

Agradecimientos

En estos momentos es cuando realmente te das cuenta del paso que estás a punto de dar y que probablemente te cambie la vida. Recuerdas a todas las personas que te han acompañado en estos años y sientes que esta es una buena ocasión para agradecerles su inestimable apoyo.

Quisiera comenzar dándole las gracias a la Dra. María Jesús Lázaro Elorri, directora del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), por permitirme realizar el proyecto en las instalaciones del centro, y al Dr. José Manuel Andrés, como jefe del Grupo de Procesos Químicos Avanzados, por darme la oportunidad de realizar este proyecto.

Mostrar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Carmen Mayoral por acogerme, por tratarme inmediatamente como uno más y por el enorme interés mostrado en todo momento.

Dar un cariñoso agradecimiento a la Dra. María Pilar Gimeno por su continua supervisión de mi trabajo, por hacer más fáciles los siempre complicados primeros días, por aportar su impagable experiencia y por colaborar de forma activa en este proyecto.

También agradecer a Patricia Marco los buenos momentos vividos en el laboratorio y su ayuda y colaboración al compartir material y equipos.

Muchas gracias a mi novio, Roberto, por darme siempre su cariño y su más sentido apoyo tanto en los buenos como en los malos momentos.

Finalmente, a mi familia, en especial a mis padres (al *dad* y a la mamá), por su cariño, su apoyo y sus consejos a lo largo de toda la carrera, y en especial ahora. No hubiera conseguido terminar este viaje sin su ayuda. Por arrimar siempre su hombro, por brindar sus mejores palabras en las situaciones más difíciles. Por demostrarme e inculcarme lo que significa la palabra “esfuerzo”, y aunque no estemos juntos en el día a día siempre los siento conmigo.

¡¡Muchas gracias!!

Carbonatación mineral de cenizas de escombrera para captura de CO₂

RESUMEN

Este proyecto se enmarca dentro de las actividades de I+D que la empresa Carbonífera Energía pretende emprender de manera paralela a la instalación de una central térmica para la valorización energética de residuos de mina de la cuenca de Mequinenza. El objetivo principal de este trabajo es la captura de CO₂ mediante carbonatación mineral con cenizas procedentes de la combustión de carbón y escombrera mediante carbonatación en vía húmeda. El uso de cenizas para la captura de CO₂ viene determinado por su contenido en calcio. Las cenizas procedentes de Mequinenza poseen unos contenidos de CaO notables, en torno al 30% en peso, algo sumamente inusual incluso en residuos minerales de gran alcalinidad.

Inicialmente se llevó a cabo la caracterización de las cenizas tanto de carbón como de escombrera mediante la aplicación de diversas técnicas de caracterización: análisis del tamaño de partícula, inmediato, elemental y del poder calorífico, ICP, TGA y SEM-EDX. La captura de CO₂ mediante carbonatación de cenizas por vía húmeda se realizó borboteando el gas sobre una mezcla cenizas-agua sometida a agitación. La capacidad de carbonatación de las cenizas se cuantificó mediante TGA. Las variables estudiadas fueron: temperatura, tiempo, volumen de disolución, pH, [NaCl] y [EDTA]. Debido al elevado número de variables de operación, a los amplios rangos de estudio y a los posibles efectos cruzados entre las diferentes variables se realizó un diseño experimental a través de la herramienta informática "The Unscrambler X".

Las principales conclusiones extraídas de este estudio se resumen a continuación. A temperaturas altas la lixiviación del calcio de la matriz de las cenizas es más rápida pero la solubilidad del CO₂ en la disolución disminuye. El tiempo presenta un comportamiento asintótico, se observó que tiempos de 30 minutos eran suficientes para capturar un alto porcentaje de CO₂. Asimismo se advirtió que una disminución del volumen genera un aumento de conversión. Finalmente se determinó que valores bajos de pH se oponen a la disolución de CO₂ y que el aumento de [NaCl] y [EDTA] no favorecía la carbonatación. Una vez realizado el estudio inicial, se llevó a cabo un estudio de optimización mediante el método Simplex modificado. Se observó que el pH originaba una gran variación. Por último se realizaron experimentos cruzados entre las condiciones óptimas obtenidas para las cenizas de ambos combustibles (carbón y escombrera).

ÍNDICE

1. Introducción y objetivos	<u>Pág.</u>
1.1. Estado del arte.....	5
1.2. Descripción general del proyecto.....	8
1.3. Objetivos.....	11
2. Material de partida	
2.1. Combustible.....	15
2.2. Cenizas.....	16
3. Sistema experimental	
3.1. Diagrama de flujo.....	23
3.2. Descripción del sistema experimental.....	23
3.3. Procedimiento experimental.....	25
3.4. Diseño experimental.....	27
4. Resultados experimentales	
4.1. Carbonatación de cenizas de carbón	
4.1.1. Diseño factorial.....	31
4.1.2. Optimización.....	34
4.2. Carbonatación de cenizas de escombrera	
4.2.1. Diseño factorial.....	37
4.2.2. Optimización.....	39
4.3. Comparación de resultados óptimos.....	41
5. Discusión de resultados	
5.1. Casos posibles en la carbonatación.....	45
5.2. Interpretación de los resultados óptimos.....	47
5.3. Balance de materia de la captura de CO ₂	49

6. Conclusiones y trabajos futuros	
6.1. Conclusiones.....	55
6.2. Trabajos futuros.....	56
7. Bibliografía.....	59
8. Anexos	
Anexo A: Compuestos y reactivos utilizados.....	65
Anexo B: Técnicas de caracterización	
B1. Difracción de rayos X (XRD).....	66
B2. Análisis inmediato.....	67
B3. Análisis elemental.....	68
B4. Poder calorífico.....	68
B5. Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....	69
B6. Microscopía óptica de barrido (SEM).....	70
B7. Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX).....	71
B8. Análisis de tamaño de partícula por dispersión de luz	72
B9. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC).....	73
Anexo C: Normas para la caracterización.	
C1. ISO 589:2008: Determinación de humedad total.....	75
C2. ISO 1171:1976: Determinación de las cenizas.....	75
C3. ISO 5623:1974: Determinación de la materia volátil.....	75
C4. ISO 1928:2009: Determinación del poder calorífico	76
Anexo D: Diseño de Experimentos.....	77
Anexo E: Método de optimización Simplex.....	80
Anexo F: Disoluciones tampon rechazadas.....	84
Índice de figuras y tablas.....	86

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 ESTADO DEL ARTE

El dióxido de carbono (CO₂), junto al vapor de agua y otros gases, es uno de los gases de efecto invernadero (G.E.I.) que contribuyen a que la Tierra tenga una temperatura tolerable para la biomasa. Por otro lado, un exceso de dióxido de carbono acentúa el fenómeno conocido como efecto invernadero, reduciendo la emisión de calor al espacio y provocando un mayor calentamiento del planeta.

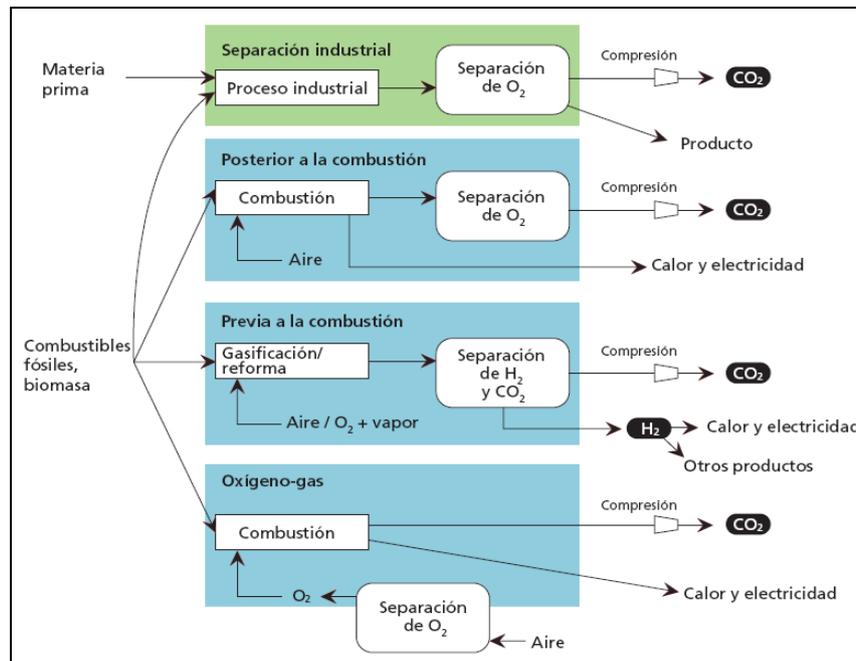
Las grandes fuentes puntuales de CO₂ comprenden a las instalaciones de combustibles fósiles o de energía de la biomasa de grandes dimensiones, principales industrias emisoras de CO₂. Las emisiones de las centrales eléctricas son responsables del 35% de las emisiones de CO₂ de todo el mundo [1].

La firma del Protocolo de Kyoto a finales de 1997 comprometía a los países industrializados a limitar sus emisiones de G.E.I. La Unión Europea (UE) estableció para sus países miembros un reparto de cargas, para cumplir el compromiso, que implicaba una reducción conjunta del 8% para el periodo 2008-12 respecto de los niveles de 1990 para los siguientes seis gases: dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorcarburos, compuestos perfluorinados y hexafluoruro de azufre (CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC y SF₆). Para España se permitía un incremento de las emisiones del 15% respecto a los niveles de 1990. Sin embargo, la evolución de las emisiones de G.E.I. en España se ha distanciado notablemente del objetivo marcado por la Directiva Europea. En 2006 las emisiones de los seis gases considerados por el Protocolo fueron un 54% superiores a las de 1990, lo que nos aleja considerablemente de los objetivos a alcanzar en 2008-2012. España es el país de la Unión Europea que más se aleja de los objetivos de reducción de emisiones de CO₂ para cumplir el Protocolo [2].

Resulta evidente que las actuaciones realizadas en los últimos años no han sido suficientes para controlar el fuerte aumento experimentado en las emisiones. Entre las medidas llevadas a cabo, destaca el Plan Nacional de Asignación de Emisiones, mediante el cual se ha dado cumplimiento a la directiva 2003/87/CE sobre el mercado de derechos de emisión, que obliga a determinados sectores a controlar sus emisiones de CO₂ desde el 1 de enero de 2005 [3].

Otras opciones de mitigación comprenden la mejora de la eficiencia energética, la preferencia de combustibles que dependan menos intensivamente del carbono, la energía nuclear, las fuentes de energía renovables, el perfeccionamiento de los sumideros biológicos y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero diferentes del CO₂ [4].

Además se intentan desarrollar otras actuaciones como la captación y el almacenamiento de CO₂ (CAC), que constituye un proceso consistente en la separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía, su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo. Existen diferentes tipos de sistemas de captación de CO₂, esquematizados en la figura 1: post-combustión, pre-combustión y combustión oxifuel [5].



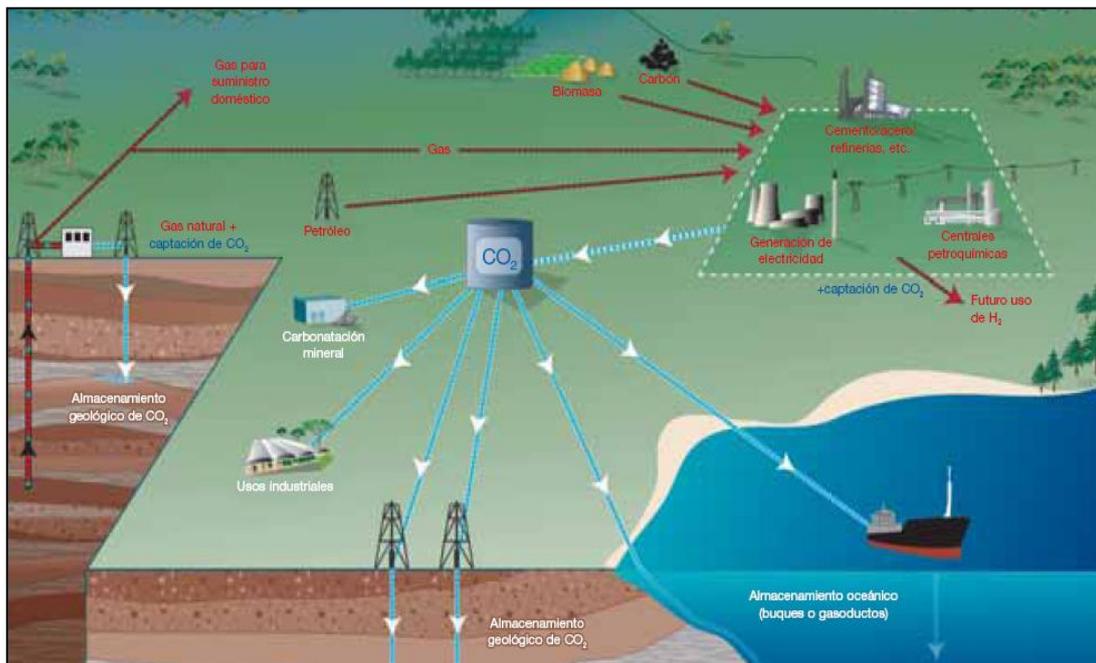
- **Figura 1:** Representación sistemática de los sistemas de captura de CO₂ [3].-

Los sistemas de captación post-combustión separan el CO₂ de los gases producidos por la combustión convencional. Una amplia gama de adsorbentes se han desarrollado para la captura de CO₂ en post-combustión. Para darse la adsorción química son necesarias condiciones a baja presión. Adsorbentes poliméricos inmovilizados basados en aminas proporcionan la mejor capacidad de adsorción de CO₂ a la temperatura de los gases de combustión, por ello es la tecnología comercial más usada en los sistemas de captación de CO₂ post-combustión [6].

