregación, se separa el transportador de oxígeno del óxido de calcio y, por tanto, su funcionamiento es clave para asegurar un adecuado control y operación del sistema. En consecuencia, se ha llevado a cabo un estudio de la fluidodinámica de los procesos de segregación implicados. Para este fin, se ha desarrollado un nuevo procedimiento de determinación del perfil de concentración axial en un lecho fluidizado, así como el modelado de la segregación de mezclas binarias de sólidos que difieren suficientemente en densidad y/o tamaño de partícula.

ABSTRACT

The cement industry is the second largest industrial source of CO₂ emissions, being responsible for 8% of the global emissions. The demand of cement is expected to keep growing in the following decades. Therefore, the cement sector faces the challenge of coping with the increment of cement production while reducing the CO₂ emissions.

Around two thirds of the total CO₂ emissions generated during the cement production come from the calcination of the limestone, while the remaining third stems from the fuel combustion. Among the different mitigation alternatives, the implementation of CO₂ capture and storage technologies is a key measure since it allows an effective abatement of the inherent process CO₂ emissions. Within the CO₂ capture technologies, Calcium Looping (CaL) arises as a favorable and promising alternative due to its low energy penalty. Furthermore, since limestone is both the precursor of the sorbent used in the capture process and a feedstock in the cement manufacturing, it allows not only the use of the purged material, but also the integration of the capture process in the cement plant in an integrated and optimum configuration.

The aim of the works carried out within the framework of this Doctoral Thesis is to contribute on the development of advanced Calcium Looping processes. One option to integrate CaL system in the cement plant entails using a calciner to feed the calcined material into the kiln and into the carbonator of the capture system, as limestone is a raw material in both processes. The fine particle size of the solids used in the cement manufacturing (<30 μm) make entrained bed reactors more suitable for calcination and carbonation. Therefore, an experimental study of the carbonation and calcination reaction

kinetics has been carried out in a pilot plant, under experimental conditions close to that expected in large reactors, i.e. short gas-solid contact times. These works have allowed to prove the feasibility of entrained bed reactors and to develop particle kinetic models for both reactions.

On the other hand, new processes have been proposed to reduce the energy penalty derived from the fuel oxy-combustion required in the calciner, in which the energy input needed for calcination is provided by a high temperature solid loop of an oxygen carrier. The integration of these processes in a cement plant entails a system composed of a segregator and three reactors (an air reactor, a carbonator and a fuel reactor which acts also as a calciner). The performance of the segregator is essential to ensure a proper operation and control of the system since the oxygen carrier is separated from the calcium oxide in this stage. Consequently, it has been developed a new procedure to determine the axial concentration profile in a fluidized bed, as well as a model to predict the segregation of binary solid mixtures that differ sufficiently in density and/or particle size.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Evolución de la concentración atmosférica de CO ₂ medida en el observatorio de Mauna Loa (Hawái) (Adaptada de NOAA Earth System Research Laboratory y Scripps Institution of Oceanography (NOAA/ESRL y SIO, 2018))	5
Figura 1.2 Fuentes principales de emisión de CO ₂ por sector a nivel global (Adaptada de IEA (2018a)).....	6
Figura 1.3 Emisiones de CO ₂ bajo los escenarios de nuevas políticas y de desarrollo sostenible y contribución de las distintas medidas de mitigación de las emisiones de CO ₂ para el año 2040 (Adaptada de https://www.iea.org/topics/carbon-capture-and-storage/).....	8
Figura 1.4 Representación esquemática de los distintos tipos de tecnologías de captura de CO ₂	12
Figura 1.5 Proceso de producción en seco con precalentador y precalcinador antes del horno rotatorio (Adaptada de IEA y CSI (2018)).	17
Figura 1.6 Esquema de la configuración tail-end de Calcium Looping en una cementera	32
Figura 1.7 Esquema del sistema de CaL integrado en una cementera	33
Figura 1.8 Esquema del proceso combustión con transportadores de oxígeno.	36
Figura 1.9 Esquema del proceso de carbonatación-calcinación en el que el calor de calcinación lo aporta un proceso CLC con óxido de hierro como transportador de oxígeno, integrado en una cementera.	39
Figura 3.1 Esquema de la configuración final del carbonatador empleada en los ensayos de carbonatación en un reactor de flujo en arrastre.	52
Figura 3.2 Dispositivo comercial Palas RGB 2000 (Fuente: www.palas.de)	54
Figura 3.3 Esquema del sistema de alimentación de sólidos óptimo	55
Figura 3.4 Dispositivo experimental para los experimentos de calcinación	57
Figura 3.5 Distribución de tamaño de partícula de los sorbentes utilizados en los experimentos de carbonatación en un reactor de lecho en arrastre.	62

Figura 3.6 Distribución de tamaño de partícula de los materiales empleados	63
Figura 3.7 Ejemplo del precalentamiento del reactor llevado a cabo antes de realizar los experimentos de carbonatación (a) y perfil de temperatura (b) durante un experimento de carbonatación (distancias desde la alimentación de sólidos)	66
Figura 3.8 Zona de reacción del carbonatador (izq.) y perfil de temperatura en la misma (dcha.).....	67
Figura 3.9 Evolución de la concentración de CO ₂ medida durante un experimento típico de carbonatación (Sólido: Cal 1, T _{carb} =670°C, velocidad del gas= 0,9 m/s, caudal de sólidos= 3,2 kg/h).....	69
Figura 3.10 Perfil de temperatura en el calcinador durante el calentamiento (a) y una vez alcanzado el estado estacionario	72
Figura 3.11 Ejemplo de experimento típico de calcinación (Alimentación en el punto 5, Sólido: Compostilla 36-63 μm, Temperatura media del calcinador=860 °C, velocidad del gas=2,05 m/s, caudal de sólidos=0,65 kg/h, fracción volumétrica de CO ₂ de entrada= 0,16).....	74
Figura 3.12 Dispositivo experimental empleado en los estudios de segregación	81
Figura 3.13 Esquema del diseño de las tomas de presión del dispositivo experimental utilizado	82
Figura 3.14 Distribución de tamaño de partícula del óxido de hierro y la caliza	83
Figura 3.15 Perfil de segregación de la mezcla III obtenido con baja (a) y alta (b) concentración de caliza (x) hace referencia a la fracción másica de caliza).	85
Figura 3.16 Esquema del procedimiento experimental seguido para determinar la concentración	89
Figura 4.1 Medida de la concentración de CO ₂ a distintas posiciones a lo largo de la sección transversal del reactor para distintas concentraciones de CO ₂ de entrada: a) 16%v; b) 22%v (0,00 y 0,10 m corresponden a las paredes del reactor y 0,05 m corresponde al centro)	95
Figura 4.2 Curvas experimentales y teóricas de la concentración adimensional obtenida a partir de experimentos en escalón (El Sistema I está compuesto por el reactor, la línea del analizador y el propio analizador, el Sistema II está compuesto por el analizador y su línea)	98

- Figura 4.3 a) Predicción de la curva F en el reactor para una señal de entrada en forma de escalón. b) Predicción de la curva E en el reactor para una señal de entrada en forma de pulso. 99
- Figura 4.4 Evolución del incremento en la conversión a carbonato para materiales calcinados con distintas X_{ave} ($t_r = 3$ s, atmósfera de reacción con 15%v de CO₂). 102
- Figura 4.5 Efecto del vapor de agua en la evolución de la conversión de carbonatación en un reactor de lecho en arrastre ($X_{ave}=0,42$; 15%v CO₂, 25%v H₂O, velocidad del gas=0,7 - 2 m/s, flujo de sólidos= 1,8 - 3,5 kg/h) 103
- Figura 4.6 Efecto de la concentración de CO₂ en la conversión del sorbente. Las líneas continuas se corresponden con las predicciones del modelo para un valor de $k_s\phi$ de 0,16 s⁻¹ ; $X_{ave}=0,42$; 0%v H₂O; $u_g = 0,5 - 2,0$ m/s, $\dot{m}_s = 1,8 - 3,5$ kg/h 104
- Figura 4.7 Comparación entre el incremento en la conversión del sólido experimental y la calculada de acuerdo al modelo de la ecuación (4.7) y valores de $k_s\phi$ de 0,28 y 0,16 s⁻¹ para experimentos llevados a cabo con y sin vapor de agua, respectivamente. ... 105
- Figura 4.8 Curvas experimentales y teóricas de la concentración adimensional obtenidas a partir de experimentos en escalón (El Sistema I está compuesto por el reactor, la línea del sensor y el propio sensor, el Sistema II está compuesto por el sensor y su línea)..... 107
- Figura 4.9 a) Predicción de la curva F en el reactor para una señal de entrada en forma de escalón. b) Predicción de la curva E en el reactor para una señal de entrada en forma de pulso. 108
- Figura 4.10 Evolución de la conversión de calcinación con el tiempo de residencia para las tres fracciones de Compostilla estudiadas (36-63 μm , 20-36 μm y <20 μm) en experimentos realizados en ausencia de CO₂. Los datos experimentales vienen representados por puntos y las líneas continuas representan la predicción del modelo de calcinación..... 111
- Figura 4.11 Conversión de calcinación alcanzada por el sólido (Compostilla de 36-63 μm) en experimentos realizados a 860 °C, en una atmósfera de reacción con un 60%v de CO₂ y con coalimentación de carbón (los triángulos representan los experimentos realizados con un 5% de carbón y los cuadrados con un 10% de carbón). La línea continua representa la predicción del modelo para esas condiciones y las líneas discontinuas la predicción del modelo asumiendo que las partículas experimentan una temperatura superior a la medida por los termopares. 117
- Figura 4.12 Efecto de la temperatura en la conversión de calcinación para distintos materiales y concentraciones de CO₂ en la atmósfera de reacción. Los círculos

representan experimentos realizados sin carbón y los triángulos y cuadrados, aquellos realizados con un 5 y un 10 %masa de carbón, respectivamente. Las líneas continuas representan la predicción del modelo para esas condiciones..... 118

Figura 4.13 Efecto de la concentración de CO₂ presente en la atmósfera de reacción en la conversión de calcinación para distintos materiales y temperaturas de reacción. Los círculos representan experimentos realizados sin carbón y los triángulos y cuadrados, aquellos realizados con un 5 y un 10 %masa de carbón, respectivamente. Las líneas continuas representan la predicción del modelo para esas condiciones. 119

Figura 4.14 Comparación entre la conversión de calcinación experimental y la calculada a partir del modelo propuesto..... 120

Figura 4.15 Determinación de la velocidad de mínima fluidización de una mezcla compuesta por 70% en masa de óxido de hierro ($d_p = 200-250 \mu\text{m}$) y 30% en masa de esferas de vidrio ($d_p = 70-110 \mu\text{m}$) a partir de medidas de presión tomadas a 8 alturas diferentes: a) mezcla completa de los sólidos; b) lecho de sólidos parcialmente segregado 122

Figura 4.16 Variación de la velocidad de mínima fluidización de las mezclas sólidas con valores ascendentes de la concentración de jetsam (x_p). Mezcla I está compuesta de óxido de hierro de 200-250 μm y esferas de vidrio de 70-110 μm ; la mezcla II está compuesta de óxido de hierro de 355-400 μm y esferas de vidrio de 70-110 μm ; la mezcla III está compuesta de caliza de 400-600 μm y óxido de hierro de 200-250 micras 124

Figura 4.17 Variación de la desviación estándar relativa con la concentración de jetsam para las tres mezclas estudiadas. 126

Figura 4.18 Comparación entre la concentración experimental y la calculada utilizando la ecuación de Cheung y los parámetros b propuestos para las tres mezclas estudiadas. 127

Figura 4.19 Procedimiento iterativo para el cálculo del parámetro k de acuerdo al modelo GR. 135

Figura 4.20 Efecto de la velocidad del gas en la segregación de la mezcla I (a-c) y la mezcla II (d-f). Las dos mezclas contienen fracciones de masa de jetsam de 0,7. Las líneas continuas se corresponden con las predicciones del modelo para $ak=1/3$ 138

Figura 4.21 a) Evolución del parámetro λ con la velocidad del gas de fluidización. b) Evolución de la tasa de segregación (ecuación [4.48]) con la velocidad del gas. 139

-
- Figura 4.22 Efecto de la fracción másica de jetsam en la segregación: a) Mezcla I; $u_0=0,10$ m/s; b) Mezcla II; $u_0=0,22$ m/s. Las líneas continuas se corresponden con predicciones del modelo para $ak=1/3$ 140
- Figura 4.23 Evolución del parámetro λ con la fracción en masa de jetsam..... 141
- Figura 4.24 Influencia del diámetro de partícula del componente más denso en el perfil de segregación. Condiciones experimentales para ambas mezclas: a) $x_J=0,3$; $u_0=0,05$ m/s; b) $x_J=0,3$; $u_0=0,10$ m/s. Las líneas continuas se corresponden con predicciones del modelo para $ak=1/3$ 142
- Figura 4.25 Comparación entre la fracción volumétrica de jetsam media experimental y calculada de acuerdo al modelo propuesto con $ak=1/3$ 143
- Figura 4.26 Comparación entre las predicciones de los datos de concentración axial experimentales de acuerdo al modelo propuesto y de acuerdo a los modelos presentes en la literatura (Tanimoto, 1981; Hoffmann y Romp, 1991; Dechsiri, 2001). Condiciones experimentales: a) Mezcla I, $x_J=0,3$, $u_0=0,06$ m/s; b) Mezcla II, $x_J=0,9$, $u_0=0,12$ m/s; c) Mezcla II, $x_J=0,3$, $u_0=0,10$ m/s; a) Mezcla II, $x_J=0,7$, $u_0=0,18$ m/s..... 144

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Principales características de los sorbentes utilizados durante los experimentos de carbonatación.	60
Tabla 3.2 Principales propiedades de los sólidos empleada en los ensayos de calcinación.....	64
Tabla 3.3 Composición química de los sólidos estudiados	65
Tabla 3.4 Condiciones de operación examinadas durante los experimentos de carbonatación.	71
Tabla 3.5 Condiciones de operación examinadas durante los experimentos de calcinación.....	76
Tabla 3.6 Principales propiedades de los sólidos empleados	82
Tabla 3.7 Mezclas estudiadas y sus principales propiedades	84
Tabla 3.8 Principales características de las mezclas de sólidos y condiciones de operación utilizadas durante los experimentos de fluidización.....	90
Tabla 4.1 Parámetros cinéticos de los sólidos estudiados	115
Tabla 4.2 Principales características de las mezclas estudiadas	123
Tabla 4.3 Ecuaciones para el cálculo de los parámetros de fluidización incluidos en el modelo	133

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Cambio climático y emisiones de CO₂

El cambio climático es uno de los mayores desafíos a los que se enfrenta la humanidad (UNEP, 2018; WHO, 2018). Su existencia es indiscutible como demuestra la variabilidad climática observada globalmente desde la década de 1950 y de la cual no existen precedentes en los últimos decenios o incluso milenios (IPCC, 2014). Algunos fenómenos que lo acreditan son el aumento de la temperatura atmosférica y oceánica que ha supuesto que el período 2014-2018 sea el más cálido desde que se comenzó a registrar la temperatura en 1880 (NOAA, 2018); la disminución del volumen de hielo y nieve con pérdidas de hielo marino en el Ártico de entre el 3,5% y el 4,1% por decenio entre los años 1979 y 2012; el aumento del nivel del mar estimado en 0,19 m durante el período 1901-2010 o el aumento de la acidez del mar en un 26% desde el comienzo de la era industrial (IPCC, 2014).

Una de las principales causas de estos cambios, además de los fenómenos naturales, es el aumento de la concentración de los gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera. Los principales GEI son el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄), el óxido nitroso (N₂O) y algunos compuestos fluorados (HFCs, PFCs y SF₆). Desde la era preindustrial y como consecuencia del desarrollo industrial, el cambio en los hábitos de consumo, la deforestación, el cambio del uso del suelo y el aumento de la demanda energética originada por el crecimiento económico y demográfico, ha aumentado la emisión de gases de efecto invernadero hasta alcanzar concentraciones en la atmósfera sin precedentes en los últimos 800.000 años (IPCC, 2014).

Desde 1970, las emisiones de GEI se han incrementado un 98% pasando de las 27,0 GtCO₂e/año emitidas en 1970 a las 53,5 GtCO₂e/año emitidas en 2017 (UNEP, 2018). El dióxido de carbono es el GEI que más contribuye al efecto invernadero debido a su elevado volumen de emisión, suponiendo en 2017 el 68% de los GEI emitidos (teniendo en cuenta los GEI emitidos por cambios en el uso del suelo) (UNEP, 2018). Desde el año 1970 al 2000 las emisiones de CO₂ aumentaron a razón de 0,21 GtCO₂/año. Durante el siguiente período comprendido entre el 2000 y el 2014, estas aumentaron a un ritmo 0,72 GtCO₂/año. En el período 2014-2016 se estabilizaron las emisiones de CO₂ con tasas de incremento de solo 0,03 GtCO₂/año, pero en 2017 se volvió a experimentar un crecimiento de 0,58 GtCO₂/año, llegando a las 36,4 GtCO₂ (Janssens-Maenhout, 2017; UNEP, 2018). Este incremento continuado en las emisiones de CO₂ ha impedido que se regule la concentración de CO₂ de forma natural y ha propiciado un aumento progresivo de los niveles de CO₂ en la atmósfera. En la Figura 1.1 se muestra la evolución de la concentración de CO₂ en la atmósfera durante los últimos 60 años medida en el observatorio de Mauna Loa (Hawái) donde se puede observar un incremento del 30% los últimos 60 años, pasando de las 315 ppm en 1958 a las 414 ppm registradas en junio de 2019 (NOAA/ESRL y SIO, 2018).

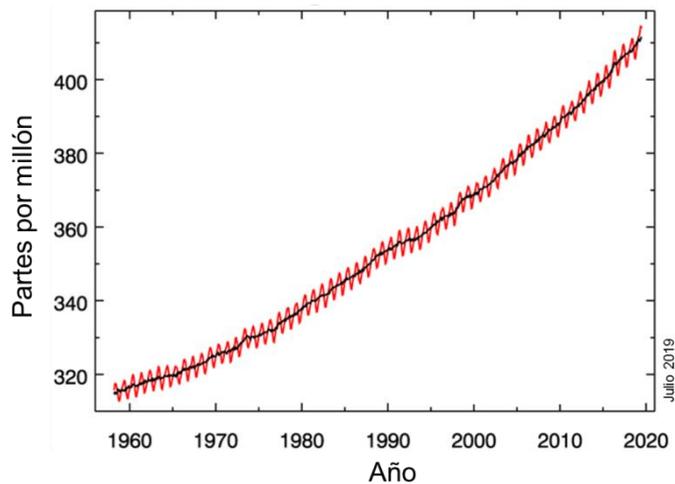


Figura 1.1 Evolución de la concentración atmosférica de CO₂ medida en el observatorio de Mauna Loa (Hawái) (Adaptada de NOAA Earth System Research Laboratory y Scripps Institution of Oceanography (NOAA/ESRL y SIO, 2018))

El aumento de las emisiones de CO₂ está directamente relacionado con el uso de combustibles fósiles. Éste se ha incrementado más del doble desde los años 1970, y representa hoy en día el 81% del total de la energía global consumida (IEA, 2018b). El sector que más combustibles fósiles consume es el energético que, como se puede ver en la Figura 1.2, ha representado el 42% de las emisiones de CO₂ en el año 2017, por delante del sector transporte (24%) y del sector industrial (19%) (IEA, 2018a). Si se recolocan las emisiones del sector energético en el sector que realmente consume ese calor y electricidad, el sector de la industria es el que más emisiones ha generado con un porcentaje del 36% del total de emisiones de CO₂ generadas por combustión de combustibles fósiles, seguido del sector residencial con un 27% y del transporte con un 25% durante el año 2016 (IEA, 2018a). Dentro del sector industrial, la industria del hierro y el acero (28%), la del cemento (27%), la industria química y petroquímica (13%), la del aluminio (3%) y la del papel (3%) son las que más CO₂ emiten (IEA, 2017a). Si solo se tienen en cuenta las

emisiones de CO₂ intrínsecas del proceso, la industria cementera es la que mayor tasa de emisiones tiene abarcando el 75% de las mismas según los últimos datos disponibles, por delante de la industria química y petroquímica (11%) y la del hierro y el acero (9%) (IEA, 2017a). Tal es así que, según datos del 2017, el proceso de producción del cemento (sin tener en cuenta el CO₂ derivado del consumo de combustibles durante su producción) es la cuarta fuente de emisiones de CO₂ con un porcentaje del 4%, por detrás de la combustión del carbón (40%), del petróleo (35%) y del gas natural (20%) (Le Quéré et al., 2018).

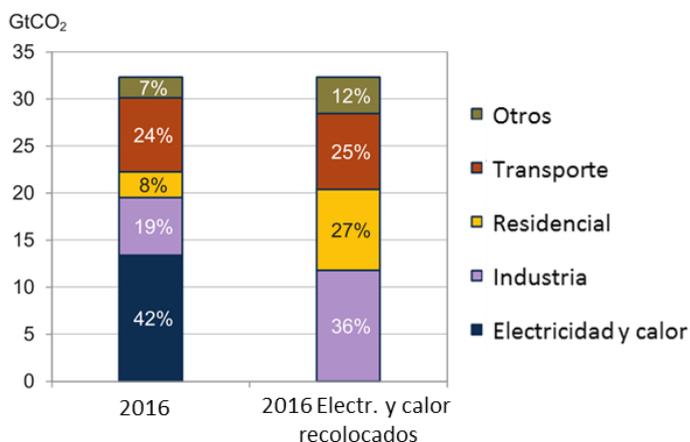


Figura 1.2 Fuentes principales de emisión de CO₂ por sector a nivel global (Adaptada de IEA (2018a)).

Debido a la creciente preocupación de la comunidad internacional por el cambio climático, se creó en 1992 la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCC del inglés *United Nations Framework Convention on Climate Change*) con el fin de promover la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a niveles que impidan una interferencia antropogénica peligrosa en el sistema climático

(UNFCC, 1992). En la 21ª Conferencia de las Partes o Conferencia Internacional sobre el Cambio Climático (COP21) celebrada en París en 2015 se consiguió alcanzar un acuerdo histórico que tiene como objetivo principal reforzar la respuesta mundial al cambio climático manteniendo el aumento de la temperatura mundial por debajo de los 2 °C con respecto a los niveles preindustriales, y proseguir con los esfuerzos para limitar aún más el aumento de la temperatura a 1,5 °C (UNFCC, 2015). Este acuerdo no incluye reducciones de GEI específicas para cada país legalmente vinculantes, sino que cada país establece sus compromisos de reducción de emisiones.

La Agencia Internacional de la Energía ha definido tres escenarios con el fin de evaluar el impacto de las distintas políticas a nivel global y local en las emisiones de GEI y su consiguiente efecto en la temperatura global: el escenario de políticas actuales, el escenario de nuevas políticas y el escenario de desarrollo sostenible (IEA, 2017b, 2018c). El primero de ellos considera solo el impacto de las políticas que han sido adoptadas hasta la mitad del año 2018. El escenario de nuevas políticas, en cambio, permite no solo tener en cuenta las medidas ya llevadas a cabo sino también aquellas cuya implementación ha sido comprometida para el futuro dentro del Acuerdo de París, es decir, proyecta las emisiones de GEI si todos los países cumplieren con sus compromisos. Este escenario prevé un aumento de temperatura de 2,7 °C para el año 2100 y por tanto, se encuentra bastante alejado del objetivo de mantener la temperatura global por debajo de los 2 °C como establece el acuerdo de París. El escenario de desarrollo sostenible, a diferencia de los otros dos escenarios, fija en primer lugar los objetivos a alcanzar y luego analiza las medidas que se deben de llevar a cabo para limitar el incremento de

la temperatura media global por debajo de los 2 °C respecto a niveles preindustriales, es decir, cumplir los objetivos del Acuerdo de París.

Para lograr reducir las emisiones de GEI hasta niveles compatibles con cambios del sistema climático asumibles, se han de implementar medidas de mitigación. Estas consisten fundamentalmente en mejorar la eficiencia energética, aumentar la presencia de las energías renovables en el mix energético, utilizar combustibles con menor contenido en carbono como el gas natural, aumentar la generación eléctrica de origen nuclear e implementar sistemas de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC). En la Figura 1.3 se muestra la contribución de las diferentes medidas de mitigación de emisiones de CO₂ necesarias para conseguir alcanzar la trayectoria del escenario de desarrollo sostenible, tomando de base el escenario de nuevas políticas.

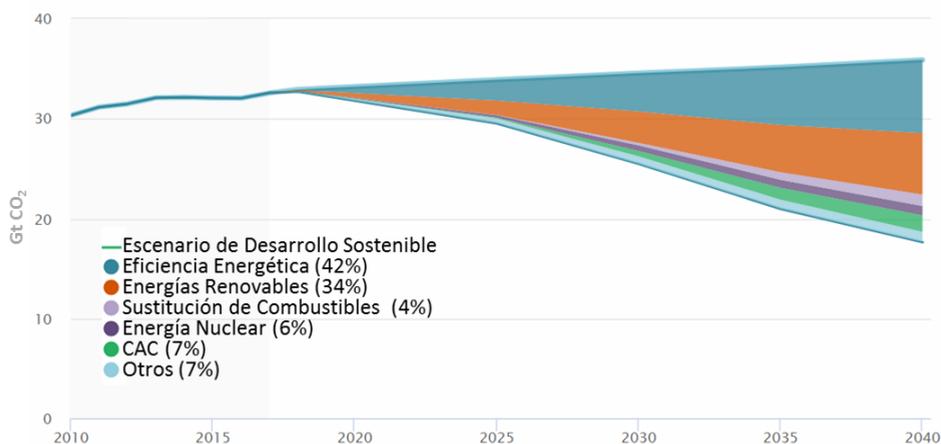


Figura 1.3 Emisiones de CO₂ bajo los escenarios de nuevas políticas y de desarrollo sostenible y contribución de las distintas medidas de mitigación de las emisiones de CO₂ para el año 2040 (Adaptada de <https://www.iea.org/topics/carbon-capture-and-storage/>).

Como se muestra en la Figura 1.3, se prevé que las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) tengan una contribución del 7% en la mitigación de las emisiones de CO₂ hasta el año 2040 (IEA, 2018c). Tal es así que el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático en su Quinto Informe de Evaluación (IPCC, 2014), estimó que si no se implementara CAC, los costes de la mitigación de las emisiones de CO₂ para el año 2100 incrementarían entre un 29% y un 297% y que no sería posible limitar el calentamiento global por debajo de los 2 °C. La utilización de tecnologías de CAC es especialmente relevante para reducir las emisiones de CO₂ inherentes a determinados procesos industriales como por ejemplo la producción del hierro y el acero, la producción del cemento o el procesamiento del gas natural, que no pueden ser mitigadas de otro modo. A todo ello hay que sumar la posibilidad de integrar la captura y almacenamiento de CO₂ con otras tecnologías de bajas emisiones de carbono para lograr reducciones significativas de las emisiones o incluso emisiones negativas mediante, por ejemplo, su combinación con los biocombustibles (BECCS del inglés *Bionergy with carbon capture and storage*) (IEA, 2016; IEAGHG, 2017; Bui et al., 2018).

1.2. Tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂

Las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) consisten en separar el CO₂ generado por fuentes industriales y relacionadas con la energía, con el objetivo de obtener una corriente concentrada, que pueda ser transportada y posteriormente almacenada de forma permanente (IPCC, 2005). Su aplicación se encuentra principalmente dirigida a grandes fuentes de emisión de CO₂ como son las centrales térmicas, las cementeras, las refinerías, la industria siderúrgica y la industria petroquímica, entre otras. Otros sectores como el del transporte y el residencial quedan en principio, fuera del ámbito

de aplicación de este tipo de tecnologías a pesar de contribuir significativamente a las emisiones globales de CO₂. Esto es debido a que individualmente se trata de fuentes de emisiones de CO₂ muy pequeñas y, en el caso del transporte, además de naturaleza móvil, que elevaría el coste de la captura del CO₂ e implicaría grandes dificultades técnicas en su implementación. La mitigación de emisiones de CO₂ en estos sectores mediante CAC se podría conseguir de forma indirecta mediante la utilización de electricidad e hidrógeno como fuentes de energía obtenidas en procesos que implementen tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (IPCC, 2005).

Captura de CO₂

La finalidad de la etapa de captura de CO₂ es producir una corriente de CO₂ pura o fácilmente purificable, adecuada para su transporte y almacenamiento. Esta etapa, junto con el acondicionamiento y compresión de la corriente gaseosa de CO₂, representa el 75% de los costes totales de los procesos de CAC (ZEP, 2013). Todos los procesos de captura conllevan etapas de separación para obtener corrientes de alta pureza de CO₂, O₂ o H₂ utilizando distintas tecnologías como son la absorción química o física, la separación criogénica, los ciclos de sólidos a alta temperatura, la adsorción o la separación mediante membranas. La elección de una u otra tecnología vendrá determinada por las condiciones de operación de cada proceso (Gale et al., 2015). En la Figura 1.4 se muestra un diagrama esquemático de los principales sistemas de captura de CO₂. En función de la parte del proceso en el que se lleve a cabo la separación, se distingue entre tecnologías de post-combustión, de oxi-combustión y de pre-combustión. En algunos casos estas tecnologías se pueden combinar para crear ruta híbridas de captura más efectivas (IEA, 2017a).

Post-combustión: este tipo de tecnologías se instalan al final del proceso productivo con el fin de separar el CO₂ contenido en la corriente de gases generada como consecuencia de dicho proceso. Se trata por tanto, de tecnologías aplicables tanto a nuevas plantas industriales como a plantas ya existentes, sin necesidad de llevar a cabo grandes cambios en la operación de las mismas.

Oxi-combustión: consiste en llevar a cabo la combustión del combustible utilizando como comburente oxígeno puro u oxígeno diluido en CO₂ en lugar de aire. De esta manera se obtiene una corriente muy rica en CO₂, fácilmente purificable, evitándose así la necesidad de instalar procesos de separación adicionales. El principal inconveniente de este tipo de procesos es el elevado coste asociado a la obtención del oxígeno puro en las llamadas unidades de separación del aire, que hace que se incremente el coste del CO₂ evitado, así como el consumo de electricidad, que aumenta la penalización energética. Por ello, en los últimos años se está desarrollando la tecnología conocida como combustión con transportadores de oxígeno (CLC del inglés *Chemical Looping Combustion*) que permiten transferir el oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno (normalmente un óxido metálico) evitando el contacto directo entre el combustible y el aire. Los sistemas de captura mediante oxi-combustión son más convenientes para instalaciones de nueva construcción debido a los grandes cambios de operatividad que implica.

Pre-combustión: consiste en la separación del carbono presente en el combustible previa a la combustión. Para ello se somete el combustible a un proceso de gasificación, en el caso del carbón y la biomasa, o de reformado en el caso del gas natural y otros hidrocarburos, obteniéndose una mezcla de CO y H₂ conocida como gas de síntesis. Este se hace reaccionar con vapor de agua

para producir más H_2 y CO_2 , mediante la reacción de desplazamiento gas-agua (WGS del inglés *Water Gas Shift*), que es posteriormente separado. Tras la separación del CO_2 se obtiene una corriente rica en H_2 que puede ser usada en la producción de compuestos químicos o como fuente de energía para la producción de calor o electricidad.

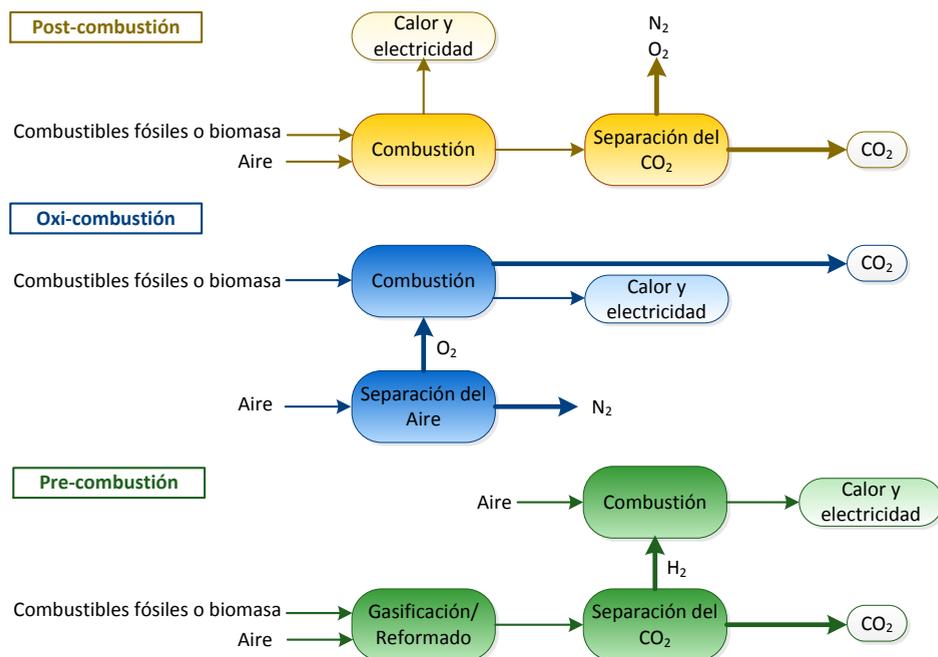


Figura 1.4 Representación esquemática de los distintos tipos de tecnologías de captura de CO_2

Transporte de CO_2

Una vez que se ha separado y acondicionado, el CO_2 debe ser transportado hacia su lugar de almacenamiento. Para ello se pueden utilizar varias alternativas como gaseoductos, buques, camiones o vagones cisterna. La elección de uno u otro tipo de transporte dependerá de la cantidad de CO_2 a transportar, la distancia entre el lugar de producción y el de almacenamiento,

y las características de la corriente de CO₂ producida en el proceso de captura. En la mayoría de los casos es más favorable el transporte por gasoductos por ser la tecnología menos costosa y más madura, ya que se lleva utilizando desde los años 1970 en Estados Unidos y Canadá para el transporte de CO₂ con el fin de utilizarlo en la recuperación mejorada de petróleo (EOR del inglés *Enhanced Oil Recovery*). Existen en la actualidad más de 6000 km de gaseoductos en operación (GCCSI, 2017). Para poder transportar el CO₂ mediante gaseoductos es necesario comprimirlo a su estado supercrítico, evitándose así regímenes de flujo de dos fases y facilitando y abaratando su transporte al aumentar la densidad del CO₂. El transporte de CO₂ mediante buques, camiones o vagones cisterna requiere que este se encuentre en forma de líquido criogénico. El transporte de CO₂ por barco puede ser económico en el caso de distancias muy largas (>1500 km) (ZEP, 2011) pero hay que tener en cuenta la necesidad de disponer de instalaciones de almacenamiento intermedio, así como de infraestructura para la carga y descarga de CO₂ que permitan ligar la producción continua de CO₂ con el transporte discontinuo de CO₂ por barco. Por otra parte, tiene la ventaja de ser más flexible a las fluctuaciones en la producción de CO₂ que los gaseoductos. En cuanto al transporte mediante camiones o vagones cisterna, este solo puede ser rentable a pequeña escala y para aplicaciones muy concretas (Boot-Handford et al., 2014).

El CO₂ proveniente del proceso de captura puede presentar agua e impurezas como el N₂, CO, O₂, H₂S, SO_x, NO_x, H₂, CH₄ u otros compuestos utilizados durante el mismo (aminas, NH₃, metanol, glicoles...). El porcentaje de impurezas tolerable dependerá tanto del medio de transporte como del lugar de almacenamiento del CO₂ (Boot-Handford et al., 2014; Bui et al., 2018).

Almacenamiento de CO₂

El objetivo de los procesos CAC es el almacenamiento del CO₂ de forma segura y permanente. De entre las distintas alternativas, el almacenamiento geológico mediante la inyección del CO₂ en el subsuelo a grandes profundidades (por debajo de los 800 m para mantener el estado supercrítico) es la que ofrece mayores posibilidades (IEA, 2017a). Las principales formaciones geológicas en las que se puede inyectar el CO₂ son los acuíferos salinos, yacimientos de gas y petróleo agotados o en fase de agotamiento y en capas de carbón profundas. La mayoría de las investigaciones realizadas indican que los acuíferos salinos poseen la mayor capacidad de almacenamiento disponible, mientras que los yacimientos de gas y petróleo ofrecen el incentivo económico de llevar a cabo la recuperación mejorada de hidrocarburos gracias a la inyección de CO₂. Existen cuatro mecanismos principales de fijación del CO₂: fijación física bajo rocas impermeables o de permeabilidad muy baja (como por ejemplo el esquisto); fijación por disolución en el cual el CO₂ se disuelve en salmuera y forma una solución densa que tiende poco a poco a descender en el acuífero marino; fijación mineral en el cual el CO₂ reacciona con la roca precipitando carbonato; y fijación capilar mediante el cual el CO₂ queda atrapado en el espacio intergranular debido a las fuerzas capilares.

Existen en la actualidad numerosos proyectos de almacenamiento, con una capacidad superior a las 30 MtCO₂/año (GCCSI, 2017). Uno de los proyectos más representativos es el de Sleipner en el mar de Norte. Este proyecto entró en operación en el año 1996 para almacenar el CO₂ separado en un yacimiento de gas a un ritmo de 1 MtCO₂/año. Otros proyectos de especial relevancia son el proyecto de Snovit (en operación desde el año 2008 en Mar de Barents,

Noruega) o el proyecto de Illinois (en operación desde el año 2017 en Texas, Estados Unidos) (GCCSI, 2017).

Aparte del almacenamiento del CO₂, existe la posibilidad de reutilizar esa corriente de CO₂ purificada para la producción de productos comercializables. Esta incluye el uso del CO₂ como fluido tecnológico, es decir de forma directa, por ejemplo, en la industria alimentaria, en el tratamiento de aguas o en los procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR) o gas (EGR del inglés *Enhanced gas recovery*), y como reactivo en la producción de químicos, plásticos y combustibles. En ciertos casos como en la EOR o en la EGR, se consigue almacenar el CO₂ de forma permanente eliminándolo del ciclo del carbono, pero en la mayoría de los casos, el CO₂ se vuelve a reemitir a la atmósfera tras su utilización, perdiendo su potencial de mitigación (Booth-Handford et al., 2014). En los últimos años, está ganando mucha atención la utilización de CO₂ para la producción de combustibles sintéticos. Sin embargo, el potencial de mitigación de este tipo de usos es muy reducido cuando el CO₂ que se utiliza proviene de fuentes fósiles y el CO₂ resultante de la utilización del combustible sintético es emitido a la atmósfera (Abanades et al., 2017).

1.3. Industria del cemento

El cemento es el aglomerante hidráulico de mayor utilización en la elaboración del hormigón y, por tanto, el más empleado en el sector de la construcción. Está compuesto principalmente por una mezcla de clínker y yeso. Puede presentar otros elementos como escoria, cenizas volantes, puzolanas naturales, pizarras bituminosas o caliza, en función de las especificaciones requeridas. El clínker es el producto de un proceso de sinterizado de una mezcla molida de caliza, marga y/o creta, con pequeñas cantidades de otros

sólidos como mineral de hierro, bauxita, pizarra, arcilla o arena, según las especificaciones. A esta mezcla molida de materias primas se la conoce como harinas crudas o *raw meal*.

El proceso de producción del cemento es complejo, ya que requiere el control de numerosas reacciones químicas e implica múltiples etapas que requieren equipos específicos. Las tres etapas principales del proceso son la preparación de la harina cruda, la producción del clínker y la molienda del clínker junto con otros componentes para producir el cemento. Dentro de la variedad de configuraciones del proceso disponibles, la más avanzada consiste en un proceso de vía seca (mostrada en la Figura 1.5). Este comenzaría con la preparación de la harina cruda, mediante la mezcla y molienda de las materias primas. Una vez triturada y homogenizada, la mezcla se precalienta haciéndola pasar por un precalentador de múltiples etapas constituido por una serie de ciclones verticales por los que transcurre en contracorriente el gas procedente del horno rotatorio, con el fin de aprovechar su energía térmica para precalentar los sólidos a temperaturas por encima de los 900 °C. Posteriormente se hacen pasar a un precalcinador donde se calcina la mayor parte del carbonato cálcico presente en la caliza dando lugar a CO₂ y óxido de calcio. Aproximadamente el 65% del combustible utilizado se quema en esta etapa del proceso. El material precalcinado entra después en un horno rotatorio donde se quema combustible en un quemador multicanal que permite operar con distintas mezclas de combustibles y combustibles alternativos, asegurando siempre una combustión óptima (ECRA y CSI, 2017). En este horno, se termina de calcinar el carbonato cálcico y las altas temperaturas, superiores a los 1450 °C, permiten que tengan lugar las reacciones químicas y físicas adecuadas para obtener el clínker (sinterización).