Por otra parte la tecnología requerida para la captación en pre-combustión se aplica de forma generalizada a la producción de hidrógeno. Los sistemas de captación pre-combustión procesan el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla que consiste, principalmente, en monóxido de carbono e hidrógeno ("gas de síntesis"). Mediante la reacción del monóxido de carbono con el vapor en un segundo reactor (un "reactor de conversión") se produce hidrógeno adicional y CO₂. Entonces, la mezcla resultante

de hidrógeno y CO₂ puede separarse en un flujo de gas de CO₂ y un flujo de hidrógeno. Si bien las fases iniciales de la conversión del combustible en el sistema pre-combustión son más complejas y costosas, las concentraciones más altas de CO₂ en el flujo de gas y la presión más elevada facilitan la separación [7].

La oxicomustión está en fase de demostración y utiliza oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario con objeto de producir un gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO₂. Esto da origen a un gas de combustión con altas concentraciones de CO₂ (de más del 80 por ciento en volumen). Entonces, el vapor de agua es sustraído mediante el enfriamiento y la compresión del flujo de gas, y, por tanto, da lugar a una separación más fácil del CO₂, así como a mayores necesidades energéticas para separar el oxígeno del aire [8].



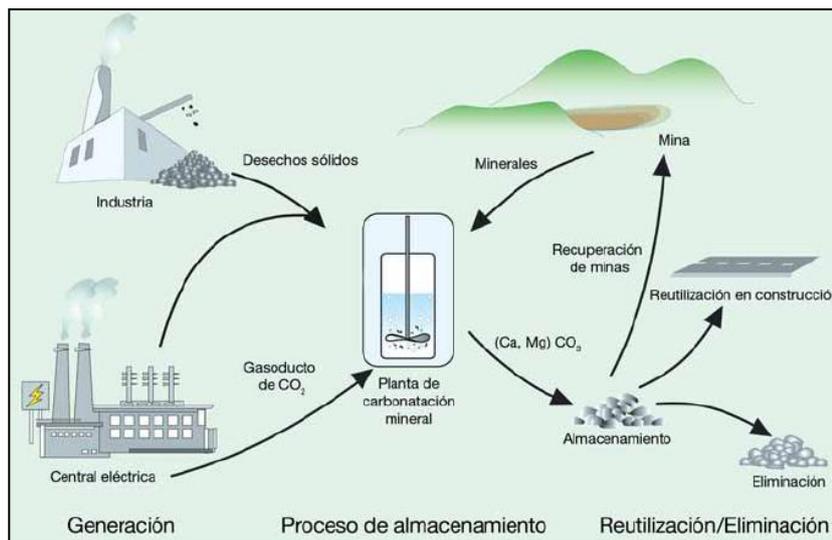
- **Figura 2:** Diagrama sistemático de los posibles sistemas de CAC [3].-

Tras la captura del CO₂ se procedería a su almacenamiento. Los posibles métodos técnicos de almacenamiento son (figura 2): almacenamiento geológico (en formaciones geológicas, como los yacimientos de petróleo y gas, las capas de carbón inexplorables y las formaciones salinas profundas), almacenamiento oceánico (liberación directa en la columna de agua oceánica o en el fondo oceánico) y la fijación industrial de CO₂ en carbonatos inorgánicos (la carbonatación mineral se refiere a la fijación de CO₂ mediante el uso de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, como es obvio la capacidad de secuestrar CO₂ depende directamente de la concentración de estos óxidos (CaO y MgO)) [9].

Se cuenta con relativamente poca experiencia en la combinación de la captación, el transporte y el almacenamiento de CO₂, en un sistema de CAC plenamente integrado. La utilización de la CAC para centrales eléctricas a gran escala (la aplicación potencial de mayor interés) aún no se ha llevado a la práctica [10].

1.2. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROYECTO

El proyecto se encuentra dentro de las actividades de investigación y desarrollo (I+D) que la empresa Carbonífera Energía pretende emprender de manera paralela a la instalación de una central térmica para la valorización energética de residuos de mina de la cuenca de Mequinenza (Zaragoza). El objetivo del plan de I+D que acompaña a la central es la captura de una fracción relevante del dióxido de carbono producido, mediante la carbonatación mineral con cenizas producida en la combustión, y la disposición permanente del material carbonatado en las propias minas (figura 3).



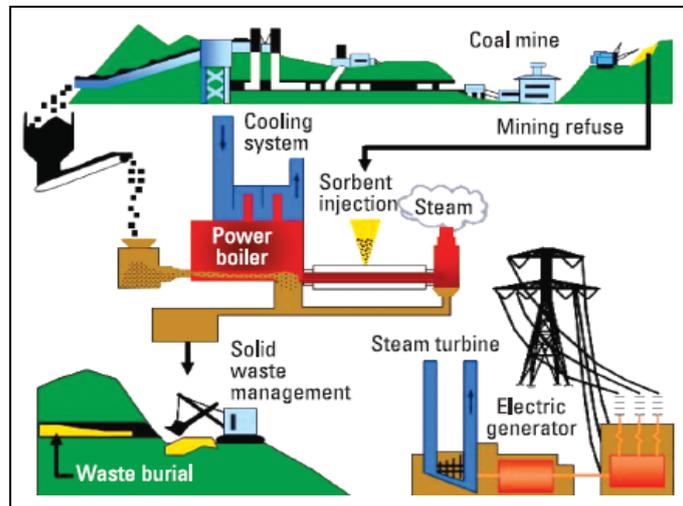
-. **Figura 3:** *Flujos de materiales y fases previas a la carbonatación mineral* [11].-

Debido a la constitución de las minas de Mequinenza el carbón se produce mezclado con roca caliza, su utilización en centrales térmicas ha requerido por tanto su lavado, es decir, la separación del mineral útil. Ello ha generado millones de toneladas de escombrera, esta no solo es materia inerte, sino que incorpora una fracción importante de material carbonoso y una cantidad de material volátil, esto quiere decir que el material de escombrera se quema con gran facilidad y constituye así un tipo de residuo problemático. Debido a ello, este tipo de residuos tampoco puede usarse directa y masivamente para restauración de terrenos (landfill) sino se

inertiza previamente de algún modo, ya que se correría el riesgo de un incendio subterráneo [12].

Otros efectos de la piedra caliza que incorpora el carbón de Mequinenza es que actúa como sorbente del dióxido de azufre producido en la combustión, calcinándose y formando sulfato cálcico sólido [13]. La central, con una tecnología extremadamente versátil, tendrá unas emisiones muy bajas tanto de dióxido de azufre como de óxidos de nitrógeno, partículas y otros contaminantes y efluentes. Pero aún así, el efecto sobre el medio ambiente no será nulo. Las cenizas, si bien inertizadas y en cantidad reducida seguirán constituyendo un volumen formidable de material sólido residual para su disposición, y finalmente como toda central de combustión fósil, la de Mequinenza de 37 MWe emitirá importantes cantidades de CO₂ a la atmósfera, unas 400.000 t/año [14].

En este proyecto se va a intentar dar una respuesta responsable a esta coyuntura desfavorable, con un doble objetivo, en primer lugar utilizar una instalación para valorizar, inertizar y restaurar las escombreras de carbón acumuladas en la zona. Y en segundo lugar conseguir una captura y disposición permanente de un alto porcentaje del CO₂ de chimenea. La figura 4 muestra un esquema de la operación de gestión de carbón en una central térmica cerca de las minas, para conseguir acercarse a una central de “emisiones cero” debido a la proximidad de todas las instalaciones involucradas [15].



-. **Figura 4:** Integración de la captura de CO₂ en una central de carbón [15].-

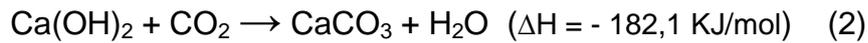
Las cenizas extraídas de la caldera de Combustión en Lecho Fluido Circulante (CLFC) que se instalará en la central térmica de Mequinenza poseerán unos contenidos de óxido de calcio notables, debido a la caliza que se encuentra con el carbón [16]. Estas cenizas debido a la carbonatación, o reconstitución del carbonato cálcico original, absorberán con ello una parte del CO₂ sin necesidad de

separarlo del resto de los gases de combustión. Esto se cree que será factible con alto rendimiento por vía húmeda o en vía seca a temperaturas elevadas [17].

La alternativa de la carbonatación en vía seca supone hacer atravesar los gases de combustión por un reactor gas-sólido (previsiblemente, y dado el nivel térmico, de lecho fluidizado), alimentado en continuo por el material de las propias cenizas [18]. La carbonatación se consigue por sorción química sin necesidad de aporte de agua en el proceso. En este caso, el agua se utilizaría para humectar las cenizas ya carbonatadas, antes de su inyección en la mina. La ventaja de la carbonatación en vía seca es que ya se ha probado con éxito a tamaños semiindustriales. El inconveniente sería la necesidad de adecuar las cenizas al nivel de temperatura requerido para la carbonatación, en torno a los 675 °C, lo que conllevaría modificaciones en los sistemas de extracción del proyecto actual de la caldera de Mequinenza. Por otro lado, el desarrollo tecnológico sería menos novedoso, la configuración de una planta con esta alternativa fue propuesta in 1999 por Shimizu y cols. [19, 20].

La vía húmeda supone humectar las cenizas y retenerlas en un medio acuoso, formando un barro o slurry que se pone en contacto con la corriente portadora de CO₂, los gases de combustión. El medio acuoso sirve para facilitar la transferencia iónica entre los gases y sólidos disueltos, habiéndose experimentado para materias con menores contenidos en óxido de calcio que los existentes en Mequinenza. A priori, las ventajas de la carbonatación en medio húmedo son su mayor facilidad de integración en el proyecto de central térmica diseñada, sin requerir cambios relevantes de diseño de caldera, y el menor nivel de temperatura requerido para el proceso. La principal incertidumbre es que se trata de un proceso poco probado hasta el momento, limitándose a aplicaciones y experimentos de muy pequeña escala en laboratorio, en condiciones muy bien controladas y poco representativas de una instalación industrial [16]. No obstante, esto abre la posibilidad de presentar una solución completamente novedosa, que podría convertirse en un referente a nivel internacional. Por ello se opta en este proyecto por estudiar este método de carbonatación.

La carbonatación mineral en medio acuoso se caracteriza por su aplicación a menores temperaturas y por la humectación de las cenizas, previa a la captura del dióxido de carbono. El uso de cenizas volantes para secuestro de CO₂ viene determinado por su contenido en calcio. Es el hidróxido de calcio obtenido tras la humectación de las cenizas el que reacciona finalmente con el dióxido de carbono [21], tal y como se representa en las reacciones (1) y (2).



Asimismo, para activar la reacción de carbonatación de las cenizas se podrían utilizar soluciones ricas en sodio como carbonatos sódicos, ácidos de carbonato sódico y cloruro de sodio [22]. El objetivo principal de la mayoría de los autores consiste en maximizar la conversión de reacción mediante una cuidada selección de las condiciones a las que ésta tiene lugar, principalmente tamaño de partícula y temperatura [23].

1.3. OBJETIVOS

La presente memoria se ciñe a actividades experimentales realizadas en el Instituto de Carboquímica (CSIC), como caracterización de cenizas y el ensayo del comportamiento de esas cenizas en laboratorio, para definir el proceso de carbonatación mineral en medio acuoso. Los resultados de estas actividades permitirán especificar las condiciones de operación para conseguir la máxima eficacia en la carbonatación mineral de las cenizas de Mequinenza. Los objetivos específicos de este proyecto son los siguientes:

- Caracterización de las cenizas obtenidas del carbón y de la escombrera de la mina de Mequinenza, mediante técnicas como la difracción de rayos X (XRD), el análisis inmediato y elemental, la espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el análisis de tamaño de partícula por dispersión de luz.
- Diseño, montaje y puesta a punto del sistema experimental para el estudio de captura de CO₂ mediante la carbonatación mineral de cenizas volantes.
- Cuantificar la influencia de las principales variables de operación sobre la capacidad de carbonatación de las cenizas, y en particular, volumen de disolución, pH, tiempo y temperatura.
- Análisis y discusión de los resultados experimentales obtenidos con objeto de definir las condiciones óptimas para capturar CO₂ mediante la carbonatación mineral de cenizas de carbón y escombrera de Mequinenza.

2. MATERIAL DE PARTIDA

2.1 COMBUSTIBLE

Para llevar a cabo los experimentos que se presentan a lo largo del proyecto se utilizó una fracción de carbón y otra de escombrera procedente de Mequinenza.

En primer lugar, previo a comenzar los experimentos de carbonatación, se realizó la caracterización de los combustibles de partida. Estos combustibles poseían una humedad relativamente alta, de 12,85% wt. y 14,66% wt., en la escombrera y carbón respectivamente. La humedad fue determinada según la norma ISO 589-2008 (anexo C).

En la tabla 1 se presenta el análisis elemental e inmediato (anexo B) en base seca (b.s.). También se muestra el poder calorífico superior a volumen constante (PC_{Sv}) y el poder calorífico inferior a presión constante (PC_{Ip}) de ambos combustibles.

-. **Tabla 1:** *Análisis elemental e inmediato de los combustibles en b.s. (% en peso).*-

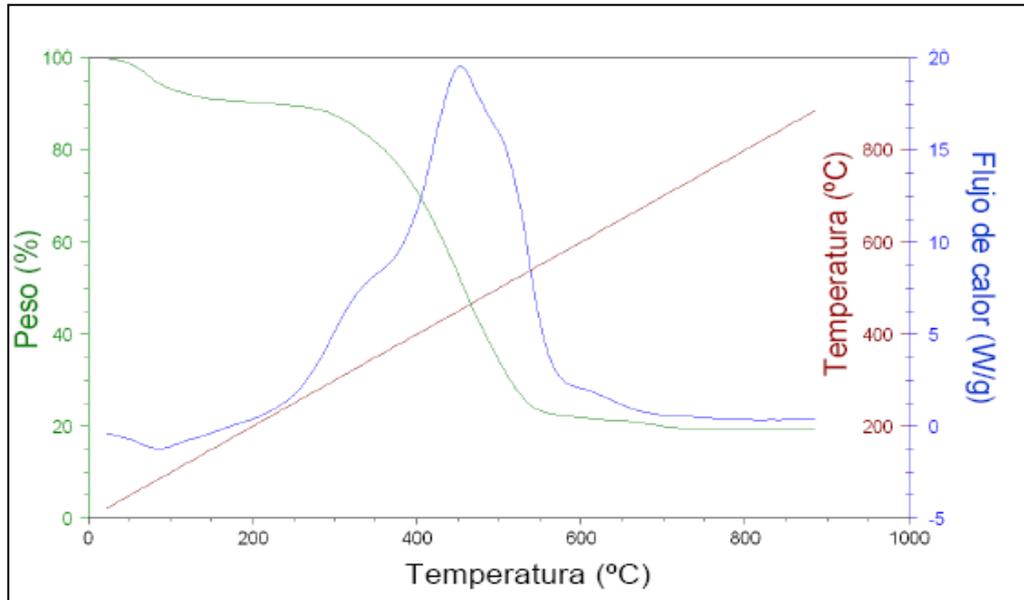
Parámetro	Carbón	Escombrera	Norma
Cenizas	48,20	58,34	ISO 1171-1976
Volátiles	37,73	32,66	ISO 5623-1974
C fijo	14,07	9,01	Por diferencia
C	34,81	23,99	Analizador Carlo Erba-1108
N	0,52	0,38	
S	5,87	2,79	
H	0,89	0,09	
PC_{Sv}	2688 kcal/kg	1416 kcal/kg	ISO 1928-2009
PC_{Ip}	2641 kcal/kg	1409 kcal/kg	

De la tabla anterior cabe destacar que el poder calorífico mostrado por los combustibles es bajo, el poder calorífico de un carbón oscila normalmente entre 4000 y 8000 kcal/kg [24]. Además son combustibles difíciles de manejar por su alto contenido en volátiles.

Se realizó el tamizado del combustible y se seleccionó la fracción comprendida entre 0,8 y 1,4 mm de diámetro de partícula, ya que ésta es la utilizada a escala industrial en la caldera CLFC de Mequinenza.

Con objeto de determinar el comportamiento del carbón en la mufla se realizó un análisis termogravimétrico (figura 5), donde se puede observar el cambio de peso y el flujo de calor frente a la temperatura. Se advierte que la muestra se calcina entre 200 y 600 °C generando un proceso exotérmico.

Una vez tamizados los combustibles se realizó una calcinación en mufla a 850 °C durante 2 horas.



- *Figura 5: Termograma de una muestra de carbón ($0,8 < \phi_p < 1,4$ mm).*-

2.2 CENIZAS

En ensayos reales anteriores realizados con carbón de Mequinenza en una planta piloto para estudios de reactividad [25], se observó que la granulometría de las cenizas obtenidas en los filtros de partículas era menor que 100 μm . Además Bociocchi y cols. [26] determinaron que una reducción de tamaño de partícula mediante una molienda previa aumenta la reactividad de la caliza. Por ello se decidió, para realizar el presente estudio, moler las cenizas obtenidas en la mufla hasta un diámetro de partícula máximo de 125 μm .

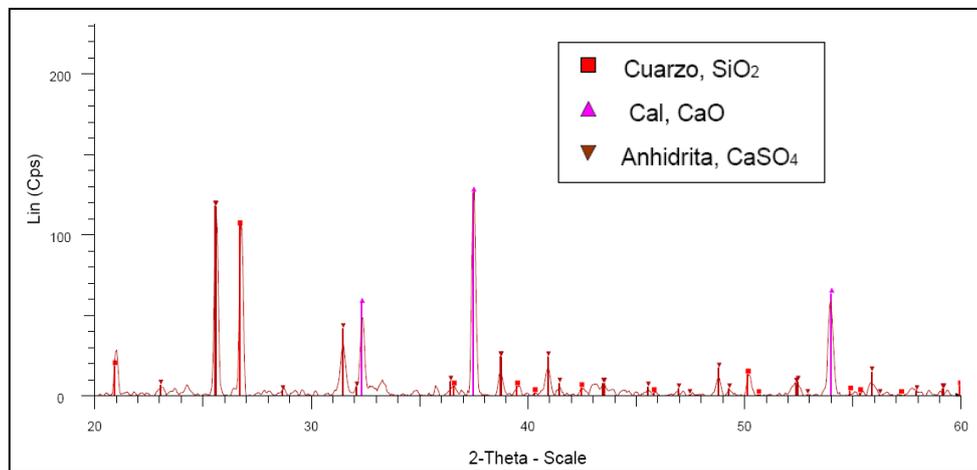
Las cenizas de los combustibles se caracterizaron mediante un análisis elemental y espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) (anexo B) para conocer su composición (tabla 2).

- *Tabla 2: Composición elemental de las cenizas de los combustibles (% en peso).*-

Parámetro	Carbón	Escombrera
C	0,27	0,28
H	0,04	0,08
N	0,03	0,03
S	7,07	5,55
Ca	24,85	30,51

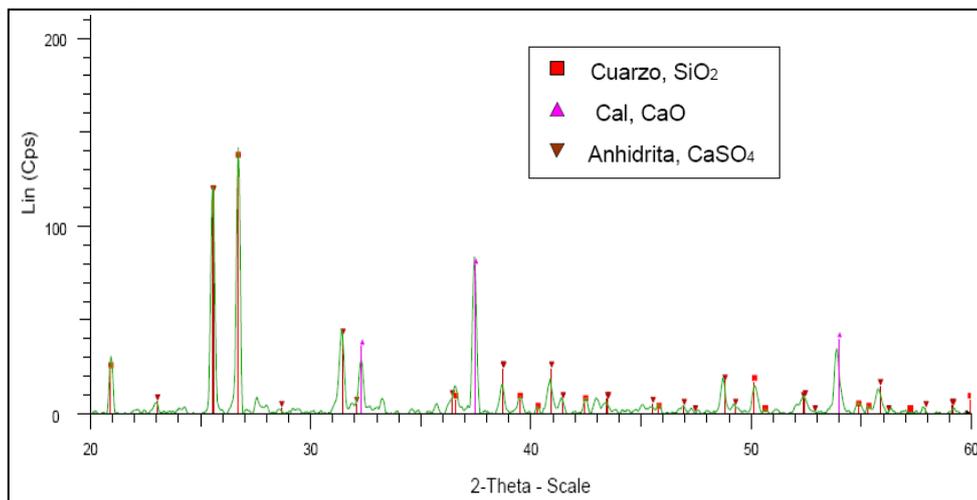
Se observa que el calcio presente en la escombrera es mayor que en el carbón, al contrario sucede con el azufre.

Con el fin de asegurarse que el Ca observado en las cenizas mediante el ICP-OES se encontraba formando el CaO necesario para la captura de CO₂ se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD) (anexo B). En el difractograma de XRD (figura 6) se observan las fases cristalinas de las cenizas de escombrera, compuestas por cal (CaO), cuarzo (SiO₂) y anhidrita (CaSO₄). El sulfato procede del azufre orgánico y pirítico del combustible, que se oxida y se combina con calcio para formar la anhidrita [27]. A continuación se muestra la reacción de sulfatación (3) y (4) [28]:



-. **Figura 6:** Diffractograma de las cenizas de escombrera.-

En el difractograma de XRD (figura 7) se observa como las cenizas de carbón se encuentran al igual que las de escombrera compuestas por cal (CaO), cuarzo (SiO₂) y anhidrita (CaSO₄).



-. **Figura 7:** Diffractograma de las cenizas de carbón.-

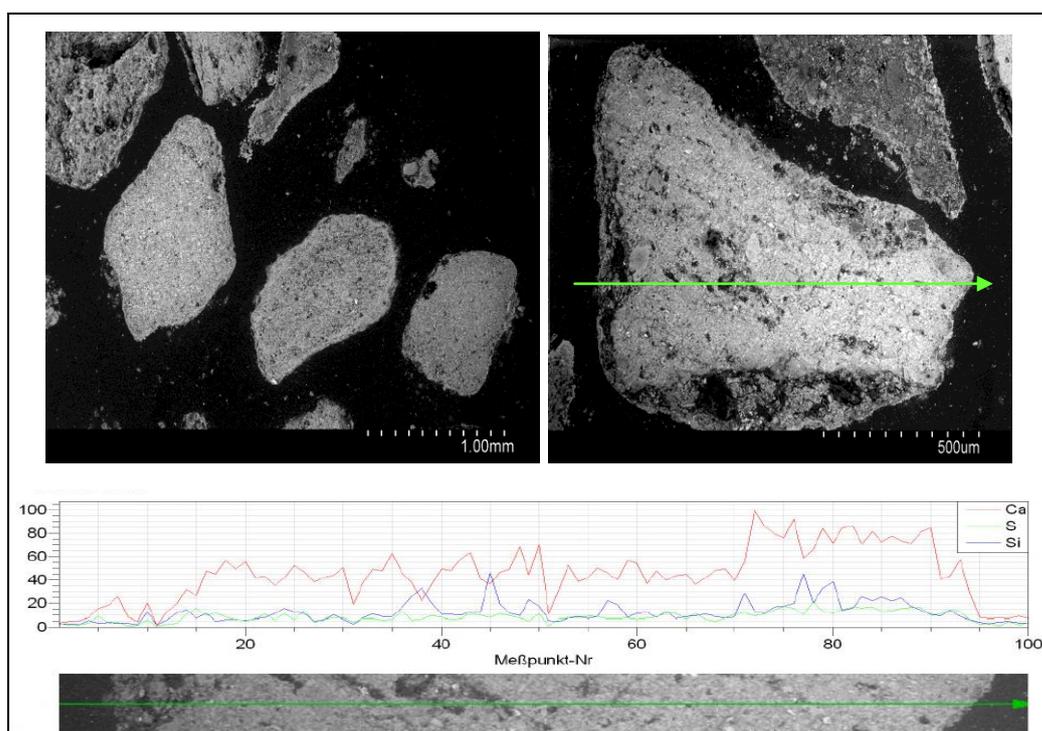
Una vez conocidos los compuestos principales (figura 6 y 7) y la composición elemental (tabla 2) se calcula la composición de las cenizas (tabla 3).

El porcentaje de anhidrita se ha determinado en base al azufre disponible en la muestra (tabla 2), considerando que este se encuentra formando el sulfato de calcio. El porcentaje de la cal se ha calculado en función del calcio libre, es decir, el que no se encuentra como anhidrita. Finalmente el cuarzo se obtuvo balanceando los tres compuestos al 100%.

-. **Tabla 3:** Composición de las cenizas de los combustibles.-

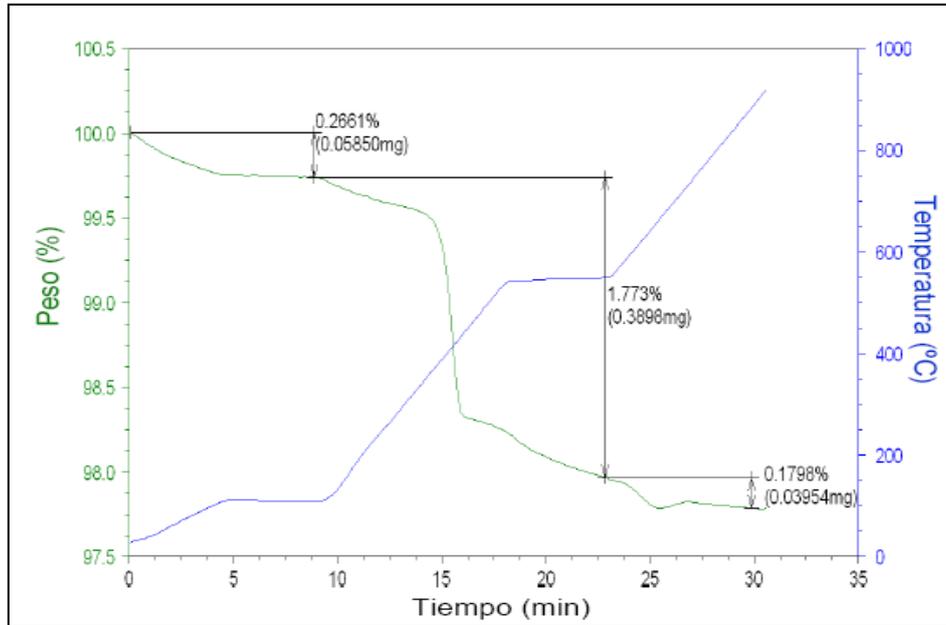
Compuesto	g / mol	Composición (% peso)	
		Carbón	Escombrera
Anhidrita (CaSO ₄)	135,15	30,01	23,56
Cal (CaO)	56,08	22,41	32,98
Cuarzo (SiO ₂)	(por ajuste del balance)	47,58	43,45

Con el objetivo de observar la morfología de las cenizas y determinar si existen impedimentos estéricos para la carbonatación se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X (SEM-EDX) (anexo B). En la figura 8 se muestra la morfología de algunas partículas de las cenizas de escombrera y concretamente de una de ellas (imagen de la derecha) y debajo la composición elemental de un segmento de esa partícula, a partir de la cual se puede determinar la existencia de calcio en superficie.