El clínker que sale del horno rotatorio se enfría rápidamente hasta los 100 °C en un enfriador de parrilla y luego se mezcla con otros componentes minerales para producir el cemento. Todos los tipos de cemento tienen entre un 4-5% de yeso. Además, puede presentar escorias, cenizas volantes, caliza y otros materiales como sustitutos de parte del clínker. La mezcla se muele y homogeniza dando lugar al cemento final que ya estaría disponible para su almacenaje y distribución.

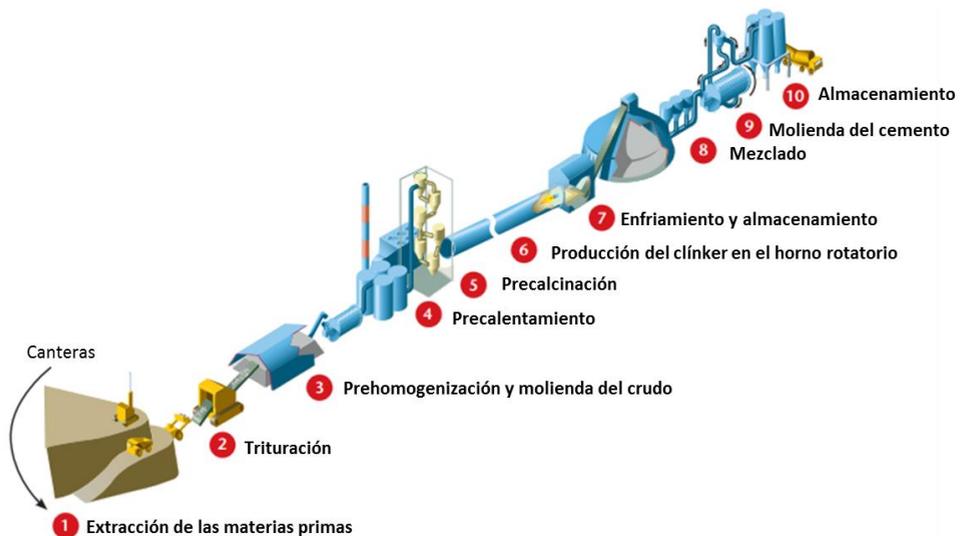


Figura 1.5 Proceso de producción en seco con precalentador y precalcinador antes del horno rotatorio (Adaptada de IEA y CSI (2018)).

La industria cementera es responsable del 8% de las emisiones antropogénicas globales de CO₂ (Andrew, 2018), situándose como la segunda industria en emisiones directas de CO₂ (27% de las emisiones en 2014) y la primera en cuanto a emisiones de CO₂ derivadas del proceso (75% de las emisiones en 2014) (IEA, 2017a). Las dos principales fuentes de emisiones de CO₂ durante la producción del cemento son la calcinación de la caliza (emisiones inherentes al

proceso), que supone un 60-70% de las mismas, y la combustión del combustible, que supone el 30-40% restante. Esta industria es además la tercera mayor consumidora de energía dentro del sector industrial, representando un 7% respecto al total (IEA, 2017a). Por otro lado, se estima que la producción de hormigón, y por tanto de cemento, aumente un 12-23% con respecto al año 2014 para el 2050 (IEA y CSI, 2018). Por tanto, el sector del cemento se enfrenta no solo al reto de hacer frente a la creciente demanda de producto, sino que también al reto de hacerlo disminuyendo las emisiones de CO₂ durante su producción.

Existen una serie de medidas que permiten disminuir las emisiones de CO₂ del sector de producción del cemento como son el aumento de la eficacia energética, la utilización de combustibles alternativos, la utilización de materias primas alternativas, la utilización de una menor relación clínker/cemento y las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂.

1.3.1. Mejora de la eficacia energética

Todas las etapas involucradas en la producción del cemento requieren energía. Las distintas etapas de trituración y molienda requeridas a lo largo del proceso son las responsables de la mayor parte del consumo de energía eléctrica, mientras que el mayor consumo de combustible tiene lugar en el precalcinador y en el horno rotatorio. Aproximadamente, el consumo global de energía eléctrica en la producción de cemento es de 90-150 kWhe/t cemento y el de energía térmica de 3000-4000 MJ/t clínker (JRC, 2013). Como ya se ha comentado, la tecnología más avanzada para la producción del cemento es el proceso de vía seca, la cual ha representado en el año 2016, el 73% de la producción mundial de cemento (CSI, 2016). Por tanto, existe un cierto pero

limitado potencial de mejora de la eficiencia energética en este aspecto (IEAGHG, 2013). Se estima que implementado medidas de mejora energética se conseguiría reducir las emisiones directas de CO₂ derivadas de la producción del cemento en un 12% respecto a niveles del 2016 (IEA y CSI, 2018).

1.3.2. Utilización de combustibles alternativos

Las emisiones de CO₂ relacionadas con la combustión del combustible representan un 30-40% de las emisiones totales generadas durante la producción del cemento. Los combustibles fósiles (carbón fundamentalmente junto con gas natural y petróleo) son los más utilizados en la actualidad, representado un 83,3% del porcentaje total de energía térmica consumida globalmente en la producción del cemento según datos del 2016 (CSI, 2016). El 5,6% del total corresponde a la biomasa y el 11,1% restante a combustibles alternativos. La sustitución de los combustibles fósiles por combustibles alternativos o biomasa se presenta por tanto, como una medida importante para la reducción de emisiones de CO₂ durante la producción del cemento. Se estima una reducción del 42% de las emisiones de CO₂ directas para el año 2050 respecto a niveles del 2014 si se consigue reducir el porcentaje de combustibles fósiles empleados hasta el 67-70% (IEA y CSI, 2018).

Los combustibles alternativos que pueden utilizarse en la producción del cemento son principalmente residuos de petróleo, de neumáticos, de plástico no reciclable, de disolventes, de papel, de la industria textil, mezcla de residuos industriales y lodos procedentes de plantas de tratamiento de agua, entre otros. El potencial de reducción de las emisiones de estos combustibles reside en que muchos de ellos contienen ciertas fracciones de biomasa cuyas emisiones de CO₂ se consideran neutras o en su bajo factor de emisiones de

CO₂ por unidad de calor generado. Además, al utilizar como combustibles alternativos, residuos cuyo destino de otro modo sería el almacenamiento o la incineración, permite reducir el consumo de recursos naturales y reducir las emisiones de CO₂ también fuera del ámbito del sector cementero (IEAGHG, 2013).

1.3.3. Utilización de materias primas alternativas

Durante la calcinación de la harina cruda se genera el 60-70% de las emisiones totales de CO₂ durante la elaboración del cemento. Por tanto, la utilización de materiales ya descarbonizados que aporten el óxido de calcio representan una alternativa para disminuir las emisiones de CO₂, no solo relacionadas con la calcinación en sí, sino también con el aporte de energía térmica para llevar a cabo dicha reacción (IEAGHG, 2013). Entre las materias primas alternativas que pueden utilizarse se encuentran la ceniza de carbón, la escoria de alto horno, la arena de hormigón molida, la harina de hormigón celular, residuos de demolición o residuos de cal procedentes de la industria azucarera. Su utilización viene determinada fundamentalmente por su disponibilidad, por su composición ya que pueden contener cantidades excesivas de compuestos no deseados y por la calidad del producto final requerida. Además, pueden ser necesarias etapas de pretratamiento y molienda para su uso, con el consiguiente aumento de la demanda energética (ECRA y CSI, 2017).

1.3.4. Reducción del contenido de clínker en el cemento

El cemento Portland común contiene más de un 90% de clínker, siendo el resto de componentes yeso y caliza (IEA y CSI, 2018). La reducción del contenido de clínker en el cemento mediante la sustitución de parte de este por otros

constituyentes, permite disminuir la demanda de energía necesaria para elaborar el clínker y por tanto disminuir las emisiones directas de CO₂ durante la producción del cemento. Estos cementos con menor ratio clínker/cemento (cantidad de clínker con la que ha sido elaborado el cemento) reciben el nombre de cementos compuestos. Según los datos del informe *Getting the Numbers Right: Cement Industry Energy and CO₂ Performance* (CSI, 2016), el ratio clínker/cemento del cemento a nivel global fue del 75% en 2016.

Se pueden utilizar distintos materiales para sustituir al clínker entre los que destacan la escoria de alto horno, las cenizas volantes, las puzolanas naturales, la caliza o la arcilla calcinada. Su utilización viene determinada por su disponibilidad, la competencia con otras industrias por su uso, así como por las especificaciones respecto a propiedades mecánicas y durabilidad que han de cumplir el cemento final. La escoria de alto horno, derivadas de la producción del arrabio, y las cenizas volantes, derivadas de la separación de las partículas de los gases de chimenea procedentes de calderas de carbón pulverizado, son actualmente dos materiales ampliamente disponibles y por tanto utilizados en la sustitución del clínker, con tasas de sustitución del clínker hasta del 95% en el caso de escoria de alto horno y del 25-35% en el caso de las cenizas volantes (ECRA y CSI, 2017). Los materiales puzolánicos, tanto de origen natural (obtenidos a partir de compuestos volcánicos o rocas sedimentarias con composición adecuada), como de origen artificial (cenizas de residuos de la agricultura o humo de sílice) pueden utilizarse como sustitutivos del clínker. Otro sustituto del clínker es la caliza. Los cementos que contienen caliza necesitan ser molidos a un tamaño de partícula más fino para cumplir con las especificaciones en cuanto a resistencia. El contenido en masa de caliza en este tipo de cementos es del 25-35% aunque se podría llegar hasta el 50%

(ECRA y CSI, 2017). La arcilla calcinada es otro posible sustituto pero ha de tenerse en cuenta que la resistencia temprana a la compresión disminuye al aumentar la proporción de este material en el cemento debido a que las reacciones químicas son más lentas en comparación con las del clínker. Sin embargo, recientemente se ha comprobado que las propiedades del cemento se mantienen inalterables si se sustituye hasta el 50% del clínker con una mezcla optimizada de caliza y arcilla calcinada (UNEP, 2016).

Además de la sustitución del clínker en el cemento, existe la opción de utilizar aglomerantes basados en un tipo de clínker de distintas características al empleado para la producción del cemento Portland común y los cementos compuestos. Entre ellos destacan el cemento de belita, el cemento de sulfoaluminato de calcio (CSA) y cemento de geopolímeros, que ofrecen la posibilidad de reducir las emisiones directas de CO₂ en la producción del cemento. En general, la producción de estos aglomerantes está ligada a mayores costes de producción, a baja disponibilidad de materias primas, está limitada por su aplicación comercial ya que sus características finales no son iguales a las del cemento Portland y/o está aún en etapas tempranas de desarrollo (IEA y CSI, 2018).

1.3.5. Implantación de tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂

En la última publicación de la Agencia Internacional de la Energía en colaboración con la Iniciativa sobre sostenibilidad del cemento relativa al plan tecnológico para disminuir sus emisiones de CO₂ (IEA y CSI, 2018), se destaca que la medida más importante en cuanto a mitigación de emisiones de CO₂ sería la integración de CAC en la producción del cemento. Esta medida lograría

una reducción de emisiones de CO₂ del 48% para 2050, seguida de la reducción del contenido de clínker en el cemento (reducción de emisiones de CO₂ del 37% para 2050) y muy por delante de otras medidas como la utilización de combustibles alternativos en lugar de combustibles fósiles o las medidas de eficiencia energética.

1.4. Tecnologías de captura de CO₂ aplicadas a cementeras

A continuación, se hará una revisión de las principales tecnologías de captura disponibles en la actualidad para su aplicación a las cementeras. Entre las distintas alternativas, la implementación de tecnologías de pre-combustión en las cementeras solo permitiría tratar el CO₂ generado durante la combustión del combustible, es decir, el 30-40% del total de CO₂ emitido durante la producción del cemento. Esto sumado a los grandes cambios en la operación del horno y de la planta que implicaría, hacen que este tipo de tecnología sea inviable en el sector del cemento (IEAGHG, 2013; Bui et al., 2018).

Post-combustión

Las tecnologías de post-combustión no implican grandes cambios de operación por lo que se podrían aplicar tanto a cementeras nuevas como a ya existentes. Además, permiten capturar tanto el CO₂ procedente de la calcinación de la caliza como el procedente de la combustión del combustible. La captura del CO₂ en post-combustión se podría llevar a cabo a través de distintas tecnologías de separación: absorción química, absorción física, membranas, adsorción o los ciclos de carbonatación-calcinación. Sin embargo, no todas ellas son adecuadas para su implementación en cementeras. A continuación, se exponen las tecnologías más relevantes.

La absorción química con aminas es la tecnología de captura de CO₂ más madura y ya ha sido utilizada con éxito a nivel comercial en otros sectores como en el de generación eléctrica (Stéphenne, 2014). La monoetanolamina (MEA) es una de las aminas más empleadas. El proceso de absorción química con MEA consiste en poner en contacto la corriente de gases de salida del proceso con una disolución acuosa de MEA en una columna de absorción, de manera que la amina absorbe el CO₂ y se libera una corriente gaseosa purificada. El absorbedor cuenta con un lavador de agua instalado en su parte superior que permite recuperar la fracción de amina evaporada en la columna. La amina rica en CO₂ se transfiere a una columna de desorción donde se regenera, liberando una corriente de CO₂ lista para ser comprimida y transportada hacia su lugar de almacenamiento. Este proceso requiere un aporte elevado de energía térmica para regenerar la amina, además de energía eléctrica para los ventiladores y bombas necesarios en el proceso. La captura de CO₂ en cementeras mediante esta tecnología ha sido probada satisfactoriamente en Brevik (Noruega) (Bjerge y Brevik, 2014). El elevado precio de las aminas y su rápida degradación, ha llevado a probar otro tipo de sorbentes como por ejemplo el amoniaco refrigerado. En este caso, la absorción del CO₂ se lleva a cabo a temperaturas inferiores (alrededor de los 12-13 °C) y la regeneración a presiones en torno a los 20 bar. Se trata de una tecnología aún en fase de investigación pero con potencial para ser implementada en la producción del cemento (Jordal et al., 2017; Pérez-Calvo et al., 2017). Una de las principales desventajas de las tecnologías de post-combustión es la necesidad de capturar todo el CO₂ emitido durante el proceso (incluyendo el proveniente de la combustión del combustible y la calcinación de la caliza). Como resultado, este tipo de tecnologías presentan unas elevadas necesidades energéticas durante la regeneración del sorbente. Además, existe

la necesidad de instalar sistemas de lavado y sistemas de reducción no catalítica para proteger la amina del SO_x y NO_x . De hecho, se estima que su implementación puede ser hasta tres veces más caras que la de otras tecnologías como la carbonatación-calcinación o la oxi-combustión (Bui et al., 2018).

Existen otro tipo de tecnologías de post-combustión que se podrían aplicar al sector del cemento. Por ejemplo, el uso de membranas para separar el CO_2 en procesos de post-combustión permitiría alcanzar rendimientos teóricos superiores al 80%. Sin embargo, en las pruebas realizadas a escala de laboratorio, solo se han conseguido rendimientos del 60-70% (ECRA y CSI, 2017). Debido a ello se están desarrollando nuevas tecnologías que combinan las membranas poliméricas con el proceso de licuefacción del CO_2 permitiendo, de esta manera, que ambos sistemas operen en sus rangos óptimos de concentración de CO_2 . La licuefacción del CO_2 asistida por una membrana consiste en hacer pasar la corriente gaseosa de salida del proceso, una vez enfriada y comprimida, a través de una membrana polimérica donde se lleva a cabo la primera separación del CO_2 , dando como resultado una corriente de gas de pureza moderada. Esta se trata posteriormente en un sistema de licuefacción, obteniéndose una corriente de elevada pureza de CO_2 , lista para su transporte y almacenamiento. Los primeros estudios realizados apuntan a que se trata de un sistema de captura potencialmente aplicable a la producción del cemento (Bouma et al., 2017; Jordal et al., 2017). Las membranas no requieren un aporte adicional de energía para su regeneración pero, en función del tipo de membrana, pueden ser muy sensibles a contaminantes como el SO_x y el NO_x o a elevadas temperaturas (IEA y CSI, 2018). También, existe la posibilidad de llevar a cabo la separación del CO_2

mediante otras tecnologías como la adsorción en adsorbentes sólidos. El proceso consiste en poner en contacto la corriente de gases con un adsorbente sólido de manera que el CO₂ quede retenido por medio de interacciones superficiales. Para liberar el CO₂, se somete al sólido a elevadas presiones o temperaturas con el fin de obtener una corriente de elevada pureza de CO₂. Se trata de un proceso aún en desarrollo que solo se ha probado a pequeña escala en una cementera noruega (Jordal et al., 2017; Nelson et al., 2017).

Oxi-combustión

Como ya se ha indicado anteriormente, esta tecnología se basa en la utilización de oxígeno como comburente en lugar de aire durante la combustión de un combustible. En función del nivel de integración, se distingue entre oxi-combustión parcial, en la que solo se trabaja en condiciones de oxi-combustión en el precalcinador, y completa en la que se trabaja en condiciones de oxi-combustión tanto en el precalcinador como en el horno rotatorio. La principal ventaja de la primera opción es que no altera las condiciones de operación del horno rotatorio y evita las posibles interferencias con las reacciones sólido-sólido que tienen lugar en el mismo. Sin embargo, solo permite obtener eficacias de captura del 55-75%. Por su lado, la oxi-combustión completa permite alcanzar teóricamente eficacias del 90-99% (ECRA y CSI, 2017). La utilización de esta tecnología no requiere necesariamente un consumo adicional de combustibles pero sí rediseñar la planta para optimizar el sistema de recuperación de calor y minimizar la infiltración de aire que diluiría la corriente rica en CO₂ (IEA y CSI, 2018).

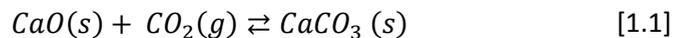
Uno de los principales problemas de las tecnologías basadas en la oxi-combustión es la elevada penalización energética debido al consumo eléctrico

que supone separar el O₂ del aire para generar una corriente de O₂ de alta pureza. La implementación de la tecnología de oxi-combustión en cementeras aún no está desarrollada pero se ha probado a nivel de planta piloto (ECRA, 2016; Jordal et al., 2017; Carrasco et al., 2019).

Para evitar esta penalización, se está desarrollando en los últimos años la combustión con transportadores de oxígeno que permite transferir el oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno.

1.4.1. Carbonatación-calcinación

El concepto de tecnología de carbonatación-calcinación, también conocida como Calcium Looping (CaL), abarca una gran variedad de procesos de captura de CO₂ en post-combustión y pre-combustión. Todos ellos tienen en común la utilización de óxido de calcio como sorbente y su reacción reversible con el CO₂:



La variante más desarrollada es la de post-combustión y, más concretamente, su aplicación en la captura de CO₂ en centrales de carbón. Shimizu et al. (1999) fueron los primeros en proponer esta configuración de proceso. La tecnología de captura de CO₂ con CaL se basa en dos reactores, carbonatador y calcinador, interconectados. Los gases de combustión que contienen el CO₂ se alimentan al carbonatador junto con una corriente rica en CaO de manera que tiene lugar la reacción de carbonatación, produciéndose CaCO₃. Así se genera una corriente gaseosa con bajo contenido en CO₂ y una corriente sólida, formada fundamentalmente por CaCO₃ y CaO no reaccionado, que se lleva hacia el calcinador. En este reactor, el carbonato cálcico se descompone dando

lugar a una corriente de CO₂ de alta pureza y permitiendo la regeneración del sorbente, que se recircula de nuevo al carbonatador para empezar un nuevo ciclo. La configuración más avanzada se basa en el uso de reactores de lecho fluidizado circulante (CFB del inglés *Circulating fluidized bed*) porque aseguran un buen contacto entre el gas y el sólido, y permiten trabajar con altas velocidades de gas y altas circulaciones de sólidos (Abanades et al., 2015). Este tipo de reactores es ampliamente utilizado en calderas de combustión de combustible fósiles.

El hecho de que la reacción de carbonatación-calcinación sea reversible, establece límites de operación en los reactores. Por tanto, los rangos de temperatura relevantes para la captura de CO₂ vendrán determinados por la curva de equilibrio del CO₂ en CaO (Barker, 1973). Este equilibrio indica que la temperatura óptima de carbonatación se encuentra entre los 600 °C y los 700 °C ya que en estas condiciones se conseguirían obtener altas eficacias de captura y recuperar el calor de carbonatación a alta temperatura, al mismo tiempo que se mantendría una cinética de reacción rápida que permitiría trabajar con reactores compactos y tiempos cortos de residencia. Para la reacción de calcinación se requieren temperaturas superiores, en torno a los 900 °C, con el fin de garantizar la calcinación del CaCO₃ en una atmósfera con elevada concentración de CO₂. En la configuración más desarrollada, el aporte de calor para la calcinación se realiza mediante combustión de un combustible en una atmósfera de O₂ y CO₂, es decir, en condiciones de oxi-combustión.

En los procesos CaL, las partículas de óxido de calcio experimentan repetidos ciclos de carbonatación y calcinación. La reacción de carbonatación se caracteriza por tener una primera etapa de cinética rápida controlada por la reacción química, seguida de una segunda etapa de cinética lenta controlada

por la difusión a través de la capa de carbonato cálcico. A efectos prácticos, únicamente la conversión máxima que se alcanza durante la primera etapa rápida es útil en procesos de captura. Esta conversión decrece con el número de ciclos de manera que en los primeros 20 ciclos la capacidad de absorción del CaO decrece drásticamente para después estabilizarse en una conversión residual en torno al 7-8%_{molar} (Grasa y Abanades, 2006). Esta desactivación es atribuida principalmente a la disminución del área superficial causada por la sinterización de las partículas del sorbente y el consecuente deterioro de la estructura porosa (Abanades y Alvarez, 2003). Otros fenómenos, como la capacidad del CaO de reaccionar con el SO₂ entrando en competencia con el CO₂, también contribuyen a la desactivación del CaO. Además, se ha comprobado que temperaturas de calcinación superiores a los 950 °C favorecen la sinterización del sorbente y la desactivación, por lo que es necesario limitar la temperatura de calcinación (González et al., 2008). Una forma de compensar la pérdida de capacidad de absorción del CaO consiste en ir reemplazando continuamente el material desactivado por sorbente fresco, con el fin de mantener constante la actividad del sorbente en el sistema. Otras posibles opciones para minimizar la desactivación del sorbente es la utilización de procesos de reactivación, como la hidratación (Curran y Gorin, 1970) o la recarbonatación (Arias et al., 2012b; Diego et al., 2014), o el uso de sorbentes sintéticos (Kierzkowska et al., 2013).

La tecnología de carbonatación-calcinación presenta una serie de ventajas que la hace destacar con respecto a otras tecnologías de captura. En primer lugar, la penalización energética de la tecnología CaL es mucho menor que la de otros sistemas, como por ejemplo la absorción química con aminas, debido a que la mayor parte de la energía introducida al sistema para regenerar el

sorbente se puede recuperar a alta temperatura y de manera eficiente para producir vapor y generar electricidad a través de un ciclo de vapor (Shimizu et al., 1999; Martínez et al., 2016). Frente a otras tecnologías de post-combustión, no es necesario el pretratamiento de los gases de combustión para eliminar gases ácidos, como el SO_2 o NO_x , antes de tratarlos en sistema de captura de CO_2 . Por otro lado, el material utilizado normalmente como precursor del CaO es caliza, es decir, un material abundante, bien distribuido geográficamente, seguro y barato. A todo esto hay que sumar la posibilidad de utilizar los sólidos purgados con un alto contenido de óxido de calcio, en la producción del cemento (Dean et al., 2011; Rodríguez et al., 2012; Telesca et al., 2014), en la producción del acero o en la desulfuración de gases de combustión. La tecnología de carbonatación-calcinación en post-combustión ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años, lo cual ha permitido que esta tecnología haya alcanzado en la actualidad el nivel 6 de madurez tecnológica (TRL del inglés *Technology readiness level*) (Abanades et al., 2015). Los dos proyectos de demostración de mayor escala de la tecnología de Calcium looping en post-combustión son la planta de $1,7\text{MW}_t$ de La Pereda (España) (Arias et al., 2013) y la planta de 1MW_t de la Universidad de Darmstadt (Alemania) (Kremer et al., 2013). Asimismo, se puso en marcha en Taiwán en 2013 una planta piloto de $1,9\text{MW}_t$ para estudiar la implantación del sistema de captura CaL en cementeras basado, a diferencia de los anteriores, en reactores de lecho fluidizado burbujeante (Chang et al., 2014). Además, existen otras plantas piloto de menor escala repartidas por todo el mundo entre las que destacan la planta del IFK (Universidad de Stuttgart, Alemania) (Dieter et al., 2013) y la planta de 300kW_t instalada en la Robla (España) (Alonso et al., 2014).

El hecho de que el sorbente utilizado en los procesos de Calcium Looping sea a su vez, materia prima en la producción del cemento, ofrece la posibilidad, no solo de reutilizar el material purgado, permitiendo alimentar caudales de caliza elevados al calcinador y operar el proceso con sorbentes muy activos, sino también de plantear nuevos esquemas de proceso en los que se integre de una forma directa la producción de cemento con el sistema de captura de CO₂. Esta integración, a diferencia de lo que ocurre con la implementación de sistemas de captura de oxi-combustión, no supone ningún cambio en la operación del horno rotatorio y del enfriador del clínker, dos de las unidades claves del proceso de elaboración del cemento. Todo ello hace de la tecnología Calcium Looping, una tecnología prometedora para la captura de CO₂ en cementeras (Dean et al., 2011; Abanades et al., 2015; Spinelli et al., 2018). A continuación, se hace una revisión de los principales procesos basados en la tecnología de carbonatación-calcinación aplicables a cementeras.

1.4.1.1. Procesos convencionales de carbonatación-calcinación

Existen distintas formas de implementar la tecnología de carbonatación-calcinación en la producción del cemento con el fin de capturar el CO₂ emitido durante el proceso. La opción más sencilla es la configuración CaL en post-combustión (conocida como *tail-end*), en la que se tratan los gases de salida de la cementera y se utiliza la purga de material desactivado de este sistema como materia prima en la producción del cemento (ver Figura 1.6) (Martínez Vera, 2009; Trevino y Martínez, 2009; Romeo et al., 2011; Ozcan et al., 2013; Atsonios et al., 2015; De Lena et al., 2017). Esta se asemeja mucho al sistema en post-combustión de carbonatación-calcinación que se utiliza en las centrales de generación eléctrica, con la diferencia de que la corriente tratada en las cementeras tiene mayor concentración en CO₂ (alrededor del 25% frente

al 15% típico de las centrales térmicas) y de que la actividad del sorbente es mayor debido a la elevada tasa de reposición del material favorecida por la utilización directa de la purga de material desactivado en la cementera.

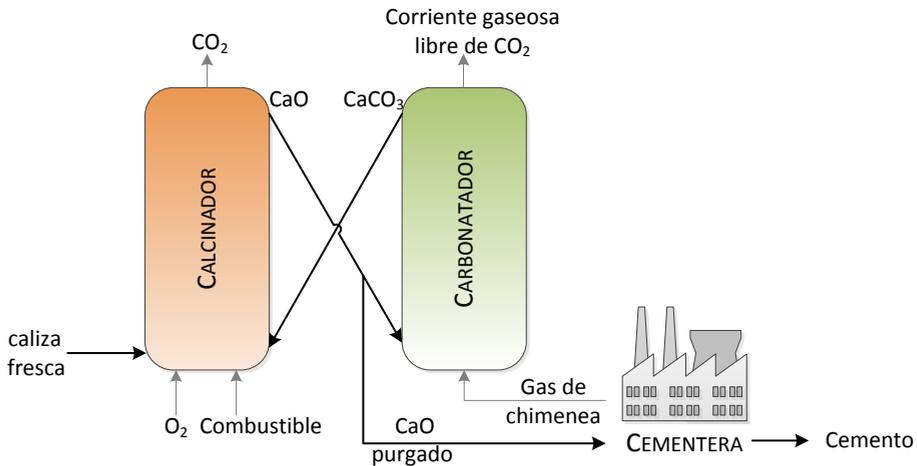


Figura 1.6 Esquema de la configuración tail-end de Calcium Looping en una cementera

En esta configuración se utilizan dos lechos fluidizados circulantes y la corriente de gases de salida del precalcinador de la cementera se lleva hacia el carbonatador del sistema CaL. El calcinador trabaja en condiciones de oxicomcombustión con el fin de obtener una corriente gaseosa de alta concentración de CO₂. Por su parte, el material purgado del calcinador, compuesto fundamentalmente por CaO, se alimenta a la planta de producción de cemento donde será utilizado como materia prima para producir el clínker. En esta configuración, hay que tener en cuenta que los lechos fluidizados operan normalmente con tamaños de partícula entre los 100-200 µm mientras que el tamaño de partícula de los materiales empleados en la producción del clínker está entre las 10-30 µm. Por tanto, los sólidos purgados necesitan ser molidos a un tamaño de partícula adecuado para la producción del clínker. La ventaja de esta configuración CaL sobre otras reside en que no es necesario realizar

ninguna modificación importante de la cementera para su implementación (De Lena et al., 2017).

Otra opción más integrada se muestra en la Figura 1.7 aprovechando el hecho de que la caliza sea materia prima común en ambos procesos para utilizar el precalcinador de la cementera también como calcinador del sistema de carbonatación-calcinación (Marchi et al., 2012; Rodríguez et al., 2012; Romano et al., 2013; Romano et al., 2014; Spinelli et al., 2017).

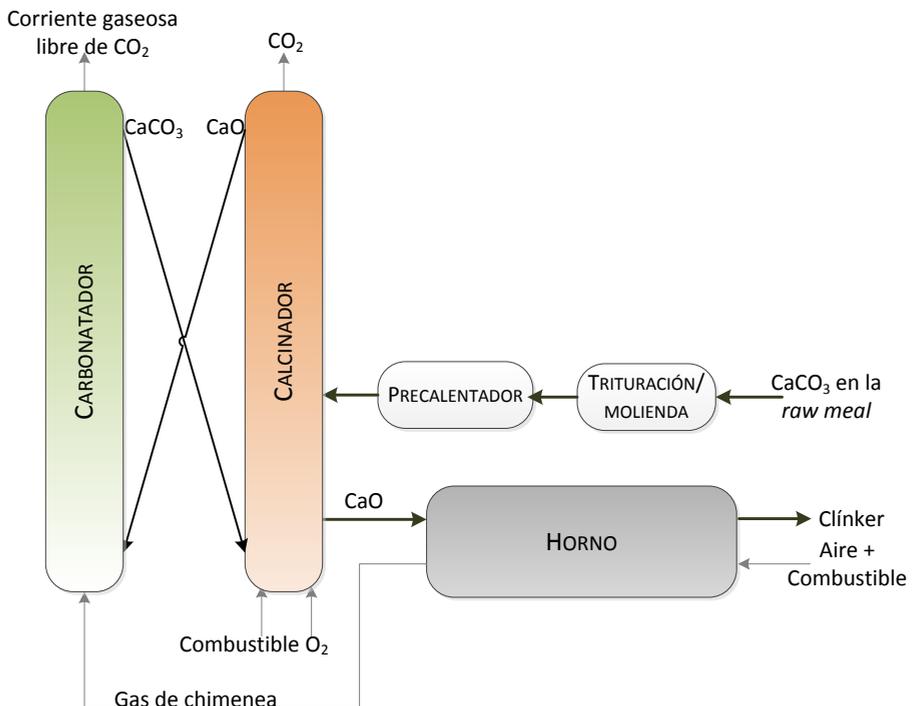


Figura 1.7 Esquema del sistema de CaL integrado en una cementera

La mezcla molida de caliza y el resto de materiales presentes en la harina cruda, se precalienta para después ser calcinada en el calcinador en condiciones de oxi-combustión, formándose una mezcla de CaO y óxidos de

hierro, aluminio y silicio. Parte de esta corriente de sólidos calcinados se alimenta al horno rotatorio donde se llevarán a cabo las reacciones de sinterización necesarias para producir el clínker. Otra parte se alimenta al carbonatador donde se pone en contacto con la corriente gaseosa con CO_2 producto de la combustión del combustible llevada a cabo en el horno rotatorio. De esta manera se origina una corriente gaseosa libre de CO_2 lista para ser liberada a la atmósfera. Por su parte, la corriente parcialmente carbonatada que se genera se lleva al calcinador donde comenzará de nuevo el ciclo. Esto permite tratar el 100% de las fuentes de CO_2 en la producción del cemento y un ahorro importante de combustible con respecto a la configuración *tail-end* (Spinelli et al., 2017; De Lena et al., 2019). A diferencia de la configuración *tail-end*, el sorbente rico en CaO está constituido por la harina cruda calcinada utilizada para la producción del clínker y contiene, por tanto, pequeñas proporciones de otros compuestos como óxidos de aluminio, de hierro y de sílice. En las cementeras, la harina cruda se muele a tamaños de partícula en torno a 10-30 μm para mejorar las reacciones sólido-sólido en el horno rotatorio lo que dificulta la utilización de lechos fluidizados circulantes (Arias et al., 2017; Hornberger et al., 2017). Por ello, Romano et al. (Romano et al., 2013; Romano et al., 2014; Spinelli et al., 2017) han propuesto la utilización de reactores de lecho arrastrado que permiten operar de forma adecuada con partículas finas. Este tipo de reactores es además ampliamente utilizado en la industria del cemento ya que tanto el precalcinador como los precalentadores suelen operar en condiciones de flujo arrastrado (JRC, 2013). Los cortos tiempos de contacto entre el gas y el sólido característicos de este tipo de reactores, hacen necesario estudiar la cinética de las reacciones de carbonatación y calcinación en escalas muy cortas de tiempo (menores de los 10 s). Además, los pocos estudios disponibles en la literatura acerca del

comportamiento de la *raw meal* calcinada como sorbente para el CO₂ indican que la capacidad de absorción del CO₂ puede diferir significativamente en función de la naturaleza de la misma (Pathi et al., 2013; Alonso et al., 2017).

1.4.1.2. Procesos avanzados de carbonatación-calcinación

Una de las principales penalizaciones energéticas de los procesos de carbonatación-calcinación basados en la oxi-combustión es el consumo de energía eléctrica en la unidad de separación de aire. Para ello, se están desarrollando una serie de procesos avanzados de captura de CO₂ que evitan la necesidad de quemar combustible en el calcinador en condiciones de oxi-combustión y que transfieren el calor de forma indirecta (Adanez et al., 2012; Abanades et al., 2015). Algunos de estos procesos se basan en la utilización ciclos de sólidos a alta temperatura como pueden ser el óxido de calcio sobrecalentado o un transportador de oxígeno.

En el primer caso, se aporta el calor necesario para la calcinación a través de una corriente de óxido de calcio que ha sido calentada a temperaturas superiores a los 1000 °C por medio de un tercer reactor, adicional al carbonatador y calcinador, que actúa como cámara de combustión (Rodríguez et al., 2008; Diego et al., 2016). En el caso de los transportadores de oxígeno, el aporte de calor lo provoca la oxidación de un combustible al contacto con oxígeno transferido por un transportador de oxígeno. Este último proceso ha servido como base para parte de los trabajos desarrollados en el marco de esta Tesis Doctoral y por tanto se explica con detalle a continuación.

La combustión con transportadores de oxígeno (CLC del inglés *Chemical Looping Combustion*) fue introducida por primera vez en los años 1950 por Lewis et al. (1951) como forma de producir CO₂ puro a partir de combustibles

fósiles, pero no fue hasta mucho después cuando Ishida y Jin (1994) propusieron la utilización de esta tecnología como medida de mitigación de las emisiones de CO_2 . Lyngfelt et al. (2001) realizaron el primer diseño conceptual de los reactores fluidizados para el proceso CLC. El sistema de dos lechos fluidizados es la configuración más común aunque también se han propuesto otras como la utilización de lechos fijos (Fernández et al., 2013; Fernández et al., 2016). El proceso CLC se ha demostrado en varias plantas piloto de distintas escalas (Lyngfelt y Thunman, 2005; Ryu et al., 2005; Adánez et al., 2006; Abdulally et al., 2012; Adánez et al., 2014; Ströhle et al., 2014; Abanades et al., 2015; Ma et al., 2015; Adánez et al., 2018).

El transportador de oxígeno utilizado en el sistema CLC suele ser un óxido metálico normalmente de Fe, Mn, Cu o Ni. El sistema CLC está compuesto normalmente por dos reactores fluidizados interconectados, un reactor de oxidación (RO) y un reactor de reducción (RR), entre los que circula el transportador de oxígeno como se muestra en la Figura 1.8.

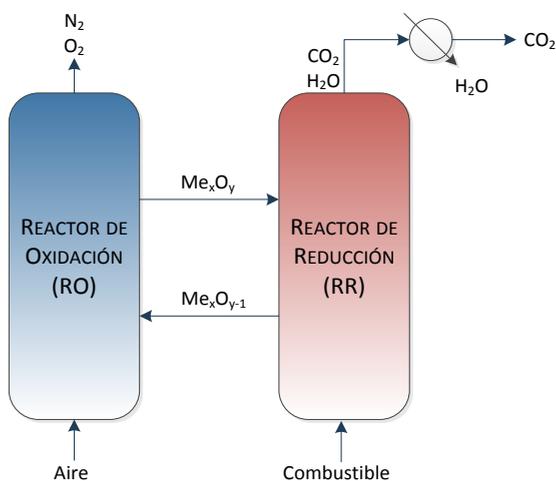
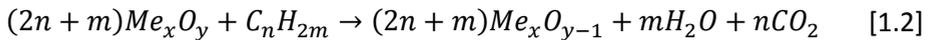
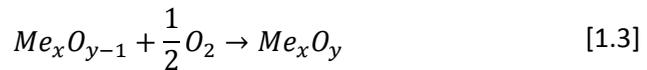


Figura 1.8 Esquema del proceso combustión con transportadores de oxígeno.

El combustible se alimenta al reactor de reducción, donde se pone en contacto con el óxido metálico (Me_xO_y), reaccionado para generar una corriente gaseosa compuesta fundamentalmente por H_2O y CO_2 de acuerdo a la siguiente reacción:



El metal reducido (Me_xO_{y-1}) se transfiere al reactor de oxidación donde se regenera el óxido al ponerse en contacto con el oxígeno del aire de acuerdo a la siguiente reacción:



En función del óxido metálico utilizado y del combustible, la reacción de reducción [1.2] puede ser endotérmica o exotérmica, mientras que la reacción de oxidación es siempre exotérmica [1.3]. En los procesos CLC se pueden utilizar tanto combustibles sólidos, como líquidos o gaseosos. Los combustibles gaseosos, como el gas natural, reaccionan directamente con el óxido metálico y pueden emplearse como medio de fluidización del reactor de reducción. Cuando se utilizan combustibles sólidos, la reacción entre el transportador de oxígeno y el combustible carbonizado tras liberarse los compuestos volátiles no es directa, sino que conlleva un paso intermedio de gasificación. Esto implica que la utilización de CLC con combustibles sólidos requiere un diseño diferente del reactor de reducción, así como transportadores de oxígeno con otras propiedades, o la gasificación previa del combustible sólido. También es posible utilizar combustibles líquidos pero existe aún muy poca experiencia operacional al respecto.

Existen varias posibilidades en cuanto al tipo de transportador de oxígeno a utilizar y la forma de implementar el sistema en el precalcinador de una cementera. Dos de los procesos más destacados son los ciclos Ca-Cu (Abanades y Murillo, 2009) en los que la energía necesaria para la calcinación la proporciona la reducción exotérmica de CuO con metano o gas de síntesis, y la utilización de óxido de hierro como transportador de oxígeno (Fernández y Abanades, 2016). Este último se explica con detalle a continuación por tratarse del proceso sobre el que se fundamentan parte de los trabajos desarrollados dentro de esta Tesis Doctoral.