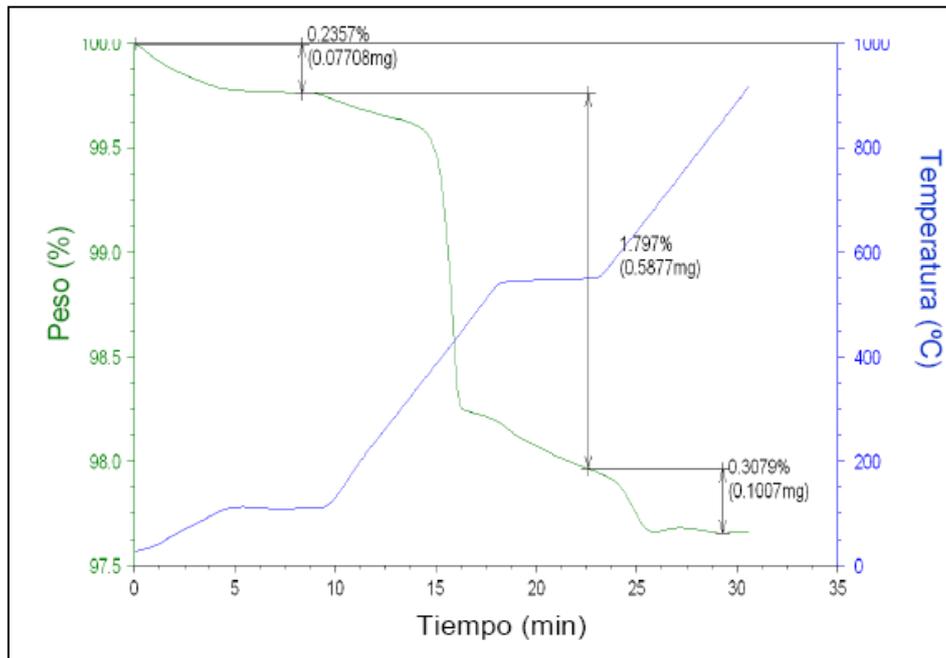


-. **Figura 8:** SEM de cenizas de escombrera.-

Finalmente se estudió el comportamiento de las cenizas a través de un análisis termogravimétrico (figura 9 y 10). Se observa que las pérdidas de peso son insignificantes. El método aplicado fue el que se usó posteriormente para el análisis de las cenizas resultantes en cada experimento y que se describe en detalle en el apartado 3.3.



- **Figura 9:** Termograma de una muestra de cenizas de carbón.-

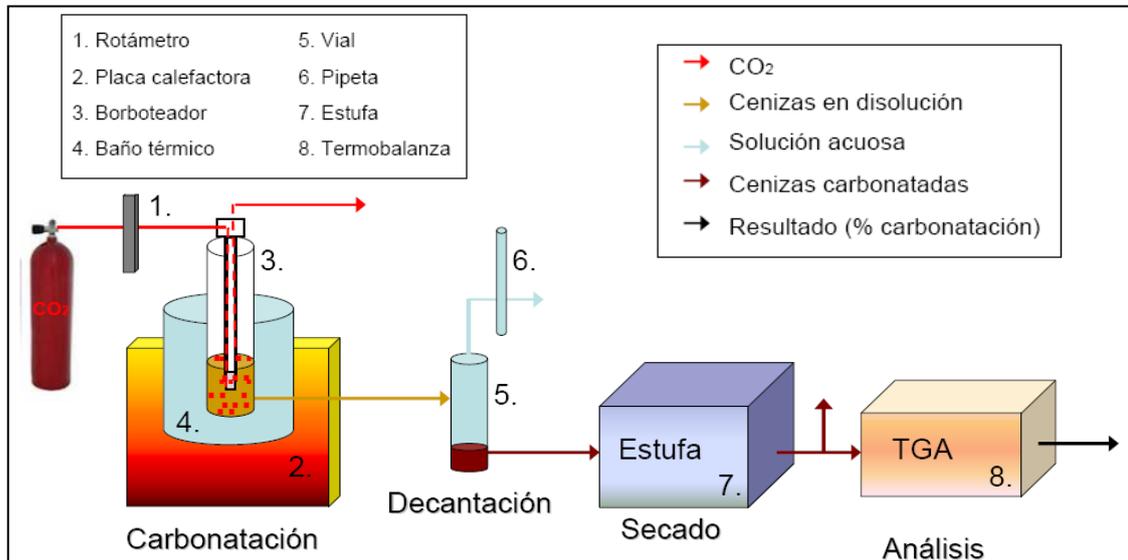


- **Figura 10:** Termograma de una muestra de cenizas de escombrera.-

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1. DIAGRAMA DE FLUJO

Para llevar a cabo los experimentos de carbonatación mineral de cenizas volantes para captura de CO₂ se realizó el diseño y montaje de la planta que se esquematiza en la figura 11.



-. *Figura 11: Diagrama de flujo.*-

3.2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

Como se puede observar en la figura 11 el sistema experimental se encuentra compuesto por cuatro etapas: carbonatación mineral de las cenizas de carbón y escombrera, decantación de las cenizas carbonatadas, secado de las mismas y su posterior análisis mediante termogravimetría.

A continuación se describen brevemente los principales equipos utilizados en el sistema experimental.

Rotámetro. El rotámetro de la marca “ABB Ltd”, es un tubo de vidrio, con cuerpo de acero inoxidable, resistente a la corrosión e indica de forma visual el caudal de un líquido o de un gas sobre una escala lineal. Este fue calibrado para un rango de caudales de 0 a 117 cm³/min de CO₂.

Placa calefactora con agitador magnético. Esta placa de la marca “Barnstead Thermolyne Super-Nova” consta de una plataforma de cerámica de alta resistencia química, de un sensor externo para controlar la temperatura (termopar de tipo K) y de un imán magnético multiposición para agitar la disolución a unas determinadas revoluciones por minuto (rpm), lo que permite mantener una

disolución a una temperatura y una agitación constante. Trabaja en un rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta 370 °C y en un rango de agitación de 50 a 1200 ± 1 rpm.

Borboteador fritado. El borboteador “vidra FOC” 647/01 y 649/01 está compuesto por dos piezas: el frasco de 125 ml que va a contener la disolución absorbente, y la cabeza superior con difusor de placa de vidrio fritado, para aumentar la superficie de contacto con la disolución absorbente e incrementar de esta manera la velocidad de difusión del CO₂ en la solución.

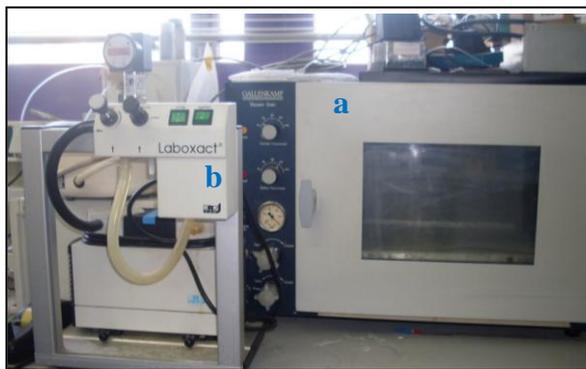
Baño térmico. Se utilizó un vaso de precipitados de 1000 ml lleno de agua o glicerina según la temperatura del experimento. Se introduce el termopar de la placa y el borboteador, para mantener la disolución absorbente a una temperatura determinada, tal y como se observa en la figura 12.



- **Figura 12:** Carbonatación de las cenizas.-

Estufa de vacío. Se utilizó una estufa de la marca “GallenKamp Vacuum Oven”, que puede alcanzar temperaturas de hasta 200 °C a través del controlador de temperatura hidráulico. Posee un circuito independiente de seguridad de exceso de temperatura el cual protege muestras sensibles de un exceso de calefacción. Un manómetro de vacío y dos válvulas de aguja con conectores de tubo son convenientemente situados en el panel frontal al que se encuentra conectada una bomba de vacío, se muestra en la figura 13a.

Bomba de vacío: La bomba “LABOXACT” es resistente a sustancias químicas. Consta de una placa de base, un condensador, un vacuómetro digital y una válvula de seguridad y de aireación (figura 13b).



- **Figura 13:** Secado de las cenizas carbonatadas. Estufa (a) y bomba de vacío (b).-

Una balanza de análisis termogravimétrico (TGA) o termobalanza: Se utilizó una termobalanza horizontal “SDT Q600 de TA Instrument” (figura 14) que proporciona mediciones reales de cambio de peso (TGA) y de flujo de calor (DSC) de una muestra, en un intervalo de temperatura ambiente hasta 1500°C. La unidad cuenta con un horno de control preciso de temperatura, una termobalanza de alta confiabilidad, un sistema de gases de purga que incluye el controlador de flujo másico y automatización avanzada a través de software específico (anexo B).



- **Figura 14:** Análisis de las cenizas carbonatadas secas, TGA.-

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se describe a continuación la metodología experimental utilizada para el desarrollo de los experimentos de captura de CO₂ mediante carbonatación de cenizas volantes.

En primer lugar se carga el borboteador con un gramo de cenizas del combustible deseado (carbón o escombrera), y posteriormente se adiciona el volumen de disolución correspondiente, preparada con distintos reactivos (anexo A) según el pH que se requiera (tabla 4). El pH es ajustado con disoluciones 0,1M de

hidróxido de sodio o ácido clorhídrico, en función de la necesidad de aumentar o disminuir el pH respectivamente.

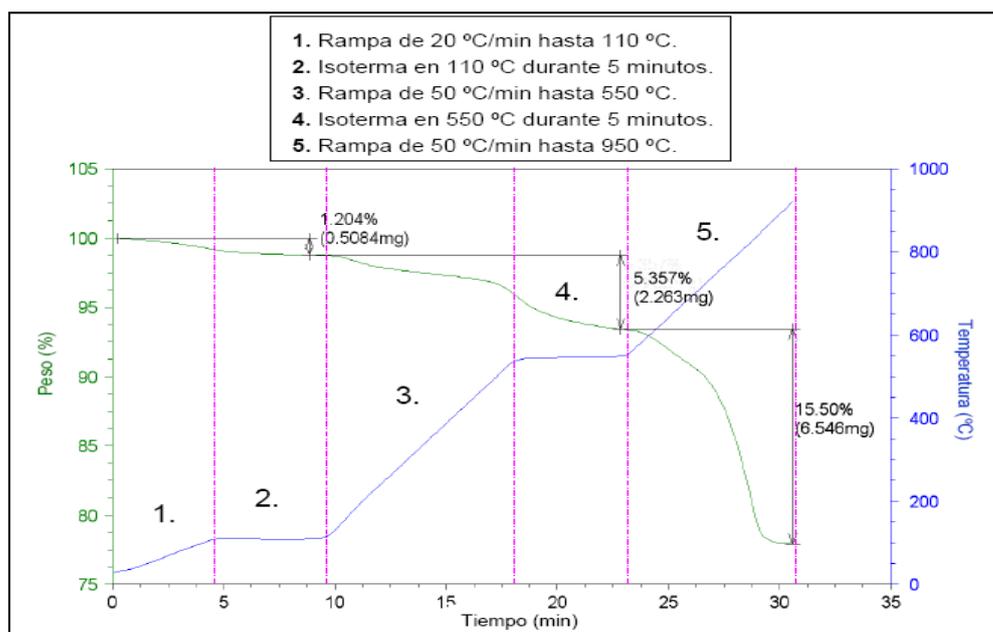
-. **Tabla 4:** Disoluciones tampon 0,1M utilizadas según el pH requerido.-

pH	Compuestos
2 - 5	Ácido cítrico
5 - 6	Ácido acético - Acetato de sodio
6 - 8	Imidazol
8,5 - 10	Tetraborato de sodio
9 - 10	Carbonato de sodio - Hidrogenocarbonato de sodio
10 - 12,5	Carbonato de sodio
13	Hidróxido de sodio

Una vez que el baño ha alcanzado la temperatura de reacción, se introduce el borboteador y mediante el uso de un rotámetro se alimenta la corriente gaseosa de CO₂. Para mantener las cenizas del combustible en suspensión y facilitar el contacto sólido-líquido se aplica agitación.

Transcurrido el tiempo de reacción, se extrae la disolución resultante que se vierte sobre un vial, y se deja en reposo durante 15 min aproximadamente, decantando de este modo las cenizas carbonatadas. Posteriormente se elimina el agua remanente y las cenizas obtenidas se secan en estufa a 60 °C y un vacío de 300 mbar, con el fin de eliminar la mayor cantidad de humedad posible.

El análisis del producto obtenido se realiza mediante termogravimetría, siguiendo el método que se muestra en la figura 15.



-. **Figura 15:** Termograma de las cenizas de carbón carbonatadas (experimento E18).-

Como se puede observar en la figura 15, existen tres pérdidas de peso diferentes. La primera de ellas, hasta 100°C, es causada por la pérdida de humedad. La segunda de ellas, sobre los 400°C, vendrá provocada por la pérdida de los OH⁻ del Ca(OH)₂ [29]. Finalmente, la tercera pérdida de peso, entre 550 y 900°C, se correspondería con la descarbonatación de las cenizas, ya que es en este intervalo de temperaturas en el que se produce la descomposición térmica del carbonato de calcio [30].

El resultado obtenido a través de la termogravimetría se encuentra en base húmeda, sin embargo, para poder comparar los resultados de los diferentes experimentos, éste se transforma a base seca según la ecuación que se presenta a continuación.

$$\%CO_2(b.s.) = \frac{\%CO_2(b.h.) \cdot 100}{100 - \%humedad}$$

3.4. DISEÑO EXPERIMENTAL

En esta sección se presentan los experimentos realizados para el estudio de la influencia de distintas variables de operación sobre la reacción de carbonatación de las cenizas de carbón y escombrera para captura de CO₂. Las variables de operación que se han estudiado y el intervalo en el que se han variado se muestran en la tabla 5.

- **Tabla 5:** Variables de operación e intervalos estudiados.-

T (°C)	t (min)	Volumen disolución (ml)	NaCl añadido (g/l)	pH	EDTA (g/l)
30 - 80	10 - 50	40 - 80	1 - 25	5 - 9	0 - 1

Previo a la realización de los experimentos se fijaron una serie de condiciones experimentales, que se describen a continuación, en la tabla 6. Estas variables se ajustaron según las características de la instalación experimental, asegurando la saturación de la disolución con CO₂ y garantizando la suspensión correcta de las partículas de cenizas.

- **Tabla 6:** Variables experimentales fijas.-

Q _{gas} (cm ³ /min)	Velocidad agitación (rpm)	Molaridad disolución tampon (M)
117	1200	0,1

Con 2 niveles (máximo y mínimo) y 6 variables de operación a estudiar habría que realizar 64 experimentos para estudiar el efecto de todas las variables y sus interacciones. Sin embargo la aplicación informática "The Unscrambler X" (anexo D) permite la reducción del número de experimentos manteniendo el estudio de todas las variables. Se realizó un factorial fraccional reduciéndose los experimentos a 16, a costa de no obtener cierta información que, a priori, se consideró irrelevante, como confundir los efectos de interacciones dobles con triples. Con el fin de estudiar la reproducibilidad de los experimentos se añadieron tres con valores intermedios de las variables de operación (E6, E7 y E16).