El óxido de hierro es una buena alternativa como transportador de oxígeno debido a su estabilidad bajo repetidos ciclos de oxidación/reducción a alta temperatura (hasta los 1200 °C), su elevada resistencia mecánica a la fricción asociada a la alta circulación de partículas, su bajo coste y su baja toxicidad (Abad et al., 2007). Sin embargo, debido a restricciones termodinámicas, solo se puede aplicar a los sistemas CLC basados en lechos fluidizados interconectados, la transformación de hematita (Fe_2O_3) en magnetita (Fe_3O_4) que presenta una capacidad de transporte de oxígeno menor que otros transportadores de oxígeno basados en el cobre o el níquel (Adanez et al., 2012). Esto se puede contrarrestar con un aumento de la proporción de material inerte que permita incrementar la capacidad de transporte de calor del reactor de oxidación al reactor de reducción, con la consiguiente disminución de la demanda energética en el calcinador (Fernández y Abanades, 2016).

La configuración del proceso de carbonatación-calcinación en la que el calor necesario para la calcinación lo aporta un sistema de CLC con $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$, está compuesta por un segregador y tres reactores, el reactor de reducción

que hace a su vez de calcinador, el reactor de oxidación y un reactor de flujo en arrastre que actúa como carbonatador (ver Figura 1.9).

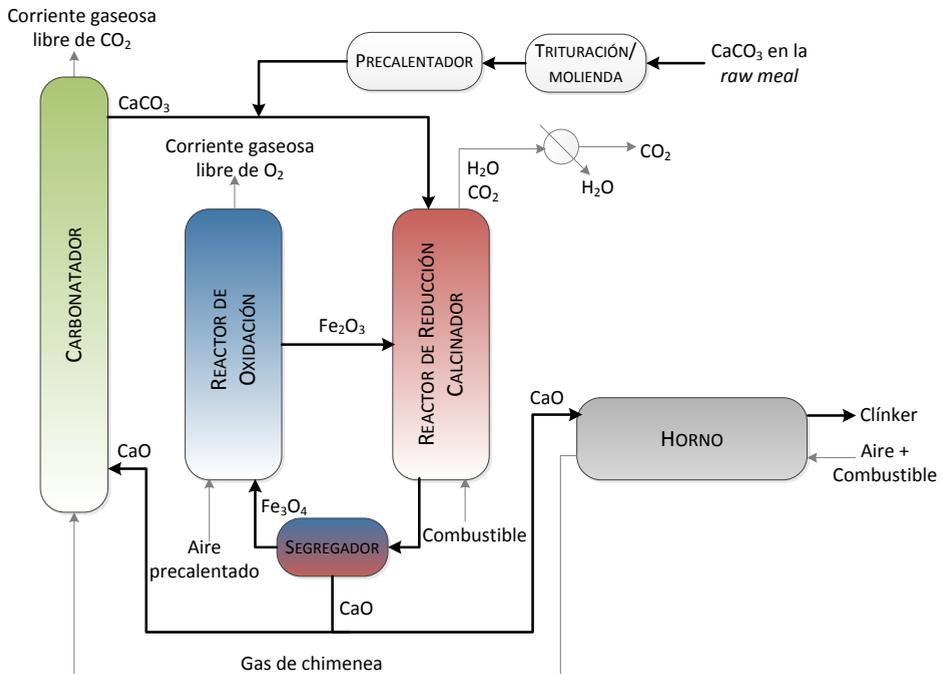


Figura 1.9 Esquema del proceso de carbonatación-calcinación en el que el calor de calcinación lo aporta un proceso CLC con óxido de hierro como transportador de oxígeno, integrado en una cementera.

El calcinador es un reactor fluidizado burbujeante que se encuentra a unos 900 °C para permitir que se produzca la calcinación de la caliza en una atmósfera rica en CO_2 . El calor necesario para llevar a cabo la calcinación de la caliza, lo aporta una corriente de sólidos a alta temperatura formada fundamentalmente por óxido de hierro en su forma oxidada (Fe_2O_3). El Fe_2O_3 reacciona a su vez con el combustible, reduciéndose a Fe_3O_4 . De esta manera se obtiene en el reactor de reducción una corriente gaseosa rica en CO_2 y H_2O . Al mismo tiempo se obtiene una mezcla binaria de dos sólidos, Fe_3O_4 y CaO ,

que es alimentada a un segregador con el fin de obtener dos corrientes separadas, una de óxido de hierro, y otra de óxido de calcio. Una parte del CaO formado se conduce al horno rotatorio de la cementera para ser utilizado como materia prima en la producción del clínker, mientras que la otra parte del CaO formado se recircula al carbonatador. En el carbonatador se pone en contacto con los gases de chimenea procedentes del horno rotatorio a una temperatura en torno a los 650 °C. De esta manera el CO₂ de los gases de chimenea reacciona con el CaO originando una corriente gaseosa libre de CO₂ y carbonato cálcico que es recirculado al calcinador. El aporte de caliza al calcinador o reactor de reducción procede por tanto, no solo de la caliza fresca presente en la harina cruda, sino que también de la reacción de carbonatación que tiene lugar en el carbonatador. Por su parte, el Fe₃O₄ segregado se alimenta al reactor de oxidación, un lecho fluidizado circulante que se encuentra a temperatura elevada (1000 - 1200 °C), donde se pone en contacto con aire precalentada proveniente del enfriamiento del clínker, provocando la reacción de oxidación exotérmica del Fe₃O₄ a Fe₂O₃. Este será de nuevo alimentado al reactor de reducción para continuar con el ciclo. La integración de este proceso en una cementera permite por consiguiente, capturar tanto el CO₂ generado en la calcinación de la caliza como el generado en la combustión del combustible en el horno rotatorio, es decir, permite tratar el 100% del CO₂ producido durante la elaboración del cemento.

En el reactor de reducción se puede utilizar un amplio rango de combustibles ya que la reducción del Fe₂O₃ a Fe₃O₄ es favorable a elevadas temperaturas como las requeridas en el calcinador para llevar a cabo la reacción de calcinación (880 °C - 930 °C). El uso de gas natural incrementa moderadamente la demanda energética del calcinador porque la reducción del Fe₂O₃ a Fe₃O₄

con metano es endotérmica (141 kJ/mol CH₄ a 880 °C). Para minimizar el coste del combustible, se podría utilizar biomasa o carbón, pero debido al inevitable escape de estos materiales sólidos hacia el reactor de oxidación, se reduciría la eficacia de captura de CO₂ (Berguerand y Lyngfelt, 2008; Leion et al., 2008). Para evitar este problema al emplear combustibles sólidos, se podría implementar el uso de un gasificador que los transformase en gas de síntesis, listo para ser alimentado al calcinador (Fernández y Abanades, 2016).

El segregador es un elemento clave en el proceso ya que es el encargado de separar el óxido metálico reducido que será recirculado al reactor de oxidación, del óxido de calcio que será empleado en la producción del clínker. Su funcionamiento radica en la diferencia de propiedades físicas (densidad y/o tamaño de partícula) entre los dos sólidos. La elevada densidad del óxido de hierro (muy por encima de la de otros óxidos metálicos) junto con las buenas propiedades que presenta como transportador de oxígeno y el hecho de que sea también materia prima en la producción del clínker, lo convierten en la mejor opción como transportador de oxígeno en un sistema CLC integrado en una cementera (Fernández y Abanades, 2016). La elevada diferencia entre la densidad del óxido de hierro (3500 - 4500 kg/m³ dependiendo del contenido en inertes) y la del óxido de calcio (1500 - 1700 kg/m³) permite alcanzar un alto grado de eficacia de separación por segregación. Además esta separación no necesita ser perfecta al ser el óxido de hierro parte de las materias primas requeridas para la elaboración del clínker (representa hasta un 5% en masa de la composición total del cemento Portland) (JRC, 2013).

Capítulo 2

OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS

2. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS

La presente Tesis Doctoral se ha desarrollado dentro del marco de los proyectos europeos “CO₂ capture from cement production” *CEMCAP* (641185) y “Clean clinker production by calcium looping process “ *CLEANCKER* (764816), financiados dentro del Programa Horizonte 2020 de la Unión Europea para la Investigación e Innovación, y del proyecto del plan nacional “*Nuevos procesos de captura de CO₂ con CaO en cementeras*”, (ENE2015-68885-C2-1-R) financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad de España.

Como se ha visto en el apartado anterior, la industria del cemento es responsable del 8% de las emisiones globales de CO₂. Entre las distintas alternativas, las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ destacan por ser la única opción disponible para reducir las emisiones de CO₂ inherentes al proceso de forma efectiva. Por otro lado y como se ha indicado en el Capítulo 1, las tecnologías basadas en carbonatación-calcinación se presentan como una de las alternativas más ventajosas debido a su baja penalización energética y a que el sorbente que emplean es a su vez materia prima en las cementeras. Esto último permite no solo reutilizar el material purgado, sino también desarrollar nuevos procesos de captura integrados de forma óptima con el proceso de producción del cemento. En base a ello, se ha establecido como objetivo general de esta Tesis Doctoral el avanzar en el desarrollo y demostrar la viabilidad de nuevos procesos avanzados de captura de CO₂ basados en la tecnología de carbonatación-calcinación durante la producción del cemento como los descritos en el Apartado 1.4.1.

Dos de las variantes en las que se centra esta Tesis son el proceso integrado que utiliza como precursor del sorbente las harinas crudas utilizadas en las cementeras, así como el proceso que utiliza ciclos de sólidos a alta temperatura (óxido de hierro en este caso) para transferir calor al calcinador.

Esta Tesis aborda algunas de las etapas más relevantes de estas dos variantes de proceso y que son claves para su desarrollo. Por un lado, esta Tesis se centra en la utilización de reactores de flujo en arrastre, utilizados en las etapas de carbonatación y calcinación. Por otro lado, también se centra en la etapa de segregación de las mezclas del transportador de oxígeno y el óxido de calcio que salen del calcinador. De esta manera se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Demostrar la viabilidad de los reactores de flujo en arrastre para la captura de CO_2 con CaO , utilizando materiales característicos de cementeras. Esto implica la demostración experimental bajo condiciones realistas de las etapas de carbonatación y calcinación en planta piloto, así como el estudio y modelado de las cinéticas de carbonatación y calcinación bajo cortos tiempos de contacto entre el gas y el sólido.

- Investigar la fluidodinámica de los procesos de segregación implicados en la separación del transportador de oxígeno y el óxido de calcio, ya que es clave para el diseño del segregador y por tanto, para la operación del proceso. Para ello se ha planteado el desarrollo de un nuevo y simple procedimiento que permita determinar el perfil de concentración axial en un lecho fluidizado, así como el de un modelo que permita predecir la segregación de mezclas binarias de sólidos.

Capítulo 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los dispositivos experimentales utilizados en el desarrollo de esta Tesis, así como la metodología experimental desarrollada para estudiar las etapas de carbonatación, calcinación y segregación de mezclas binarias.

Como se ha indicado en la introducción y en la descripción de los objetivos, los procesos de carbonatación-calcinación integrados que utilizan harinas crudas como precursores de sorbente se caracterizan por operar con tamaños de partículas finos (menores de 50 μm), lo que hace más adecuado el uso de reactores de flujo en arrastre. Para ello, se han utilizado dos reactores que han permitido llevar a cabo un estudio de las reacciones de carbonatación y calcinación en condiciones próximas a las esperadas en este tipo de sistema con cortos tiempos de contacto gas-sólido. Este tipo de dispositivos posibilita el acceso a datos experimentales que permiten estudiar detalladamente la reacción cinética y otros fenómenos de reacción en tiempos cortos de residencia (del orden de unos pocos segundos) que no son de fácil acceso para otro tipo de equipos como por ejemplo, los equipos de análisis termogravimétrico.

Por otro lado, los estudios de segregación, realizados en el marco de esta Tesis Doctoral, están motivados por los procesos avanzados de captura de CO_2 basados en la carbonatación-calcinación, que utilizan ciclos de sólidos a alta temperatura para transferir calor al calcinador y llevar a cabo la calcinación del carbonato cálcico, ya que incluyen necesariamente una etapa de separación entre el transportador de oxígeno y el sorbente de CO_2 (óxido de calcio) a la salida del calcinador. Esta etapa de separación se puede llevar a cabo en un

segregador de lecho fluidizado, que permite la separación de los sólidos por diferencia de propiedades físicas (densidad y/o tamaño de partícula). En este capítulo se describe el dispositivo experimental y materiales empleados en los estudios de segregación, así como el procedimiento experimental seguido para determinar la concentración local de una mezcla sólida binaria a partir de medidas de caída de presión.

3.1.Reactores de flujo en arrastre

3.1.1. Dispositivo experimental para el estudio de la reacciones de carbonatación

Los experimentos de carbonatación se realizaron utilizando una planta piloto de 30 kWt disponible en el INCAR-CSIC compuesta por dos reactores de lecho fluidizado circulante interconectados con diámetros internos de 0,1 m. Para ello se reacondicionó la planta y se operó uno de los reactores de 6,2 m de longitud como un carbonatador de flujo arrastrado. Esta longitud es muy inferior a la necesaria en un carbonatador industrial, donde se requieren longitudes superiores a los 40-100 m para que haya un tiempo de contacto gas-sólido suficiente para velocidades de gas superiores a los 10 m/s. Por lo tanto, no resulta posible reproducir completamente los tiempos de residencia ni el modo de contacto gas/sólido existentes en el dispositivo experimental utilizado. Esto ha provocado que sea necesario realizar un cierto sacrificio en algunas variables de operación como son la velocidad del gas o la relación gas/sólido. Sin embargo, este reactor ha permitido estudiar la cinética de carbonatación en condiciones relevantes y obtener parámetros cinéticos.

El dispositivo para estudiar la carbonatación utiliza los dos reactores disponibles en la planta de 30 kWt del INCAR-CSIC, de manera que un reactor

actúa como carbonatador y el otro como precalentador de la corriente gaseosa que simula los gases de chimenea de la cementera.

La Figura 3.1 muestra un esquema de la configuración final del reactor de carbonatación utilizado. La operación del carbonatador en flujo arrastrado, con poca carga de sólidos y en condiciones diferenciales respecto al gas, requiere un cuidadoso control del perfil de temperatura en el reactor. Esto es debido a que, en ausencia de grandes capacidades de transferencia de calor de la corriente de sólidos en el reactor, se pueden observar grandes diferencias de temperatura entre la parte inferior y la superior del reactor, especialmente cuando hay reacción. Para contrarrestar las pérdidas de calor, se equipó el carbonatador con 4 hornos adicionales de 1,5 kWe en la parte superior, junto con 6 hornos de 3 kWe ya existentes en los 2,5 metros inferiores. Además, se aumentó el aislamiento de la parte superior del reactor con fibra de vidrio. Cada uno de estos hornos dispone de un sistema de control de la temperatura individual y además, a lo largo del reactor hay instalados varios termopares con el objeto de controlar el perfil de temperatura en el interior del reactor. Tal y como se muestra en la Figura 3.1, uno de los termopares (T_7) se encuentra situado en la parte superior del reactor para controlar la temperatura en la zona de alimentación de sólidos, y los otros 6 (T_1 - T_6) se encuentran distribuidos a lo largo de los 3 m inferiores del reactor.

En este reactor, tanto los sólidos como los gases se inyectan por la parte superior del carbonatador y son arrastrados hacia abajo hasta la salida del reactor como se muestra en la Figura 3.1. La corriente gaseosa que simula los humos de combustión producidos en cementera se genera mediante una mezcla de aire, CO_2 y vapor de agua. El aire se suministra mediante una soplante con una capacidad máxima de $90 \text{ m}^3/\text{h}$, mientras que el CO_2 procede

de un tanque criogénico. Tanto el CO_2 como el aire se regulan mediante controladores de flujo másico. El vapor de agua es suministrado por un pequeño generador de vapor que produce un flujo máximo de 2 kg/h de vapor de agua. La mezcla de aire, CO_2 y vapor de agua se precalienta a temperaturas alrededor de los 250 - 300 °C haciéndolo pasar a través del segundo reactor que actúa como precalentador, antes de ser alimentado al carbonatador.

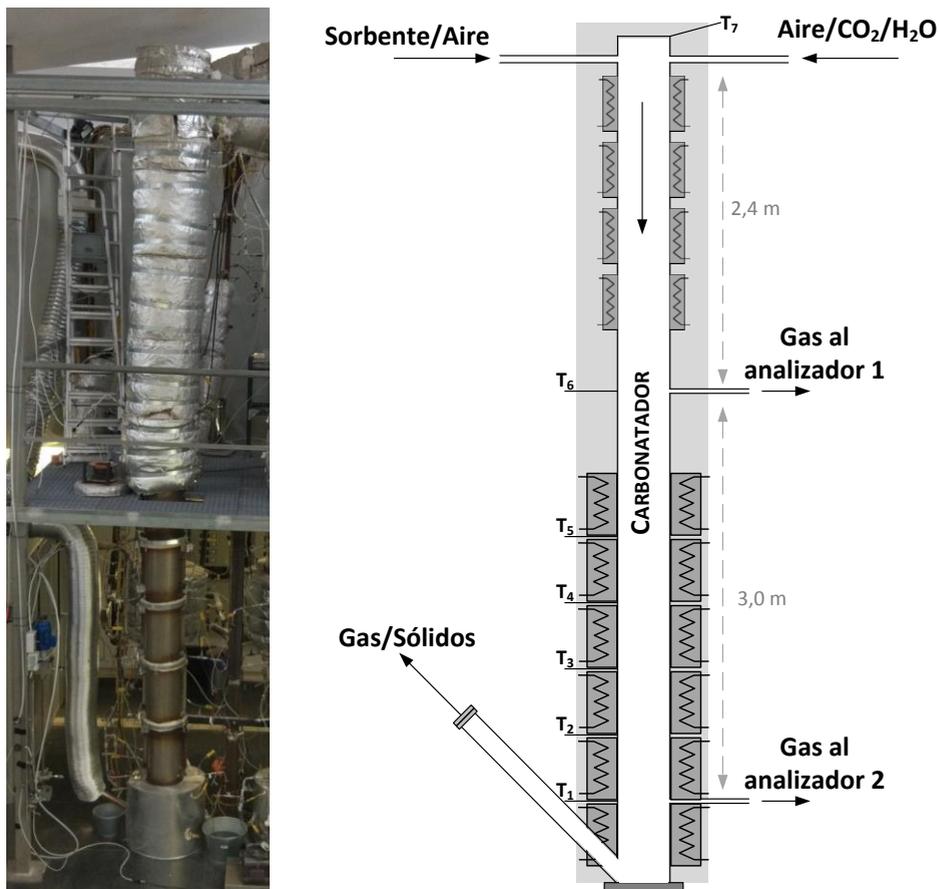


Figura 3.1 Esquema de la configuración final del carbonatador empleada en los ensayos de carbonatación en un reactor de flujo en arrastre.

Los experimentos de carbonatación se llevaron a cabo en condiciones diferenciales respecto al gas con el objetivo de facilitar el análisis de los datos experimentales y la escalabilidad de los resultados. Esto implica que solo se han permitido pequeños cambios en la concentración de CO₂ durante los experimentos de carbonatación para garantizar que todas las partículas que entran al reactor experimentan de forma ideal, el mismo entorno de reacción controlado y medible. Para conseguir estas condiciones, se requiere la alimentación, de forma estable, de un flujo continuo de sólidos en el carbonatador. El sistema de alimentación de sólidos fue, por tanto, uno de los aspectos críticos durante la experimentación debido a la dificultad de alimentar partículas finas y cohesivas de forma dispersa y estable. Inicialmente, se utilizó un sistema comercial (Palas RGB 2000) durante los primeros experimentos con el fin de calibrar el funcionamiento del reactor. Según puede verse en el esquema representado en la Figura 3.2, este sistema consiste en un pistón introducido dentro de un recipiente cilíndrico en el que se cargan los sólidos antes de cada experimento. Al ascender el pistón dentro del recipiente, empuja las partículas hacia un cepillo rotatorio que gira a una velocidad controlada con precisión con el fin de dispersarlas. Las partículas son transportadas hasta el reactor por medio de la inyección de un caudal controlado de aire de arrastre en el cabezal de dispersión. La principal ventaja de este sistema es que permite obtener una fina dispersión de las partículas dentro del aire de arrastre y por tanto, dentro del reactor. Sin embargo, se comprobó que este sistema no era válido ya que, a la hora de alimentar ciertos sorbentes más cohesivos, se producían atascos y obstrucciones en el cabezal del dispositivo que hacían imposible su utilización. Además, el hecho de que solo permita alimentar bajos caudales de sólidos (<0,3 kg/h), impide introducir

en el carbonatador suficiente carga de sólidos como para capturar una cantidad de CO_2 de la fase gas medible.

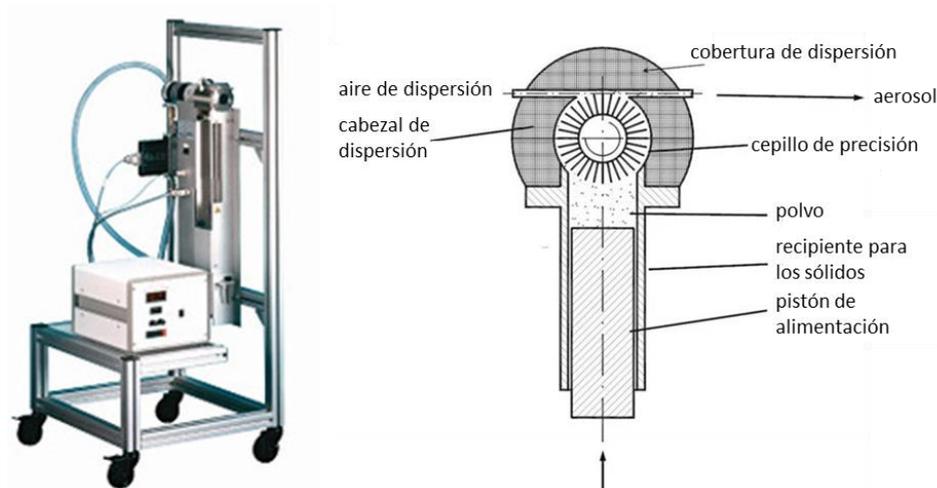


Figura 3.2 Dispositivo comercial Palas RGB 2000 (Fuente: www.palas.de)

Para evitar estas limitaciones, se decidió diseñar y construir un nuevo dispositivo capaz de alimentar un mayor flujo de sólidos y una mayor variedad de sorbentes. Este consiste, como se puede ver en la Figura 3.3, en un recipiente cilíndrico de metacrilato, con el fin de detectar posibles atascos y obstrucciones dentro del mismo, en el que se cargan los sólidos al principio de cada experimento (150-450 g de sólido en función de la densidad del mismo). Dentro del lecho de sólidos se encuentra insertado un tubo de drenaje que se desplaza hacia abajo con el fin de extraer los sólidos del recipiente. El caudal de sólidos es proporcional a la velocidad de desplazamiento vertical del tubo de drenaje de manera que, la máxima velocidad de desplazamiento del tubo (5,6 m/h) permite alimentar hasta 8 kg/h de sólidos. El desplazamiento del tubo de drenaje se controla mediante un sistema mecánico formado por un eje conectado a un motor eléctrico equipado con un variador de velocidad para ajustar la velocidad de giro. En la parte superior del recipiente cilíndrico se

encuentra instalado un vibrador para ayudar a nivelar el perfil de sólidos en el punto de descarga y mantener un flujo constante de sólidos.

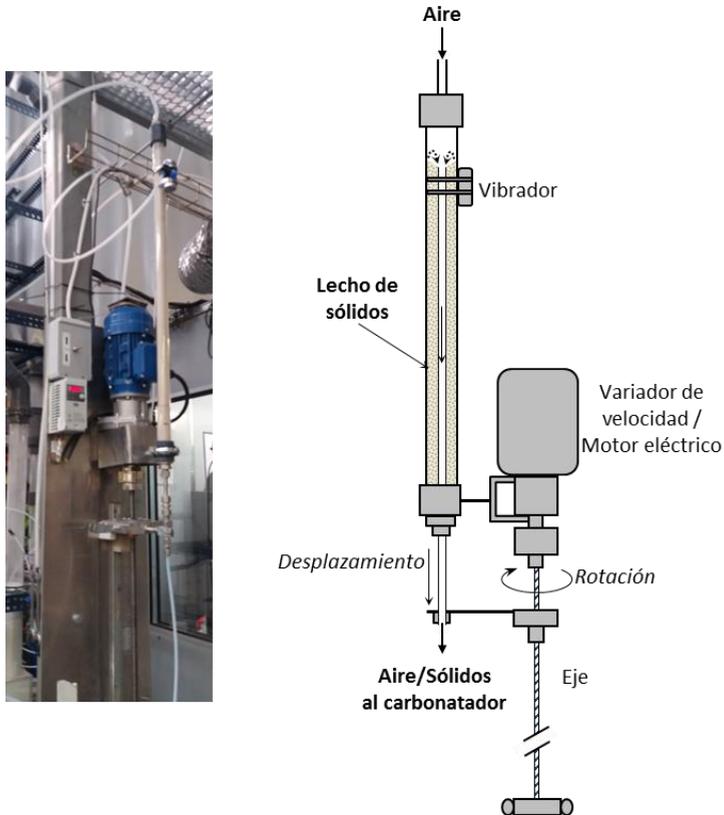


Figura 3.3 Esquema del sistema de alimentación de sólidos óptimo

Con el fin de dispersar y transportar los sólidos hacia el carbonatador, se inyecta a través de la parte superior del recipiente un flujo controlado de aire de arrastre procedente de un compresor a 5 bar. La utilización de este dispositivo permitió alimentar los sólidos de forma dispersa, estable y con un caudal adecuado para llevar a cabo los experimentos de carbonatación.

Debido a la dificultad de obtener muestras representativas y que no se carbonaten durante su extracción, se optó por determinar el grado de

carbonatación a partir de la variación de la concentración de CO₂ en la fase gas. Para ello se midió la composición del gas, en la mayoría de los experimentos a 5,4 m y a 2,4 m de la inyección de sólidos, por medio de dos analizadores, ABB EL3020 y ABB AO2000, equipados con un módulo de análisis de CO₂ por infrarrojos (URAS26). Las tomas de muestra estaban equipadas con un filtro de partículas y un desecador de gas para proteger a los analizadores frente a las partículas del sorbente y la humedad (en el caso de los experimentos llevados a cabo con vapor de agua).

Todas las señales eléctricas de los termopares, los analizadores de gases y los controladores de flujo másico, se recopilan en un ordenador por medio de un registrador de datos, con el fin de facilitar el control de la planta piloto y el análisis de resultados.

3.1.2. Dispositivo experimental para el estudio de la reacciones de calcinación

Para el estudio de la cinética de la reacción de calcinación fue necesario diseñar, construir y poner en marcha una nueva planta piloto, dado que no es posible alcanzar temperaturas superiores a los 800 °C en el reactor utilizado para los ensayos de carbonatación. El reactor de calcinación se operó, al igual que el carbonatador, con bajas cargas de sólidos con el fin de trabajar en condiciones diferenciales respecto al gas buscando que todas las partículas experimentasen el mismo entorno de reacción a lo largo del reactor.

El calcinador tiene una longitud de 6,5 m y un diámetro interno de 0,08 m. La zona de reacción, situada entre la alimentación de sólidos y la salida del reactor, como puede verse en la Figura 3.4, tiene una longitud máxima de 5,50 m. Con el fin de contrarrestar las pérdidas de calor, hay instaladas a lo largo del

reactor, tres elementos calefactores de 3,5 kW_e y se ha aislado el reactor con una capa de lana de vidrio de 200 mm de espesor. Cada elemento calefactor está conectado a un controlador independiente para permitir el control de la temperatura en el interior del reactor.

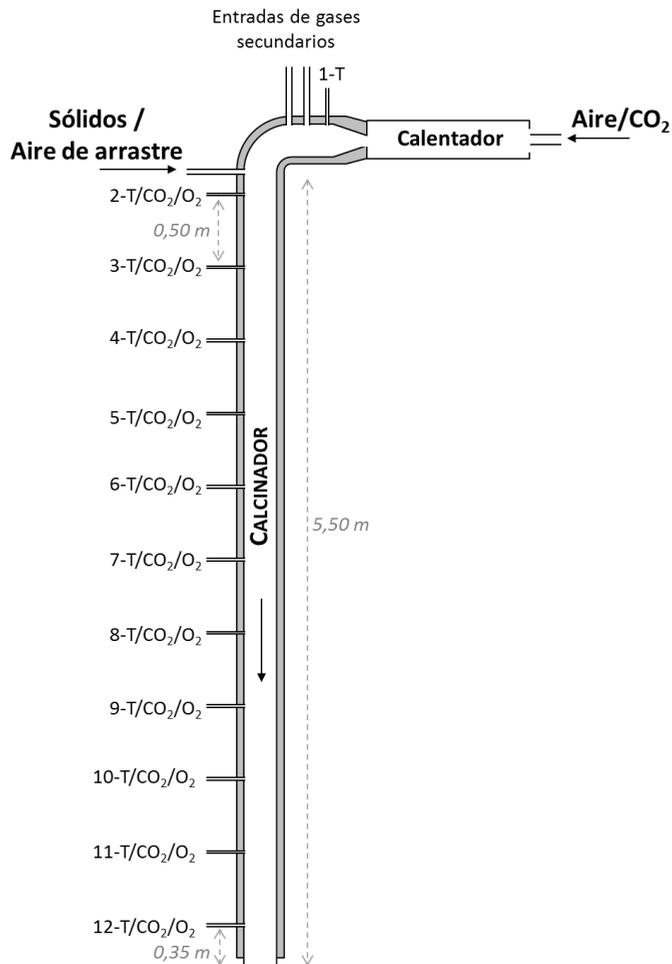


Figura 3.4 Dispositivo experimental para los experimentos de calcinación

Como se muestra en la Figura 3.4, los sólidos junto con el aire de arrastre necesario para su alimentación, se inyectan en la parte superior (justo al inicio

de la zona vertical del dispositivo) y son arrastrados hacia abajo junto con la mezcla gaseosa formada por aire y CO₂. Antes de la entrada de alimentación de sólidos, el dispositivo experimental dispone de dos entradas adicionales de gases secundarios para la inyección de vapor de agua u otro gas.

El sistema de alimentación de sólidos empleado en los experimentos de calcinación es el mismo que el utilizado en los experimentos de carbonatación (ver Figura 3.3). En la tubería que transporta la mezcla de sólidos y aire de arrastre desde el alimentador de sólidos hasta el reactor se instaló una cinta calefactora para precalentar la mezcla antes de ser inyectada a temperaturas en torno a los 300 - 500 °C.

La mezcla gaseosa formada por aire y CO₂ se calienta por medio de un calentador eléctrico Kanthal® de 3,5 kWe de potencia eléctrica situado justo a la entrada del reactor como muestra la Figura 3.4, y que permite operar a una temperatura máxima de 1100 °C. Con el fin de mejorar el rendimiento del calentador, la mezcla de gases se precalienta a unos 100 °C antes de alimentarse al mismo. El aire es suministrado por una soplante con una capacidad máxima de 90 m³/h mientras que el CO₂ procede de una botella de CO₂. Los caudales de ambos gases se regulan por medio de sus respectivos controladores de flujo másico. La temperatura de los gases a la salida de precalentador se mide para controlar la potencia suministrada.

Se dispone de once puntos de medida de temperatura y toma de muestra de gas para los analizadores, situados cada 0,50 m a lo largo de la zona de reacción, que permiten evaluar la composición del gas y por tanto, la extensión de la reacción de calcinación, a diferentes longitudes de la zona de reacción (diferentes tiempos de residencia). Para ello se utilizan dos analizadores (ABB

EL 3020 y ABB AO2000) equipados con un módulo de análisis de CO₂ por infrarrojos (URAS26) y un módulo de análisis de oxígeno (MAGNOS206), y dos sensores de CO₂ CO2Meter® (GC-0016 COZIR). Cada línea de muestreo está equipada con un filtro que retiene las partículas sólidas y evita que lleguen a los analizadores. Además, existe la posibilidad de recoger muestra sólida en cualquiera de las tomas de muestreo por medio de un sistema de extracción de sólidos. Este está formado por una bomba que aspira un pequeño flujo de sólidos y gas del interior del reactor hacia un filtro en el cual quedan los sólidos retenidos. Por consiguiente, la extensión de la reacción de calcinación se ha estudiado también a partir del análisis de la composición química de los sólidos recogidos en los filtros de las tomas de muestra de los analizadores y/o en el filtro del sistema de extracción de muestra sólido. El contenido en carbonato cálcico de las muestras sólidas recolectadas se ha determinado por medio de un analizador elemental LECO® CS230 que permite obtener el contenido en carbono por análisis de infrarrojo.

Todas las señales eléctricas de los termopares, analizadores de gas, sensores de CO₂ y controladores de flujo másico se recolectan en un ordenador por medio de un registrador de datos para facilitar el control de la planta piloto y el análisis de los datos experimentales.

3.1.3. Materiales

Como se describe más adelante en el Apartado 1.4.1, una de las variables más relevantes en la etapa de captura es la máxima capacidad de absorción del sorbente (X_{ave}). Por esta razón, en los experimentos de carbonatación se utilizaron cinco sorbentes con distintos valores de X_{ave} procedentes de tres calizas distintas de elevada pureza (solamente Cal 1 y Cal 2 proceden de la misma caliza) y de una *raw meal* o harina cruda. Las características principales de los sólidos empleados pueden verse en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Principales características de los sorbentes utilizados durante los experimentos de carbonatación.

Material	X_{ave}	d_p (μm)
Cal 1	0,42	50
Cal 2	0,67	50
Cal 3	0,32	48
Cal 4	0,17	53
RM	0,19	51

La capacidad máxima de absorción de CO_2 (X_{ave}) de cada sólido se determinó por medio de un análisis termogravimétrico llevado a cabo mediante el procedimiento habitual (condiciones de carbonatación: $T=650$ °C, $p_{\text{CO}_2}=0,1$; peso de la muestra= 20 mg; tiempo de reacción = 10 min) (Rodríguez et al., 2011).

Los materiales denominados Cal 1, Cal 3 y Cal 4 se obtuvieron por calcinación de calizas de alta pureza (>95 % en masa de carbonato cálcico) en la planta de 30 kWt del INCAR-CSIC. El material Cal 4 se corresponde con la purga de un experimento de carbonatación-calcinación llevado a cabo utilizando la configuración de dos lechos fluidizados circulantes interconectados, y presenta una actividad típica de este tipo de sorbentes con un X_{ave} de 0,17. Los

materiales Cal 1 y Cal 3 se obtuvieron en ensayos específicos de calcinación con el fin de obtener materiales con actividad más alta, en este caso, de un X_{ave} de 0,42 y 0,36, respectivamente. No se logró obtener materiales de ciclo 1 con X_{ave} de 0,60 – 0,70, debido fundamentalmente a las características de la planta y al tiempo que se requiere para calcinar la caliza (en torno a 5 horas para calcinar unos 20 kg de caliza), que promueve que el sorbente pueda sufrir ciclos de carbonatación/calcinación y perder actividad. Por esta razón y con el objetivo de obtener sorbentes con elevada actividad, los materiales Cal 2 y RM se produjeron por calcinación en una mufla a baja temperatura (700 °C) durante 48 horas, de una caliza de elevada pureza y una harina cruda, respectivamente. En el primer caso se obtuvo un material con un X_{ave} de 0,67, mientras que en el segundo caso se obtuvo un sorbente de actividad relativamente baja ($X_{ave} = 0,19$) debido a que una fracción del calcio que contiene se encuentra en forma de silicato (belita) (Pathi et al., 2013; Alonso et al., 2017; Alonso et al., 2019).

La distribución de tamaño de partícula de los sólidos empleados en los experimentos de carbonatación se determinó por medio de un equipo de análisis granulométrico por difracción láser, Beckman-Coulter LS 13320, empleando etanol como agente dispersante. Como se puede observar en la Figura 3.5, todos los sólidos presentan un tamaño medio de partícula en torno a las 50 μm . Este valor es ligeramente superior al diámetro de partícula típicamente manejado en las cementeras (menor de 20 μm), incluso en el caso de la harina cruda calcinada (RM) directamente suministrada por una planta de producción de cemento española en operación.

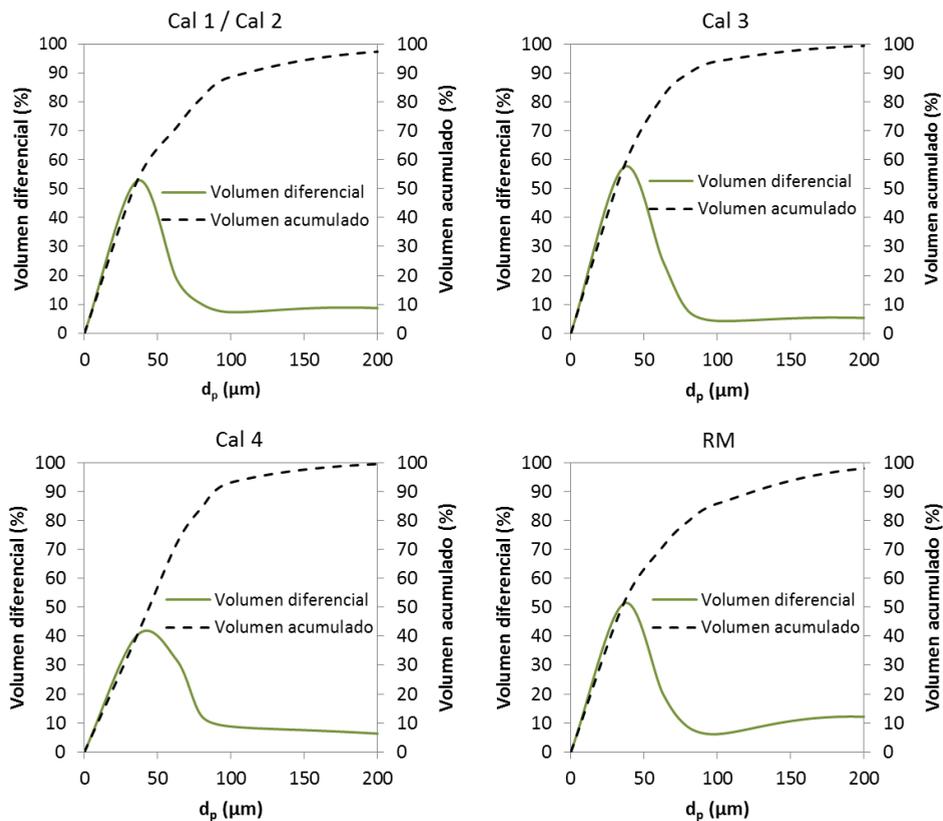


Figura 3.5 Distribución de tamaño de partícula de los sorbentes utilizados en los experimentos de carbonatación en un reactor de lecho en arrastre.

En los experimentos de calcinación se utilizaron dos calizas denominadas Compostilla y Calcare, y una harina cruda denominada Vernasca. Los materiales Calcare y Vernasca fueron suministrados por una cementera italiana, siendo dicha caliza parte de las materias primas empleadas para la elaboración de la *raw meal*. Las distribuciones de tamaño de partícula de estos materiales, obtenidas mediante análisis granulométrico por difracción láser en un equipo Beckman-Coulter LS 13320, pueden verse en la Figura 3.6.

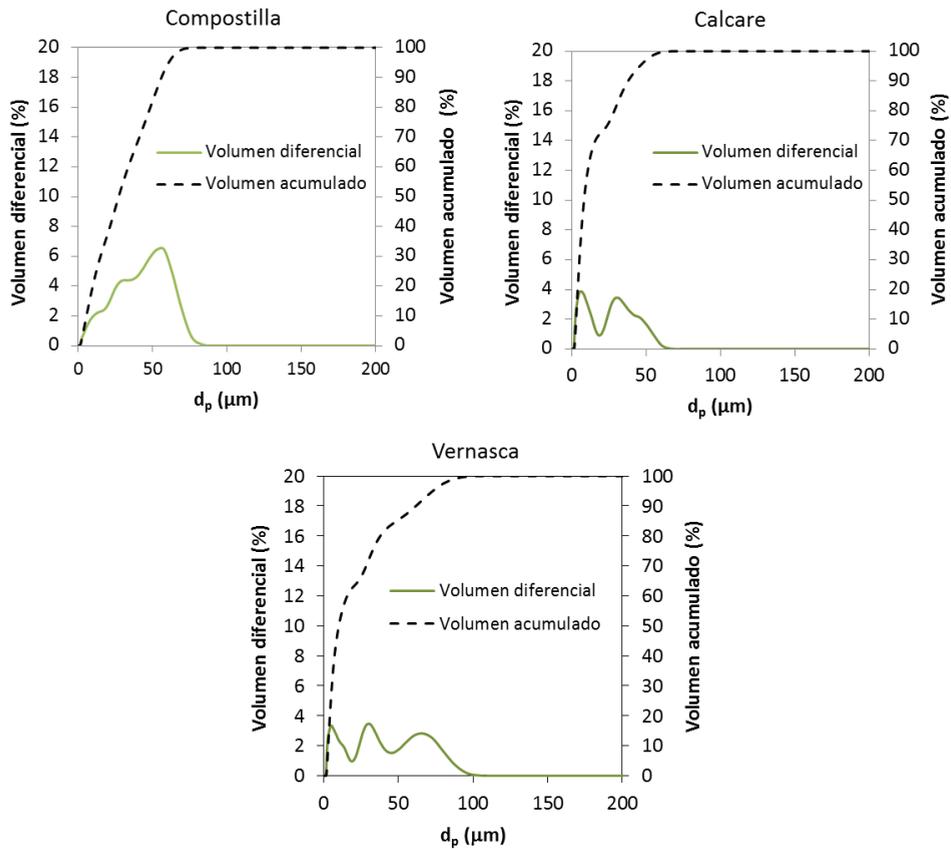


Figura 3.6 Distribución de tamaño de partícula de los materiales empleados

Como se describe en el Apartado 1.4.1, el tamaño de partícula es uno de los parámetros más importantes en la calcinación. Por esta razón, se prepararon mediante tamizado tres fracciones de la caliza Compostilla para estudiar la influencia del tamaño de partícula en la cinética de calcinación: 36-63 μm, 20-36 μm y <20 μm.

Se caracterizó el área superficial de cada una de las fracciones de la caliza Compostilla y de los otros dos materiales, aplicando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a la isoterma de adsorción de N₂, obtenida mediante un

equipo Micromeritics ASAP 2020. En la Tabla 3.2 pueden verse las principales características de los sólidos empleados. Tal y como muestra dicha tabla, el área BET de las dos fracciones menores de Compostilla ha resultado ser muy similar. Cuanto menor es el diámetro de partícula, mayor es el área BET debido a que las partículas tienden a tener menos imperfecciones. Sin embargo, a partir de un cierto tamaño de partícula, la forma e imperfecciones de las partículas permanecen prácticamente invariables con la disminución de su tamaño y en consecuencia, también permanece inalterable su área BET.

Tabla 3.2 Principales propiedades de los sólidos empleada en los ensayos de calcinación

Material	Fracción	d_{p50} (μm)	S_{BET} (m^2/g)
Compostilla	36 - 63 μm	50,8	3,1
	20 - 36 μm	25,9	4,0
	<20 μm	10,6	4,0
Calcare	-	7,7	1,4
Vernasca	-	9,5	13,5

Adicionalmente, se obtuvo la composición química de cada uno de estos materiales por Fluorescencia de Rayos X en un equipo Bruker SRS 3000 (ver Tabla 3.3). Tanto Compostilla como Calcare son calizas de elevada pureza ya que contienen un porcentaje de carbonato cálcico de 92 y 95%_{masa}, respectivamente. Vernasca por su parte, es una harina cruda generada a partir de una mezcla binaria de la caliza Calcare (28 %_{masa}) y una marga (72 %_{masa}), y contiene un 74 %_{masa} de CaCO_3 .

Tabla 3.3 Composición química de los sólidos estudiados

Óxido (% _{masa})	Compostilla	Calcare	Vernasca
Na ₂ O	-	< 0,01	< 0,01
MgO	1,04	1,87	1,26
Al ₂ O ₃	1,03	0,22	3,56
SiO ₂	2,71	0,37	15,21
P ₂ O ₅	-	< 0,01	< 0,01
K ₂ O	0,22	0,05	0,57
CaO	51,69	53,26	41,50
TiO ₂	0,07	< 0,01	0,16
Fe ₂ O ₃	0,51	0,06	2,13
SO ₃	0,17	0,10	0,30
MnO	-	< 0,01	0,08
SrO	0,02	0,02	0,08
ZrO ₂	-	< 0,01	0,02
LOI ¹	42,57	44,06	35,26

¹Pérdida por ignición (LOI, del inglés *Loss on ignition*)

Las resistencias eléctricas instaladas a lo largo del dispositivo experimental (ver Figura 3.4) se mostraron insuficientes para trabajar con temperaturas por encima de los 890 °C en el interior del reactor. Por ello, en algunos experimentos se optó por co-alimentar carbón junto con la caliza para lograr un aporte extra de calor mediante la combustión del mismo. Con el fin de minimizar el impacto sobre las muestras sólidas recogidas, se utilizó un carbón que presenta un contenido en carbono de un 71%_{masa} y un bajo contenido en cenizas (<4%_{masa}) y azufre (0,16%_{masa}).

3.1.4. Procedimiento experimental de carbonatación

Este apartado se describe la metodología experimental para llevar a cabo los experimentos de carbonatación. En primer lugar, se precalienta el carbonatador aumentando progresivamente la temperatura de los hornos hasta alcanzar la temperatura de reacción. Un ejemplo del calentamiento de la instalación puede verse en la Figura 3.7a. Normalmente son necesarias unas dos horas para aumentar la temperatura del reactor de la temperatura ambiente a la temperatura de reacción (aproximadamente 650 °C). Un perfil de temperaturas típico alcanzado en condiciones de estado estacionario puede verse en la Figura 3.7b.

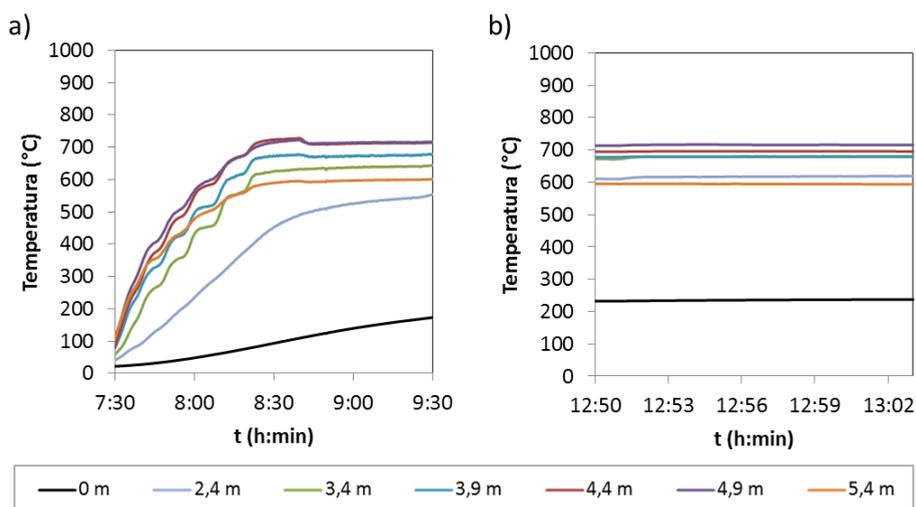


Figura 3.7 Ejemplo del precalentamiento del reactor llevado a cabo antes de realizar los experimentos de carbonatación (a) y perfil de temperatura (b) durante un experimento de carbonatación (distancias desde la alimentación de sólidos)

Como se muestra en la figura, la instalación de los hornos ha permitido conseguir un perfil de temperatura relativamente uniforme, especialmente entre los 2,4 y los 5,4 m, con una dispersión máxima de 50 °C que es razonable en experimentos de carbonatación debido a la escasa influencia de la

temperatura en la cinética de la reacción. Sin embargo, la inyección de sólidos y aire de arrastre a temperatura ambiente, junto con la relativa baja temperatura (en torno a los 270 °C) de la mezcla de CO₂, aire y vapor de agua (dependiendo del caso) precalentada, generan una zona de temperatura baja en la parte superior del reactor. Debido a ello y a la incertidumbre respecto a la mezcla gas/sólido en ese corto tramo del reactor, se ha limitado la zona de reacción entre los 2,4 m y los 5,4 m por debajo del punto de inyección de sólidos (ver Figura 3.8) quedando una longitud efectiva de 3 m de reactor. La extensión de la reacción de carbonatación en esta zona de reacción se obtiene a partir de la concentración de CO₂ en la fase gas medida a 2,4 m y a 5,4 m de la inyección de sólidos.

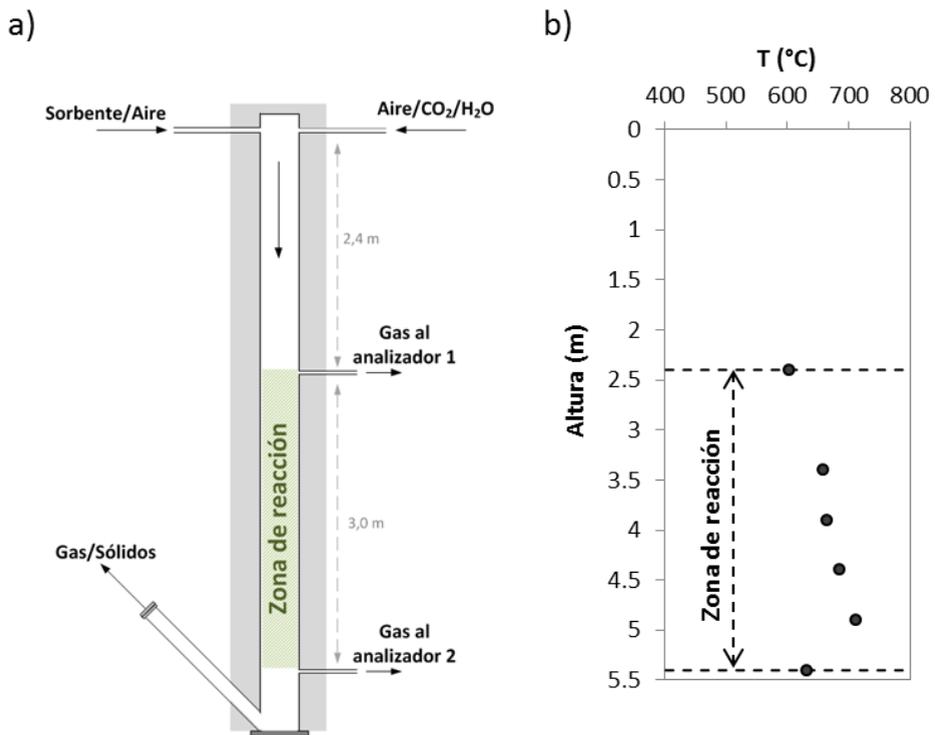
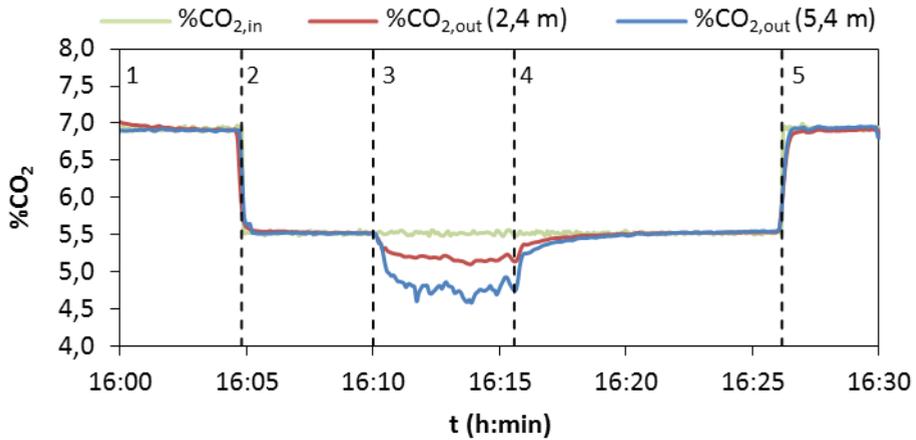


Figura 3.8 Zona de reacción del carbonatador (izq.) y perfil de temperatura en la misma (dcha.)

Como se indicó en el apartado 3.1.1, en los primeros experimentos se intentó estimar el grado de avance de la reacción de carbonatación no solo a partir de la señal obtenida por los analizadores de gases, sino también a partir del análisis químico de la muestra sólida recogida por medio de un ciclón de elevada eficacia situado a la salida del carbonatador. Sin embargo, se descartó esta última opción debido a la carbonatación parcial de la muestra en el bote de recogida (el tiempo de residencia de las partículas sólidas en el depósito del ciclón era muy superior al de las mismas en el carbonatador) que impedía obtener muestras representativas. Por ello, se decidió seguir la reacción de carbonatación únicamente a partir del análisis de la fase gaseosa. Esta metodología requiere la detección de pequeñas variaciones de la concentración de CO_2 en la fase gas, por lo que se ha de garantizar un análisis preciso de la composición de la fase gaseosa y de los flujos de gas alimentados al reactor.

Un ejemplo de la evolución de la concentración de CO_2 obtenida durante un experimento típico de carbonatación puede verse en la Figura 3.9. En esta figura, el $\text{CO}_{2,\text{in}}$ corresponde a la concentración de CO_2 en el gas alimentado al reactor y $\text{CO}_{2,\text{out}}$ a la concentración de CO_2 experimental medida utilizando los dos analizadores disponibles, a 2,4 y 5,4 m respectivamente del punto de inyección de sólidos.



Período	Hora	Descripción
1	16:00	Alimentación de la mezcla de gases al reactor
2	16:05	Inyección del aire de arrastre de sólidos en el reactor
3	16:10	Alimentación del sorbente
4	16:16	Detención de la alimentación de sólido
5	16:26	Detención de la alimentación de aire de arrastre

Figura 3.9 Evolución de la concentración de CO₂ medida durante un experimento típico de carbonatación (Sólido: Cal 1, T_{carb}=670°C, velocidad del gas= 0,9 m/s, caudal de sólidos= 3,2 kg/h)

El experimento comienza con la alimentación al reactor de una mezcla de aire, CO₂ y vapor de agua (cuando es relevante) (Período 1). Los flujos de aire y CO₂ alimentados al carbonatador con los controladores de flujo másico se verifican mediante la medida de la composición del gas en ambos analizadores. Tras ello se alimenta el aire de arrastre de los sólidos (Período 2), diluyendo la concentración de CO₂ dentro del reactor (en este caso, pasando del 7,7% inicial al 5,5%_v de CO₂). Una vez estabilizada la señal y verificados los flujos de aire y CO₂ alimentados, se comienza a alimentar un flujo constante de sólidos en el carbonatador (Período 3), teniendo lugar la reacción de carbonatación y una disminución de la concentración de CO₂. Tras un período de transición de alrededor de los 2 minutos, la concentración de CO₂ alcanza un valor relativamente constante en ambos puntos de medida (en este caso, 5,1%_v y

4,7%_v de CO₂ a 2,4 y 5,4 m respectivamente del punto de inyección de sólidos). En el Período 4 se detiene la alimentación de sólidos y como consecuencia, la concentración de CO₂ se incrementa hasta llegar al valor medido durante el Período 2. Este incremento en el CO₂ tiene lugar de forma rápida hasta alcanzar un punto de transición a partir del cual la concentración aumenta lentamente hasta llegar al valor medido antes de alimentar sólidos. Este segundo tramo lento está asociado a la carbonatación lenta de las partículas sólidas acumuladas en los filtros instalados en los puntos de medida, causada por el bajo flujo de gas (en torno a 1 NI/min) en los tubos de muestreo. La carbonatación residual que tiene lugar en los filtros ha sido tenida en cuenta y descontada de la medida de concentración de CO₂ para calcular el CO₂ capturado por el sólido en el reactor. Así, la cantidad de CO₂ capturado por las partículas retenidas en el filtro se ha calculado a partir de la medida de concentración de CO₂ cuando estas partículas se carbonatan totalmente (cuando se alcanza la concentración de CO₂ inicial, en este caso a t = 16:20) y el valor correspondiente al punto de transición que se alcanza rápidamente al dejar de alimentar sólidos (a t = 16:16 en este caso). Una vez que se ha estabilizado la señal, se cierra el aire de arrastre (Período 5). Durante los Períodos 4 y 5 es importante verificar la estabilidad de los flujos de aire y CO₂, con y sin aire de arrastre, con el fin de comprobar que no ha habido ninguna infiltración de aire adicional en las líneas de los analizadores.

Las principales variables de operación examinadas durante los experimentos de carbonatación en el reactor de flujo en arrastre se encuentran resumidas en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Condiciones de operación examinadas durante los experimentos de carbonatación.

Temperatura del carbonatador (°C)	T_{carb}	590 - 720
Velocidad del gas en el carbonatador (m/s)	u_{carb}	0,5 - 2,0
Fracción volumétrica de CO ₂ a la entrada del reactor	v_{CO_2}	0,05 - 0,30
Fracción volumétrica de H ₂ O a la entrada del reactor	$v_{\text{H}_2\text{O}}$	0 - 0,25
Máxima capacidad de absorción del CO ₂	X_{ave}	0,17 - 0,67
Flujo másico de sólidos (kg/h)	\dot{m}_s	0,3 - 8,0
Diámetro medio de partícula de los sorbentes (μm)	d_{p50}	48 - 53

La velocidad del gas en el reactor se varió entre los 0,5 y los 2,0 m/s con el fin de disponer de distintos tiempos de residencia en el reactor y estudiar el efecto de este parámetro en la cinética de carbonatación. Se realizaron experimentos con distintas concentraciones de CO₂ y vapor de agua con el fin de analizar la influencia de ambos compuestos en la velocidad de reacción.

3.1.5. Procedimiento experimental de calcinación

Los experimentos de calcinación comienzan con el calentamiento progresivo del reactor desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción deseada (790 – 1000 °C) utilizando los elementos calefactores instalados a lo largo del reactor y del calentador eléctrico, así como de las cintas calefactoras colocadas tras el alimentador de sólidos y antes del calentador eléctrico. En la Figura 3.10a se muestra un ejemplo de calentamiento de la instalación con el fin de operar a la máxima temperatura posible. En el caso de los experimentos de calcinación se requiere más tiempo hasta alcanzar un perfil de temperatura estacionario como el mostrado en la Figura 3.10b (alrededor de 5 horas para precalentar las instalación a temperatura próximas a los 900 °C).

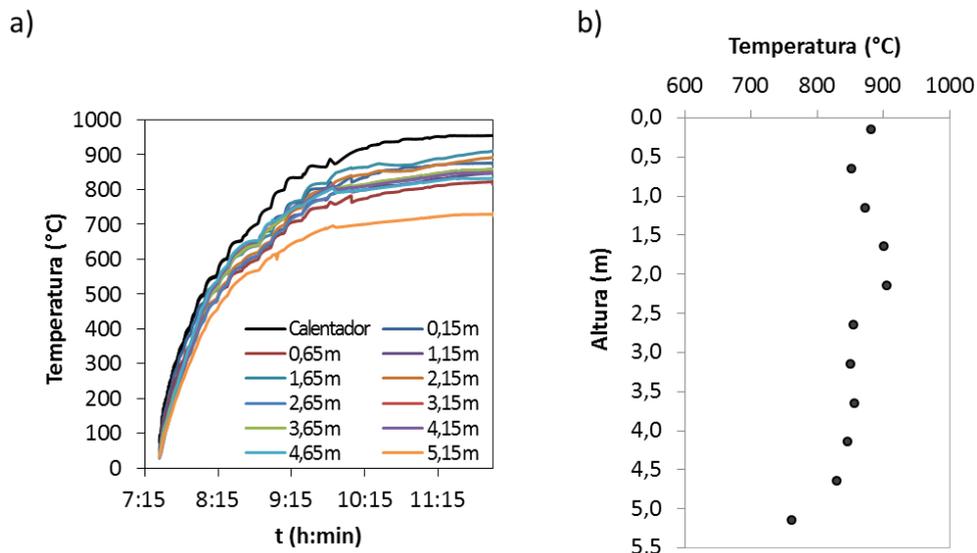


Figura 3.10 Perfil de temperatura en el calcinador durante el calentamiento (a) y una vez alcanzado el estado estacionario

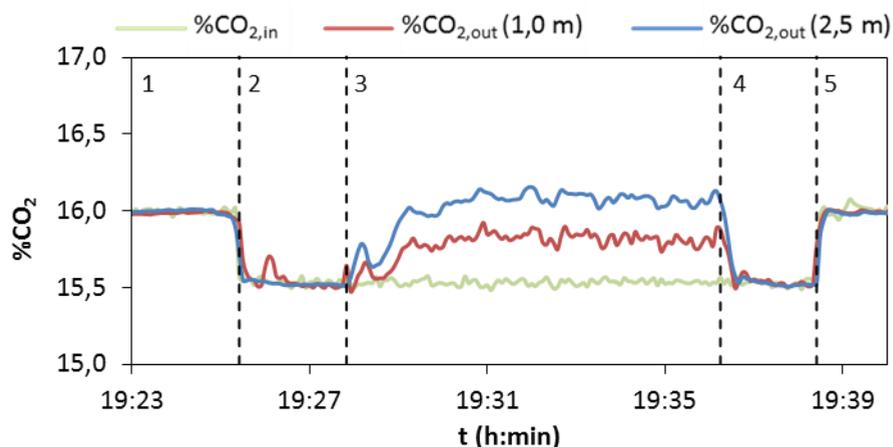
Según se puede ver en dicha figura, se observa una cierta dispersión en el perfil axial de temperaturas a lo largo del reactor que se hace más notable al aumentar la temperatura de operación. Así, como puede verse en este ejemplo existen puntos donde no es posible alcanzar temperaturas cercanas a los 900 °C. Entre ellos destacan los puntos situados a 0,65 m, 4,65 m y 5,15 m desde la inyección de sólidos según la Figura 3.4 (puntos 3, 11 y 12, respectivamente). El primero de ellos (0,65 m) se corresponde con el asentamiento del reactor sobre la estructura que los soporta. Pese a estar apoyado sobre ladrillo refractario y haber aumentado el aislamiento en esta zona, existen unas pérdidas de calor en ese punto que reducen la temperatura en esta zona e imposibilitan alcanzar los 900 °C. En el caso de los dos últimos puntos (4,65 m y 5,15 m) la caída de la temperatura tiene como origen su cercanía a la salida del reactor. Estas zonas más frías provocan una cierta incertidumbre en cuanto a la temperatura a la que las partículas se encuentran

realmente en el reactor y puede dificultar el análisis de resultados. Por esta razón, el punto de alimentación de sólidos se varió en función del perfil de temperatura presente en el reactor buscando llevar a cabo la calcinación en una zona de reacción con un perfil de temperaturas uniforme.

Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción de calcinación y a las limitaciones para poder aportar potencia por medio de los elementos calefactores, los experimentos a temperaturas cercanas a los 900 °C se llevaron a cabo con alimentación de un combustible para aportar el calor extra necesario. En consecuencia, se optó por co-alimentar una mezcla de caliza o raw meal con carbón pulverizado (entre un 5%_{masa} y un 20%_{masa} respecto al total de sólidos) en aquellos experimentos en los que se buscaba operar con temperaturas superiores a los 850 °C.

El hecho de disponer de puntos de medida en el reactor cada 0,50 m permite calcular la extensión de la reacción de calcinación a distintas longitudes de reactor, es decir, a distintos tiempos de residencia durante un mismo experimento. Para calcular la conversión de calcinación a partir de medidas de la fase gas en distintos puntos del reactor es necesario lograr detectar pequeñas variaciones de la concentración de CO₂. Por tanto, al igual que en los ensayos de carbonatación, es necesario garantizar un análisis preciso de la composición de la fase gaseosa y de los flujos de gas alimentados al reactor para estimar de manera fiable la cantidad de CO₂ que se forma durante la calcinación del sólido. Además, durante los experimentos en los que se co-alimenta carbón, es necesaria una estimación fiable de la cantidad de O₂ que desaparece de la fase gas para calcular la cantidad de CO₂ que se genera por combustión.

Un experimento típico de calcinación sin co-alimentación de carbón puede verse en la Figura 3.11, donde $\text{CO}_{2,\text{in}}$ se corresponde con la concentración de entrada de CO_2 en la alimentación al reactor según los controladores de flujo másico y $\text{CO}_{2,\text{out}}$ es la concentración de CO_2 experimental medida en la fase gas en distintos puntos del reactor (a 1,0 m y 2,5 m de distancia desde la alimentación de sólidos localizada en el punto 5 en este ejemplo). Estas concentraciones han de mantenerse invariables cuando no hay reacción, en caso contrario implicaría la existencia de problemas de infiltraciones de aire en las líneas de los analizadores o fugas de aire en el sistema de alimentación de sólidos, por ejemplo.



Período	Hora	Descripción
1	19:23	Alimentación de la mezcla de gases al reactor
2	19:25	Inyección del aire de arrastre de sólidos en el reactor
3	19:28	Alimentación del sólido
4	19:36	Detención de la alimentación de sólido
5	19:38	Detención de la alimentación de aire de arrastre

Figura 3.11 Ejemplo de experimento típico de calcinación (Alimentación en el punto 5, Sólido: Compostilla 36-63 μm , Temperatura media del calcinador=860 $^{\circ}\text{C}$, velocidad del gas=2,05 m/s, caudal de sólidos=0,65 kg/h, fracción volumétrica de CO_2 de entrada= 0,16)

Un experimento típico de calcinación comienza con la alimentación de la mezcla de aire y CO_2 al reactor (Período 1) y la verificación de que la concentración medida por los analizadores y la calculada a partir de las medidas de los controladores de flujo másico es la misma. Posteriormente se alimenta el aire de arrastre (Período 2) que diluye la concentración de CO_2 (pasa del 16%_v al 15,5%_v de CO_2 en el ejemplo representado). Una vez que se verifica que las condiciones a lo largo de la zona de reacción considerada permanecen estables, se pone en funcionamiento el sistema de alimentación de sólidos y se comienzan a inyectar los sólidos en el reactor (Período 3). La concentración de CO_2 incrementa rápidamente debido a la reacción de calcinación de la caliza (y a la combustión del combustible en el caso de que se utilice también carbón) hasta alcanzar un valor constante (en el ejemplo: 15,8%_v y 16,1%_v para los analizadores localizados a 1,0 y 2,5 m de la alimentación respectivamente). Tras unos minutos, se detiene la alimentación de sólidos (Período 4) y empieza a descender la concentración de CO_2 hasta alcanzar el valor previo a la inyección de sólidos. Finalmente se detiene la alimentación de aire de arrastre (Período 5) y se comprueba que la concentración de CO_2 medida es igual a la observada en el Período 1 con el fin de validar la estabilidad del flujo de gas de entrada en el sistema.

Como se ha comentado en el epígrafe 3.1.2, es posible además, seguir la extensión de la reacción de calcinación a partir de las muestras sólidas recogidas en los filtros colocados en las tomas de muestra de los analizadores y/o mediante la utilización de la bomba de extracción de muestras.

En la Tabla 3.5 se encuentran tabuladas las principales variables operacionales examinadas durante los ensayos de calcinación. Como puede verse, se ha

probado un amplio rango de temperaturas, concentraciones de CO₂ y velocidades del gas.

Tabla 3.5 Condiciones de operación examinadas durante los experimentos de calcinación

Temperatura del calcinador (°C)	T_{calc}	790 - 1000
Velocidad del gas en el calcinador (m/s)	u_{calc}	1,08 - 2,20
Fracción volumétrica de CO ₂ a la entrada del reactor	v_{CO_2}	0,00 – 0,90
Flujo másico de caliza (kg/h)	\dot{m}_s	0,20 – 0,75
Diámetro medio de partícula de la caliza (µm)	d_{p50}	7 - 51
Fracción de carbón co-alimentado	$\%_{\text{masa carbón}}$	0,00 - 0,10

3.2. Dispositivo experimental para estudios de segregación

Como se ha indicado anteriormente, la etapa de separación entre el transportador de oxígeno y el sorbente de CO₂ (óxido de calcio) se lleva a cabo en un segregador de lecho fluidizado, que permite la separación de los sólidos por diferencia de propiedades físicas (densidad y/o tamaño de partícula). La predicción del comportamiento fluidodinámico de este tipo de sistemas resulta muy complejo (Chiba et al., 1980; Naimer et al., 1982) ya que coexisten fenómenos de mezcla originados por la acción de las burbujas, junto con fenómenos de segregación provocados por bajas velocidades del gas y diferentes propiedades físicas de los sólidos, que compiten entre sí provocando el movimiento de los sólidos hasta que se alcanza una distribución determinada de equilibrio (Rowe et al., 1972; Gibilaro y Rowe, 1974; Rowe y Nienow, 1976; Chiba et al., 1979; Chiba et al., 1980; Naimer et al., 1982; Beeckmans y Stahl, 1987; Hoffmann et al., 1993; Lim et al., 1995; Wu y Baeyens, 1998; Hoomans et al., 2000; Gilbertson y Eames, 2001; Bokkers et al., 2004; Olivieri et al., 2004; Feng y Yu, 2007; Di Maio et al., 2012). En las mezclas

binarias, las partículas del componente más denso y/o con mayor tamaño de partícula tienden a descender hacia el fondo del lecho mientras que las partículas del menos denso y/o con menor tamaño de partícula tienden a migrar hacia la parte alta del lecho. El componente que tiende a descender es conocido como *jetsam* y el que tiende a ascender como *flotsam* (Rowe et al., 1972; Nienow et al., 1978).

Medir de forma precisa la concentración local de sólidos en un lecho fluidizado y poder predecir el comportamiento fluidodinámico de los mismos, resulta fundamental para el control, operación y optimización del segregador, así como de otros procesos industriales que requieren el uso de reactores de lecho fluidizado (Nieuwland et al., 1996; Leckner, 1998; Werther, 1999; Wall, 2007). Por ello, se ha desarrollado un nuevo procedimiento para determinar la concentración de sólidos de una mezcla binaria en un lecho fluidizado a partir de medidas de la caída de presión en diferentes secciones a lo largo del lecho. A continuación se realiza una descripción detallada del dispositivo experimental utilizado, así como de los materiales empleados y de la metodología experimental seguida. Este procedimiento ha servido de base para medir el grado de segregación de las mezclas y para el desarrollo del modelo de segregación presentado en posteriores epígrafes.

3.2.1. Descripción del dispositivo experimental

Existen numerosas técnicas para cuantificar la concentración local de sólidos en un lecho fluidizado, aunque solo algunas de ellas son adecuadas para mezclas binarias (Yates y Simons, 1994; Nieuwland et al., 1996; Yong, 1996; Werther, 1999; Zheng y Liu, 2011). Quizás el método más simple y económico sea el muestreo o extracción de determinadas secciones del lecho. Este

método consiste en tomar muestras sólidas de diferentes puntos del lecho fluidizado mediante la utilización de una sonda de aspiración (Abanades et al., 1994; Zhang et al., 2009). Los sólidos son posteriormente tamizados (o separados mediante otros procedimientos mecánicos) y pesados para obtener la concentración local. Esto lo convierte en un proceso largo, tedioso y muy intrusivo (Marzocchella et al., 2000; Jin et al., 2009).

Existe también la posibilidad de utilizar métodos más sofisticados que permiten no solo medir la concentración local de sólidos, sino también determinar el perfil de flujo másico de sólidos y la distribución axial y radial de las partículas dentro del lecho en condiciones dinámicas. Los métodos de tomografía se utilizan para obtener imágenes de secciones del lecho por medio de radiación de rayos-X (Bai et al., 2013), resonancia magnética (Sommier et al., 2001) o mediante la medida de la capacitancia eléctrica de los sólidos en movimiento (Rautenbach, 2013). Estos métodos utilizan un sensor rotatorio o varios sensores colocados alrededor del plano de estudio, de manera que los algoritmos lineales obtenidos permiten obtener una imagen transversal del plano a reconstruir (Williams y Xie, 1993). Estas técnicas han sido aplicadas al estudio de los fenómenos de mezcla y segregación de mezclas binarias mostrando una buena capacidad de penetración (Zheng y Liu, 2011). No obstante, las técnicas de tomografía son, en general, complejas y costosas, y su precisión depende en gran medida de la sensibilidad del sensor (Yong, 1996; Zheng y Liu, 2011). Los métodos de atenuación y dispersión basados en los rayos-X, los rayos-gamma o las ondas sonoras son otra alternativa para medir la distribución espacial de los sólidos mediante la detección de cambios en la medida de la absorción de una determinada radiación o del sonido generado por la colisión de las partículas (Seo y Gidaspow, 1987; Nieuwland et al., 1996).

Estas técnicas pueden aplicarse en un amplio rango de condiciones experimentales, pero en muchos casos son costosas debido a la complejidad del sensor y a la necesidad de protección contra la radiación (Yong, 1996; Zheng y Liu, 2011). Las técnicas de medida de capacitancia se pueden utilizar para obtener la concentración de sólidos por medio de varios electrodos que registran los cambios en la constante dieléctrica de la fase presente entre los electrodos (Richtberg et al., 2005; Huang et al., 2017). Las sondas electroestáticas, por otra parte, miden la carga eléctrica adquirida por las partículas durante la fluidización al impactar contra las paredes (Klinzing et al., 1987). Las sondas capacitivas y electroestáticas son generalmente baratas y simples de implementar pero demasiado sensibles al contenido en humedad y al tamaño de partícula (Zheng y Liu, 2011). Cuando los sólidos presentan distintas características visuales y los experimentos pueden llevarse a cabo en dispositivos transparentes, se puede utilizar el análisis de imágenes digitales para estudiar los patrones de circulación de sólidos y calcular propiedades extensivas o locales en el lecho fluidizado (Lim et al., 1990; Lim et al., 1993; Wightman et al., 1996; Yang y Zhu, 2014). Se trata de un método de visualización no intrusivo en el cual se consiguen evitar las perturbaciones físicas del flujo, típicamente creadas por las sondas intrusivas (Goldschmidt et al., 2003; Link et al., 2004). Las imágenes son tomadas por cámaras digitales de alta velocidad y se utiliza un software específico para la adquisición de imágenes y el análisis y procesado de datos. La concentración local de sólidos puede ser obtenida directamente a partir del análisis de las propiedades de la imagen cuando las partículas son lo suficientemente grandes como para ser identificadas en la imagen, o por medio de un procedimiento de calibración en el cual se relaciona la concentración con la luminancia de los píxeles (Grasa y Abanades, 2001; Yang y Zhu, 2015).

En este trabajo se ha desarrollado un procedimiento no intrusivo, para determinar la concentración local de sólidos de una mezcla binaria en un lecho fluidizado a partir de medidas de la caída de presión en diferentes secciones a lo largo del lecho. Se trata además, de un método sencillo y económico en comparación con otros descritos en el párrafo anterior, ya que únicamente requiere sensores de presión que presentan un precio muy inferior al de otros sensores descritos.

El dispositivo experimental utilizado para los estudios de segregación consiste en un tubo cilíndrico de 0,042 m de diámetro interno y 1 m de altura de metacrilato para facilitar el análisis de los resultados. El tubo de metacrilato está soportado sobre una base donde se encuentran una rejilla metálica y una malla porosa que actúan como placa de distribución del gas de fluidización y como soporte para la mezcla sólida. Durante estos ensayos se ha utilizado aire para fluidizar el lecho. El caudal de aire necesario se regula por medio de un controlador másico. Tal y como muestra la Figura 3.12, la columna está equipada con 10 tomas de presión. La primera de ellas está situada prácticamente en la base del tubo de metacrilato y el resto están distribuidas de forma equidistante a lo largo de la columna en intervalos de 0,03 m. Estas se encuentran conectadas de tal manera que permiten la medida de la presión absoluta de la columna (Δp_{10}) y 9 presiones diferenciales ($\Delta p_1 - \Delta p_9$). Para medir la presión se han utilizado sensores piezo-resistivos, cuyas señales han sido recopiladas en un ordenador por medio de un registrador de datos, con el fin de facilitar el análisis de los datos experimentales.

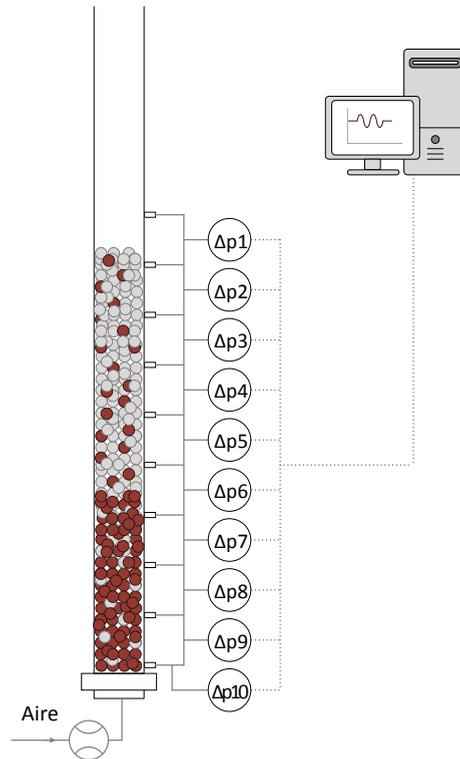


Figura 3.12 Dispositivo experimental empleado en los estudios de segregación

Se realizaron varios diseños y modificaciones de las tomas de presión con el fin de evitar fugas de aire a través de las mismas y evitar problemas de atascos de sólidos. La Figura 3.13 muestra un esquema de las tomas de presión utilizadas durante estos ensayos. Estas consisten en un orificio realizado en la columna, con un diámetro muy pequeño en la mitad de la pared de la columna cercana a los sólidos y un diámetro mayor en la mitad de la pared más alejada de los sólidos. Esto permite colocar una pequeña malla que tapa por completo el orificio de menor tamaño e impide eficazmente el paso de los sólidos. Sobre el orificio, hay una pieza de metacrilato sobre la que rosca un racor que sirve de conexión con el tubo que va hacia el sensor.

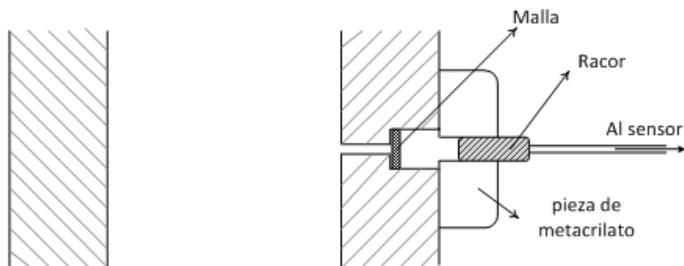


Figura 3.13 Esquema del diseño de las tomas de presión del dispositivo experimental utilizado

3.2.2. Materiales

El estudio de segregación realizado se ha centrado en mezclas binarias. Los materiales empleados para ello han sido mineral de óxido de hierro junto con esferas de vidrio y caliza, que presentan propiedades físicas similares a las del óxido de calcio. Las principales características de estos sólidos se encuentran recogidas en la Tabla 3.6:

Tabla 3.6 Principales propiedades de los sólidos empleados

Sólido	Grupo Geldart	d_p (μm)	ρ (kg/m^3)	u_{mf} (m/s)
Óxido de hierro	B	355 - 400	4600	0,229
Óxido de hierro	B	200 - 250	4600	0,075
Caliza	B	400 - 600	2500	0,171
Esferas de vidrio	C	70 - 110	2500	0,008

La forma de óxido de hierro que se empleó fue hematita (Fe_2O_3). De acuerdo a las especificaciones aportadas por el suministrador del mineral, la densidad del material es de 4600 kg/m^3 y presenta la distribución de tamaño de partícula representada en la Figura 3.14. A la vista de esta y de la influencia del tamaño de partícula en la segregación, se decidió tamizar la hematita con el fin de

acotar al máximo posible el diámetro de partícula. Las dos fracciones elegidas para realizar los experimentos fueron 200 - 250 μm y 355 - 400 μm .