En la tabla 7 se muestra el diseño de experimentos realizado tanto para las cenizas de carbón como para las cenizas de escombrera.

- *Tabla 7: Diseño experimental.* -

Experimento	T (°C)	t (min)	Vagua (ml)	NaCl (g/l)	pH	EDTA (g/l)
E1	80	10	80	1	5	1
E2	80	10	80	25	5	0
E3	80	10	40	25	9	1
E4	30	10	40	1	5	0
E5	30	50	80	1	5	0
E6	55	30	60	13	7	0,5
E7	55	30	60	13	7	0,5
E8	30	10	80	25	9	0
E9	80	50	80	25	9	1
E10	30	10	80	1	9	1
E11	80	50	40	1	5	1
E12	30	10	40	25	5	1
E13	80	50	80	1	9	0
E14	80	50	40	25	5	0
E15	30	50	40	1	9	1
E16	55	30	60	13	7	0,5
E17	30	50	80	25	5	1
E18	80	10	40	1	9	0
E19	30	50	40	25	9	0

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. CARBONATACIÓN DE CENIZAS DE CARBÓN

4.1.1. Diseño factorial

A continuación en la tabla 8 se muestran los resultados de los experimentos realizados para las cenizas de carbón.

- **Tabla 8:** Resultados del diseño experimental para las cenizas de carbón.-

Experimento	T (°C)	t (min)	Vagua (ml)	NaCl (g/l)	pH	EDTA (g/l)	%CO ₂ b.s.
E1	80	10	80	1	5	1	11,01
E2	80	10	80	25	5	0	10,228
E3	80	10	40	25	9	1	11,573
E4	30	10	40	1	5	0	10,617
E5	30	50	80	1	5	0	9,187
E6	55	30	60	13	7	0,5	11,637
E7	55	30	60	13	7	0,5	11,581
E8	30	10	80	25	9	0	0,796
E9	80	50	80	25	9	1	10,763
E10	30	10	80	1	9	1	0,810
E11	80	50	40	1	5	1	11,644
E12	30	10	40	25	5	1	9,824
E13	80	50	80	1	9	0	13,624
E14	80	50	40	25	5	0	11,816
E15	30	50	40	1	9	1	8,973
E16	55	30	60	13	7	0,5	11,214
E17	30	50	80	25	5	1	6,989
E18	80	10	40	1	9	0	12,761
E19	30	50	40	25	9	0	12,041

Con el fin de demostrar que el procedimiento aplicado para el análisis era adecuado y determinar la repetibilidad se calculó la desviación estándar de los experimentos marcados en la tabla 8 (E6, E7 y E16), realizados a valores intermedios de las variables de operación. La desviación estándar es 0,188, un valor bajo que indica que la repetibilidad de los resultados experimentales es satisfactoria.

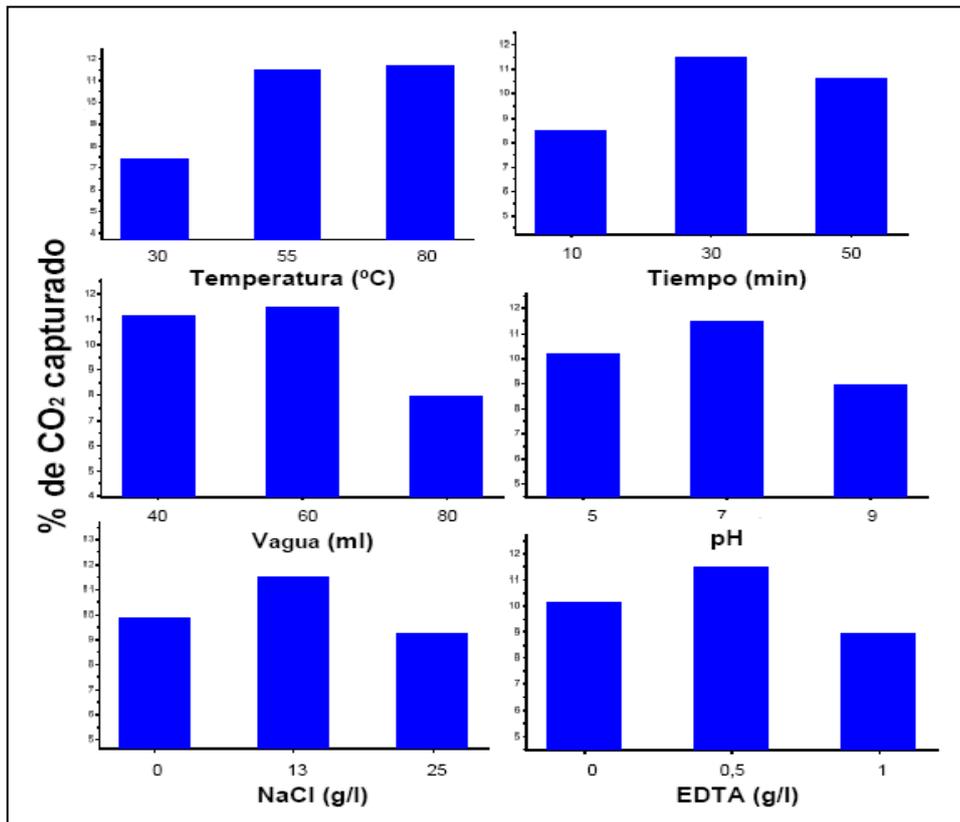
A continuación se presenta el efecto de las variables de operación obtenidas a partir del análisis de los resultados de la carbonatación de cenizas de carbón mediante la aplicación informática "The Unscrambler X". En la tabla 9 se muestra la significancia de cada variable y de sus interacciones de forma cualitativa y cuantitativa, también se da el valor p, probabilidad que tiene ese efecto a ser nulo.

-. **Tabla 9:** Resumen de los efectos de las variable de operación sobre la carbonatación de cenizas de carbón.-

Variable	Significancia	Valor del efecto	Valor p
Temperatura	+++	4,23	0
Tiempo	+++	2,18	0,0001
Vagua	---	-3,23	0
NaCl	-	-0,57	0,0264
pH	---	-1,25	0,0011
EDTA	---	-1,18	0,0014
Temperatura*tiempo	---	-1,61	0,0003
Temperatura*Vagua	+++	2,69	0
Tiempo*Vagua	+++	2,25	0,0001
Temperatura*NaCl	-	-0,59	0,024
Tiempo*NaCl	NS	0,12	0,5453
Vagua*NaCl	--	-0,89	0,0048
NaCl*pH	NS	0,32	0,138

Los resultados de la tabla 9 muestran que todos los efectos, con la excepción de los dobles, tiempo*NaCl y NaCl*pH, son significativos al 95% ($p < 0,05$). En valor absoluto se puede deducir que hay tres efectos principales como son temperatura, volumen de disolución y tiempo de reacción. Asimismo son importantes por su magnitud los efectos dobles temperatura*tiempo, temperatura*volumen de agua y tiempo*volumen de agua. Al contrario que el efecto principal del volumen de agua, negativo, las interacciones de esta variable con temperatura y tiempo son positivas, lo que podría indicar falta de linealidad. Lo mismo ocurre con la interacción temperatura*tiempo, que es negativa frente a los valores positivos de los efectos individuales. Los coeficientes negativos de NaCl y EDTA nos llevarían a su supresión en el sistema, ya que su concentración no puede ser inferior a cero. El caso del pH es más complejo debido a que el rango utilizado es mucho menor que el disponible en solución acuosa.

A continuación se presentan en la figura 16 los efectos de las variables de operación de forma gráfica y posteriormente se describen estos efectos. De forma general se observa que los efectos de las variables de operación en la carbonatación de las cenizas de carbón de Mequinenza no varían de forma lineal, asunción del método factorial para el análisis de los efectos. El valor central de las distintas variables ofrece resultados muy favorables, en ocasiones similares a los resultados con valores de las variables altos o bajos, según la variable de operación observada.



- **Figura 16:** Efecto de las variables de operación en la carbonatación de las cenizas de carbón.-

El efecto de la temperatura constituye un aspecto muy importante en el proceso objeto de estudio. Se ha observado que la temperatura provoca dos efectos opuestos en la velocidad de carbonatación. A temperaturas altas la lixiviación del calcio de la matriz de cenizas es más rápida pero la solubilidad del CO₂ en la solución disminuye. Se muestra en la figura 16 una mejora en la carbonatación de las cenizas a temperaturas altas, entre 55 y 80°C. Estos resultados concuerdan con los observados por Wouter J. y cols. [31] quienes determinaron que la carbonatación aumenta a temperaturas entre 25 y 175 °C. En estos estudios se dispone de un reactor autoclave de 450 ml siendo la temperatura óptima cercana a los 200 °C, temperatura alta en la instalación que se ha diseñado para la realización de este proyecto, puesto que se trabaja con agua. También determinaron que en los primeros minutos sobre el 40% del calcio esta carbonatado, mientras que sólo el 13% reacciona al aumentar el tiempo hasta los 30 minutos y Gerdemann S.J. y cols. [32] señalaron que es posible transformar en calcita el 80% del calcio en menos de una hora. En las cenizas de carbón de Mequinenza se comprobó que tiempos medios (véase figura 16) eran suficientes para capturar un alto porcentaje de CO₂.

Un aumento de la conversión resulta de disminuir el volumen de disolución, aumentando el ratio sólido-líquido. Este aumento de la carbonatación no tiene fácil explicación pero podría atribuirse a una mejor agitación de la disolución debido a que tiene menos masa de agua que agitar, lo que haría que el efecto fuese dependiente del sistema experimental y no del proceso de carbonatación. Asimismo, Huntzinger y cols. [30] también observaron que los porcentajes de captura de CO₂ eran mayores para ratios menores de agua respecto a la cantidad de cenizas.

El efecto que el pH va a tener sobre el resultado final se encuentra íntimamente relacionado con la disolución de CO₂. Valores bajos de pH se oponen a la disolución del CO₂ y previenen la formación del carbonato. Se comprobó que el pH de la disolución disminuye con el incremento del grado de carbonatación, debido a la disolución del CO₂. A pH de 7,8 o mayores en la disolución aumenta la solubilidad del CO₂ y la formación posterior del carbonato. Dilmore R. y cols. [33] determinaron que el pH óptimo de carbonatación en un reactor con agitación y en condiciones ambiente era 10,37. En el proceso estudiado los mejores resultados fueron obtenidos a pH 7, utilizando como disolución tampón el imidazol, compuesto orgánico que favorece la disolución del CO₂. Inicialmente se empleó fosfato de sodio, compuesto habitual para la preparación de las disoluciones tampón a ese pH, sin embargo, debido a la formación de fosfato cálcico, que reducía el calcio utilizable para la precipitación de carbonato cálcico, se decidió usar imidazol.

Finalmente se estudiaron los efectos de adicionar NaCl y EDTA y se apreció que la adición de cantidades bajas de ambos compuestos favorecía la carbonatación. A pH 7 (imidazol) presentan mejor resultado que en las restantes condiciones, algo que ocurre también con las demás variables y que podría ser atribuido a un efecto del tampón orgánico de imidazol utilizado para este fin. En cualquier caso, su significancia es pequeña y negativa, lo que nos llevaría al límite de concentración cero.

4.1.2. Optimización

Mediante el método Simplex modificado (anexo E) se optimizó el % de CO₂ capturado por las cenizas de carbón. Para comenzar a aplicar el método de optimización Simplex se eligieron los cinco experimentos del diseño experimental con los mejores resultados de carbonatación ($N = n + 1$, siendo $n = n^0$ de variables a optimizar (T^a , pH, volumen de disolución y tiempo)). De los resultados obtenidos en el diseño factorial se dedujo que las variables NaCl y EDTA conducían al valor

mínimo posible (cero) por lo que se descartaron para esta etapa, quedando para optimizar las cuatro variables principales temperatura, tiempo, volumen de agua y pH.

Para las cenizas de carbón se realizaron los experimentos de optimización mostrados en la tabla 10:

- Tabla 10: Experimentos de optimización para las cenizas de carbón (Ca).-

Nº exp.	T (°C)	t (min)	V (ml)	pH	%CO ₂
S1-Ca(E13-Ca)	80	50	80	9,0	13,624
S2-Ca(E18-Ca)	80	10	40	9,0	12,761
S3-Ca(E19-Ca)	30	50	40	9,0	12,041
S4-Ca(E14-Ca)	80	50	40	5,0	11,816
S5-Ca(E6-Ca)	55	30	60	7,0	11,637
S6-Ca	80	50	40	9,0	19,014
S7-Ca	93	60	30	10,0	18,271
S8-Ca	55	30	60	13,0	18,394
S9-Ca	118	20	70	11,0	imposible
S10-Ca	52	43	48	9,5	11,866
S11-Ca	96	28	63	10,5	15,723
S12-Ca	75	69	81	11,8	17,957
S13-Ca	73	38	42	13,1	16,719
S14-Ca	46	66	49	12,9	17,296
S15-Ca	55	69	73	10,2	14,239
S16-Ca	69	46	50	12,4	17,630
S17-Ca	93	31	66	10,1	14,661
S18-Ca	58	57	53	12,2	12,263
S19-Ca	80	50	40	9,0	17,652
S20-Ca	42	55	80	16,0	imposible
S21-Ca	71	51	50	10,8	16,594
S22-Ca	69	46	65	12,3	17,640
S23-Ca	71	51	74	10,6	15,129
S24-Ca	69	47	56	12,0	18,333
S25-Ca	55	30	60	13,0	16,720
S26-Ca	92	76	61	9,5	17,786
S27-Ca	89	75	54	8,8	17,020

Se aplicó el método Simplex modificado hasta que el valor del % de CO₂ captado por las cenizas no mejoraba de forma significativa durante varios experimentos.