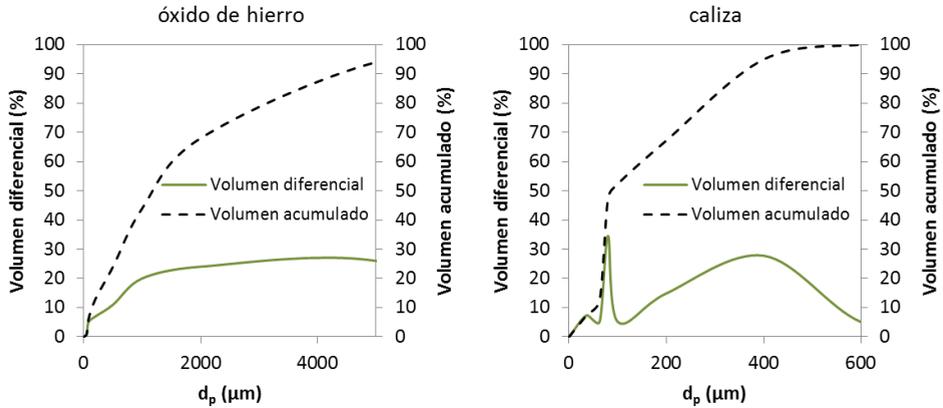


Figura 3.14 Distribución de tamaño de partícula del óxido de hierro y la caliza

Al igual que en el caso del óxido de hierro, se trabajó con dos granulometrías del material sustitutivo del sorbente de CO_2 : esferas de vidrio de 70 - 110 μm y caliza de 400 - 600 μm . Mientras que el primero de ellos fue ya suministrado con ese diámetro de partícula específico, en el caso de la caliza fue necesario llevar a cabo un tamizado de la misma dado que presentaba un rango muy amplio de granulometría. En la Figura 3.14 se muestra la distribución de tamaño de partícula de la caliza, obtenida mediante análisis granulométrico por difracción láser, utilizando el equipo Beckman-Coulter LS 13320 y empleando etanol como agente dispersante. Los tres sólidos empleados presentan buenas características para la fluidización ya que el mineral de óxido de hierro y la caliza se comportan como sólidos del grupo B y las esferas de vidrio pertenecen al grupo A de acuerdo a la clasificación de Geldart (Geldart, 1972).

Las tres mezclas de sólidos estudiadas y sus principales características se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Mezclas estudiadas y sus principales propiedades

Mezcla	Jetsam	Flotsam	u_p/u_f	d_s/d_b
I	Óxido de hierro (200 - 250 μm)	Esferas de vidrio (70 - 110 μm)	9,38	0,39
II	Óxido de hierro (355 - 400 μm)	Esferas de vidrio (70 - 110 μm)	28,63	0,23
III	Caliza (400 - 600 μm)	Óxido de hierro (200 - 250 μm)	2,28	0,45

Las mezclas I y II están compuestas por esferas de vidrio de 70 - 110 μm que actúan como *flotsam* y partículas de óxido de hierro de distinta granulometría (200 - 250 μm y 355 - 400 μm , respectivamente) que actúan como *jetsam*. La mezcla III está compuesta por óxido de hierro (200 - 250 μm) y caliza (400 - 600 μm). Esta mezcla se comporta de manera diferente a las otras dos debido a que los componentes que la conforman intercambian su papel como *flotsam* y *jetsam* en función de la concentración de óxido de hierro presente en el lecho, a pesar de que la velocidad de mínima fluidización de la caliza es más de dos veces superior a la del mineral de hierro. Este fenómeno ya ha sido observado por otros investigadores en trabajos previos (Chiba et al., 1980). Como se muestra en la Figura 3.15a, cuando la cantidad de óxido de hierro presente en el lecho es elevada, este componente se comporta como *jetsam* de forma que la concentración de caliza en la parte baja del lecho es baja. En cambio, cuando la cantidad de óxido de hierro es baja, la caliza asume el papel de *jetsam*, y se concentra en la parte inferior del lecho (ver Figura 3.15b).

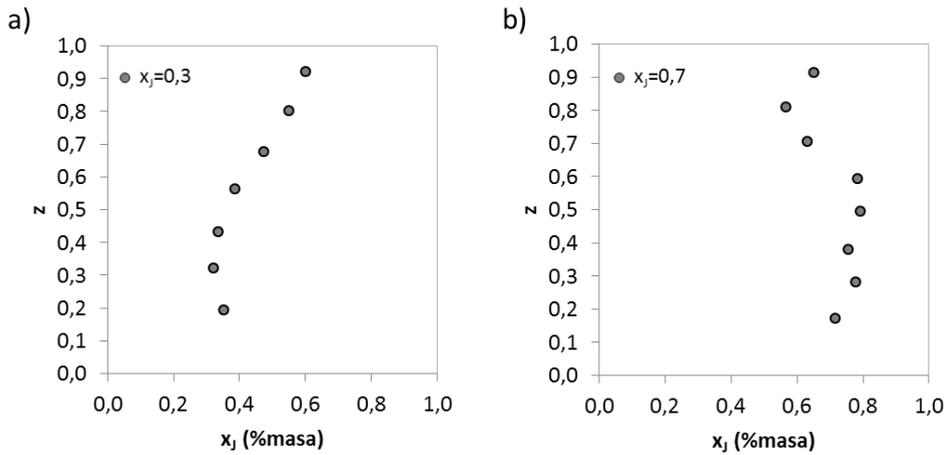


Figura 3.15 Perfil de segregación de la mezcla III obtenido con baja (a) y alta (b) concentración de caliza (x_j hace referencia a la fracción másica de caliza).

3.2.3. Procedimiento experimental

El método propuesto para calcular la concentración de sólidos en una mezcla binaria se basa en la correlación empírica (ecuación [3.1]) propuesta por Cheung et al. (1974):

$$u_{mf} = u_f \left(\frac{u_p}{u_f} \right)^{x_p^b} \quad [3.1]$$

Esta ecuación correlaciona la velocidad de mínima fluidización de la mezcla (u_{mf}) con la velocidad de mínima fluidización de los componentes puros (u_f y u_p) y la fracción másica de sólidos en el lecho (x_p , $x_f=1-x_p$). El subíndice p se refiere al componente con mayor velocidad de mínima fluidización y f al componente con menor velocidad de mínima fluidización. El parámetro b en la ecuación original es un coeficiente con valor constante e igual a 2 (Cheung et al., 1974). Sin embargo, en el procedimiento propuesto, se ha considerado el parámetro b como un coeficiente ajustable que depende de las características

de la mezcla de sólidos con el fin de poder aplicar esta expresión a un mayor número de mezclas sólidas. Por tanto, el parámetro b se obtiene por calibración de manera independiente para cada mezcla.

Para poder aplicar la ecuación [3.1], es necesario calcular en primer lugar, la velocidad de mínima fluidización de los componentes puros (u_p y u_f). Para ello se siguió el procedimiento estándar (Kunii y Levenspiel, 1969) que consiste en medir la caída de presión en diferentes puntos del lecho de sólidos a velocidades del gas de fluidización (u_0) crecientes. Con estas medidas es posible determinar la velocidad de mínima fluidización aplicando la ecuación de Ergun (Ergun, 1952), que para régimen laminar es la siguiente:

$$\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{max} = \left[150 \frac{(1 - \epsilon_{mf})^2}{\epsilon_{mf}^3} \frac{\mu}{(\phi_s d_p)^2} \right] u_{mf} \quad [3.2]$$

donde d_p es el diámetro medio de partícula, μ es la viscosidad del gas, ϕ_s representa la esfericidad de la partícula y ϵ_{mf} la porosidad del lecho en condiciones de mínima fluidización. El valor de la caída máxima de presión en el lecho se obtiene a partir de la masa total de sólidos en el lecho (M_s), el área transversal de la columna (A_{column}), la longitud del lecho (L) y la aceleración de la gravedad (g), de la siguiente forma:

$$\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{max} = \frac{M_s g}{A_{column} L} \quad [3.3]$$

Una vez determinadas u_p y u_f , se requiere seguir un procedimiento de calibración para determinar el parámetro b de la ecuación [3.1]. En un experimento típico de calibración, una mezcla binaria de concentración conocida de cada componente se introduce en la columna. La masa

introducida en la columna puede variar entre los 250 g y los 800 g, dependiendo de la mezcla utilizada. Tras ser introducidos en la columna se somete a los sólidos a intensa fluidización durante unos pocos minutos (a velocidades del gas entre 5 y 10 veces superiores a la velocidad de mínima fluidización del *jetsam*) con el fin de alcanzar una mezcla perfecta de los componentes. Posteriormente, se detiene el flujo de aire abruptamente obteniendo un lecho de sólidos mezclado para la posterior determinación de la velocidad de mínima fluidización de la mezcla (u_{mf}). Este procedimiento de mezcla inicial tiene como fin minimizar la compactación del lecho y la segregación de los sólidos, aunque se trata de fenómenos prácticamente inevitables cuando se trabaja con ciertas mezclas. Esta última debe evitarse debido a que el grado de mezcla inicial del lecho afecta de forma considerable a la curva de caída de presión frente a velocidad del gas (Δp vs. u_0) (Noda et al., 1986) y en consecuencia, a la determinación de la velocidad de mínima fluidización. Por otra parte, si el lecho está compactado, la u_{mf} calculada utilizando la ecuación de Ergun será algo menor que el valor real, ya que habrá menos huecos a través de los cuales el gas pueda fluir y consecuentemente, la variación de la caída de presión con la velocidad del gas será mayor de la esperada antes del alcanzar el punto de fluidización incipiente. La posibilidad de que ocurra este fenómeno evidencia la necesidad de calibrar tanto la ecuación de Cheung (ecuación [3.1]) para las características especiales de los sólidos, como el dispositivo experimental llevando a cabo experimentos con mezclas de sólidos con concentraciones bien conocidas. Mediante el procedimiento utilizado se consiguen minimizar posibles errores en la aplicación de la ecuación de Ergun dado que los valores locales de u_{mf} se obtienen bajo las mismas condiciones, es decir, con niveles similares de compactación del lecho.

Tras este procedimiento inicial de mezclado y defluidización del lecho, se alimentan distintos caudales de aire sin superar la velocidad fluidización incipiente, para obtener suficientes datos de caída de presión y así calcular la u_{mf} de la mezcla binaria. La disponibilidad de 10 puntos de medida de la presión a diferentes alturas a lo largo de la columna permite obtener hasta 9 gráficas experimentales de la presión diferencial frente a la velocidad de gas (más una derivada de la medida de la presión absoluta que ha de ser igual a la suma de las medidas diferenciales). Idealmente, si los sólidos se encuentran perfectamente mezclados, todas las gráficas deberían de tener la misma pendiente. Sin embargo, en la práctica y como ya se ha comentado, la mezcla perfecta de sólidos es difícil de conseguir, observándose algunas disparidades en las medidas de presión debido a la inevitable presencia de un cierto grado de segregación durante la defluidización del lecho. Este procedimiento de medida debe de repetirse varias veces para el rango completo de concentraciones con el fin de obtener suficientes valores de la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}) para distintas composiciones de la mezcla binaria. Finalmente, se determina el parámetro b por ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación [3.1]. Tras ello ya es posible determinar la concentración de sólidos de la mezcla binaria a partir de medidas de su velocidad de mínima fluidización, a partir de la siguiente ecuación basada en la correlación [3.1]:

$$\ln(u_{mf}) = \ln\left(\frac{u_p}{u_f}\right) x_p^b + \ln(u_f) \quad [3.4]$$

Un esquema del procedimiento experimental seguido, se encuentra representado en la Figura 3.16. Este procedimiento se ha empleado para obtener perfiles de segregación experimentales con el fin de modelar la segregación de mezclas binarias de sólidos. En este caso, el punto de partida es

un lecho segregado obtenido tras someter a la mezcla binaria a una velocidad de fluidización superior a la velocidad de mínima fluidización del componente con menor valor de u_{mf} (u_f). El lecho segregado, se somete posteriormente a velocidades crecientes de fluidización (siempre inferiores a u_f para evitar que ocurra cualquier alteración del perfil de concentración) con el fin de obtener suficientes medidas de caída de presión como para determinar el perfil local de concentración aplicando la ecuación [3.4] con el parámetro b adecuado para la mezcla analizada.

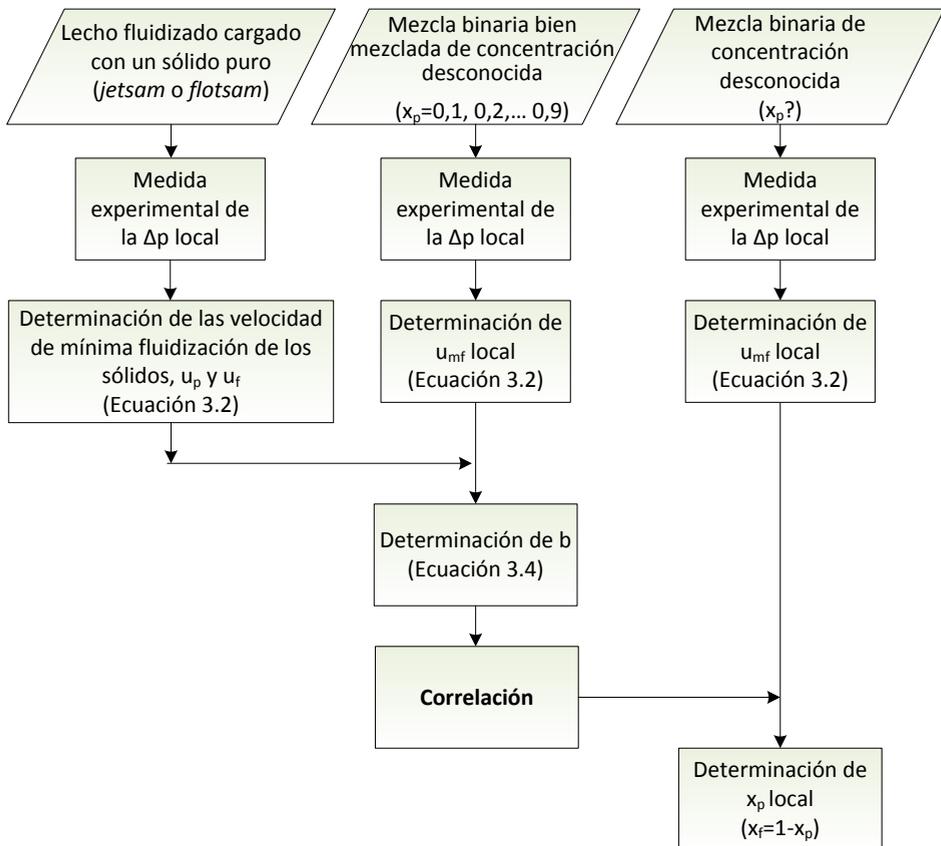


Figura 3.16 Esquema del procedimiento experimental seguido para determinar la concentración

Debido a las características especiales que presenta la mezcla III, es decir, el cambio de comportamiento de los sólidos en función de la concentración, se decidió estudiar únicamente la segregación de las mezclas I y II. En la Tabla 3.8 se muestran las principales condiciones de operación de los experimentos de fluidización realizados. Como se puede ver, fundamentalmente se utilizaron tres fracciones de masa para llevar a cabo los experimentos ($30\%_{\text{masa}}$, $70\%_{\text{masa}}$ y $90\%_{\text{masa}}$). Los caudales de aire de fluidización utilizados en la experimentación, varían entre los 0,04 m/s y los 0,42 m/s en función de la mezcla y la concentración de sólidos estudiada.

Tabla 3.8 Principales características de las mezclas de sólidos y condiciones de operación utilizadas durante los experimentos de fluidización

Mezcla	Jetsam	Flotsam	u_p/u_f	x_j	Rango de u_0 (m/s)
I	Óxido de hierro (200-250 μm)	Esferas de vidrio (70-110 μm)	9,38	0,3	0,04 - 0,12
				0,7	0,06 - 0,17
				0,9	0,06 - 0,19
II	Óxido de hierro (355-400 μm)	Esferas de vidrio (70-110 μm)	28,63	0,3	0,05 - 0,22
				0,7	0,12 - 0,31
				0,9	0,21 - 0,42

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los principales resultados experimentales obtenidos, así como la discusión de los mismos. En primer lugar, se muestran los resultados derivados de los estudios de las etapas de carbonatación y calcinación bajo las condiciones esperadas en un reactor de flujo en arrastre. Estos incluyen un análisis del efecto del tiempo de residencia, de la capacidad máxima de absorción del sorbente (X_{ave}) y de las concentraciones de CO_2 y vapor de agua presentes en la atmósfera de reacción, en el grado de carbonatación alcanzado por el sorbente, así como, un análisis de la influencia de la temperatura, del tiempo de residencia, de la concentración de CO_2 y del área específica del sólido en la extensión de la reacción de calcinación. Para finalizar, se propone un modelo cinético para cada una de las reacciones, con el fin de modelar la carbonatación y calcinación bajo cortos tiempos de contacto entre el gas y el sólido.

En cuanto a los estudios de segregación, en este capítulo se exponen los resultados obtenidos a partir de la metodología desarrollada para determinar la concentración de mezclas binarias a partir de medidas de la caída de presión. Se presenta además un análisis del efecto de la velocidad del gas de fluidización, la concentración de la mezcla y el diámetro de partícula del componente con mayor densidad, en el grado de mezcla y segregación. Por último, se propone una adaptación del modelo de Gibilaro y Rowe (1974) para modelar la segregación de mezclas binarias formadas por sólidos que difieren suficientemente en sus propiedades físicas, como es el caso de las mezclas de transportador de oxígeno y sorbente empleadas en los segregadores de los sistemas avanzados de captura de CO_2 .

4.1. Cinética de la reacción de carbonatación

El objetivo en los experimentos de carbonatación ha sido obtener información cinética sobre la reacción de carbonatación en tiempos cortos de reacción. Los experimentos se llevaron a cabo con cargas bajas de sólidos de manera que, partículas finas en torno a las 50 μm como se detalla en el Apartado 3.1.3, y velocidad terminal por debajo de los 0,05 m/s, se encuentren suspendidas en un gas circulando a velocidades alrededor de los 0,5 - 2 m/s. De esta manera se puede asumir que idealmente, la velocidad de los sólidos en el reactor viene dada por la velocidad del gas. Por otro lado y como se describe en el Apartado 3.1.4, todos los experimentos se llevaron a cabo en condiciones diferenciales respecto al gas con el fin de facilitar el análisis y escalabilidad de los resultados. Esto implica que solo se permiten pequeños cambios en la concentración de CO_2 durante los experimentos de modo que todas las partículas de sorbente que entran en el reactor experimentan idealmente, el mismo entorno de reacción medible y controlable.

Para analizar los resultados, se ha supuesto que el flujo del gas (y por tanto del sólido) sigue un patrón de flujo en pistón bajo las condiciones en las que se realizaron los experimentos de carbonatación. Con el fin de validar esta suposición, se llevaron a cabo una serie de pruebas para caracterizar el reactor. En primer lugar, se comprobó la ausencia de perfiles radiales de concentración de CO_2 en el reactor. Para ello, se fijaron unos caudales determinados de aire y CO_2 y se inyectó un flujo determinado de aire de arrastre a través de sistema de alimentación de sólidos, para posteriormente medir la concentración de CO_2 en distintos puntos radiales del carbonatador (en el centro y laterales del reactor). Como ejemplo, la Figura 4.1 muestra los perfiles de CO_2 obtenidos dentro del carbonatador para dos concentraciones

de entrada de CO_2 distintas (16%_v y 22%_v). Como se puede ver, la concentración de CO_2 medida es prácticamente constante a lo largo de la sección transversal del reactor y no se observan perfiles radiales, indicando una buena mezcla entre el gas que se alimenta a través del calentador y el gas de arrastre de los sólidos a la entrada de la zona de reacción.

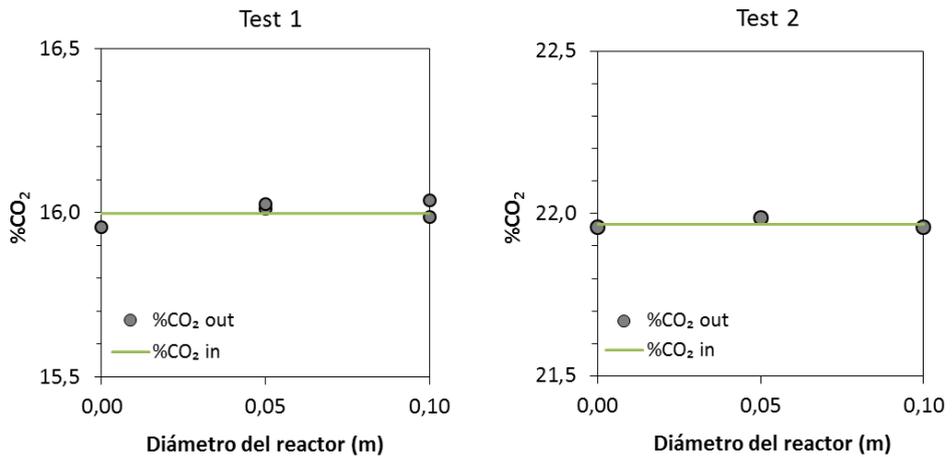


Figura 4.1 Medida de la concentración de CO_2 a distintas posiciones a lo largo de la sección transversal del reactor para distintas concentraciones de CO_2 de entrada: a) 16%_v; b) 22%_v, (0,00 y 0,10 m corresponden a las paredes del reactor y 0,05 m corresponde al centro)

Una vez confirmado que el perfil de concentración radial de CO_2 es uniforme, se llevó a cabo un estudio del patrón de flujo del gas en el interior del carbonatador con el objeto de caracterizar desviaciones respecto al flujo en pistón. Este análisis es necesario para estimar con exactitud el tiempo de contacto entre el sólido y el gas en el interior del reactor y en consecuencia, facilitar la interpretación de los resultados experimentales. Para ello se realizó un análisis de la distribución de tiempos de residencia (DTR).

Los experimentos para caracterizar la DTR se llevaron a cabo en unas condiciones típicas de un experimento de carbonatación (temperatura media

en el reactor de 650 °C, flujo total de gas de 7,3 Nm³/h y velocidad del gas de 0,7 m/s). El comportamiento del flujo del gas se estudió mediante la realización de experimentos en escalón en la concentración de CO₂. Estos pequeños escalones se efectuaron mediante la inyección de aire adicional en la alimentación que diluía el CO₂ en la entrada del reactor.

El grado de dispersión axial en el reactor viene dado por el módulo de dispersión (D/uL). Este puede obtenerse a partir del balance de materia en el reactor sin reacción química:

$$t_r \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D}{uL} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad [4.1]$$

Donde z es la altura del reactor, C_A es la concentración del trazador (CO₂ en este caso), t_r es el tiempo de residencia del gas, u es la velocidad del gas y D el coeficiente de dispersión (Levenspiel, 1999). En recipientes cerrados, como en este caso, se puede relacionar el módulo de dispersión con la varianza (σ) de la curva de distribución por edades (Laan, 1958), de la siguiente forma:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_r^2} = 2 \frac{D}{uL} - 2 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 \left(1 - e^{-uL/D} \right) \quad [4.2]$$

Resulta imposible obtener directamente el grado de dispersión axial existente en el reactor debido a que para poder medir la concentración de CO₂ en el reactor y determinar la curva de distribución por edades, es necesario que el gas atraviese además del reactor, el sistema de análisis del gas. Por ello, será necesario aplicar las ecuaciones [4.1] y [4.2] tanto al conjunto formado por el reactor, la línea del analizador y el analizador, como al conjunto formado únicamente por la línea del analizador y el analizador, para cuantificar la perturbación introducida por el sistema de análisis del gas. Dado que, para

bajos módulos de dispersión ($D/uL < 0,01$), la varianza de un sistema compuesto por varios recipientes conectados en serie (como es en este caso, el reactor, la línea del analizador y el propio analizador) se puede obtener mediante la suma de las varianzas de cada uno de los componentes individualmente (Levenspiel, 1999), es posible calcular la varianza del reactor a partir de la siguiente expresión:

$$\sigma_{reactor}^2 = \sigma_{reactor+l\acute{i}nea\ analizador+analizador}^2 - \sigma_{l\acute{i}nea\ analizador+analizador}^2 \quad [4.3]$$

El módulo de dispersión axial del sistema compuesto por el reactor, la línea del analizador y el propio analizador (denominado como Sistema I) se estimó mediante la inyección de un trazador en forma de escalón en el punto de inyección de sólidos (ver Figura 3.1). La variación de la concentración de CO_2 a la salida del reactor se registró por medio del analizador y se determinó el número de dispersión del Sistema I aplicando la ecuación [4.2]. La misma metodología se empleó para calcular la dispersión causada por el sistema compuesto por el analizador y su línea (denominado como Sistema II). En este caso, el escalón en la concentración de CO_2 se realizó por medio de un sistema de válvulas situado a la entrada de la línea del analizador.

En la Figura 4.2 se encuentran representadas las curvas teóricas y experimentales de concentración adimensional obtenidas a partir de experimentos en escalón ($F(t)$) para los Sistemas I y II. A partir de estos resultados experimentales se ha determinado que el módulo de dispersión (D/uL) del reactor tiene un valor de 0,029 que implica la existencia de una dispersión moderada. Así mismo, se ha calculado un coeficiente de dispersión axial (D) de $0,13 \text{ m}^2/\text{s}$ para las condiciones en las que se realizaron los

experimentos DTR y los experimentos de carbonatación. Estos valores son coherentes con los calculados a partir de la correlación desarrollada por Levenspiel (1958) para describir la dispersión de fluidos a través de tuberías, que predice un módulo de dispersión y un coeficiente de dispersión de 0,037 y $0,16 \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente, para un sistema de este tipo.

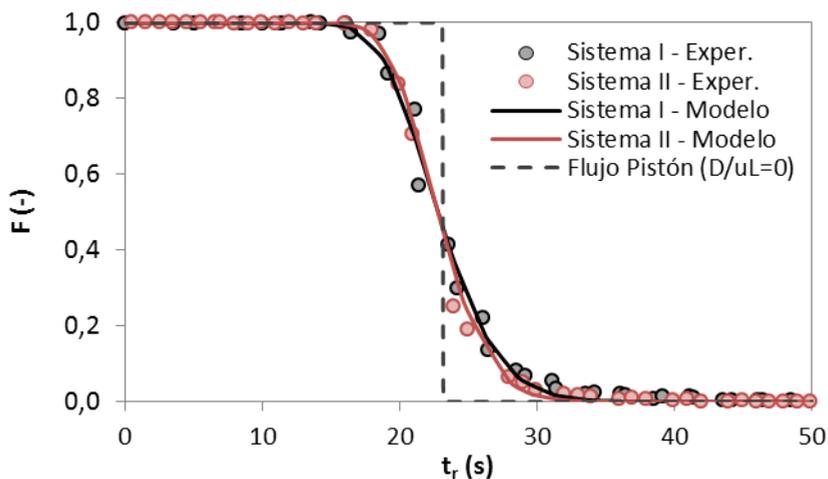


Figura 4.2 Curvas experimentales y teóricas de la concentración adimensional obtenida a partir de experimentos en escalón (El Sistema I está compuesto por el reactor, la línea del analizador y el propio analizador, el Sistema II está compuesto por el analizador y su línea)

La Figura 4.3 muestra la curva $F(t)$ que se obtendría a la salida del reactor tras un cambio brusco en la concentración de CO_2 a la entrada del reactor en forma de escalón asumiendo un módulo de dispersión (D/uL) de 0,029, y la curva $E(t)$ (dF/dt frente al tiempo de residencia normalizado, θ) que representa la curva de respuesta normalizada a una variación de la concentración de CO_2 en la entrada del reactor en forma de pulso. Como se puede observar, el tiempo de residencia real del gas en el reactor es un poco menor que el tiempo de resistencia calculado directamente a partir de la velocidad del gas y la longitud del reactor ($t_{r,\text{real}}=0,92 t_{r,\text{calculated}}$), debido a la existencia de una dispersión

moderada en el mismo. Esta ligera variación se ha tenido en cuenta en el estudio cinético desarrollado a continuación para calcular los tiempos de residencia reales teniendo en cuenta la desviación existente respecto al flujo en pistón.

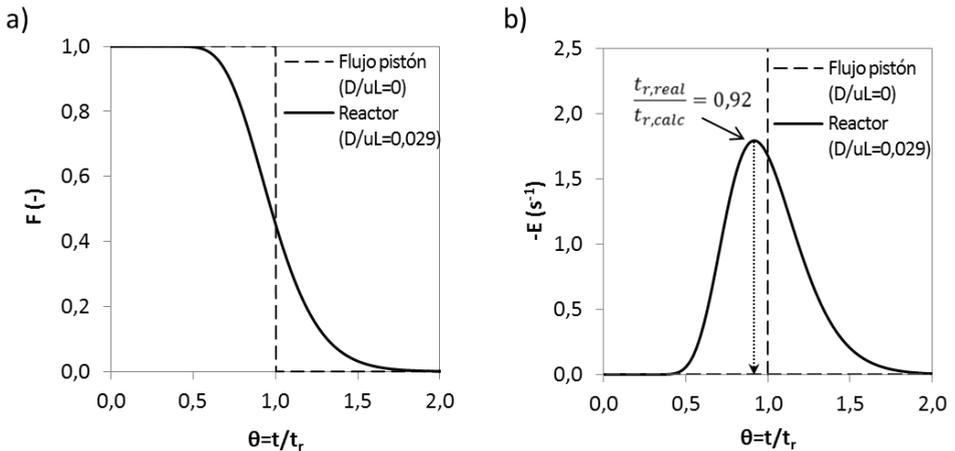


Figura 4.3 a) Predicción de la curva F en el reactor para una señal de entrada en forma de escalón. b) Predicción de la curva E en el reactor para una señal de entrada en forma de pulso.

Como se ha comentado en anteriores apartados, la extensión de la reacción de carbonatación se siguió a partir de la medida de la concentración de CO_2 en la fase gas debido a la imposibilidad de obtener muestras sólidas representativas.

A partir de la información experimental obtenida en cada uno de los experimentos, se puede resolver el siguiente balance de materia:

$$\left(\begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{ eliminado} \\ \text{de la fase gas} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{CaCO}_3 \text{ formado} \\ \text{en la corriente de CaO} \end{array} \right) \quad [4.4]$$

o lo que es lo mismo:

$$F_{\text{CO}_2 \text{ in}} - F_{\text{CO}_2 \text{ out}} = F_{\text{Ca}}(X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}}) \quad [4.5]$$

donde F_{CO_2in} y F_{CO_2out} son los flujos molares de CO_2 a la entrada y a la salida del carbonatador respectivamente, F_{Ca} es el flujo molar de CaO y $(X_{carb}-X_{calc})$ el incremento del contenido en carbonato cálcico en el sorbente. Los flujos molares de CO_2 a la entrada y a la salida pueden estimarse a partir de la medida de los flujos de aire y CO_2 a la entrada y a partir del análisis de la composición del gas medida a la salida del reactor. El flujo molar de CaO se obtiene a partir la composición del sorbente y el flujo de sólidos medido durante el experimento. Conocidos estos datos es posible determinar el incremento en carbonato del sorbente según establece la siguiente ecuación:

$$(X_{carb} - X_{calc}) = \frac{F_{CO_2in} - F_{CO_2out}}{F_{Ca}} \quad [4.6]$$

Se ha utilizado un modelo simple de reacción de partícula para describir la cinética de la reacción de carbonatación bajo las condiciones existentes en un reactor de flujo en arrastre. Este modelo considera que la partícula reacciona con una velocidad de reacción constante hasta alcanzar su máxima capacidad de absorción de CO_2 (X_{ave}), punto a partir del cual se considera que ya no hay reacción (Grasa et al., 2008; Alonso et al., 2009). De acuerdo a este modelo, la velocidad de reacción es función de X_{ave} y de la concentración media de CO_2 en el carbonatador ($\overline{v_{CO_2}}$) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{reactor} = k_s \varphi X_{ave} (\overline{v_{CO_2}} - v_{CO_2,eq}) \quad [4.7]$$

donde $v_{CO_2,eq}$ es la concentración de CO_2 de equilibrio para una determinada temperatura, k_s es la constante de reacción del sorbente y φ es un factor de contacto gas-sólido que incluye las resistencias físicas que afectan a la carbonatación de las partículas y toma un valor de uno cuando la cinética de

reacción es la única etapa controlante (Rodríguez et al., 2011). El incremento en la conversión a carbonato puede ser calculado a partir del tiempo de reacción (t_r) (una vez modificado para tener en cuenta el análisis de dispersión llevado a cabo en el reactor), por medio de la siguiente ecuación:

$$(\text{Incremento de } CaCO_3) = \left(\frac{dX}{dt} \right)_{reactor} t_r \quad [4.8]$$

Combinando las ecuaciones [4.6], [4.7] y [4.8] se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{F_{CO2in} - F_{CO2out}}{F_{Ca}} = k_s \phi X_{ave} (\overline{v_{CO2}} - v_{CO2,eq}) t_r \quad [4.9]$$

donde la constante cinética aparente ($k_s \phi$) puede ser calculada como un parámetro de ajuste comparando los dos términos de la ecuación.

La Figura 4.4 muestra el incremento en la conversión a carbonato para los cinco materiales utilizados (ver Tabla 3.1) obtenido bajo unas mismas condiciones de carbonatación (concentración de $CO_2 = 15\%_v$, tiempo de residencia del gas y del sólido en la zona de reacción = 3 s y temperatura de carbonatación = 650 °C). Como se puede observar, la conversión a carbonato muestra un incremento lineal con la X_{ave} de acuerdo al modelo de reacción asumido en este trabajo (ecuación [4.7]). Estos resultados demuestran que la capacidad de absorción máxima de CO_2 de un material es un parámetro clave en la cinética de carbonatación, independientemente del origen del sorbente.

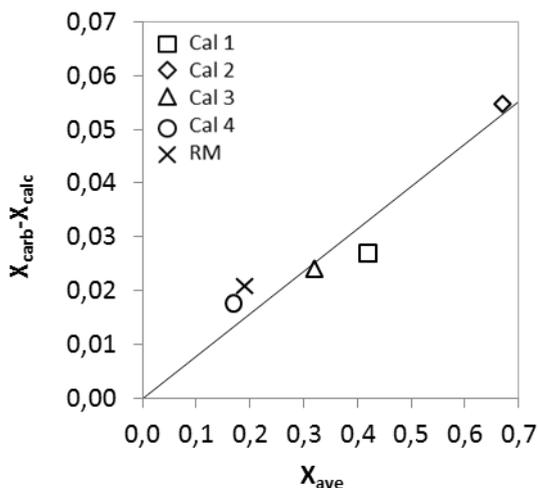


Figura 4.4 Evolución del incremento en la conversión a carbonato para materiales calcinados con distintas X_{ave} ($t_r = 3$ s, atmósfera de reacción con 15% $_v$ de CO_2).

Con el fin de evaluar el efecto del vapor de agua en la cinética de la reacción de carbonatación, se llevaron a cabo experimentos en presencia de vapor de agua (en torno al 25% $_v$ H_2O) en la corriente de gases que simula los gases de chimenea de una cementera. El material utilizado en estos experimentos fue la caliza calcinada Cal 1 (con $X_{ave} = 0,42$). Tal y como se muestra en la Figura 4.5, se obtuvieron mayores conversiones de carbonatación en aquellos experimentos realizados en presencia de vapor de agua, para unas mismas condiciones de concentración de CO_2 (15% $_v$) y tiempo de residencia del gas y del sólido (3 s). Este efecto positivo del vapor de agua en la carbonatación va en consonancia con lo observado previamente por otros autores en experimentos llevados a cabo tanto en reactores de lecho fluidizado como en termobalanza (Sun et al., 2008; Yang y Xiao, 2008; Symonds et al., 2009; Manovic y Anthony, 2010; Arias et al., 2012a; Donat et al., 2012).

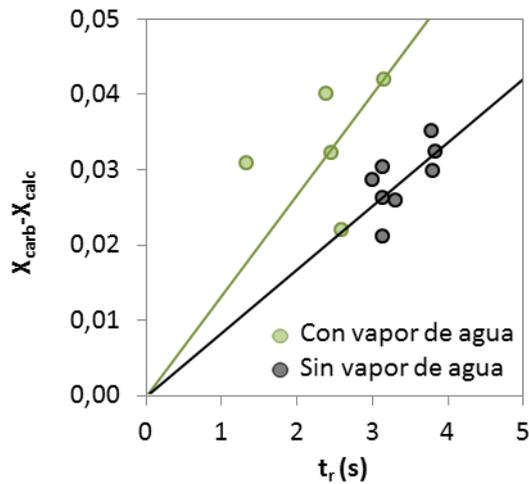


Figura 4.5 Efecto del vapor de agua en la evolución de la conversión de carbonatación en un reactor de lecho en arrastre ($X_{ave}=0,42$; 15% $_v$ CO_2 , 25% $_v$ H_2O , velocidad del gas=0,7 - 2 m/s, flujo de sólidos= 1,8 - 3,5 kg/h)

El efecto de la concentración de CO_2 en la velocidad de reacción también ha sido evaluado. Para ello se han llevado a cabo experimentos con el sólido Cal 1 empleando tres concentraciones distintas de CO_2 en el gas de entrada (5, 15 y 20 % $_v$ de CO_2). A partir de los datos experimentales obtenidos, aplicando la ecuación [4.9], se obtuvo un valor de la constante de reacción aparente ($k_s\phi$) de $0,16 \text{ s}^{-1}$. Este valor de $k_s\phi$ es consistente con otras constantes cinéticas determinadas por otros autores durante estudios de carbonatación para sistemas de carbonatación-calcinación con lechos fluidizados (Charitos et al., 2011; Rodríguez et al., 2011; Arias et al., 2012a; Arias et al., 2013). Como se puede observar en la Figura 4.6, la evolución de la conversión del sólido sigue una tendencia lineal con la concentración de CO_2 , de manera que la pendiente de las líneas de tendencia se corresponde con una cinética de primer orden y por tanto, es coherente con el modelo cinético asumido en este trabajo (ecuación [4.7]).

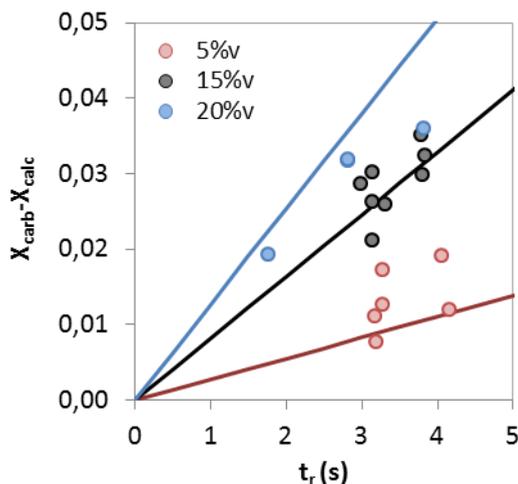


Figura 4.6 Efecto de la concentración de CO_2 en la conversión del sorbente. Las líneas continuas se corresponden con las predicciones del modelo para un valor de $k_s\phi$ de $0,16 \text{ s}^{-1}$; $X_{ave}=0,42$; $0\% \text{ H}_2\text{O}$; $u_g = 0,5 - 2,0 \text{ m/s}$, $\dot{m}_s = 1,8 - 3,5 \text{ kg/h}$

Como puede verse en la Figura 4.7, el modelo de reacción propuesto ajusta razonablemente bien los datos experimentales obtenidos en el reactor de flujo en arrastre con distintas condiciones de presión parcial de CO_2 , contenido en vapor de agua y distinta actividad del material, con valores de la constante aparente ($k_s\phi$) de $0,28 \text{ s}^{-1}$ y $0,16 \text{ s}^{-1}$ para los experimentos realizados con y sin presencia de vapor de agua, respectivamente. Por tanto, todo parece indicar que la cinética de la reacción de carbonatación es de primer orden respecto a la concentración de CO_2 bajo las condiciones probadas en los experimentos realizados. Sin embargo, considerando la dispersión de los resultados, no se pueden descartar órdenes de reacción inferiores a 1. A pesar de ello, los parámetros cinéticos obtenidos en este trabajo establecen la base para la caracterización de la reacción de carbonatación bajo tiempos cortos de residencia del gas y del sólido en el reactor y por tanto, pueden contribuir al diseño de reactores de lecho en arrastre para sistemas de Calcium Looping integrados en plantas de producción de cemento.

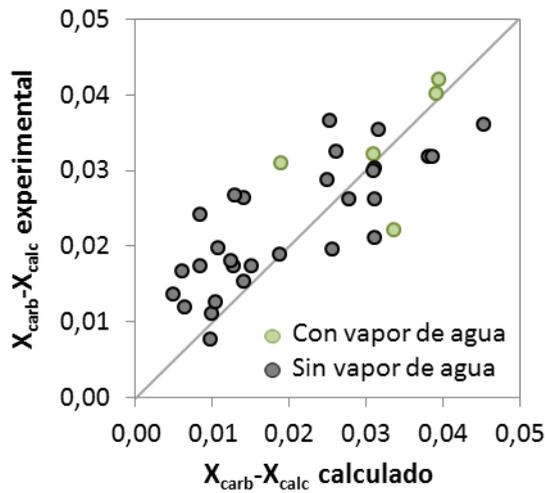


Figura 4.7 Comparación entre el incremento en la conversión del sólido experimental y la calculada de acuerdo al modelo de la ecuación [4.7 y valores de $k_s\phi$ de 0,28 y 0,16 s^{-1} para experimentos llevados a cabo con y sin vapor de agua, respectivamente.

4.2. Cinética de la reacción de calcinación

En los ensayos de calcinación se trabajó con bajas cargas de sólidos que permitan trabajar en condiciones diferenciales respecto al gas, y velocidades del gas (1,08 - 2,20 m/s) muy superiores a la velocidad terminal de las partículas sólidas utilizadas (<0,08 m/s), de manera que se puede considerar de forma ideal, que las partículas circulan a la misma velocidad que el gas. Además, se ha supuesto que bajo las condiciones experimentales empleadas, el gas y consecuentemente, el sólido, siguen un patrón de flujo en pistón.

Para validar la suposición de flujo en pistón en este dispositivo experimental, se analizó el patrón de flujo de gas en el interior de reactor por medio de un análisis de la distribución de tiempos de residencia (DTR). Los experimentos para caracterizar la DTR se llevaron a cabo mediante la inyección de un

trazador en forma de escalón y la medida del cambio brusco de la concentración de CO₂ en el reactor (del 12%_v al 0%_v de CO₂) por medio de un sensor de CO₂. Los ensayos se realizaron con un flujo total de gas de 2,7 m³/h (velocidad del gas de 0,6 m/s) y una temperatura constante en el reactor de 770 °C.

Siguiendo el mismo procedimiento experimental utilizado en el caso de los ensayos de carbonatación para evaluar la desviación respecto al flujo pistón (ver Apartado 4.1), se han obtenido las curvas experimentales y teóricas de concentración adimensional, $F(t)$, para los Sistemas I (reactor + línea del sensor + sensor) y II (línea del sensor + sensor), representadas en la Figura 4.8. A partir de estos resultados experimentales y aplicando las ecuaciones [4.3] y [4.2], se ha obtenido un valor del módulo de dispersión (D/uL) para el reactor de 0,017 que implica la existencia de una dispersión moderada en el mismo. Para las condiciones de los ensayos de DTR se ha calculado un valor del coeficiente de dispersión (D) de 0,05 m²/s. Estos valores son similares a los obtenidos aplicando la correlación para la dispersión de fluidos a través de tuberías desarrollada por Levenspiel (1958) ($D/uL=0,012$ y $D=0,04$ m²/s).

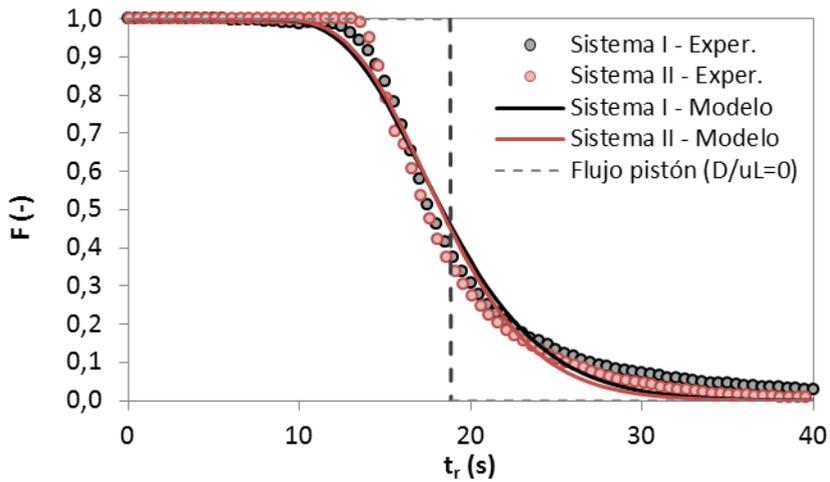


Figura 4.8 Curvas experimentales y teóricas de la concentración adimensional obtenidas a partir de experimentos en escalón (El Sistema I está compuesto por el reactor, la línea del sensor y el propio sensor, el Sistema II está compuesto por el sensor y su línea)

En la Figura 4.9 se encuentra representada la curva $F(t)$ que se obtendría a la salida del reactor tras un cambio brusco en la concentración de CO_2 a la entrada del reactor (entrada en forma de escalón) asumiendo un módulo de dispersión (D/uL) de 0,017, y la curva $E(t)$ que representa la curva de respuesta normalizada a una variación de la concentración de CO_2 en la entrada del reactor en forma de pulso. Como se puede observar, la existencia de una dispersión moderada en el reactor provoca una pequeña discrepancia entre el tiempo de residencia real del gas en el reactor y el tiempo de residencia calculado directamente a partir de la velocidad del gas y la longitud del reactor ($t_{r,\text{real}}=0,95 t_{r,\text{calculated}}$), que ha sido tenido en cuenta en el estudio de la cinética de calcinación llevada a cabo a continuación.

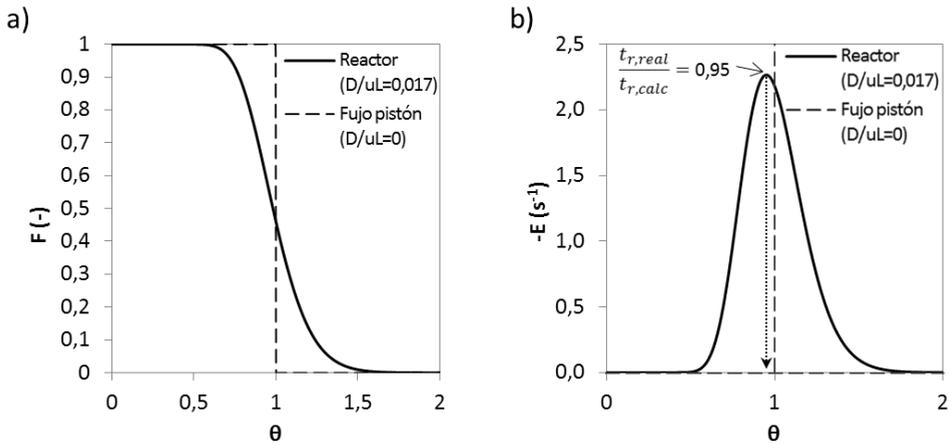


Figura 4.9 a) Predicción de la curva F en el reactor para una señal de entrada en forma de escalón. b) Predicción de la curva E en el reactor para una señal de entrada en forma de pulso.

A partir de la información obtenida en cada experimento se puede resolver el siguiente balance de CO_2 basado en la fase gas para obtener la conversión del sólido (carbonato cálcico) a óxido de calcio (X_{calc}):

$$\left(\begin{matrix} \text{CO}_2 \text{ total} \\ \text{formado} \end{matrix} \right) - \left(\begin{matrix} \text{CO}_2 \text{ formado} \\ \text{por combustión} \\ \text{del carbón} \end{matrix} \right) = \left(\begin{matrix} \text{CaO formado} \\ \text{por calcinación} \\ \text{de CaCO}_3 \end{matrix} \right) \quad [4.10]$$

o lo que es lo mismo:

$$(F_{\text{CO}_2\text{out}} - F_{\text{CO}_2\text{in}}) - F_{\text{CO}_2,\text{comb}} = F_{\text{CaCO}_3\text{in}} X_{\text{calc}} \quad [4.11]$$

donde $F_{\text{CO}_2\text{in}}$ y $F_{\text{CO}_2\text{out}}$ son los flujos molares de CO_2 a la entrada y a la salida del carbonatador respectivamente, y pueden ser obtenidos a partir de los flujos conocidos de aire y CO_2 alimentados y de la medida de la composición de la fase gas a la salida del reactor. $F_{\text{CaCO}_3\text{in}}$ es el flujo molar de CaCO_3 y se obtiene a partir del flujo másico de sólidos alimentado durante el experimento y de la composición del sólido. Finalmente, $F_{\text{CO}_2,\text{comb}}$ es el flujo molar de CO_2 formado

durante la combustión del carbón (cuando sea pertinente) y puede calcularse a partir del balance de masa al O₂:

$$\left(\begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{ formado por la} \\ \text{combustión del carbón} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{O}_2 \text{ que desaparece} \\ \text{de la fase gas} \end{array} \right) \quad [4.12]$$

o lo que es lo mismo:

$$F_{CO_2,comb} = F_{O_2in} - F_{O_2out} \quad [4.13]$$

donde F_{O₂in} y F_{O₂out} son los flujos molares de O₂ a la entrada y en la salida (en el punto de medida) del reactor, respectivamente. Se obtienen a partir de los flujos molares de aire y de la composición del gas medidas en dichos puntos. La extensión de la reacción de calcinación (X_{calc}) puede ser obtenida por tanto, de la siguiente forma:

$$X_{calc} = \frac{F_{CO_2out} - F_{CO_2in} - F_{CO_2,comb}}{F_{CaCO_3in}} \quad [4.14]$$

Como se ha explicado con anterioridad, también es posible obtener la conversión del sólido a partir del análisis químico de las muestras sólidas recogidas con el fin de validar la información experimental por duplicado. Para ello se planea el siguiente balance de masa al carbonato cálcico del sólido:

$$\left(\begin{array}{l} \text{CaCO}_3 \text{ que desaparece} \\ \text{de la fase sólida} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{CaO formado en} \\ \text{la fase sólida} \end{array} \right) \quad [4.15]$$

o lo que es lo mismo:

$$(F_{CaCO_3in} - F_{CaCO_3out}) = F_{CaCO_3,in} X_{calc} \quad [4.16]$$

Donde F_{CaCO_3out} es el flujo molar de sólidos tras pasar por la zona de reacción, determinado a partir del análisis químico de los sólidos recogidos. La conversión de calcinación puede obtenerse entonces de la siguiente forma:

$$X_{calc} = \frac{F_{CaCO_3in} - F_{CaCO_3out}}{F_{CaCO_3in}} \quad [4.17]$$

Borgwardt (1985) propuso un modelo cinético para describir la calcinación de partículas finas de caliza (<90 μm) en experimentos realizados en condiciones diferenciales respecto al gas (como en este caso), en una atmósfera de reacción sin presencia de CO_2 y fijando la temperatura de calcinación en valores comprendidos entre los 700 y los 1000 $^\circ\text{C}$:

$$\frac{d(1 - X_{calc})}{dt} = -S_g(1 - X_{calc})k_B \quad [4.18]$$

Integrando la ecuación [4.18] se obtiene la siguiente expresión para estimar la conversión de calcinación (X_{calc}):

$$X_{calc} = 1 - e^{-k_B S_g t_r} \quad [4.19]$$

donde S_g es el área superficial B.E.T. y k_B es la constante cinética de la reacción de calcinación que varía con la temperatura siguiendo una función tipo Arrhenius, con unos valores de energía de activación y factor pre-exponencial específicos. Con el fin de ajustar los datos experimentales a la ecuación [4.19], se ha tomado como valor de la energía de activación (E_1), el aportado por Borgwardt (1985) en su trabajo (194,5 kJ/mol) y se ha obtenido el factor pre-exponencial (a_1), para cada uno de los materiales estudiados, mediante ajuste por mínimos cuadrados (ver Tabla 4.1).

Como ejemplo, la Figura 4.10 muestra la evolución de la extensión de la reacción de calcinación para tres fracciones distintas de la caliza Compostilla en experimentos realizados en ausencia de CO_2 y a tres temperaturas de calcinación distintas, junto con la predicción del modelo para cada una de las condiciones experimentales probadas (líneas continuas).

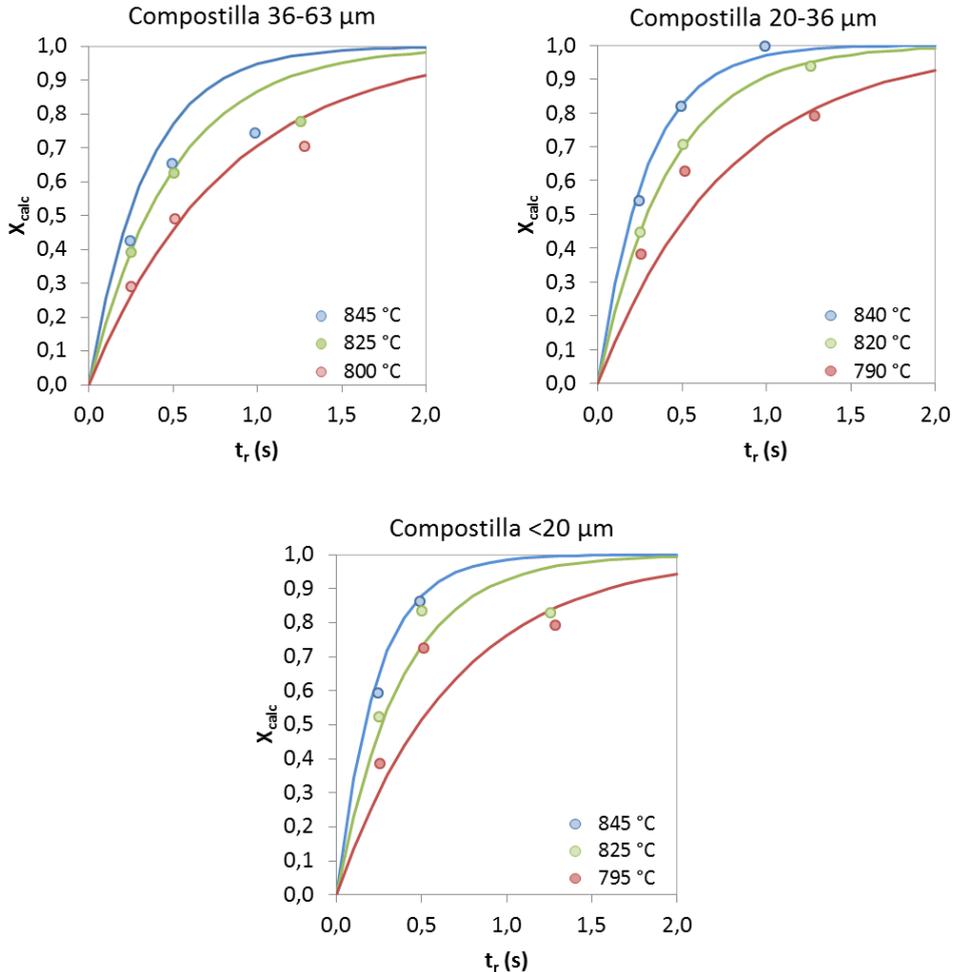


Figura 4.10 Evolución de la conversión de calcinación con el tiempo de residencia para las tres fracciones de Compostilla estudiadas (36-63 μm , 20-36 μm y <20 μm) en experimentos realizados en ausencia de CO_2 . Los datos experimentales vienen representados por puntos y las líneas continuas representan la predicción del modelo de calcinación.

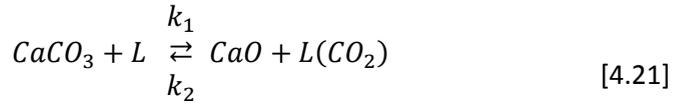
A la vista de la figura, se puede concluir que el modelo de calcinación (ecuación [4.19]) predice de forma adecuada la conversión de calcinación de estos sólidos bajo estas condiciones experimentales específicas. Así mismo, se observa el efecto positivo del área específica del sorbente y de la temperatura de reacción en el grado de calcinación alcanzado.

Sin embargo, este modelo no incluye la influencia de la concentración de CO_2 presente en la atmósfera de reacción en la calcinación y por tanto, no predice de forma adecuada la conversión de calcinación alcanzada cuando la reacción ocurre en presencia de CO_2 . Por ello, se ha propuesto en este trabajo una modificación del modelo desarrollado por Borgwardt (1985) que permite incluir el efecto del CO_2 mediante una redefinición de la constante cinética k_B :

$$X_{calc} = 1 - e^{-\beta(T, P_{CO_2}) S_g t_r} \quad [4.20]$$

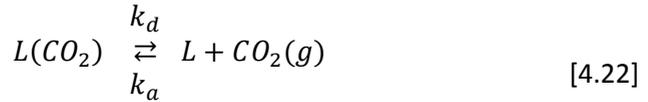
Donde $\beta(T, P_{CO_2})$ es la constante cinética de reacción superficial, dependiente de la temperatura (T) y de la presión parcial de CO_2 (P_{CO_2}). Valverde et al. (2015) formularon un modelo teórico para determinar esa dependencia de la constante de calcinación con T y P_{CO_2} basado en un mecanismo de reacción por el cual la reacción de calcinación tendría lugar en dos etapas: una primera etapa de descomposición química en la que el CaCO_3 del sólido se descompone en CaO y CO_2 que se queda adsorbido sobre los centros activos del sólido, y una segunda etapa de desorción química en la que el CO_2 se desorbe de los centros activos y se libera a la fase gas:

1. Descomposición química:



$$\text{Velocidad de reacción: } r_1 = k_1(1 - \phi) - k_2\phi$$

2. Desorción:



$$\text{Velocidad de reacción: } r_2 = k_d\phi - k_a(1 - \phi)P_{CO_2}$$

Donde L representa los centros activos, L(CO₂) los centros activos en los que se ha adsorbido el CO₂ tras descomponerse el carbonato cálcico, φ es la fracción de centros activos de la superficie del sólido ocupados por CO₂ y (1-φ) es la fracción de centros activos sin CO₂ adsorbido.

En la mayoría de las reacciones gas-sólido que no están limitadas por la difusión (como es este caso dado que se trabaja con sólidos de diámetro de partícula pequeño), el proceso de desorción es muy rápido en comparación con la etapa de descomposición química ($r_1 \gg r_2$) y por tanto, esta es la etapa limitante (Valverde et al., 2015). Teniendo esto en cuenta, se puede escribir la siguiente expresión para la constante cinética:

$$\beta(T, P_{CO_2}) = k_1 \left(1 - \frac{v_{CO_2}}{v_{CO_2,eq}} \right) \frac{1}{1 + K_1 \frac{v_{CO_2}}{v_{CO_2,eq}}} \quad [4.23]$$

donde k_1 y K_1 son constantes dependientes de la temperatura (T) y v_{CO_2} y $v_{CO_2,eq}$ son, respectivamente, la fracción volumétrica de CO₂ presente en la atmósfera

de reacción y la fracción volumétrica de CO₂ de equilibrio para una temperatura determinada. La constante k_1 sigue la ley de Arrhenius:

$$k_1 = a_1 e^{(-E_1/RT)} \quad [4.24]$$

donde a_1 es el factor pre-exponencial y E_1 es la energía de activación de la descomposición química que tiene un valor comprendido entre 100 y 230 kJ/mol según datos encontrados en la literatura (Gallagher y Johnson, 1973; Borgwardt, 1985; Dennis y Hayhurst, 1987; Rao, 1996; García-Labiano et al., 2002; Martínez et al., 2012). Dado que el modelo de Borgwardt (1985) ha resultado adecuado para ajustar los datos experimentales obtenidos en ausencia de CO₂, se han tomado como parámetros cinéticos de la constante cinética k_1 los utilizados para ajustar los datos experimentales obtenidos en esas condiciones (ver Tabla 4.1).

La constante K_1 es la relación entre las constantes k_1 y k_2 y puede expresarse de la siguiente forma de acuerdo a la ecuación de van't Hoff:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2} = A_1 e^{(-\Delta_1 H^0/RT)} \quad [4.25]$$

donde A_1 es una constante adimensional y $\Delta_1 H^0$ es el cambio de la entalpía estándar de descomposición química y tiene un valor de 150,0 kJ/mol (Valverde et al., 2015). Sustituyendo las ecuaciones [4.24] y [4.25] en la [4.23], se obtiene la siguiente ecuación para la constante cinética:

$$\beta(T, P_{CO_2}) = a_1 e^{(-E_1/RT)} \left(1 - \frac{v_{CO_2}}{v_{CO_2,eq}} \right) \frac{1}{1 + A_1 e^{(-\Delta_1 H^0/RT)} \frac{v_{CO_2}}{v_{CO_2,eq}}} \quad [4.26]$$

Combinando las ecuaciones [4.20] y [4.26][4.26, se obtiene la siguiente expresión para derivar la conversión de calcinación:

$$X_{calc} = 1 - e^{-a_1 e^{(-E_1/RT)} \left(1 - \frac{v_{CO_2}}{v_{CO_2,eq}}\right) \frac{1}{1 + A_1 e^{(-\Delta_1 H^0/RT)} \frac{v_{CO_2}}{v_{CO_2,eq}}} S_g t_r} \quad [4.27]$$

Como puede verse, cuando la fracción volumétrica de CO₂ (v_{CO₂}) es igual a cero, la expresión [4.27] se simplifica, resultando en el modelo desarrollado por Borgwardt (1985).

Finalmente, el parámetro cinético A₁ se obtiene por ajuste de mínimos cuadrados entre la ecuación [4.27] y los datos de X_{calc} experimentales (ecuaciones [4.14] y [4.17]). En la Tabla 4.1 se encuentran tabulados los parámetros cinéticos correspondientes a la calcinación de cada uno de los materiales utilizados.

Tabla 4.1 Parámetros cinéticos de los sólidos estudiados

Material	a ₁ (mol/m ² s)	E ₁ (kJ/mol)	A ₁ (-)	Δ ₁ H° (kJ/mol)
Compostilla	12,0x10 ⁶	194,6	144,4x10 ⁶	150,0
Calcare	14,2x10 ⁶	194,6	121,9x10 ⁶	150,0
Vernasca	3,8x10 ⁶	194,6	148,1x10 ⁶	150,0

Como se ha comentado anteriormente, para la realización de experimentos a elevada temperatura ha sido necesario coalimentar carbón. Cuando se coalimenta carbón, la temperatura efectiva que realmente experimentan las partículas que lo rodean no es la medida por los termopares en el interior del reactor, sino una temperatura superior como consecuencia de fenómenos de combustión difíciles de modelar. En las condiciones de experimentación, se ha calculado que la temperatura de llama adiabática puede variar entre los 960 °C

y los 1300 °C, en función de los caudales de gases y de la proporción de carbón y sólidos alimentados. Además, se ha estimado que no existe resistencia a la transmisión de calor en los sólidos empleados al tratarse de partículas de tamaño muy fino ($<63 \mu\text{m}$). Estos dos hechos de forma conjunta explican que, aunque el termopar no sea capaz de percibirlo, la combustión del carbón puede causar un incremento local e instantáneo de temperatura provocando que la reacción de calcinación tenga lugar realmente a temperaturas superiores a las medidas por el termopar.

Para validar esta hipótesis, se realizaron experimentos de calcinación con co-alimentación de carbón fijando una concentración de CO_2 y una temperatura de reacción de acuerdo a la medida de los termopares, para los cuales no debería de producirse la reacción de calcinación por ser la concentración de equilibrio de CO_2 inferior a la presente en el interior del reactor. Sin embargo, en estos experimentos se observó que tenía lugar la reacción de calcinación y que se alcanzaban conversiones mayores, cuanto mayor era la proporción de carbón co-alimentado. Un ejemplo de ello se muestra en la Figura 4.11, donde se han representado además, las predicciones del modelo considerando la temperatura medida por los termopares (línea continua), es decir, una conversión nula, y las predicciones del modelo considerando que las partículas experimentan una temperatura superior (líneas discontinuas) que sí ajustan satisfactoriamente los resultados experimentales. Además se puede observar que a mayor porcentaje de carbón, mayor es la temperatura efectiva que experimental las partículas. Este resultado va en concordancia con el hecho de que a mayor cantidad de carbón quemado, mayor temperatura de llama adiabática.

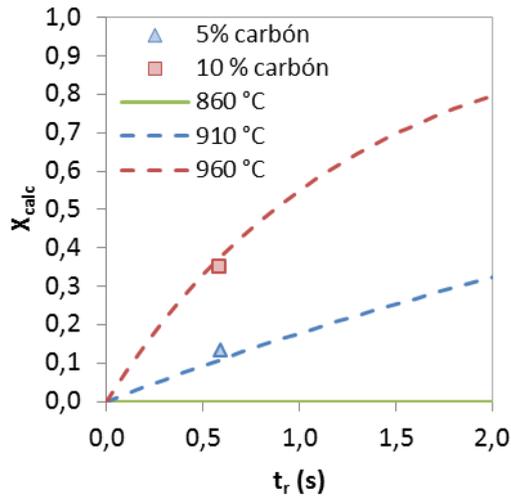


Figura 4.11 Conversión de calcinación alcanzada por el sólido (Compostilla de 36-63 μm) en experimentos realizados a 860 °C, en una atmósfera de reacción con un 60%_v de CO_2 y con coalimentación de carbón (los triángulos representan los experimentos realizados con un 5% de carbón y los cuadrados con un 10% de carbón). La línea continua representa la predicción del modelo para esas condiciones y las líneas discontinuas la predicción del modelo asumiendo que las partículas experimentan una temperatura superior a la medida por los termopares.

A la vista de estos resultados obtenidos, se realizó un estudio para calibrar la temperatura efectiva de calcinación cuando se llevan a cabo experimentos con co-alimentación de carbón. De ese estudio se derivó que el incremento de temperatura teórico que experimentan las partículas con respecto a la medida por el termopar (ΔT), es proporcional al porcentaje de carbón alimentado. A partir de varios experimentos similares a los mostrados en la Figura 4.11, se estimó que la temperatura efectiva de calcinación durante los experimentos de calcinación con co-alimentación se puede estimar a partir de la temperatura medida por los termopares y el porcentaje de carbón en la mezcla, mediante la siguiente correlación: $T_{\text{efectiva}} = T_{\text{medida}} + 10 * \%_{\text{masa carbón}}$.

En las Figura 4.12 y Figura 4.13, se encuentran representados distintos ejemplos de la evolución de la conversión de calcinación con el tiempo de

residencia bajo distintas condiciones de concentración de CO_2 y temperatura de reacción, en experimentos llevados a cabo con y sin co-alimentación de carbón.

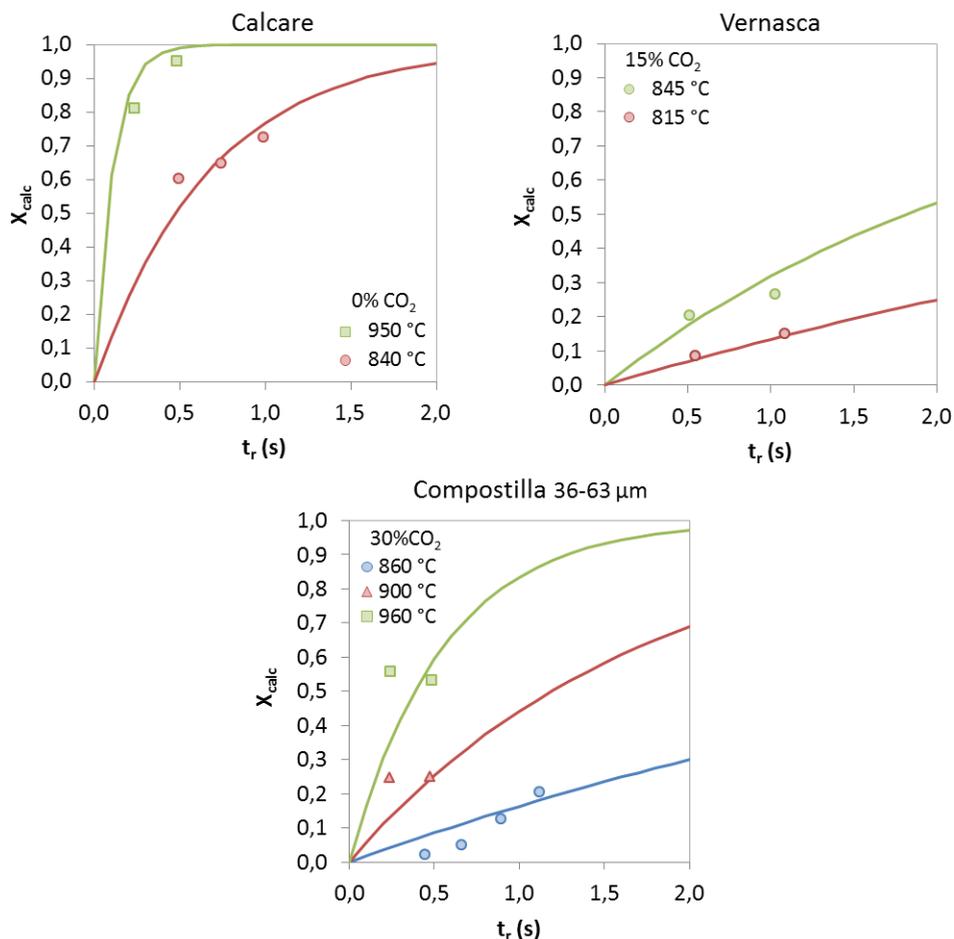


Figura 4.12 Efecto de la temperatura en la conversión de calcinación para distintos materiales y concentraciones de CO_2 en la atmósfera de reacción. Los círculos representan experimentos realizados sin carbón y los triángulos y cuadrados, aquellos realizados con un 5 y un 10 %_{masa} de carbón, respectivamente. Las líneas continuas representan la predicción del modelo para esas condiciones.

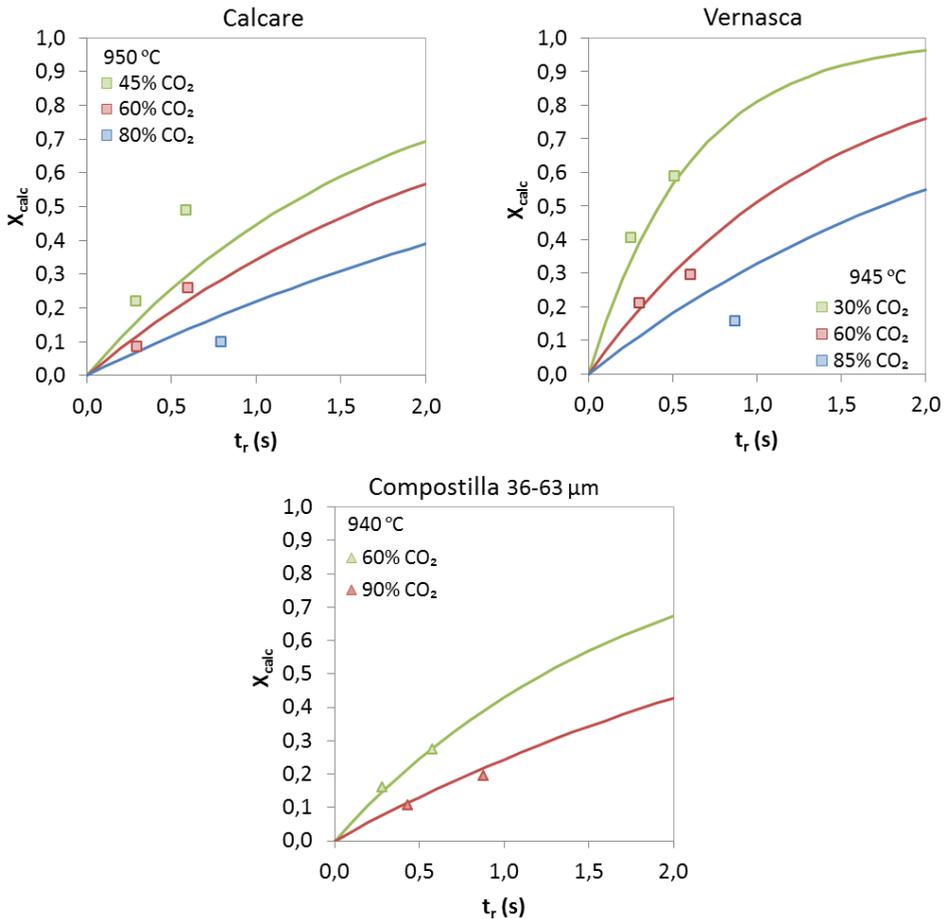


Figura 4.13 Efecto de la concentración de CO₂ presente en la atmósfera de reacción en la conversión de calcinación para distintos materiales y temperaturas de reacción. Los círculos representan experimentos realizados sin carbón y los triángulos y cuadrados, aquellos realizados con un 5 y un 10 %_{masa} de carbón, respectivamente. Las líneas continuas representan la predicción del modelo para esas condiciones.

En la primera de ellas se muestra el efecto positivo de la temperatura en el grado de calcinación alcanzado, es decir, que para una atmósfera de reacción determinada, se alcanzan mayores conversiones de calcinación cuanto mayor es la temperatura de reacción. Por otra parte, en la Figura 4.13 se puede ver

como a mayores concentraciones de CO_2 en la atmósfera de reacción, se alcanzan menores conversiones para una misma temperatura de reacción.

Finalmente, se representa en la Figura 4.14 una comparación entre la conversión de calcinación experimental y la calculada a partir del modelo representado en la ecuación [4.27] tomando como parámetros cinéticos los mostrados en la Tabla 4.1, y corrigiendo la temperatura efectiva de las partículas en aquellos experimentos realizados con carbón.

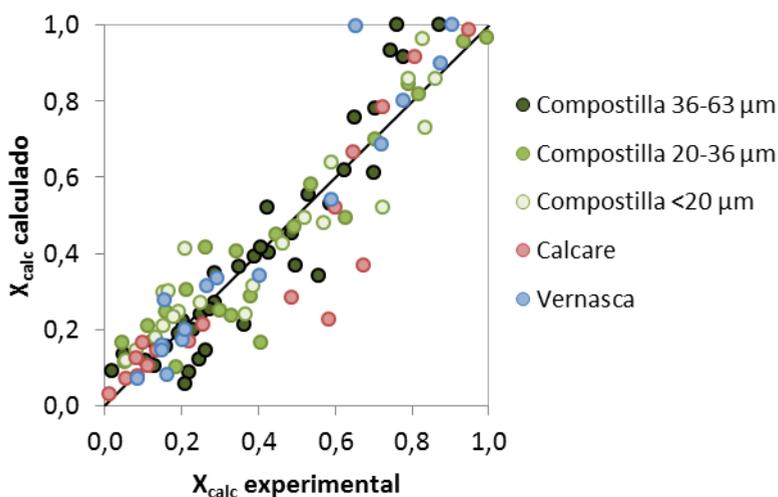


Figura 4.14 Comparación entre la conversión de calcinación experimental y la calculada a partir del modelo propuesto

Como puede verse en la Figura 4.14, el modelo consigue ajustar de forma satisfactoria los datos experimentales de los cinco sólidos estudiados en experimentos llevados a cabo bajo distintas condiciones de reacción. Por todo ello, se puede confirmar la idoneidad del modelo propuesto para predecir la extensión de la reacción de calcinación de *raw meals* y calizas de diámetro pequeño de partícula, en un reactor de flujo en arrastre.

4.3. Segregación

En este apartado se estudia la segregación en lechos fluidizados de mezclas sólidas binarias formadas por el transportador de oxígeno (mineral de hierro) y el sorbente (óxido de calcio). Como se ha indicado anteriormente, en una primera fase se desarrolló una metodología que permitió determinar los perfiles de concentración de ambos compuestos a partir de medidas de la caída de presión. Posteriormente, se utilizaron los datos experimentales para adaptar un modelo de segregación a este tipo de mezclas binarias en las que los sólidos que la constituyen difieren significativamente en sus propiedades físicas (densidad y/o tamaño de partícula).

4.3.1. Determinación de la concentración de mezclas binarias

La Figura 4.15 muestra dos ejemplos de los resultados obtenidos durante la determinación del cálculo de la velocidad de mínima fluidización, donde se muestra la caída de presión medida a distintas alturas del lecho en función de la velocidad del gas. En ambos se ha registrado la caída de presión a 8 alturas diferentes, permitiendo obtener 7 valores diferentes de Δp (numerados de 3 a 9 en la leyenda de la Figura 4.15). Estos casos se han obtenido con una mezcla compuesta por un 30% en masa de esferas de vidrio (con un d_p de 70 - 110 μm) y un 70% en masa de partículas de óxido de hierro (con un d_p de 200 - 250 μm). Como se ha indicado en el Apartado 3.2.3, para determinar la velocidad de mínima fluidización, la mezcla se somete a una mezcla intensa utilizando un caudal de aire elevado (0,22 m/s). Como se muestra en la Figura 4.15a, la caída de presión incrementa con la velocidad del gas siguiendo una tendencia lineal hasta llegar a un valor máximo que se corresponde con el estado de fluidización completa de la mezcla (ecuación [3.3]). Se ha realizado un ajuste

lineal de los puntos obtenidos en cada altura de acuerdo a la ecuación [3.2] para determinar el término entre corchetes a partir de la pendiente. Este término debe ser constante para las distintas alturas si la mezcla de los sólidos es perfecta a lo largo de todo el lecho. Como puede verse en la figura, se observan pequeñas diferencias debido a la existencia de un ligero grado de segregación en la columna que resulta inevitable como se ha comentado en el epígrafe 3.2.3. Este ejemplo mostrado en la Figura 4.15a forma parte de los experimentos realizados para determinar la calibración de la ecuación [3.4] necesaria para obtener el perfil de concentración de sólidos a partir de un simple conjunto de medidas de la caída de presión.

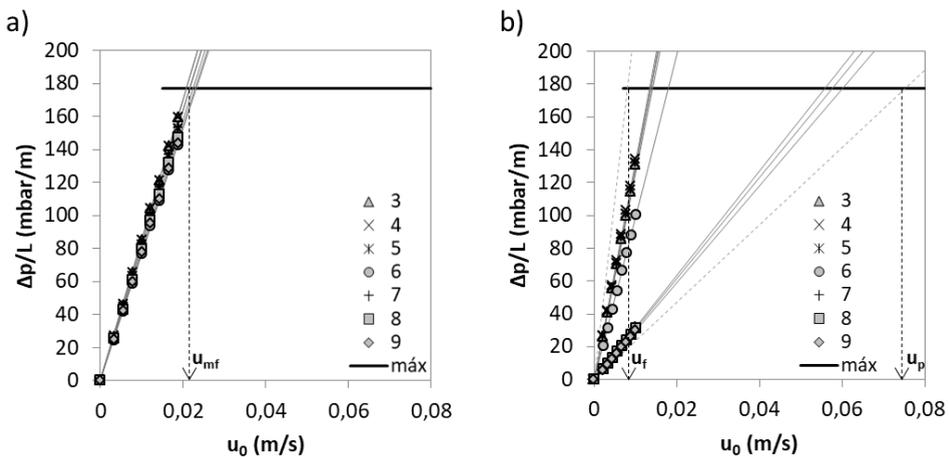


Figura 4.15 Determinación de la velocidad de mínima fluidización de una mezcla compuesta por 70% en masa de óxido de hierro ($d_p = 200-250 \mu\text{m}$) y 30% en masa de esferas de vidrio ($d_p = 70-110 \mu\text{m}$) a partir de medidas de presión tomadas a 8 alturas diferentes: a) mezcla completa de los sólidos; b) lecho de sólidos parcialmente segregado

En la Figura 4.15b se muestra, con fines comparativos, la misma determinación llevada a cabo después de provocar una segregación parcial del lecho, es decir, después de someter a los sólidos a una velocidad de fluidización más baja (0,09 m/s) que origina una cierta separación de los componentes de la mezcla. En

dicha figura se observan tres valores de u_{mf} en distintas alturas del lecho, indicando una distinta concentración local de sólidos. El valor más bajo de u_{mf} (0,012 m/s) se corresponde con la parte superior del lecho (puntos 3 a 5), donde hay una mezcla de ambos materiales con una concentración de óxido de hierro de 0,48 ($x_p = 0,48$), mientras que el valor más alto de u_{mf} (0,053 m/s) se corresponde con la parte más baja del lecho (puntos 7 a 9), donde se concentra el material de hierro ($x_p = 0,94$). Finalmente, el valor intermedio de u_{mf} (0,016 m/s) se obtiene en una zona de interfase con una concentración $x_p = 0,62$ (punto 6).

A partir de la información experimental obtenida sobre la variación de la velocidad de mínima fluidización para diferentes composiciones de una mezcla binaria sólida determinada, se ajustó el parámetro b de la ecuación de Cheung (ecuación [3.4]). En la Figura 4.16 se encuentran representadas las curvas de calibración obtenidas para las tres mezclas binarias estudiadas en este trabajo. En la Tabla 4.2 se muestran las principales características de estas mezclas y los valores del ajuste.