Los cinco mejores experimentos de optimización para las cenizas de carbón son los que se encuentran coloreados en la tabla 10. Observando estos experimentos se apreció que la variable con mayor variación era el pH, por ello se

fijaron el resto de las variables a valores medios y se varió el pH tal y como se muestra en la tabla 11.

- *Tabla 11: Optimización final para las cenizas de carbón.* -

	tiempo	Temperatura	Volumen	pH	0,1 M	%CO ₂
O1-Ca	60 min	75 °C	60 ml	9	NaCO ₃ +NaHCO ₃	18,025
O2-Ca				9,5		18,272
O3-Ca				10		17,890
O4-Ca				10,5	NaCO ₃	18,855
O5-Ca				11		18,874
O6-Ca				11,5		19,637
O7-Ca				12		19,341
O8-Ca				12,5		18,465
O9-Ca				13	NaOH	18,335

Con los experimentos de la tabla 11 se logró el resultado óptimo para la carbonatación de las cenizas de carbón capturando el 19,64% de CO₂. Este óptimo se ha conseguido a pH 11,5 con una disolución tampon de carbonato. Observando los resultados obtenidos (tabla 11) se demuestra que el pH es una variable difícil de ajustar. Asimismo resulta difícil justificar las diferencias encontradas entre los distintos resultados de los experimentos. A partir de los resultados obtenidos, se podría determinar que la carbonatación de cenizas de carbón es óptima a pH básicos, ya que tal y como se ha explicado anteriormente a pH básicos aumenta la solubilidad del CO₂ y la formación posterior del carbonato. Además, y como se verá en la discusión de resultados (apartado 5), los pH básicos disuelven la anhidrita (CaSO₄) aumentando el calcio accesible al CO₂.

4.2. CARBONATACIÓN DE CENIZAS DE ESCOMBRERA

4.2.1. Diseño factorial

A continuación en la tabla 12 se presenta el porcentaje de CO₂ calculado mediante análisis termogravimétrico de las cenizas de escombrera carbonatadas en cada experimento.

- *Tabla 12: Resultados del diseño experimental para las cenizas de escombrera.* -

Experimento	T (°C)	t (min)	Vagua (ml)	NaCl (g/l)	pH	EDTA (g/l)	%CO ₂ b.s.
E1	80	10	80	1	5	1	16,242
E2	80	10	80	25	5	0	15,509
E3	80	10	40	25	9	1	14,702
E4	30	10	40	1	5	0	14,019
E5	30	50	80	1	5	0	16,114
E6	55	30	60	13	7	0,5	16,799
E7	55	30	60	13	7	0,5	15,879
E8	30	10	80	25	9	0	1,357
E9	80	50	80	25	9	1	15,599
E10	30	10	80	1	9	1	2,337
E11	80	50	40	1	5	1	16,232
E12	30	10	40	25	5	1	13,704
E13	80	50	80	1	9	0	15,465
E14	80	50	40	25	5	0	16,320
E15	30	50	40	1	9	1	10,004
E16	55	30	60	13	7	0,5	15,723
E17	30	50	80	25	5	1	13,097
E18	80	10	40	1	9	0	15,689
E19	30	50	40	25	9	0	14,695

Con el objeto de justificar la eficacia del análisis y determinar la repetibilidad se calculó la desviación estándar. La desviación estándar de los tres experimentos marcados en la tabla 12, realizados en valores centro de las variables de operación, es 0,474. A la vista de este valor se puede considerar que la repetibilidad de los resultados experimentales es aceptable.

En la tabla 13 se resumen la significancia y el valor del efecto de cada variable y de sus interacciones que tienen sobre la carbonatación de cenizas de escombrera, obtenidos mediante el análisis de los porcentajes de CO₂ (tabla 12), a través de la herramienta informática "The Unscrambler X". Asimismo se observa el valor p, valor estadístico que muestra la probabilidad de que una variable sea nula.

- **Tabla 13:** Resumen de los efectos de las variable de operación sobre la carbonatación de cenizas de escombrera.-

Variable	Significancia	Valor del efecto	Valor p
Temperatura	+++	5,05	0,0002
Tiempo	+++	3	0,0022
Vagua	--	-2,46	0,0053
NaCl	NS	-0,14	0,7992
pH	---	-3,92	0,0007
EDTA	NS	-0,91	0,1428
Temperatura*tiempo	---	-2,63	0,004
Temperatura*Vagua	++	2,42	0,0056
Tiempo*Vagua	+++	3,21	0,0016
Temperatura*NaCl	NS	-0,23	0,6716
Tiempo*NaCl	NS	0,61	0,2924
Vagua*NaCl	NS	-1	0,1108
NaCl*pH	NS	0,85	0,1625

Los resultados de la tabla 13 muestran que los efectos NaCl y EDTA y los efectos dobles en los que está presente el NaCl son no significativos ($p > 0,05$). Se puede deducir que el resto de efectos, significativos, son importantes por su magnitud en valor absoluto. Al contrario que el efecto principal del volumen de agua, negativo, las interacciones de esta variable con temperatura y tiempo son positivas, lo que podría indicar falta de linealidad. Lo mismo ocurre con la interacción temperatura*tiempo, que es negativa frente a los valores positivos de los efectos individuales. El caso del pH es más complejo, debido a que el rango de disolución acuosa es mayor al estudiado.

A continuación en la figura 17 se presentan de forma gráfica los efectos de las variables de operación en la carbonatación de cenizas de escombrera. Se aprecia que los efectos de las variables de operación en la carbonatación de las cenizas de escombrera de Mequinenza no presentan una variación lineal, provocando que en el caso de algunas variables los resultados en valores centrales sean similares a los obtenidos a valores altos o bajos según la variable.

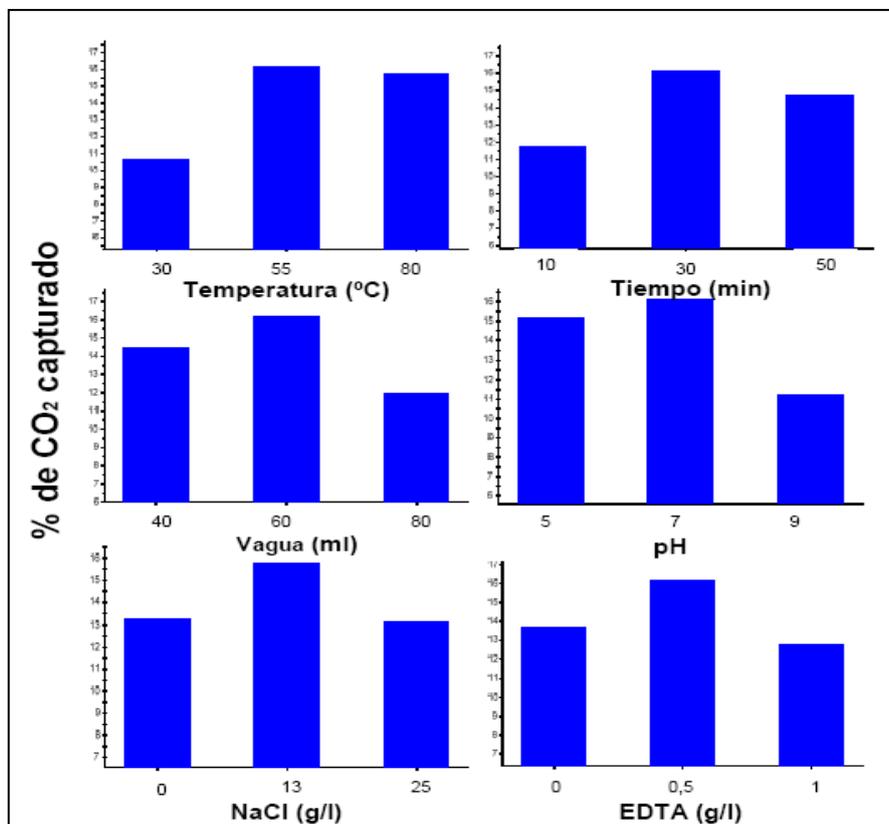
Como ya se mencionó anteriormente la temperatura es una variable muy importante en la reacción de carbonatación. En la figura 17 se aprecia una mejora significativa en la carbonatación de las cenizas de escombrera a temperaturas altas, entre 55 y 80°C.

En las cenizas de escombrera, así como en las de carbón, se confirmó que a tiempos medios de 30 minutos ya se captura un alto porcentaje de CO₂. Asimismo

al disminuir el volumen de disolución se percibe un ligero aumento de la carbonatación.

Los mejores resultados de la carbonatación de cenizas de escombrera fueron adquiridos a pH 7. Además se observa en la figura 17 que se obtuvo un mayor grado de carbonatación a pH ácido (pH = 5, ácido acético) que a pH básico (pH = 9, borax).

Finalmente se muestran los efectos de adicionar NaCl y EDTA, obteniendo resultados similares al añadir 25 ó 1 g/l, respectivamente, o al no agregar estos compuestos. Además como ya se observó en la tabla 13 los efectos de estas variables no son significativos, por lo que se omitió la adición de dichos compuestos para los experimentos de optimización.



-. *Figura 17: Efecto de las variables de operación en la carbonatación de las cenizas de escombrera.-*

4.2.2. Optimización

Para las cenizas de escombrera se realizaron los experimentos de optimización de la tabla 14. Se aplicó el método Simplex modificado descrito en el anexo E.

-. **Tabla 14:** Experimentos de optimización para las cenizas de escombrera (Es).-

Nº exp.	T (°C)	t (min)	V (ml)	pH	%CO ₂ b.s.
S1-Es (E6-Es)	55	30	60	7,0	16,799
S2-Es (E14-Es)	80	50	40	5,0	16,320
S3-Es(E1-Es)	80	10	80	5,0	16,242
S4-Es(E5-Es)	30	50	80	5,0	16,114
S5-Es(E18-Es)	80	10	40	9,0	15,689
S6-Es	43	60	90	2,0	15,948
S7-Es	52	48	78	3,8	16,670
S8-Es	103	19	49	5,4	Imposible
S9-Es	85	27	57	5,3	17,309
S10-Es	56	67	37	5,5	16,469
S11-Es	44	36	76	5,8	6,566
S12-Es	71	46	49	5,2	17,009
S13-Es	75	8	84	5,1	4,561
S14-Es	61	52	49	5,4	16,355
S15-Es	84	30	30	7,7	17,130
S16-Es	87	14	49	7,2	17,870
S17-Es	108	29	32	5,7	Imposible
S18-Es	95	29	39	6,0	19,631
S19-Es	104	4	38	7,9	Imposible
S20-Es	96	14	41	7,2	20,347
S21-Es	97	12	63	5,1	18,855
S22-Es	103	8	39	7,5	Imposible
S23-Es	98	13	43	6,9	17,464
S24-Es	89	22	52	5,8	13,951
S25-Es	96	15	46	6,7	15,591

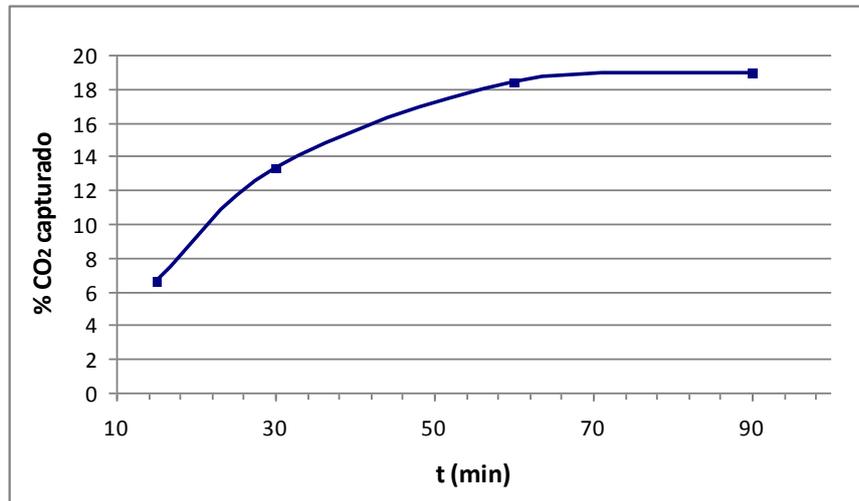
Al contemplar los experimentos con mejores resultados de la tabla 14 (sombreados) se decidió realizar una optimización final para intentar ajustar el pH, ya que es la variable de operación que mayor efecto presenta. Para ello se fijó un valor medio para el resto de variables, tiempo a 15 minutos, temperatura a 95 °C y volumen de disolución a 50 ml. Asimismo se estudió el pH entre 5 y 7,5 del modo que se presenta en la tabla 15.

-. **Tabla 15:** Optimización final para las cenizas de escombrera.-

Nº exp.	Tiempo	Temperatura	Volumen	pH	0,1 M	%CO ₂ b.s.
O1-Es	15 min	95 °C	50 ml	4,5	ácido cítrico	18,696
O2-Es				5		19,120
O3-Es				5,5		18,761
O4-Es				6		18,704
O5-Es				6,5	Imidazol	16,326
O6-Es				7		17,753
O7-Es				7,5		18,882
O8-Es				8		18,604

Con el ajuste final del pH no se consigue mejorar el resultado obtenido en el experimento S20-Es en el que se captura un 20,35% de CO₂. En función de los resultados obtenidos en la tabla 15 se puede determinar que la carbonatación no varía de forma lineal con el pH. Además se aprecia un comportamiento extraño con el ácido cítrico, aspecto que se comenta en el anexo F.

Finalmente se decidió estudiar el comportamiento de las cenizas de escombrera próximas a las condiciones reales. Para ello se realizó el experimento O7-Es (95°C, 50 ml de disolución y pH = 7,5) con el mismo caudal de gas (117 cm³/min) pero con un 15% CO₂ y 85% N₂, ya que en los gases de combustión el CO₂ que se espera encontrar constituye aproximadamente el 15% en volumen. En la figura 18 se observa que una hora y media es necesaria para conseguir el mismo porcentaje de gas capturado (18,9%) que se logró en 15 min con una corriente pura de CO₂.



- **Figura 18:** Carbonatación con un flujo del 15% de CO₂.-

4.3. COMPARACIÓN DE RESULTADOS ÓPTIMOS

A continuación se presenta un cuadro resumen de los mejores resultados de carbonatación obtenidos para las cenizas de ambos combustibles. El experimento con mayor porcentaje de CO₂ capturado para las cenizas de cada combustible se realizó bajo las mismas condiciones para las cenizas del combustible contrario, es decir, se cruzaron las condiciones.

- **Tabla 16:** Resumen de los mejores resultados obtenidos.-

T (°C)	t (min)	V (ml)	pH	%CO ₂ - Ca	%CO ₂ - Es
75	60	60	11,5 (NaCO ₃)	19,6	21,8
96	14	41	7,2 (imidazol)	12,9	20,3

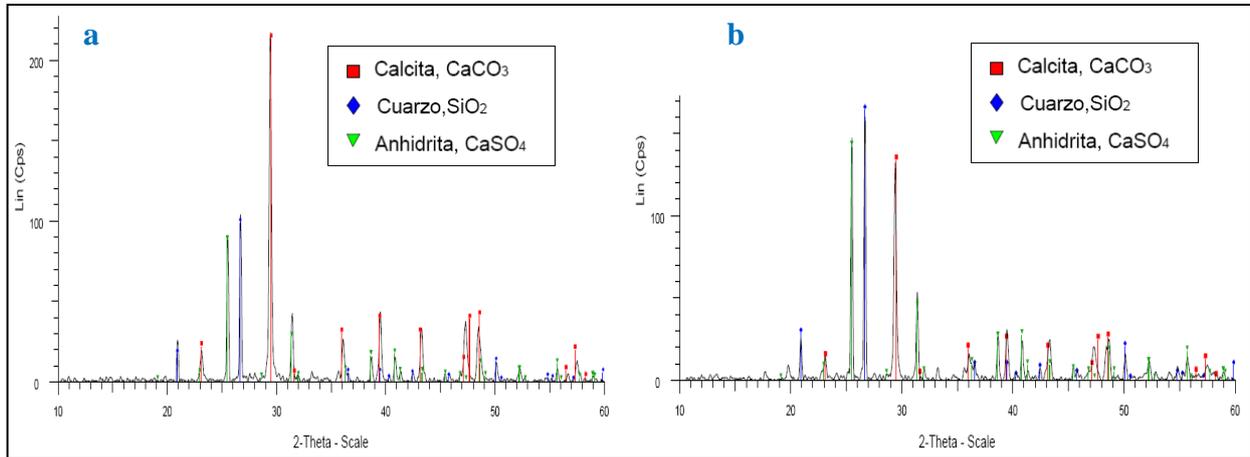
En la tabla 16 se observa un aumento del porcentaje de CO₂ capturado (21,8%) hasta ahora por las cenizas de escombrera (20,3%), apreciando un incremento considerable bajo las condiciones del mejor experimento para las cenizas de carbón, a pH 11,5. Habría que realizar una nueva optimización para las cenizas de escombrera. Al aplicar el método se encontró un óptimo local entorno a pH 7 pero en la tabla 16 se confirma que habría otro óptimo local a pH básico.

El óptimo encontrado para la carbonatación de las cenizas de carbón y de las cenizas de escombrera es a pH 11,5, utilizando 60 ml de disolución tampon de carbonato de sodio 0,1M, a una temperatura de 75 °C y durante un tiempo de reacción de una hora.

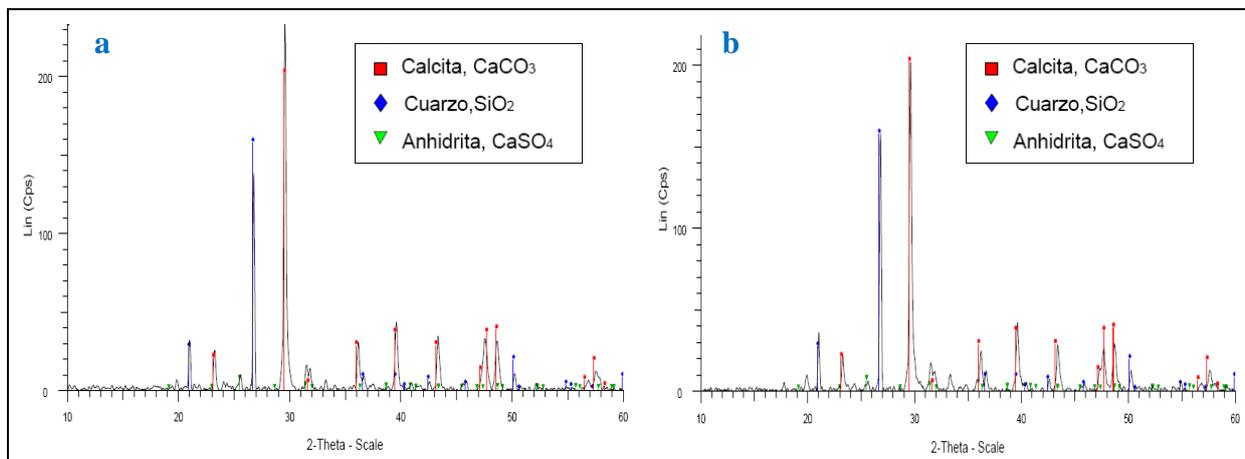
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. CASOS POSIBLES EN LA CARBONATACIÓN

Se analizaron mediante XRD dos experimentos, el experimento E11 a pH ácido (figura 19) y el experimento E13 a pH básico (figura 20). Las figuras indican la desaparición del óxido de calcio y la aparición del pico de carbonato cálcico, con intensidades relativas diferentes en función del grado de carbonatación.



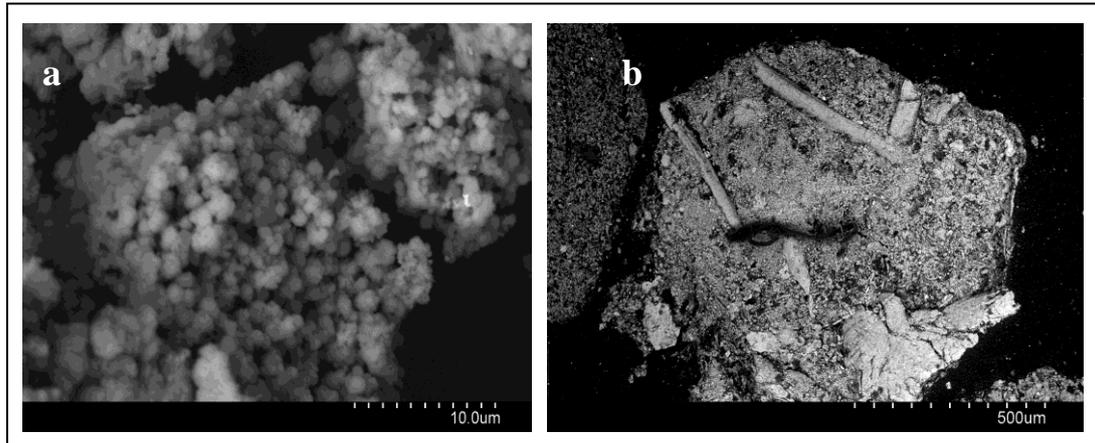
- *Figura 19: Difractogramas del experimento E11 de las cenizas de escombrera (a) y de carbón (b).*-



- *Figura 20: Difractogramas del experimento E13 de las cenizas de escombrera (a) y de carbón (b).*-

La diferencia más notable entre la figura 19 y 20 se observa en el caso E13, con la desaparición de la especie anhidrita (sulfato de calcio). Estos resultados permiten suponer que la anhidrita se disuelve en medio básico. Asimismo se debe considerar la posibilidad de que el calcio liberado en la descomposición de la anhidrita reaccione con el CO₂ recristalizando como carbonato cálcico, tal y como se muestra en la figura 21b para un experimento de carbonatación a baja temperatura. La

carbonatación del óxido de calcio forma sobre la partícula pequeños cristales de carbonato cálcico tal y como se aprecia en la figura 21a.



- **Figura 21:** Cristales de carbonato cálcico, sobre partícula de ceniza de escombrera carbonatada ($\phi_p < 125 \mu\text{m}$) en el experimento E13(a), y en sección transversal de partícula de ceniza de escombrera carbonatada ($\phi_p > 800 \mu\text{m}$) en experimento con agua destilada a 30°C y $t = 18 \text{ min}$ (b).-

De esta forma, se pueden considerar tres situaciones posibles en los experimentos realizados.

Caso 1.- Sólo el CaO libre captura CO₂.

Caso 2.- Se disuelve el CaSO₄ pero este Ca no forma CaCO₃.

Caso 3.- Se disuelve el CaSO₄ y todo el Ca precipita como CaCO₃.

A continuación, en las tablas 17 y 18 se muestran las composiciones que poseerán las cenizas finales para cada caso. El porcentaje de anhidrita que se muestra (tablas 17 y 18) se determinó en base al azufre disponible en las cenizas del combustible. La calcita se calcula considerando el porcentaje de cal disponible en las cenizas iniciales, valorado en base al calcio disponible en las cenizas iniciales menos el calcio presente en la anhidrita. Los inertes, que fueron considerados cuarzo y silicatos en baja concentración, observados mediante XRD, se obtuvieron ajustando el balance de las cenizas iniciales y se entiende que se mantienen constantes durante los experimentos. Finalmente el porcentaje de CO₂ se calcula en base al porcentaje de calcita obtenida. El peso final de las cenizas en cada caso será el total mostrado en cada tabla.

En el caso 2 se anula la concentración de sulfato de calcio pero los inertes y la calcita que se va a formar es la misma que en el caso 1, por lo que se reduce el peso

total del producto final, aumentando así el porcentaje de CO₂, y por consiguiente disminuye el rendimiento de la carbonatación. En el caso 3 aumenta el calcio libre en las cenizas por la disolución de la anhidrita, con lo que aumenta la calcita que se forma y los porcentajes de CO₂.

-. **Tabla 17:** Composición teórica de las cenizas de carbón en cada caso (%).-

Caso nº	CaO	CaSO ₄	inerte	CaCO ₃	Total	%CO ₂	
						Peso inicial	Peso final
Cenizas iniciales	22,42	30,05	47,54	0	100	-	-
1	0	30,05		40,03	117,61	17,61	14,98
2		0		40,03	87,57	17,61	20,11
3		0		62,13	109,66	27,34	24,93

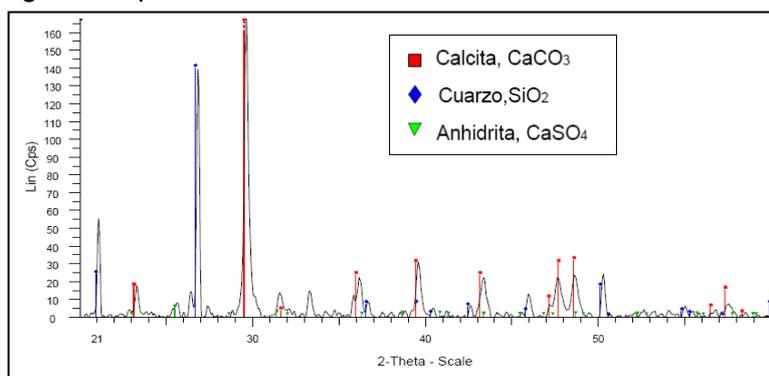
-. **Tabla 18:** Composición teórica de las cenizas de escombrera en cada caso (%).-

Caso nº	CaO	CaSO ₄	inerte	CaCO ₃	Total	%CO ₂	
						Peso inicial	Peso final
Cenizas iniciales	33	23,59	43,41	0	100	-	-
1	0	23,59		58,93	125,93	25,93	20,59
2		0		58,93	102,34	25,93	25,34
3		0		76,28	119,69	33,56	28,04

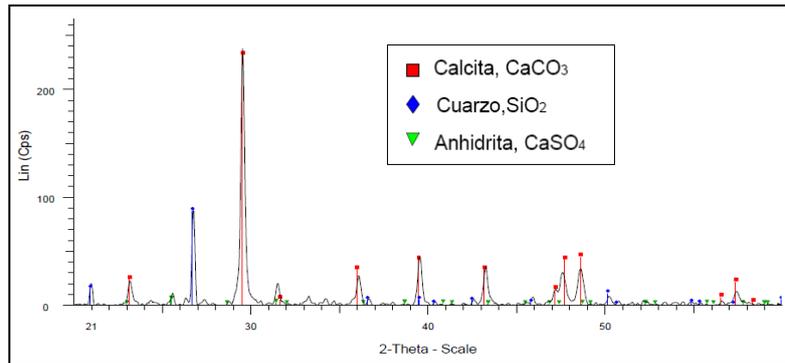
5.2. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS ÓPTIMOS

Las cenizas de carbón y escombrera carbonatadas en ambos experimentos óptimos fueron caracterizadas, mediante XRD, SEM-EDX y tamaño de partícula. En las figuras 22 y 23 se observan los difractogramas de rayos X del experimento óptimo de las cenizas de carbón y de las cenizas de escombrera.

Al comparar la relación de intensidades entre los pico de cuarzo y de calcita de ambos difractogramas se demuestra de forma semicuantitativa que el grado de carbonatación es mayor para las cenizas de escombrera. Además se aprecia en ambos difractogramas que la anhidrita se disuelve.