Tabla 4.2 Principales características de las mezclas estudiadas

Mezcla	u_p/u_f	b	Coefficiente de correlación	RSD_{comb} (%)
I	9,38	$1,88+0,79x_p$	0,98	4,53
II	28,63	3,02	0,93	5,72
III ¹	2,28	1,93	0,97	6,91

¹ Los sólidos que componen la mezcla intercambian su papel como *flotsam* y *jetsam* en función de la concentración de la mezcla (Chiba et al., 1980)

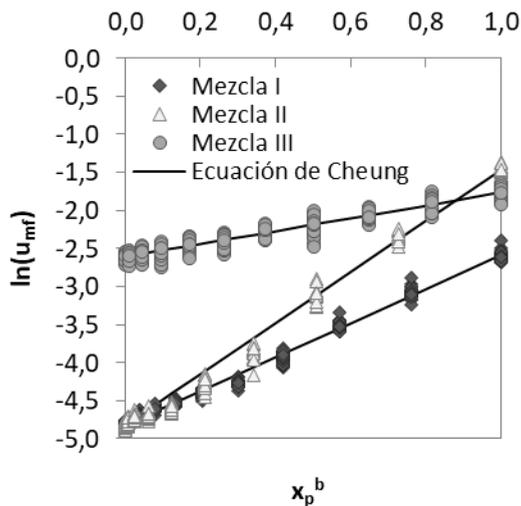


Figura 4.16 Variación de la velocidad de mínima fluidización de las mezclas sólidas con valores ascendentes de la concentración de jetsam (x_p). Mezcla I está compuesta de óxido de hierro de 200-250 μm y esferas de vidrio de 70-110 μm ; la mezcla II está compuesta de óxido de hierro de 355-400 μm y esferas de vidrio de 70-110 μm ; la mezcla III está compuesta de caliza de 400-600 μm y óxido de hierro de 200-250 μm .

La mezcla III está compuesta por caliza de diámetro de partícula de 400 - 600 μm y mineral de óxido de hierro de 200 - 250 μm . En este caso, el ajuste de resultados experimentales resultó en un valor del exponente de 1,93. Este valor es muy similar al $b=2$ establecido por Cheung a pesar de tratarse de una mezcla de características especiales con respecto a las otras dos, ya que como se indicó en el Apartado 3.2.2, estos dos sólidos intercambian su papel como *flotsam* y *jetsam* en función de la concentración de la mezcla (Chiba et al., 1980). En el caso de la mezcla II, compuesta por óxido de hierro de 355 - 400 μm y esferas de vidrio de 70 - 110 μm , se obtuvo un valor de 3 para el parámetro b . Para la mezcla I, compuesta de óxido de hierro de 200 - 250 μm y esferas de vidrio de 70 - 110 μm , la variación de la velocidad de mínima fluidización en función de la composición de la mezcla, no puede ser ajustada de forma precisa utilizando un valor constante para el parámetro b en la

ecuación de Cheung. En este caso, esta ecuación se ajusta mejor a los datos experimentales si se considera que el parámetro b es función de la fracción en masa de *jetsam* (ecuación [4.28]). Los valores de b_0 y a resultantes del ajuste con los datos experimentales son 1,88 y 0,79, respectivamente.

$$b = b_0 + a x_p \quad [4.28]$$

Se debe de tener en cuenta que estos ajustes del exponente de la ecuación de Cheung son necesarios para mejorar la calidad del ajuste de calibración de una mezcla específica.

Con el fin de cuantificar la calidad de los ajustes, se ha calculado la desviación estándar (SD) y la desviación estándar relativa (RSD) para cada conjunto de experimentos llevados a cabo utilizando la misma fracción másica. En estos experimentos la RSD (ecuación [4.31]) es el ratio entre la desviación estándar (ecuación [4.30]) y la velocidad de fluidización media ($\overline{u_{mf(i)}}$) (ecuación [4.29]) calculada para una determinada mezcla de sólidos (i). Esto permite evaluar la dispersión de los resultados experimentales para cada mezcla binaria probada.

$$\overline{u_{mf(i)}} = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} u_{mf(i,j)} \quad [4.29]$$

$$SD_i = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum_{j=1}^{n_i} (u_{mf(i,j)} - \overline{u_{mf(i)}})^2} \quad [4.30]$$

$$RSD_i = \frac{SD_i}{\overline{u_{mf(i)}}} \times 100 \quad [4.31]$$

Finalmente, el cálculo de la desviación estándar relativa combinada (ecuación [4.32]) a partir de las desviaciones estándar relativas individuales (RSD) permite evaluar la calidad del método propuesto para explicar los datos experimentales:

$$RSD_{comb} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) RSD_i^2}{\sum_{i=1}^k n_i - 1}} \quad [4.32]$$

La desviación estándar relativa (RSD) calculada para las tres mezclas estudiadas se muestra en la Figura 4.17. En los tres casos se obtienen valores de RSD menores del 10%. Además, se ha calculado la desviación estándar relativa combinada (RSD_{comb}) para las tres mezclas obteniendo valores inferiores a $\pm 6,9\%$ (ver Tabla 4.2), un valor muy próximo al obtenido originalmente por Cheung et al. (1974).

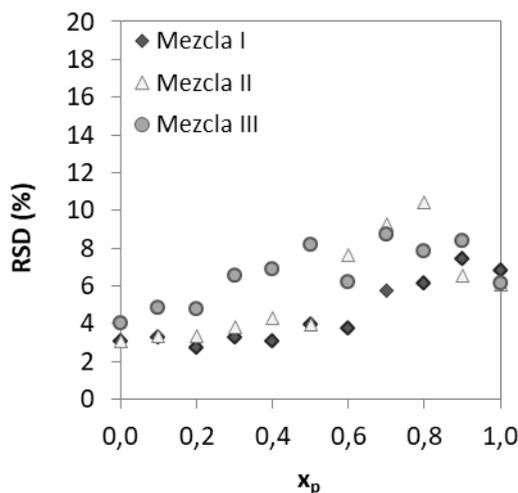


Figura 4.17 Variación de la desviación estándar relativa con la concentración de jetsam para las tres mezclas estudiadas.

Se llevaron a cabo experimentos adicionales con mezclas de sólidos conocidas con el fin de confirmar la fiabilidad de la metodología propuesta para determinar la composición de un lecho a partir de medidas experimentales de u_{mf} . Las fracciones en masa, experimentales y calculadas, de los experimentos realizados con las tres mezclas pueden verse en la Figura 4.18. En los tres casos se obtuvieron coeficientes de correlación superiores a 0,93. Esto demuestra que la metodología propuesta y los parámetros calculados permiten predecir de manera adecuada la composición de estas mezclas.

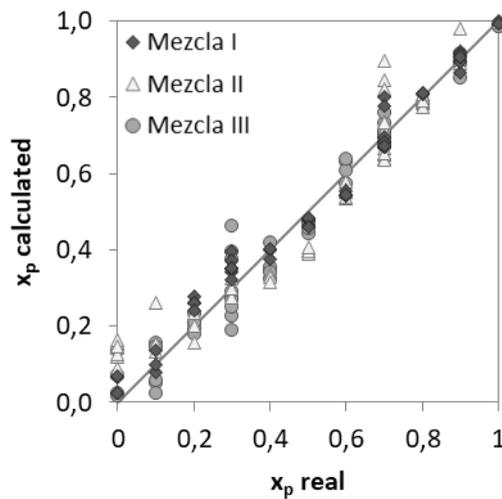


Figura 4.18 Comparación entre la concentración experimental y la calculada utilizando la ecuación de Cheung y los parámetros b propuestos para las tres mezclas estudiadas.

Un resumen de los principales resultados de calibración obtenidos en este trabajo para las mezclas estudiadas se presenta en la Tabla 4.2. Para estas tres mezclas, la desviación estándar relativa combinada (RSD_{comb}) tiene un valor inferior a $\pm 7\%$, lo que demuestra la consistencia del método propuesto. Además, los valores calculados para el parámetro b en todos los casos están próximos al valor de 2 originalmente establecido por Cheung et al. (1974). Sin

embargo, en mezclas binarias donde los sólidos se pueden comportar tanto como *jetsam* o como *flotsam* en función de la composición del lecho (Chiba et al., 1980), como es el caso de la mezcla I, la técnica propuesta muestra una mayor dispersión de datos, es decir, una mayor desviación estándar relativa combinada, y la determinación de la composición del lecho es menos precisa. Por otra parte, es inevitable la existencia de cierta dispersión en los datos experimentales debido a que resulta prácticamente imposible alcanzar una mezcla perfecta de los sólidos debido a que siempre tiene lugar un cierto grado de segregación y de compactación del lecho, incluso a velocidades muy altas del gas. Sin embargo, estas fluctuaciones existentes durante los experimentos pueden considerarse como sistemáticas y por tanto, se tienen en cuenta durante el ajuste de las curvas de calibrado.

A la vista de los resultados, el método propuesto parece especialmente adecuado para mezclas de sólidos que difieren mucho en la velocidad de mínima fluidización ($u_b/u_f > 2$) causados por diferencias en la densidad y/o diámetro de partícula. El coeficiente de correlación y la desviación estándar relativa obtenida para estos sólidos son satisfactorios, confirmando la idoneidad del método para este tipo de mezclas. En cuanto a la diferencia de tamaño de partícula entre el sólido fino y el grueso presentes en la mezcla, Cheung restringió el uso de su ecuación empírica para mezclas con ratios d_s/d_b mayores de 0,3 (donde d_s y d_b son el diámetro medio de partícula del sólido fino y del grueso, respectivamente). Sin embargo, el método de calibración propuesto en este trabajo muestra que es válido para mezclas con menor ratio d_s/d_b como es el caso de la mezcla II compuesta de óxido de hierro y esferas de vidrio con d_s/d_b alrededor de 0,2 (ver Tabla 3.7).

4.3.2. Modelo de segregación de mezclas binarias que contienen óxido de hierro como transportador de oxígeno

El modelo propuesto en esta tesis se basa en el modelo presentado por Gibilaro y Rowe (1974) (denominado como modelo GR). Estos dos investigadores fueron los primeros en proponer un modelo de dos fases para describir la segregación en lechos fluidizados, asumiendo que el lecho está compuesto de una fase en estela o fase *wake*, constituida por la fracción de sólidos que asciende con las burbujas, y una fase global o fase *bulk*, que se integra el resto de sólidos presentes en el lecho. Este modelo considera la existencia de un mecanismo de segregación y de tres mecanismos de mezcla, circulación, intercambio y mezcla axial, representados por su correspondiente parámetro en el modelo. El mecanismo de circulación consiste en el arrastre de los sólidos a través de la estela de la burbuja, desde la parte baja del lecho hasta la parte alta del mismo donde abandonan la estela para formar parte de la fase global de nuevo. El mecanismo de intercambio se basa en el traspaso continuo de sólidos de la fase *bulk* a la fase *wake* y viceversa, a lo largo del lecho. Finalmente, el mecanismo de mezcla axial consiste en la dispersión de los sólidos en la dirección vertical causada por el movimiento de las burbujas en la fase *bulk*. A diferencia de los mecanismos de mezcla, este modelo considera que el mecanismo de segregación depende no solo del movimiento de las burbujas sino que también de la diferencia de propiedades físicas de los sólidos (densidad y diámetro de partícula, principalmente) (Gibilaro y Rowe, 1974; Rowe y Nienow, 1976). Por tanto, durante la defluidización de una mezcla binaria que contiene sólidos de características similares, las partículas tenderán a estar uniformemente dispuestas a lo largo del lecho. En un escenario extremo, cuando los sólidos difieren mucho en densidad y/o tamaño de partícula, tienden a segregarse formando dos zonas claramente

diferenciadas, es decir, una zona rica en *jetsam* asentada en la parte baja del lecho, y una zona donde el componente predominante es el *flotsam* en la parte alta del lecho. Ambas zonas están separadas a una determinada altura definida como altura crítica (Gibilaro y Rowe, 1974). Entre ambos casos extremos, existe un escenario intermedio, en el cual no existe zona de *jetsam* puro en el fondo del lecho, sino que se observaría un gradiente de concentración a lo largo del mismo.

Estos conceptos han sido utilizados por otros investigadores en trabajos posteriores para describir el fenómeno de segregación en numerosos sistemas binarios. Naimer et al. (1982) propusieron correlaciones para calcular los parámetros del modelo GR basadas en las propiedades de las burbujas y de los sólidos y resolviendo las ecuaciones para mezclas pobres en *jetsam*. Hoffmann et al. (1993) extendieron el uso de la metodología anterior a mezclas ricas en *jetsam* y mezclas de sólidos con igual densidad mediante la redefinición de algunas correlaciones. Bilbao et al. (1988) describieron en detalle la segregación de una mezcla de arena y paja modificando el modelo de Gibilaro y Rowe para tener en cuenta las particulares características de este tipo de materiales. García-Ochoa et al. (1989) centraron su investigación en mezclas binarias de sólidos pertenecientes al grupo D según la clasificación de Geldart (Geldart, 1973) y en lugar de utilizar correlaciones dependientes de las condiciones experimentales, obtuvieron los parámetros del modelo GR directamente a partir del ajuste de los resultados experimentales. Abanades et al. (1994) adoptaron el modelo GR para explicar la segregación durante la fluidización de mezclas de caliza y carbón operando en régimen de flujo tapón. Estos investigadores observaron que la circulación de los sólidos dependía de las oscilaciones causadas por los tapones del gas y que las partículas se

segregaban siguiendo un mecanismo sencillo de caída libre. En un trabajo más reciente, Kumar et al. (2014) combinaron una versión adaptada del modelo GR con un modelo de gradientes de presión con el fin de describir la segregación en lechos fluidizados operando en condiciones de vacío.

En este trabajo se ha utilizado una modificación del modelo GR (Gibilaro y Rowe, 1974) para interpretar los patrones de segregación observados experimentalmente. Las ecuaciones diferenciales que describen el movimiento del *jetsam* en la fase estela y en la fase global son las siguientes (Gibilaro y Rowe, 1974):

$$\frac{dC_B}{dz}(w + k - 2kC_B) + qH(C_w - C_B) = 0 \quad [4.33]$$

$$w \frac{dC_w}{dz} - qH(C_B - C_w) = 0 \quad [4.34]$$

donde C_b y C_w son la fracción volumétrica de *jetsam* en la fase *bulk* y en la fase *wake*, respectivamente, z es la altura normalizada, w es la tasa de circulación de los sólidos, q la tasa de intercambio, k la tasa de segregación y H la altura total del lecho. La influencia de la mezcla axial en la fase *bulk* al proceso de mezcla se ha asumido que es despreciable (Gibilaro y Rowe, 1974) ya que no se ha observado ninguna evidencia experimental de este fenómeno durante los experimentos realizados (Tanimoto et al., 1980; Naimer et al., 1982). La concentración de *jetsam* media en el lecho (C_{ave}) se puede calcular a partir de la fracción de sólidos en la fase de estela (F_w) de la siguiente forma:

$$C_{ave} = F_w C_w - (1 - F_w) C_B \quad [4.35]$$

Los parámetros F_w , w , q y k se pueden obtener a partir de las correlaciones propuestas por Naimer et al. (1982):

$$F_w = \frac{a'_B F_{WB}}{1 - a_B} \quad [4.36]$$

$$w = u_b F_{WB} \left(\frac{a'_B}{1 - a'_B} \right) \quad [4.37]$$

$$q = 1.5 \frac{F_{WB} u_{mf}}{d_B \epsilon_{mf}} \left(\frac{a'_B}{1 - a'_B} \right) \quad [4.38]$$

$$k = \frac{3}{4} \bar{Y}_s u_b \left(\frac{a'_B}{1 - a'_B} \right) \quad [4.39]$$

donde a'_B es la fracción volumétrica de burbujas y estela en el lecho, F_{WB} es la fracción volumétrica de estela en la burbuja, a_B es la fracción volumétrica de burbujas en el lecho, u_b es la velocidad de ascenso de las burbujas, d_b es el diámetro de las burbujas, ϵ_{mf} es la porosidad en el lecho en el punto de fluidización incipiente y \bar{Y}_s es la distancia de segregación adimensional. En la Tabla 4.3 se muestran las ecuaciones tomadas de la literatura para su cálculo.

Tabla 4.3 Ecuaciones para el cálculo de los parámetros de fluidización incluidos en el modelo

Velocidad de ascenso de las burbujas (Nicklin, 1962):

$$u_b = (u_0 - u_{mf}) + 0.711\sqrt{gd_b} \quad [4.40]$$

Fracción volumétrica de estela (wake) en la burbuja (Naimer et al., 1982):

$$F_{WB} = \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \cos\left(\frac{\theta_W}{2}\right) + \frac{1}{16} \cos\left(\frac{3}{2}\theta_W\right) \quad [4.41]$$

Ángulo de la estela (Hoffmann et al., 1993):

$$\theta_W = 160 - 160e^{(-60d_b)} \quad [4.42]$$

Fracción volumétrica de estela y burbujas en el lecho (Naimer et al., 1982):

$$a'_B = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b(1 - F_{WB})} \quad [4.43]$$

Fracción volumétrica de burbujas en el lecho (Naimer et al., 1982):

$$a_B = (1 - F_{WB})a'_B \quad [4.44]$$

Distancia de segregación adimensional (Tanimoto, 1981; Hoffmann y Romp, 1991; Dechsiri, 2001):

$$\bar{Y}_s = 0.6 \left(\frac{\rho_J}{\rho_F}\right) \left(\frac{d_J}{d_F}\right)^{1/3} \quad [4.45]$$

$$\bar{Y}_s = 0.8 \left(\frac{\rho_J}{\rho_{bulk}}\right) \left(\frac{d_J}{d_{bulk}}\right)^{1/3} - 0.8 \quad [4.46]$$

$$\bar{Y}_s = 0.8 \left[\frac{d_J \rho_J^{1/3}}{(1 - \bar{C}_{ave})\rho_F d_F^{1/3} + \bar{C}_{ave}\rho_J d_J^{1/3}} - 1 \right] \quad [4.47]$$

De acuerdo a Naimer et al. (1982), la tasa de segregación k , que representa el flujo descendente neto de *jetsam* comparado con el flujo ascendente de *flotsam*, está muy afectado por la fluidodinámica del lecho (ecuación [4.39]).

Sin embargo, durante los experimentos de segregación realizados se observó que esta dependía fundamentalmente de las propiedades físicas de los sólidos presentes en la mezcla. En consecuencia, se calculó la tasa de segregación k como un parámetro ajustable con el fin de describir de la forma más precisa los resultados experimentales. El valor de k obtenido para cada condición dependía de la velocidad del gas de fluidización, de la velocidad de mínima fluidización de la mezcla, del tamaño de partícula y de la composición del lecho. De acuerdo a ello y tras un profundo estudio del modo en el que la tasa de segregación se veía afectaba por cada uno de estos parámetros, se formuló la siguiente correlación:

$$k = a_k \left(\frac{d_J}{d_F} \right) (1 - x_J)^{1/3} (u_0 - u_{mf}) \quad [4.48]$$

donde a_k es un parámetro ajustable, d_J y d_F son los diámetros de partícula del *jetsam* y *flotsam*, respetivamente, x_J es la fracción másica de *jetsam*, u_0 la velocidad del gas de fluidización y u_{mf} la velocidad de mínima fluidización de la mezcla para una fracción másica específica de *jetsam*.

La Figura 4.19 muestra el procedimiento iterativo que se utiliza para calcular la tasa de segregación. Durante los experimentos, se comprobó que la mayoría de los sólidos localizados por debajo de la altura crítica z^* (cuyo valor varía dependiendo de las condiciones de fluidización) eran *flotsam*. Por tanto, se asumió para el cálculo que las propiedades de los sólidos localizados en esa parte de la columna se correspondían con las del *flotsam*. Además, se consideró de forma simplificada, que el diámetro de burbuja tenía un valor igual a la mitad del diámetro de la columna (0,021 m), ya que este valor está en el rango de d_b predicho por algunas correlaciones presentes en la literatura

(Yasui y Johanson, 1958; Kato y Wen, 1969) para las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos. Asimismo, se consideró que tanto el diámetro de burbuja, como otros parámetros fluidodinámicos como la velocidad de ascenso de las burbujas (u_b), la fracción volumétrica de estela en la burbuja (F_{WB}), la fracción volumétrica de sólidos en la estela (F_w) y las tasas de segregación (k), intercambio (q) y circulación (w), permanecía invariables a lo largo del lecho.

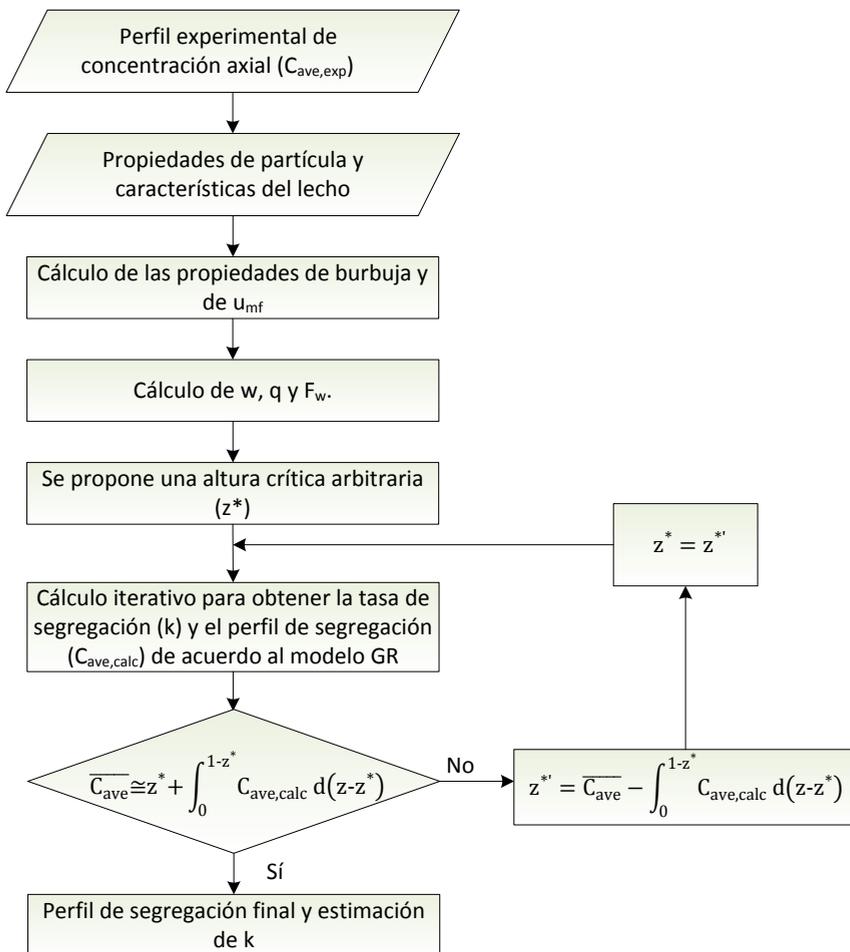


Figura 4.19 Procedimiento iterativo para el cálculo del parámetro k de acuerdo al modelo GR.

En primer lugar se estima las propiedades de burbuja por medio de las ecuaciones [4.40] a [4.44]. Posteriormente, se calcula la fracción de sólidos en la fase *wake* (F_w) y las tasas de intercambio y circulación (q y w , respectivamente) a partir de las ecuaciones [4.36] a [4.38]. Como el valor de z^* no puede ser obtenido directamente a partir de los datos experimentales, se sigue un procedimiento iterativo para obtener la altura crítica y la tasa de segregación (k). Para ello, se asume una altura crítica (z^*) inicial y se obtiene el valor de k por ajuste por mínimos cuadrados de las curvas experimentales. Si el valor supuesto de z^* y k cumplen el balance de materia representado en la ecuación [4.49], pueden considerarse valores válidos. Si por el contrario, no lo cumplen, el valor de altura crítica que cumple el balance de materia ($z^{*'}$) se toma como valor para la siguiente iteración y se calcula de nuevo k . Este procedimiento se repite sucesivamente hasta que se alcanza una convergencia.

$$\overline{C_{ave}} = z^* + \int_0^{1-z^*} C_{ave,calc} d(z - z^*) \quad [4.49]$$

Una vez que se estimó la tasa de segregación correspondiente a cada experimento realizado con una mezcla sólida binaria específica y bajo unas condiciones de fluidización determinadas (ver Tabla 3.8), se calculó el parámetro ajustable a_k de la ecuación [4.48], que permite relacionar la tasa de segregación con la velocidad del gas y las propiedades de los sólidos, por ajuste de mínimos cuadrados. Se encontró que el valor de a_k que mejor ajustaba los datos experimentales era $1/3$.

Se han analizado en detalle los efectos de la velocidad del gas de fluidización, la fracción másica de *jetsam* y el diámetro de partícula del *jetsam*, en el patrón

de segregación de las mezclas enumeradas en la Tabla 3.8. Con el fin de facilitar la interpretación de los resultados, se ha utilizado el número adimensional λ que relaciona la tasa de circulación (w) con la de segregación (k) como un indicador de la tendencia de segregación de la mezcla (Gibilaro y Rowe, 1974; Naimer et al., 1982). Valores altos de λ denotan una baja tendencia a segregar (es decir, elevados valores de la circulación de sólidos y bajos valores de la segregación) y viceversa.

La Figura 4.20 muestra los perfiles de concentración axiales para las mezclas I y II con un contenido en *jetsam* de 0,7 en masa para distintas velocidades del gas. Como puede verse, el incremento de la velocidad de aire en ambas mezclas resulta en una mejor mezcla de los sólidos (aumenta el valor de λ). La altura crítica (z^*) que separa las zonas ricas en *jetsam* y *flotsam* se ve ligeramente reducida a la vez que la concentración de *jetsam* en la región alta del lecho incrementa al aumentar la velocidad del gas.

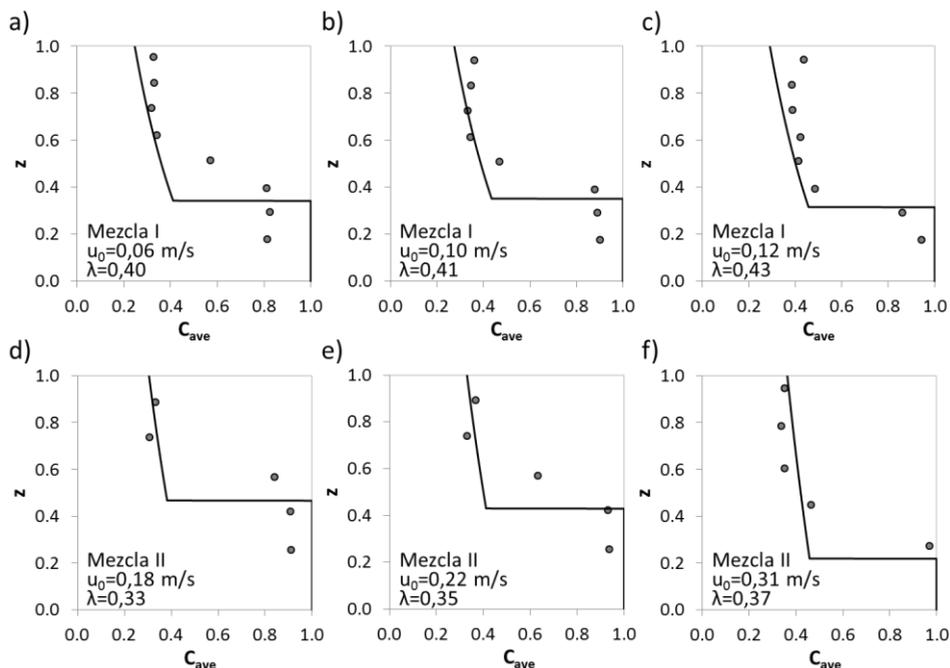


Figura 4.20 Efecto de la velocidad del gas en la segregación de la mezcla I (a-c) y la mezcla II (d-f). Las dos mezclas contienen fracciones de masa de jetsam de 0,7. Las líneas continuas se corresponden con las predicciones del modelo para $a_k = 1/3$.

Además, los valores calculados de λ demuestran que la mezcla II, con partículas de óxido de hierro de mayor diámetro, exhibe una mayor tendencia a la segregación. Así, para la mezcla II se obtuvieron valores más bajos de λ (alrededor de 0,35 frente el 0,4 de la mezcla I) en experimentos realizados con velocidades de aire tres veces mayores. Como se puede ver, el modelo predice adecuadamente la fracción en masa de *jetsam* en todas las condiciones probadas asumiendo un valor de 1/3 para el parámetro ajustable a_k incluido en la ecuación [4.48].

En la Figura 4.21a, se encuentra representada la tasa de segregación (k) frente la velocidad del aire a través del lecho (ecuación [4.48]) para las dos mezclas, pudiéndose apreciar una fuerte relación entre ambos parámetros. Como era

de esperar, se obtuvieron mayores valores de k para la mezcla II que contiene partículas de óxido de hierro mayores y que tiene una mayor tendencia a la segregación. Por ejemplo, cuando se opera con una fracción de *jetsam* de 0,3 y una velocidad del aire de entrada alrededor de 0,1 m/s, se obtiene un valor de $k=0,10$ para la mezcla II, frente a un valor 0,06 para las mismas condiciones para la mezcla I. El efecto de la velocidad del gas en la tasa de circulación (w) es moderado, de tal manera que como puede verse en la Figura 4.21b, al incrementar la velocidad del aire, λ incrementa ligeramente en ambas mezclas. Además, la mezcla de sólidos en el lecho se ve favorecida al aumentar la concentración de *jetsam*, dando lugar a valores de λ alrededor de 0,70 para ambas mezclas en el rango completo de velocidades del gas probadas.

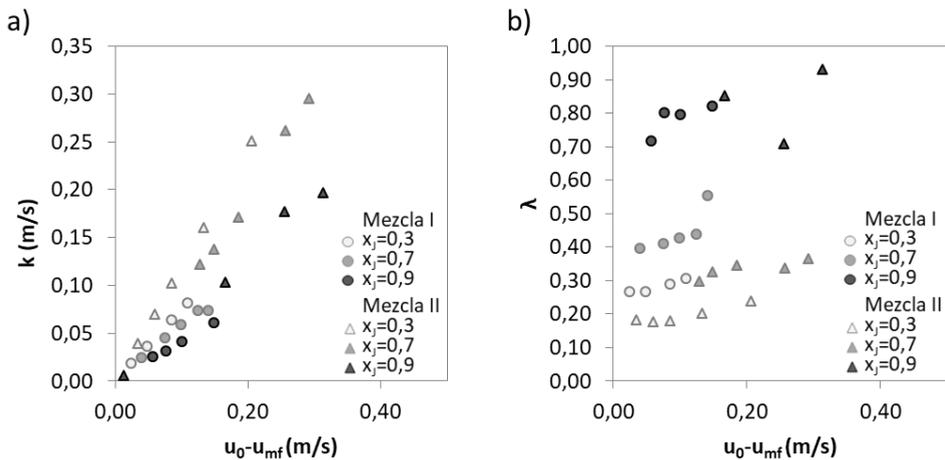


Figura 4.21 a) Evolución del parámetro λ con la velocidad del gas de fluidización. b) Evolución de la tasa de segregación (ecuación [4.48]) con la velocidad del gas.

La Figura 4.22 representa el efecto de la concentración de *jetsam* en los perfiles de segregación experimentales y calculados por el modelo, obtenidos a una velocidad constante de aire. Un aumento en la fracción másica de *jetsam* incrementa la tendencia de los sólidos a mezclarse. Como consecuencia de una

mayor proporción de *jetsam* en el lecho fluidizado, se incrementa la altura crítica (z^*) que separa la zona de elevada pureza en *jetsam* localizada en el fondo, de la zona superior del lecho rica en *jetsam*. Además, se observan mayores concentraciones de *jetsam* por encima de z^* a mayores x_j así como perfiles de segregación gradualmente menos pronunciados.

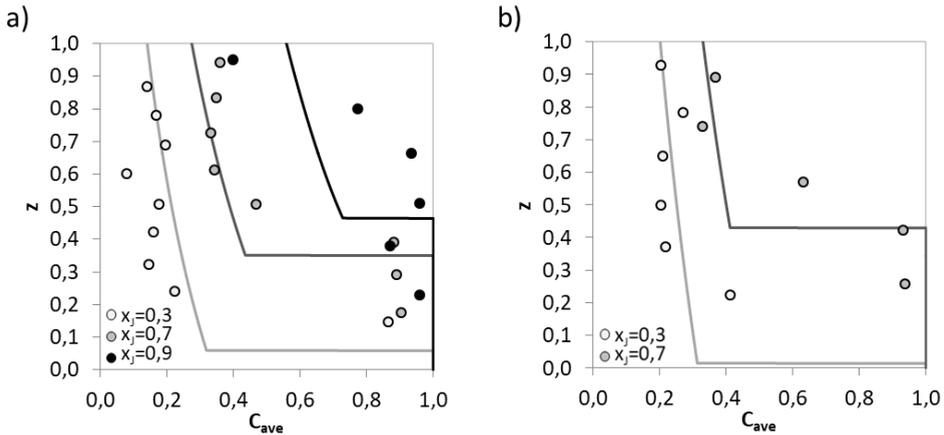


Figura 4.22 Efecto de la fracción másica de *jetsam* en la segregación: a) Mezcla I; $u_0=0,10$ m/s; b) Mezcla II; $u_0=0,22$ m/s. Las líneas continuas se corresponden con predicciones del modelo para $a_k=1/3$.

Esta tendencia se ve confirmada en la Figura 4.23 que muestra la evolución del parámetro λ con la fracción en masa de *jetsam*. La mezcla gana importancia respecto a la segregación en mezclas que contienen una fracción en masa de *jetsam* alrededor de 0,9, dando lugar a valores de λ de entre 0,70 y 0,92. En contraste, en mezclas con baja cantidad de *jetsam* ($x_j < 0,55$) el fenómeno de segregación prevale claramente sobre la mezcla y se obtienen valores de λ por debajo de 0,3.

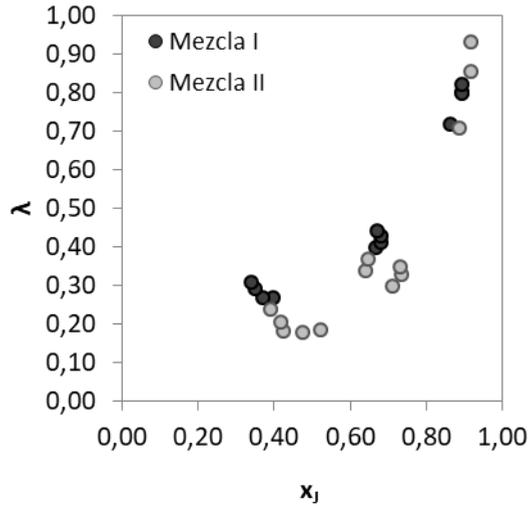


Figura 4.23 Evolución del parámetro λ con la fracción en masa de *jetsam*

El efecto del tamaño de partícula del sólido de mayor densidad en el perfil de segregación se encuentra representado en la Figura 4.24 para dos velocidades distintas del gas de fluidización y manteniendo un valor constante de $x_j = 0,3$ en los experimentos. Como se puede ver en la Tabla 3.8, la mezcla II que contiene partículas de hierro con un diámetro de partícula mayor (355 - 400 μm frente a las 200 - 250 μm de la mezcla I) muestra un mayor ratio de velocidades de mínima fluidización de sus componentes ($u_p/u_f = 28$). Durante la fluidización de la mezcla II, la zona del lecho enriquecida en *jetsam* se expande y la altura crítica (z^*) se localiza por encima de la observada durante la fluidización de la mezcla I, independientemente de la velocidad del gas. Los valores de λ obtenidos para la mezcla II son significativamente menores y están menos afectados por la velocidad creciente de gas, lo que demuestra una mayor tendencia a la segregación de este sólido en la mezcla.

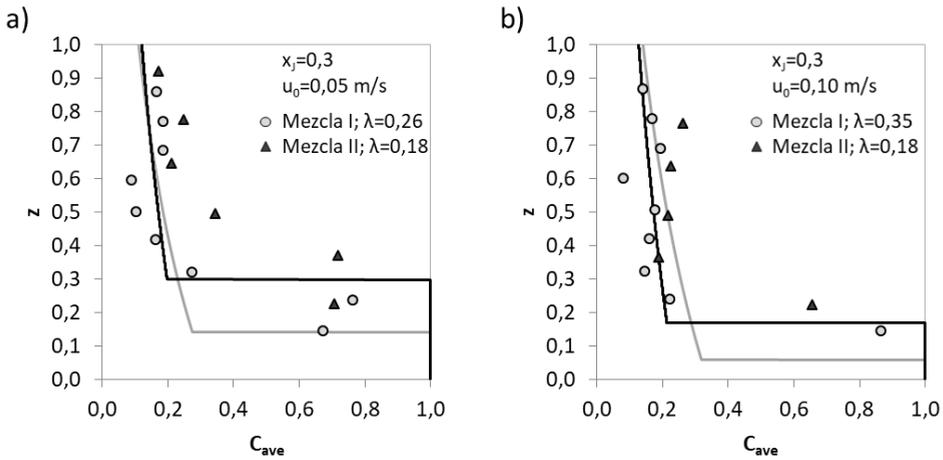


Figura 4.24 Influencia del diámetro de partícula del componente más denso en el perfil de segregación. Condiciones experimentales para ambas mezclas: a) $x_j=0,3$; $u_0=0,05$ m/s; b) $x_j=0,3$; $u_0=0,10$ m/s. Las líneas continuas se corresponden con predicciones del modelo para $a_k=1/3$.

En la Figura 4.25, se muestra una comparación entre la fracción volumétrica media de *jetsam* obtenida para distintas condiciones experimentales y la concentración que predice el modelo. Como se puede ver en la figura, el modelo predice satisfactoriamente la concentración de *jetsam* en todos los casos. Cabe destacar que el modelo es más preciso en experimentos llevados a cabo con concentraciones de *jetsam* inferiores al 50%_v de la mezcla II y que, sin embargo, tiende a estimar valores de la fracción volumétrica media de *jetsam* por debajo de los reales en experimentos con concentraciones de *jetsam* superiores al 30%_v de la mezcla I.

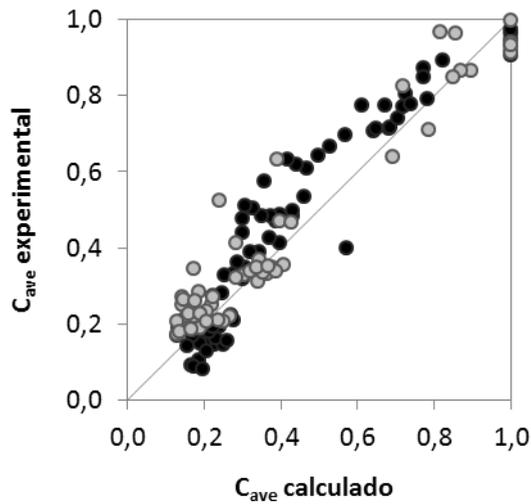


Figura 4.25 Comparación entre la fracción volumétrica de *jetsam* media experimental y calculada de acuerdo al modelo propuesto con $\alpha_k=1/3$

Como se ha explicado anteriormente, varios autores (Tanimoto, 1981; Hoffmann y Romp, 1991; Dechsiri, 2001) han calculado la tasa de segregación (k) propuesta por Naimer et al. (1982) (ecuación [4.39]) basándose en distintas formulaciones de la distancia de segregación adimensional (\bar{Y}_s), que depende no solo de las propiedades físicas de los sólidos sino que también de la fluidodinámica del lecho (ecuaciones [4.45] a [4.47]). La Figura 4.26 compara la calidad del ajuste de las distintas correlaciones presentes en la literatura con la ecuación propuesta en este trabajo. Como se puede ver, las correlaciones propuestas por Hoffmann y Romp (1991) y Dechsiri (2001) (ecuaciones [4.46] y [4.47], respectivamente) describen de forma precisa los perfiles de segregación de las mezclas con bajas concentraciones de *jetsam* (Figura 4.26 a y c). Sin embargo, ambas ecuaciones presentan importantes desviaciones al intentar predecir patrones de segregación de mezclas con elevadas concentraciones en *jetsam* (Figura 4.26 b y d). El modelo basado en la distancia de segregación adimensional propuesto por Tanimoto (1981) presente un mejor ajuste, pero

se siguen observando considerables desviaciones de los datos experimentales. En relación a la correlación propuesta en este trabajo, los perfiles de concentración son en general descritos con más precisión especialmente para mezclas con fracciones de *jetsam* bajas.

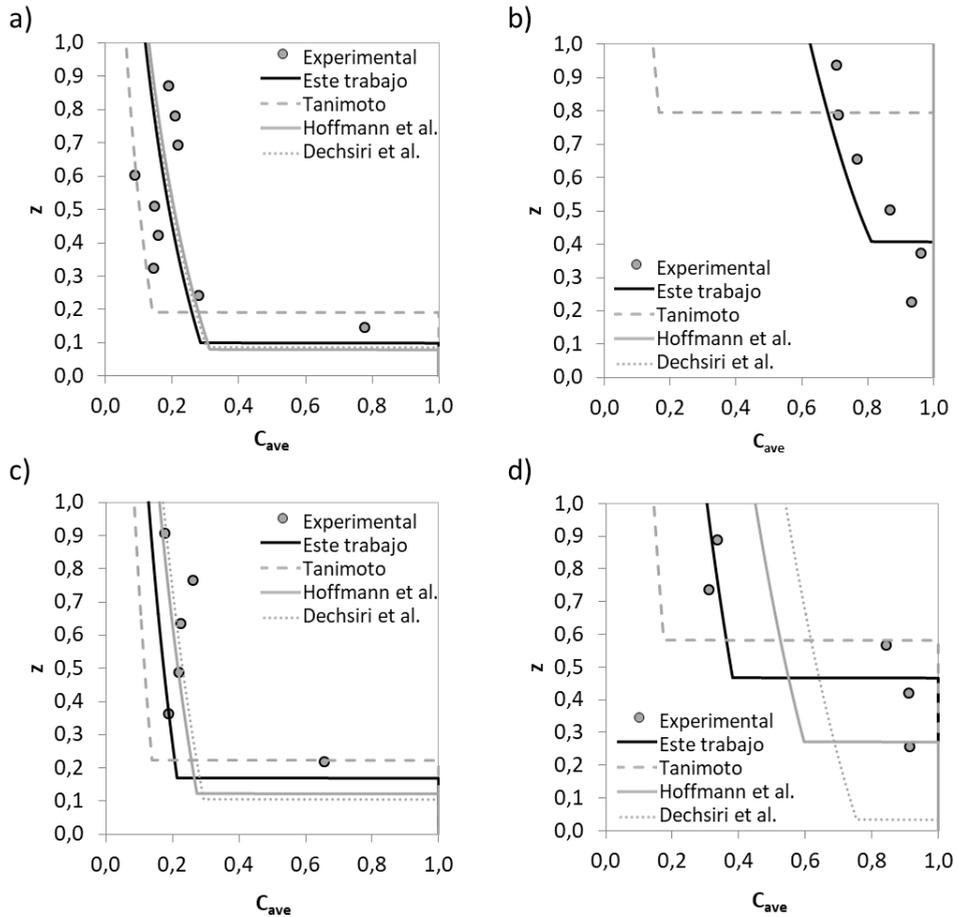


Figura 4.26 Comparación entre las predicciones de los datos de concentración axial experimentales de acuerdo al modelo propuesto y de acuerdo a los modelos presentes en la literatura (Tanimoto, 1981; Hoffmann y Romp, 1991; Dechsiri, 2001). Condiciones experimentales: a) Mezcla I, $x_j=0,3$, $u_0=0,06$ m/s; b) Mezcla II, $x_j=0,9$, $u_0=0,12$ m/s; c) Mezcla II, $x_j=0,3$, $u_0=0,10$ m/s; d) Mezcla II, $x_j=0,7$, $u_0=0,18$ m/s.

Estos resultados demuestran que el modelo propuesto, que está basado en parámetros relativamente fáciles de estimar, permite predecir los patrones de segregación de mezclas binarias que difieren suficientemente en sus propiedades físicas, con independencia de la velocidad del aire y la fracción en masa de *jetsam* en la mezcla.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Los trabajos realizados en el marco de esta Tesis Doctoral han permitido avanzar en el desarrollo de los dos procesos avanzados de captura de CO₂ durante la producción del cemento considerados: el proceso de carbonatación-calcinación integrado y el proceso que utiliza ciclos de sólidos a alta temperatura para transferir calor al calcinador. Las conclusiones específicas de los trabajos realizados relativos a cada uno de estos dos procesos se presentan a continuación.

Proceso de carbonatación-calcinación integrado en la producción del cemento:

- Se ha estudiado la cinética de la reacción de carbonatación de distintos tipos de precursores de CaO (calizas de elevada pureza y una harina cruda) bajo las condiciones esperadas en un reactor de lecho en arrastre, es decir, bajos tiempos de contacto gas/sólido (1 - 5 s), encontrando que la conversión está afectada por la capacidad máxima de absorción de CO₂ del sorbente y la concentración de CO₂ y de vapor de agua.
- Se ha demostrado que la reacción de carbonatación sigue un modelo cinético homogéneo de primer orden respecto a la concentración de CO₂, con una constante cinética aparente de 0,28 s⁻¹ y 0,16 s⁻¹ con y sin presencia de vapor de agua en la atmósfera de reacción, respectivamente.
- Se ha estudiado la cinética de la reacción de calcinación bajo tiempos cortos de contacto entre el gas y el sólido (0,2 - 1,4 s), como los esperados en un reactor de lecho en arrastre. Los sólidos empleados para ello han sido dos calizas y una harina cruda.
- Se ha adaptado un modelo de calcinación que permite predecir la conversión de calcinación alcanzada en función del área superficial y de

una constante de reacción dependiente de la presión parcial de CO₂ y de la temperatura.

- Se ha comprobado experimentalmente que las reacciones de calcinación y carbonatación alcanzan conversiones razonablemente altas bajo tiempos cortos de contacto entre el gas y el sólido, demostrando la validez de los lechos de flujo en arrastre para este tipo de procesos.

Proceso de carbonatación-calcinación con aporte de calor para la calcinación mediante un ciclo de sólidos a alta temperatura:

- Se ha desarrollado un nuevo procedimiento simple y no intrusivo, para determinar el perfil de concentración de una mezcla sólida binaria, a partir de medidas de caída de presión.
- El método ha sido validado aplicándolo a tres mezclas diferentes de óxido de hierro de diferente tamaño de partícula con caliza o esferas de vidrio, obteniendo una concordancia satisfactoria entre los datos experimentales y el modelo, así como una desviación estándar relativa combinada menor de $\pm 7\%$, que confirma la consistencia del método.
- Se ha estudiado la fluidodinámica de los procesos de segregación concluyendo que velocidades altas de fluidización favorecen el mezclado de los sólidos, al igual que presencia de una mayor proporción de *jetsam* en la mezcla. Por el contrario, un mayor diámetro de partícula del *jetsam* beneficia la segregación.
- Se ha adaptado un modelo de segregación derivado del propuesto por Gibilaro y Rowe (1974) para describir la segregación de sólidos que difieren suficientemente en densidad y/o diámetro de partícula.
- El modelo incluye una correlación relativamente simple para calcular la tasa de segregación (k), que solo depende de las propiedades físicas de los

sólidos. Dicho modelo ha sido validado mediante su aplicación a dos mezclas binarias formadas por esferas de vidrio de 70 - 110 μm y óxido de hierro de distinta granulometrías (200 - 250 μm y 355 - 400 μm). Además, se ha comprobado la idoneidad de la correlación desarrollada para k frente a otras presentes en la literatura.

- El modelo desarrollado predice adecuadamente el perfil de segregación de sólidos en las condiciones estudiadas, especialmente con mezclas con una baja concentración de jetsam.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS

- Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Johansson, M., 2007. The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor. *Fuel* 86, 1021-1035.
- Abanades, C., Murillo, R., 2009. Method of Capturing CO₂ by Means of CaO and the Exothermal Reduction of a Solid.
- Abanades, J.C., Alvarez, D., 2003. Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime. *Energy & Fuels* 17, 308-315.
- Abanades, J.C., Arias, B., Lyngfelt, A., Mattisson, T., Wiley, D.E., Li, H., Ho, M.T., Mangano, E., Brandani, S., 2015. Emerging CO₂ capture systems. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40, 126-166.
- Abanades, J.C., Kelly, S., Reed, G.P., 1994. A mathematical model for segregation of limestone-coal mixtures in slugging fluidised beds. *Chemical Engineering Science* 49, 3943-3953.
- Abanades, J.C., Rubin, E.S., Mazzotti, M., Herzog, H.J., 2017. On the climate change mitigation potential of CO₂ conversion to fuels. *Energy & Environmental Science* 10, 2491-2499.
- Abdulally, I., Beal, C., Andrus, H., Epple, B., Lyngfelt, A., Lani, B., 2012. Alstom's Chemical Looping Prototypes Program Update, 37th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, pp. 3-7.
- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., de Diego, L.F., 2012. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 215-282.

Adánez, J., Abad, A., Mendiara, T., Gayán, P., de Diego, L.F., García-Labiano, F., 2018. Chemical looping combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 65, 6-66.

Adánez, J., Abad, A., Perez-Vega, R., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Gayán, P., 2014. Design and Operation of a Coal-fired 50 kWth Chemical Looping Combustor. *Energy Procedia* 63, 63-72.

Adánez, J., Gayán, P., Celaya, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Abad, A., 2006. Chemical Looping Combustion in a 10 kWth Prototype Using a CuO/Al₂O₃ Oxygen Carrier: Effect of Operating Conditions on Methane Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 6075-6080.

Alonso, M., Álvarez Criado, Y., Fernández, J.R., Abanades, C., 2017. CO₂ Carrying Capacities of Cement Raw Meals in Calcium Looping Systems. *Energy & Fuels* 31, 13955-13962.

Alonso, M., Diego, M.E., Pérez, C., Chamberlain, J.R., Abanades, J.C., 2014. Biomass combustion with in situ CO₂ capture by CaO in a 300kWth circulating fluidized bed facility. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 29, 142-152.

Alonso, M., Fernández, J.R., Abanades, J.C., 2019. Kinetic Study of Belite Formation in Cement Raw Meals Used in the Calcium Looping CO₂ Capture Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58, 5445-5454.

Alonso, M., Rodríguez, N., Grasa, G., Abanades, J.C., 2009. Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO₂ from a combustion flue gas. *Chemical Engineering Science* 64, 883-891.

Andrew, R.M., 2018. Global CO₂ emissions from cement production. *Earth System Science Data* 10, 195-217.

Arias, B., Alonso, M., Abanades, C., 2017. CO₂ Capture by Calcium Looping at Relevant Conditions for Cement Plants: Experimental Testing in a 30 kWth Pilot Plant. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56, 2634-2640.

Arias, B., Diego, M.E., Abanades, J.C., Lorenzo, M., Diaz, L., Martínez, D., Alvarez, J., Sánchez-Biezma, A., 2013. Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 18, 237-245.

Arias, B., Grasa, G., Abanades, J.C., Manovic, V., Anthony, E.J., 2012a. The Effect of Steam on the Fast Carbonation Reaction Rates of CaO. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 2478-2482.

Arias, B., Grasa, G.S., Alonso, M., Abanades, J.C., 2012b. Post-combustion calcium looping process with a highly stable sorbent activity by recarbonation. *Energy & Environmental Science* 5, 7353-7359.

Atsonios, K., Grammelis, P., Antiohos, S.K., Nikolopoulos, N., Kakaras, E., 2015. Integration of calcium looping technology in existing cement plant for CO₂ capture: Process modeling and technical considerations. *Fuel* 153, 210-223.

Bai, W., Keller, N.K.G., Heindel, T.J., Fox, R.O., 2013. Numerical study of mixing and segregation in a biomass fluidized bed. *Powder Technology* 237, 355-366.

Barker, R., 1973. The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 23, 733-742.

Beeckmans, J.M., Stahl, B., 1987. Mixing and segregation kinetics in a strongly segregated gas-fluidized bed. *Powder Technology* 53, 31-38.

Berguerand, N., Lyngfelt, A., 2008. Design and operation of a 10kWth chemical-looping combustor for solid fuels – Testing with South African coal. *Fuel* 87, 2713-2726.

Bilbao, R., Lezaun, J., Menéndez, M., Abanades, J.C., 1988. Model of mixing—segregation for straw/sand mixtures in fluidized beds. *Powder Technology* 56, 149-155.

Bjerge, L.-M., Brevik, P., 2014. CO₂ Capture in the Cement Industry, Norcem CO₂ Capture Project (Norway). *Energy Procedia* 63, 6455-6463.

Bokkers, G.A., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., 2004. Mixing and segregation in a bidisperse gas–solid fluidised bed: a numerical and experimental study. *Powder Technology* 140, 176-186.

Boot-Handford, M.E., Abanades, J.C., Anthony, E.J., Blunt, M.J., Brandani, S., Mac Dowell, N., Fernández, J.R., Ferrari, M.-C., Gross, R., Hallett, J.P., Haszeldine, R.S., Heptonstall, P., Lyngfelt, A., Makuch, Z., Mangano, E., Porter, R.T.J., Pourkashanian, M., Rochelle, G.T., Shah, N., Yao, J.G., Fennell, P.S., 2014. Carbon capture and storage update. *Energy & Environmental Science* 7, 130-189.

Borgwardt, 1985. Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles. *AIChE Journal* 31, 103-111.

Bouma, R., Vercauteren, F., van Os, P., Goetheer, E., Berstad, D., Anantharaman, R., 2017. Membrane-assisted CO₂ Liquefaction: Performance

Modelling of CO₂ Capture from Flue Gas in Cement Production. *Energy Procedia* 114, 72-80.

Bui, M., Adjiman, C.S., Bardow, A., Anthony, E.J., Boston, A., Brown, S., Fennell, P.S., Fuss, S., Galindo, A., Hackett, L.A., Hallett, J.P., Herzog, H.J., Jackson, G., Kemper, J., Krevor, S., Maitland, G.C., Matuszewski, M., Metcalfe, I.S., Petit, C., Puxty, G., Reimer, J., Reiner, D.M., Rubin, E.S., Scott, S.A., Shah, N., Smit, B., Trusler, J.P.M., Webley, P., Wilcox, J., Mac Dowell, N., 2018. Carbon capture and storage (CCS): the way forward. *Energy & Environmental Science* 11, 1062-1176.

Carrasco, F., Grathwohl, S., Maier, J., Ruppert, J., Scheffknecht, G., 2019. Experimental investigations of oxyfuel burner for cement production application. *Fuel* 236, 608-614.

CSI, 2016. Getting the Numbers Right : Cement Industry Energy and CO₂ Performance. World Business Council for Sustainable Development - Cement Sustainability Initiative.

Curran, G.P., Gorin, E., 1970. Preparation of carbon dioxide acceptors by the melt process. Google Patents.

Chang, M.-H., Chen, W.-C., Huang, C.-M., Liu, W.-H., Chou, Y.-C., Chang, W.-C., Chen, W., Cheng, J.-Y., Huang, K.-E., Hsu, H.-W., 2014. Design and Experimental Testing of a 1.9MWth Calcium Looping Pilot Plant. *Energy Procedia* 63, 2100-2108.

Charitos, A., Rodríguez, N., Hawthorne, C., Alonso, M., Zieba, M., Arias, B., Kopanakis, G., Scheffknecht, G., Abanades, J.C., 2011. Experimental Validation of the Calcium Looping CO₂ Capture Process with Two Circulating Fluidized Bed

Carbonator Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 9685-9695.

Cheung, L.Y.L., Nienow, A.W., Rowe, P.N., 1974. Minimum fluidisation velocity of a binary mixture of different sized particles. *Chemical Engineering Science* 29, 1301-1303.

Chiba, S., Chiba, T., Nienow, A.W., Kobayashi, H., 1979. The minimum fluidisation velocity, bed expansion and pressure-drop profile of binary particle mixtures. *Powder Technology* 22, 255-269.

Chiba, S., Nienow, A.W., Chiba, T., Kobayashi, H., 1980. Fluidised binary mixtures in which the denser component may be flotsam. *Powder Technology* 26, 1-10.

De Lena, E., Spinelli, M., Gatti, M., Scaccabarozzi, R., Campanari, S., Consonni, S., Cinti, G., Romano, M.C., 2019. Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO₂ emission cement plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 82, 244-260.

De Lena, E., Spinelli, M., Martínez, I., Gatti, M., Scaccabarozzi, R., Cinti, G., Romano, M.C., 2017. Process integration study of tail-end Ca-Looping process for CO₂ capture in cement plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 67, 71-92.

Dean, C.C., Blamey, J., Florin, N.H., Al-Jeboori, M.J., Fennell, P.S., 2011. The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. *Chemical Engineering Research and Design* 89, 836-855.

Dechsiri, C., Bosman, J. C., Dehling, H. G., Hoffmann, A. C. and Hui, G., 2001. Proceedings of International Congress on Particle Technology, (PARTEC2001), Nuremberg.

Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., 1987. The effect of CO₂ on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds. *Chemical Engineering Science* 42, 2361-2372.

Di Maio, F.P., Di Renzo, A., Vivacqua, V., 2012. A particle segregation model for gas-fluidization of binary mixtures. *Powder Technology* 226, 180-188.

Diego, M.E., Arias, B., Abanades, J.C., 2016. Analysis of a double calcium loop process configuration for CO₂ capture in cement plants. *Journal of Cleaner Production* 117, 110-121.

Diego, M.E., Arias, B., Grasa, G., Abanades, J.C., 2014. Design of a Novel Fluidized Bed Reactor To Enhance Sorbent Performance in CO₂ Capture Systems Using CaO. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, 10059-10071.

Dieter, H., Hawthorne, C., Zieba, M., Scheffknecht, G., 2013. Progress in Calcium Looping Post Combustion CO₂ Capture: Successful Pilot Scale Demonstration. *Energy Procedia* 37, 48-56.

Donat, F., Florin, N.H., Anthony, E.J., Fennell, P.S., 2012. Influence of High-Temperature Steam on the Reactivity of CaO Sorbent for CO₂ Capture. *Environmental Science & Technology* 46, 1262-1269.

ECRA, 2016. ECRA CCS Project: Report on Phase IV.A. European Cement Research Academy.

ECRA, CSI, 2017. Development of State of the Art Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead, CSI/ECRA Technology Papers 2017. European Cement Research Academy; Cement Sustainability Initiative, Duesseldorf, Geneva, 2017.

Ergun, S., 1952. Fluid Flow Through Packed Columns.

Feng, Y.Q., Yu, A.B., 2007. Microdynamic modelling and analysis of the mixing and segregation of binary mixtures of particles in gas fluidization. *Chemical Engineering Science* 62, 256-268.

Fernández, J.R., Abanades, J.C., 2016. CO₂ capture from the calcination of CaCO₃ using iron oxide as heat carrier. *Journal of Cleaner Production* 112, 1211-1217.

Fernández, J.R., Abanades, J.C., Murillo, R., 2013. Modeling of Cu oxidation in adiabatic fixed-bed reactor with N₂ recycling in a Ca/Cu chemical loop. *Chemical Engineering Journal* 232, 442-452.

Fernández, J.R., Alarcón, J.M., Abanades, J.C., 2016. Investigation of a Fixed-Bed Reactor for the Calcination of CaCO₃ by the Simultaneous Reduction of CuO with a Fuel Gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55, 5128-5132.

Gale, J., Abanades, J.C., Bachu, S., Jenkins, C., 2015. Special Issue commemorating the 10th year anniversary of the publication of the Intergovernmental Panel on Climate Change Special Report on CO₂ Capture and Storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40, 1-5.

Gallagher, P.K., Johnson, D.W., 1973. The effects of sample size and heating rate on the kinetics of the thermal decomposition of CaCO₃. *Thermochimica Acta* 6, 67-83.

García-Labiano, F., Abad, A., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., 2002. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations. *Chemical Engineering Science* 57, 2381-2393.

García-Ochoa, F., Romero, A., Villar, J.C., Bello, A., 1989. A study of segregation in a gas-solid fluidized bed: Particles of different density. *Powder Technology* 58, 169-174.

GCCSI, 2017. *The Global Status of CCS 2017*.

Geldart, D., 1972. The effect of particle size and size distribution on the behaviour of gas-fluidised beds. *Powder Technology* 6, 201-215.

Geldart, D., 1973. Types of gas fluidization. *Powder Technology* 7, 285-292.

Gibilaro, L.G., Rowe, P.N., 1974. A model for a segregating gas fluidised bed. *Chemical Engineering Science* 29, 1403-1412.

Gilbertson, M.A., Eames, I., 2001. Segregation patterns in gas-fluidized systems. *Journal of Fluid Mechanics* 433, 347-356.

Goldschmidt, M.J.V., Link, J.M., Mellema, S., Kuipers, J.A.M., 2003. Digital image analysis measurements of bed expansion and segregation dynamics in dense gas-fluidised beds. *Powder Technology* 138, 135-159.

González, B., Grasa, G.S., Alonso, M., Abanades, J.C., 2008. Modeling of the Deactivation of CaO in a Carbonate Loop at High Temperatures of Calcination. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 9256-9262.

Grasa, G., Abanades, J.C., 2001. A calibration procedure to obtain solid concentrations from digital images of bulk powders. *Powder Technology* 114, 125-128.

Grasa, G.S., Abanades, J.C., 2006. CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 8846-8851.

Grasa, G.S., Abanades, J.C., Alonso, M., González, B., 2008. Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop. *Chemical Engineering Journal* 137, 561-567.

Hoffmann, A.C., Janssen, L.P.B.M., Prins, J., 1993. Particle segregation in fluidised binary mixtures. *Chemical Engineering Science* 48, 1583-1592.

Hoffmann, A.C., Romp, E.J., 1991. Segregation in a fluidised powder of a continuous size distribution. *Powder Technology* 66, 119-126.

Hoomans, B.P.B., Kuipers, J.A.M., van Swaaij, W.P.M., 2000. Granular dynamics simulation of segregation phenomena in bubbling gas-fluidised beds. *Powder Technology* 109, 41-48.

Hornberger, M., Spörl, R., Scheffknecht, G., 2017. Calcium Looping for CO₂ Capture in Cement Plants – Pilot Scale Test. *Energy Procedia* 114, 6171-6174.

Huang, J., Lu, Y., Wang, H., 2017. A new quantitative measurement method for mixing and segregation of binary-mixture fluidized bed by capacitance probe. *Chemical Engineering Journal* 326, 99-108.

IEA, 2016. 20 years of carbon capture and storage: accelerating future deployment.

IEA, 2017a. *Energy Technology Perspectives 2017*.

IEA, 2017b. *World Energy Outlook 2017*.

IEA, 2018a. *CO2 Emissions from fuel combustion*.

IEA, 2018b. *Global Energy and CO2 Status Report 2017*.

IEA, 2018c. *World Energy Outlook 2018*.

IEA, CSI, 2018. *Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry*. International Energy Agency, Cement Sustainability Initiative.

IEAGHG, 2013. *Deployment of CCS in the cement industry. 2013/19*. International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme.

IEAGHG, 2017. *CCS Deployment in the Context of Regional Developments in Meeting Long-Term Climate Change Objectives*.

IPCC, 2005. *Carbon dioxide capture and storage*.

IPCC, 2014. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Geneva, Switzerland*.

Ishida, M., Jin, H., 1994. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion. *Energy* 19, 415-422.

Janssens-Maenhout, G., Crippa, M., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Olivier, J.G.J., Peters, J.A.H.W., Schure, K.M., 2017. Fossil CO₂ & GHG emissions of all world countries.

Jin, B., Zhang, Y., Zhong, W., Xiao, R., 2009. Experimental Study of the Effect of Particle Density on Mixing Behavior in a Spout-Fluid Bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 10055-10064.

Jordal, K., Voldsund, M., Størset, S., Fleiger, K., Ruppert, J., Spörl, R., Hornberger, M., Cinti, G., 2017. CEMCAP – Making CO₂ Capture Retrofittable to Cement Plants. *Energy Procedia* 114, 6175-6180.

JRC, 2013. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. Joint Research Center (European Commission).

Kato, K., Wen, C.Y., 1969. Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors. *Chemical Engineering Science* 24, 1351-1369.

Kierzkowska, A.M., Pacciani, R., Müller, C.R., 2013. CaO-Based CO₂ Sorbents: From Fundamentals to the Development of New, Highly Effective Materials. *ChemSusChem* 6, 1130-1148.

Klinzing, G.E., Zaltash, A., Myler, C.A., 1987. Particle velocity measurements through electrostatic field fluctuations using external probes. *Particulate Science and Technology* 5, 95-104.

Kremer, J., Galloy, A., Ströhle, J., Epple, B., 2013. Continuous CO₂ Capture in a 1-MWth Carbonate Looping Pilot Plant. *Chemical Engineering & Technology* 36, 1518-1524.

Kumar, A., Hodgson, P., Fabijanac, D., Gao, W., Das, S., 2014. Analytical model to locate the fluidisation interface in a solid–gas vacuum fluidised bed. *Powder Technology* 266, 463-474.

Kunii, D., Levenspiel, O., 1969. *Fluidization engineering*. Wiley.

Laan, v.d., 1958. Letters to the editors. *Chemical Engineering Science* 7, 187-191.

Le Quéré, C., Andrew, R.M., Friedlingstein, P., Sitch, S., Hauck, J., Pongratz, J., Pickers, P.A., Korsbakken, J.I., Peters, G.P., Canadell, J.G., Arneeth, A., Arora, V.K., Barbero, L., Bastos, A., Bopp, L., Chevallier, F., Chini, L.P., Ciais, P., Doney, S.C., Gkritzalis, T., Goll, D.S., Harris, I., Haverd, V., Hoffman, F.M., Hoppema, M., Houghton, R.A., Hurtt, G., Ilyina, T., Jain, A.K., Johannessen, T., Jones, C.D., Kato, E., Keeling, R.F., Goldewijk, K.K., Landschützer, P., Lefèvre, N., Lienert, S., Liu, Z., Lombardozzi, D., Metzl, N., Munro, D.R., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S.I., Neill, C., Olsen, A., Ono, T., Patra, P., Peregón, A., Peters, W., Peylin, P., Pfeil, B., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Resplandy, L., Robertson, E., Rocher, M., Rödenbeck, C., Schuster, U., Schwinger, J., Séférian, R., Skjelvan, I., Steinhoff, T., Sutton, A., Tans, P.P., Tian, H., Tilbrook, B., Tubiello, F.N., van der Laan-Luijkx, I.T., van der Werf, G.R., Viovy, N., Walker, A.P., Wiltshire, A.J., Wright, R., Zaehle, S., Zheng, B., 2018. Global Carbon Budget 2018. *Earth Syst. Sci. Data* 10, 2141-2194.

Leckner, B., 1998. Fluidized bed combustion: Mixing and pollutant limitation. *Progress in Energy and Combustion Science* 24, 31-61.

Leion, H., Mattisson, T., Lyngfelt, A., 2008. Solid fuels in chemical-looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 180-193.

Levenspiel, O., 1958. Longitudinal Mixing of Fluids Flowing in Circular Pipes. *Industrial & Engineering Chemistry* 50, 343-346.

Levenspiel, O., 1999. *Chemical reaction engineering*. Wiley.

Lewis, W.K., Gilliland, E.R., Sweeney, M.P., 1951. Gasification of carbon-metal oxides in a fluidized powder bed. *Chemical Engineering Progress* 57, 251-257.

Lim, K.S., Agarwal, P.K., O'Neill, B.K., 1990. Measurement and modelling of bubble parameters in a two-dimensional gas-fluidized bed using image analysis. *Powder Technology* 60, 159-171.

Lim, K.S., Gururajan, V.S., Agarwal, P.K., 1993. Mixing of homogeneous solids in bubbling fluidized beds: Theoretical modelling and experimental investigation using digital image analysis. *Chemical Engineering Science* 48, 2251-2265.

Lim, K.S., Zhu, J.X., Grace, J.R., 1995. Hydrodynamics of gas-solid fluidization. *International Journal of Multiphase Flow* 21, 141-193.

Link, J., Zeilstra, C., Deen, N., Kuipers, H., 2004. Validation of a Discrete Particle Model in a 2D Spout-Fluid Bed Using Non-Intrusive Optical Measuring Techniques. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 82, 30-36.

Lyngfelt, A., Leckner, B., Mattisson, T., 2001. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science* 56, 3101-3113.

Lyngfelt, A., Thunman, H., 2005. Chapter 36 - Construction and 100 h of Operational Experience of A 10-kW Chemical-Looping Combustor, in: Thomas, D.C. (Ed.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 625-645.

Ma, J., Zhao, H., Tian, X., Wei, Y., Rajendran, S., Zhang, Y., Bhattacharya, S., Zheng, C., 2015. Chemical looping combustion of coal in a 5kWth interconnected fluidized bed reactor using hematite as oxygen carrier. *Applied Energy* 157, 304-313.

Manovic, V., Anthony, E.J., 2010. Carbonation of CaO-Based Sorbents Enhanced by Steam Addition. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 9105-9110.

Marchi, M.L., Cinti, G., Romano, M.C., Campanari, S., Consonni, S., 2012. Improved process for the production of cement clinker and related apparatus (in Italian).

Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Arias, B., Abanades, J.C., 2012. Kinetics of Calcination of Partially Carbonated Particles in a Ca-Looping System for CO₂ Capture. *Energy & Fuels* 26, 1432-1440.

Martínez, I., Grasa, G., Parkkinen, J., Tynjälä, T., Hyppänen, T., Murillo, R., Romano, M.C., 2016. Review and research needs of Ca-Looping systems modelling for post-combustion CO₂ capture applications. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50, 271-304.

Martínez Vera, E.R., 2009. Method for capturing CO₂ produced by cement plants by using the calcium cycle.

Marzocchella, A., Salatino, P., Di Pastena, V., Lirer, L., 2000. Transient fluidization and segregation of binary mixtures of particles. *AIChE Journal* 46, 2175-2182.

Naimer, N.S., Chiba, T., Nienow, A.W., 1982. Parameter estimation for a solids mixing|segregation model for gas fluidised beds. *Chemical Engineering Science* 37, 1047-1057.

Nelson, T.O., Kataria, A., Mobley, P., Soukri, M., Tanthana, J., 2017. RTI's Solid Sorbent-Based CO₂ Capture Process: Technical and Economic Lessons Learned for Application in Coal-fired, NGCC, and Cement Plants. *Energy Procedia* 114, 2506-2524.

Nicklin, D.J., 1962. Two-phase bubble flow. *Chemical Engineering Science* 17, 693-702.

Nienow, A.W., Rowe, P.N., Cheung, L.Y.L., 1978. A quantitative analysis of the mixing of two segregating powders of different density in a gas-fluidised bed. *Powder Technology* 20, 89-97.

Nieuwland, J.J., Meijer, R., Kuipers, J.A.M., van Swaaij, W.P.M., 1996. Measurements of solids concentration and axial solids velocity in gas-solid two-phase flows. *Powder Technology* 87, 127-139.

NOAA, 2018. Climate at a Glance: Global Mapping. NOAA National Centers for Environmental information (<https://www.ncdc.noaa.gov/cag/>).

NOAA/ESRL, SIO, 2018. National Oceanic and Atmospheric Administration Earth System Research Laboratory and Scripps Institution of Oceanography (<https://www.esrl.noaa.gov/>).

Noda, K., Uchida, S., Makino, T., Kamo, H., 1986. Minimum fluidization velocity of binary mixture of particles with large size ratio. *Powder Technology* 46, 149-154.

Olivieri, G., Marzocchella, A., Salatino, P., 2004. Segregation of fluidized binary mixtures of granular solids. *AIChE Journal* 50, 3095-3106.

Ozcan, D.C., Ahn, H., Brandani, S., 2013. Process integration of a Ca-looping carbon capture process in a cement plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 19, 530-540.

Pathi, S.K., Lin, W., Illerup, J.B., Dam-Johansen, K., Hjuler, K., 2013. CO₂ Capture by Cement Raw Meal. *Energy & Fuels* 27, 5397-5406.

Pérez-Calvo, J.-F., Sutter, D., Gazzani, M., Mazzotti, M., 2017. Application of a Chilled Ammonia-based Process for CO₂ Capture to Cement Plants. *Energy Procedia* 114, 6197-6205.

Rao, T.R., 1996. Kinetics of calcium carbonate decomposition. *Chemical Engineering and Technology* 19, 373-377.

Rautenbach, C., 2013. Possible identification of size difference segregation using electrical capacitance tomography and statistical analysis. *Eur. J. Sci. Res.* 116, 351-364.

Richtberg, M., Richter, R., Wirth, K.E., 2005. Characterization of the flow patterns in a pressurized circulating fluidized bed. *Powder Technology* 155, 145-152.

Rodríguez, N., Alonso, M., Abanades, J.C., 2011. Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO₂ with CaO. *AIChE Journal* 57, 1356-1366.

Rodríguez, N., Alonso, M., Grasa, G., Abanades, J.C., 2008. Process for Capturing CO₂ Arising from the Calcination of the CaCO₃ Used in Cement Manufacture. *Environmental Science & Technology* 42, 6980-6984.

Rodríguez, N., Murillo, R., Abanades, J.C., 2012. CO₂ Capture from Cement Plants Using Oxyfired Precalcination and/or Calcium Looping. *Environmental Science & Technology* 46, 2460-2466.

Romano, M.C., Spinelli, M., Campanari, S., Consonni, S., Cinti, G., Marchi, M., Borgarello, E., 2013. The Calcium Looping Process for Low CO₂ Emission Cement and Power. *Energy Procedia* 37, 7091-7099.

Romano, M.C., Spinelli, M., Campanari, S., Consonni, S., Marchi, M., Pimpinelli, N., Cinti, G., 2014. The Calcium Looping Process for Low CO₂ Emission Cement Plants. *Energy Procedia* 61, 500-503.

Romeo, L.M., Catalina, D., Lisbona, P., Lara, Y., Martínez, A., 2011. Reduction of greenhouse gas emissions by integration of cement plants, power plants, and CO₂ capture systems. *Greenhouse Gases: Science and Technology* 1, 72-82.

Rowe, P.N., Nienow, A.W., 1976. Particle mixing and segregation in gas fluidised beds. A review. *Powder Technology* 15, 141-147.

Rowe, P.N., Nienow, A.W., Agbim, A.J., 1972. The Mechanisms by which particles segregate in gas fluidised beds—binary systems of near-spherical particles. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 50, 310-&.

Ryu, H.-J., Jin, G.-T., Yi, C., 2005. Demonstration of inherent CO₂ separation and no NO_x emission in a 50kW chemical-looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment, pp. 1907-1910.

Seo, Y.C., Gidaspow, D., 1987. An x-ray-gamma-ray method of measurement of binary solids concentrations and voids in fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26, 1622-1628.

Shimizu, T., Hirama, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., Tejima, K., 1999. A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes. *Chemical Engineering Research and Design* 77, 62-68.

Sommier, N., Porion, P., Evesque, P., Leclerc, B., Tchoreloff, P., Couarraze, G., 2001. Magnetic resonance imaging investigation of the mixing-segregation process in a pharmaceutical blender. *International Journal of Pharmaceutics* 222, 243-258.

Spinelli, M., Martínez, I., De Lena, E., Cinti, G., Hornberger, M., Spörl, R., Abanades, J.C., Becker, S., Mathai, R., Fleiger, K., Hoenig, V., Gatti, M., Scaccabarozzi, R., Campanari, S., Consonni, S., Romano, M.C., 2017. Integration of Ca-Looping Systems for CO₂ Capture in Cement Plants. *Energy Procedia* 114, 6206-6214.

Spinelli, M., Martínez, I., Romano, M.C., 2018. One-dimensional model of entrained-flow carbonator for CO₂ capture in cement kilns by Calcium looping process. *Chemical Engineering Science* 191, 100-114.

Stéphenne, K., 2014. Start-up of World's First Commercial Post-combustion Coal Fired CCS Project: Contribution of Shell Cansolv to SaskPower Boundary Dam ICCS Project. *Energy Procedia* 63, 6106-6110.

Ströhle, J., Orth, M., Epple, B., 2014. Design and operation of a 1MWth chemical looping plant. *Applied Energy* 113, 1490-1495.

Sun, P., Grace, J.R., Lim, C.J., Anthony, E.J., 2008. Investigation of Attempts to Improve Cyclic CO₂ Capture by Sorbent Hydration and Modification. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 2024-2032.

Symonds, R.T., Lu, D.Y., Hughes, R.W., Anthony, E.J., Macchi, A., 2009. CO₂ Capture from Simulated Syngas via Cyclic Carbonation/Calcination for a Naturally Occurring Limestone: Pilot-Plant Testing. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 8431-8440.

Tanimoto, H., 1981. Jetsam descent induced by a single bubble passage in three-dimensional gas-fluidised beds *Journal of Chemical Engineering of Japan* 14, 273-276.

Tanimoto, H., Chiba, S., Chiba, T., Kobayashi, H., 1980. Mechanism of Solid Segregation in Gas Fluidised Beds, in: Grace, J.R., Matsen, J.M. (Eds.), *Fluidization*. Springer US, Boston, MA, pp. 381-388.

Telesca, A., Calabrese, D., Marroccoli, M., Tomasulo, M., Valenti, G.L., Duelli, G., Montagnaro, F., 2014. Spent limestone sorbent from calcium looping cycle as a raw material for the cement industry. *Fuel* 118, 202-205.

Trevino, V.L., Martínez, E.R., 2009. Method for capturing CO₂ produced by cement plant by using the calcium cycle.

UNEP, 2016. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry.

UNEP, 2018. Emissions Gap Report 2018.

UNFCCC, 1992. United Nations Framework Convention on Climate Change, United Nations Framework Convention on Climate Change, New York.

UNFCCC, 2015. Paris Agreement.

Valverde, J.M., Sanchez-Jimenez, P.E., Perez-Maqueda, L.A., 2015. Limestone Calcination Nearby Equilibrium: Kinetics, CaO Crystal Structure, Sintering and Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 1623-1641.

Wall, T.F., 2007. Combustion processes for carbon capture. *Proceedings of the Combustion Institute* 31, 31-47.

Werther, J., 1999. Measurement techniques in fluidized beds. *Powder Technology* 102, 15-36.

WHO, U., 2018. COP24 Special Report: Health & Climate Change.

Wightman, C., Muzzio, F.J., Wilder, J., 1996. A quantitative image analysis method for characterizing mixtures of granular materials. *Powder Technology* 89, 165-176.

Williams, R.A., Xie, C.-G., 1993. Tomographic Techniques for Characterising Particulate Processes. *Particle & Particle Systems Characterization* 10, 252-261.

Wu, S.Y., Baeyens, J., 1998. Segregation by size difference in gas fluidized beds. *Powder Technology* 98, 139-150.

Yang, J., Zhu, J., 2014. A novel method based on image processing to visualize clusters in a rectangular circulating fluidized bed riser. *Powder Technology* 254, 407-415.

Yang, J., Zhu, J., 2015. Visualization of solids phase separation in a rectangular CFB riser using a novel image calibration method. *Powder Technology* 273, 76-82.

Yang, S., Xiao, Y., 2008. Steam Catalysis in CaO Carbonation under Low Steam Partial Pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 4043-4048.

Yasui, G., Johanson, L.N., 1958. Characteristics of gas pockets in fluidized beds. *AIChE Journal* 4, 445-452.

Yates, J.G., Simons, S.J.R., 1994. Experimental methods in fluidization research. *International Journal of Multiphase Flow* 20, 297-330.

Yong, Y., 1996. Mass flow measurement of bulk solids in pneumatic pipelines. *Measurement Science and Technology* 7, 1687.

ZEP, 2011. The costs of CO₂ transport: Post-demonstration CCS in the EU.

ZEP, 2013. The Costs of CO₂ Capture, Transport and Storage.

Zhang, Y., Jin, B., Zhong, W., 2009. Experimental investigation on mixing and segregation behavior of biomass particle in fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48, 745-754.

Zheng, Y., Liu, Q., 2011. Review of techniques for the mass flow rate measurement of pneumatically conveyed solids. *Measurement* 44, 589-604.

ANEXO

ANEXO

I. Publicaciones

Turrado, S., Arias, B., Fernández, J.R., Abanades, J.C., 2018. Carbonation of Fine CaO Particles in a Drop Tube Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57, 13372-13380.

Turrado, S., Fernández, J.R., Abanades, J.C., 2018. Determination of the solid concentration in a binary mixture from pressure drop measurements. *Powder Technology* 338, 608-613.

Turrado, S., Fernández, J.R., Abanades, J.C., 2019. Investigation of the Segregation of Binary Mixtures with Iron-Based Particles in a Bubbling Fluidized Bed. *ACS Omega* 4, 9065-9073.