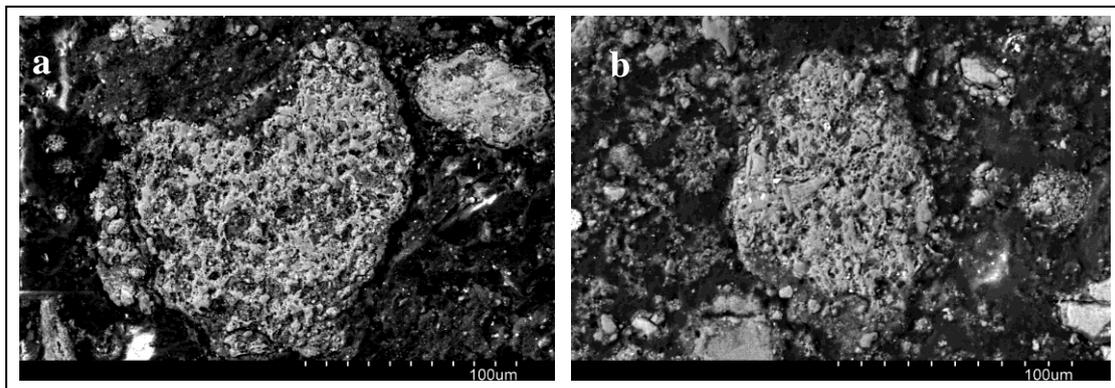


-. **Figura 22:** Difractograma del óptimo de cenizas de carbón carbonatadas.-

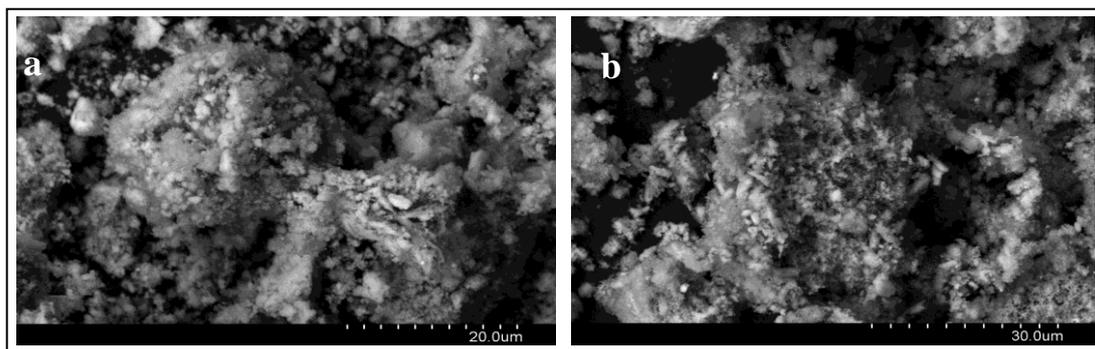


- **Figura 23:** Diffractograma del óptimo de cenizas de escombrera carbonatadas.-

Asimismo se observó la morfología y la composición de las partículas de las cenizas carbonatadas mediante SEM-EDX. En la figura 24 se muestra la sección transversal de una partícula de carbón y de una partícula de escombrera, carbonatadas en los experimentos óptimos.



- **Figura 24:** Sección transversal de una partícula de ceniza de carbón (a) y de una partícula de ceniza de escombrera (b) carbonatadas en el experimento óptimo.



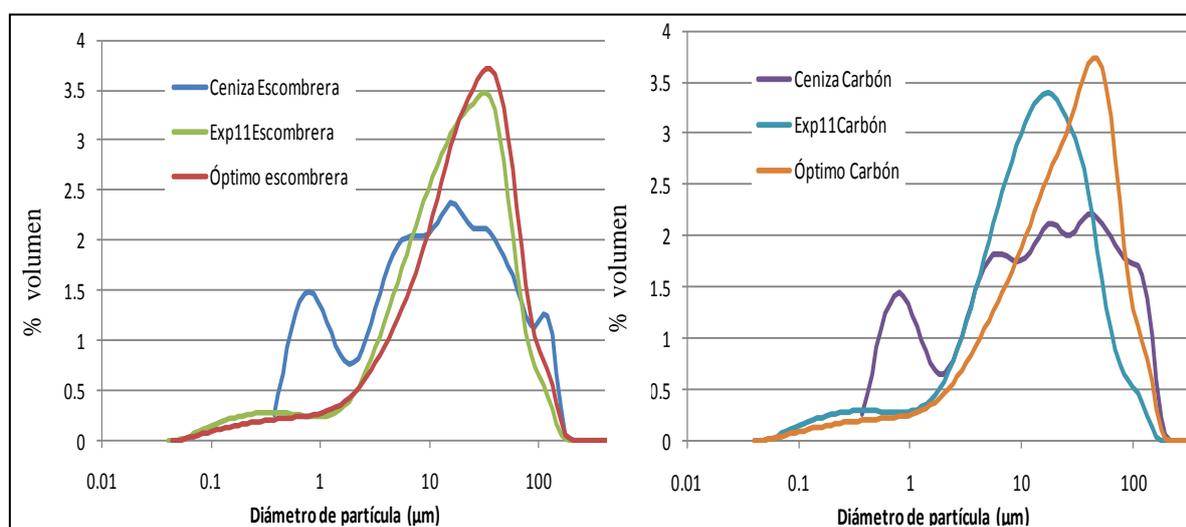
- **Figura 25:** Superficie de una partícula de ceniza de carbón (a) y de una partícula de ceniza de escombrera (b) carbonatadas en el experimento óptimo.

Las microfotografías de SEM indican porosidad en la partícula, debida a la solubilización del calcio. El EDX confirma la presencia de carbono, indicando la formación de carbonato cálcico. En la figura 25 se aprecia la superficie de una

partícula de carbón y de una partícula de escombrera, carbonatadas en los experimentos óptimos.

La existencia de microcristales en las superficies de las partículas apunta que en estas condiciones se ha producido una recristalización rápida del calcio en forma de carbonato cálcico.

También se ha estudiado la variación de la distribución de los tamaños de partícula en los experimentos de captura respecto de la distribución inicial. En la figura 26 se representa esa distribución para las cenizas iniciales, las correspondientes al experimento E11 y los experimentos óptimos tanto para las cenizas de escombrera como para las de carbón.



-. **Figura 26:** Distribución de los tamaños de partícula.-

Se puede observar que de los cuatro casos estudiados sólo el experimento E11 en el carbón muestra un ligero aumento en las fracciones de menor tamaño lo que conduce a una reducción del tamaño medio de partícula. En el resto de los casos el tamaño de partícula ha aumentado, casos en los que la carbonatación ha sido alta. Estos resultados, junto con las observaciones de SEM que confirman la presencia de cristales de carbonato cálcico, indican que el tamaño de las cenizas carbonatadas es mayor que el de las cenizas de partida debido a la mineralización del CO₂.

5.3. BALANCE DE MATERIA DE LA CAPTURA DE CO₂

Para realizar el balance de materia de la captura de CO₂ con fines comparativos entre la capacidad de captura de la ceniza de escombrera y carbón de Mequinenza se ha partido de los siguientes supuestos:

1. La combustión ha sido completa, y todo el carbono (tanto el orgánico como el de carbonatos) pasa a CO₂ (en condiciones reales, la combustión no es completa en un lecho fluidizado).
2. Todas las cenizas generadas se utilizan para la captura (en un lecho fluidizado se obtendrían cenizas en al menos tres puntos del combustor, con diferentes granulometrías y características).
3. Tras la captura, las especies existentes en las cenizas son el carbonato cálcico y material inerte.
4. No se van a realizar consideraciones sobre el ciclo de vida (se debería incluir el CO₂ generado en las operaciones y procesos de manejo del volumen de cenizas, captura e inyección) ni las consideraciones ambientales sobre la composición del agua de tratamiento.

Teniendo en cuenta los anteriores supuestos, el análisis inmediato y elemental de los combustibles (tabla 1) y los valores máximos obtenidos en este proyecto, se realiza el balance de materia de la captura de CO₂. Los resultados de estos balances se muestran a continuación en la tabla 19.

- **Tabla 19:** Balance de materia de la captura de CO₂ (kg).-

	Combustión			Captura				
	Combustible inicial	CO ₂ emitido	Cenizas producidas	Sólido tras captura	%CO ₂ en el sólido	CO ₂ capturado	% CO ₂ capturado	η
Ca	1000	1232	482	414,18	19,6%	81,34	6,6%	95,8
Es	1000	878	583,4	503	21,8%	109	12,5%	72,2

Los resultados indican que de cada tonelada de escombrera, en condiciones ideales, se puede capturar un 12.5% del CO₂ emitido generando 503 kg de cenizas de escombrera mineralizadas húmedas a inyección, y en el caso de quemar una tonelada de carbón se puede capturar un 6,6% del CO₂ emitido generando 414 kg cenizas mineralizadas húmedas.

El resultado óptimo conseguido de CO₂ capturado mediante la reacción de carbonatación de las cenizas de carbón y de escombrera, como ya se ha comentado anteriormente, es 19,64% y 21,83% respectivamente. El resultado óptimo dividido por el máximo porcentaje estequiométrico de CO₂, calculado en base a la cal presente en las cenizas iniciales, dará lugar al rendimiento de la carbonatación (η) para las cenizas de carbón y escombrera (tabla 19).

Otros estudios señalan porcentajes de captura de CO₂ algo menores que los conseguidos en este proyecto, aunque en algunos casos bajo condiciones diferentes. Huntzinger y cols. [30] realizaron un ensayo de secuestro de CO₂ mediante carbonatación en medio acuoso utilizando ceniza procedente de hornos industriales para la fabricación de cemento. Este tipo de residuo presenta porcentajes similares a las cenizas del carbón y escombrera de Mequinenza y obtuvieron porcentajes de captura de CO₂ en torno al 70% en todos los casos. Fauth y cols. [34] experimentaron la carbonatación de cenizas de lecho fluido en medio acuoso y con una solución de cloruro de sodio, bajo condiciones de alta presión y temperatura ($P_{CO_2} = 75 \text{ atm}$ y $T = 185^\circ\text{C}$) con retenciones en torno al 50%. Montes y cols. [9] llevaron a cabo un completo ensayo de secuestro de CO₂ mediante carbonatación húmeda con unas cenizas volantes que presentaban un 4,1% wt. de cal, bastante bajo en comparación con el combustible de Mequinenza, con porcentajes aproximados del 30%. Utilizaron temperaturas de 30°C y tiempos de ensayo de 2 horas y los resultados finales mostraron que una tonelada de cenizas podría secuestrar 26,19 kg de CO₂, lo que supone un rendimiento del 82%. Los rendimientos obtenidos en este proyecto han superado, en el caso del carbón (95,8%), los reportados hasta ahora en literatura.

6. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

6.1. CONCLUSIONES

En el presente proyecto se ha profundizado sobre la aplicabilidad del proceso de captura de CO₂ mediante carbonatación mineral en vía húmeda en una central térmica. Los resultados obtenidos han dado lugar a una serie de conclusiones que se presentan a continuación.

1. La carbonatación mineral en vía húmeda se perfila como un proceso idóneo para capturar el CO₂ presente en los gases de combustión de la central térmica de Mequinenza, dado que las cenizas procedentes del carbón y escombrera poseen unos contenidos de CaO en torno al 30%, y que éste se encuentra disponible completamente para la carbonatación.
2. Las cenizas provenientes tanto del carbón como de la escombrera han sido caracterizadas: análisis del tamaño de partícula, inmediato, elemental y del poder calorífico, ICP-OES, TGA y SEM-EDX. Los resultados obtenidos muestran que son adecuadas para el proceso objeto de estudio tanto por su composición como por su granulometría.
3. Se ha realizado un diseño de experimentos a través de la herramienta informática "The Unscrambler X", basado en un factorial fraccional, estudiándose diversas variables como: temperatura, tiempo, pH, volumen de disolución, [NaCl] y [EDTA]. Se ha determinado que:
 - A temperaturas altas la lixiviación del calcio de la matriz de las cenizas es más rápida pero la solubilidad del CO₂ en la solución disminuye.
 - Valores bajos de pH se oponen a la disolución del CO₂ y previenen la formación del carbonato.
 - Una disminución del volumen de disolución genera un aumento de la conversión.
 - Tiempos medios (\approx 30 min) son suficientes para capturar un alto porcentaje de CO₂.
 - La carbonatación se ve favorecida cuando las [NaCl] y [EDTA] son nulas.
4. Se ha llevado a cabo un proceso de optimización mediante la aplicación del método "Simplex". Los mejores resultados que se han logrado y, que cumplen satisfactoriamente uno de los objetivos del proyecto, son en el

caso de cenizas de carbón y escombrera para pH muy alcalinos de 19,36% y 21,8% respectivamente.

5. Los rendimientos de carbonatación alcanzados en carbón y escombrera son del 95,8% y 72,2%, respectivamente. Resultados que superan, en el caso del carbón, los reportados hasta la fecha en literatura.
6. Se ha demostrado la viabilidad de la aplicación del proceso de carbonatación mineral de cenizas, procedentes de combustibles (carbón y escombrera) de la cuenca de Mequinenza, en la central termoeléctrica proyectada.

6.2. TRABAJOS FUTUROS

- Estudio del proceso de captura de CO₂ en vía húmeda bajo condiciones de alimentación reales. Para ello se deberá alimentar una corriente de gas que posea la composición y condiciones existentes a la salida de la central térmica.
- Caracterización del agua de vertido (una vez decantadas las cenizas) y, estudio de la posibilidad de recirculación de dichas aguas para su posterior reutilización en el proceso de captura de CO₂.
- Integración con el proyecto de central existente. Mediante el uso de herramientas informáticas se realizará un modelado del proceso, integrando la captura de CO₂ en vía húmeda al diseño de la central realizado por Foster Wheeler.
- Análisis de ciclo de vida y huella ecológica. Se completará un análisis de ciclo de vida del proyecto de central térmica junto con la planta de captura a escala completa, para evaluar de manera integral las emisiones de CO₂ y los consumos de energía imputables a la puesta en marcha de las instalaciones.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mendiluce M., Pérez-Arriaga I., Ocaña C.: *Comparison of the evolution of energy intensity in Spain and in the EU15. Why is Spain different?* Energy Policy, 38 (2010), pp. 639–645.
- [2] Alcántara Escolano V.: *Consumo energético y emisiones de CO₂ en la industria española, una primera aproximación a la situación actual.* Ecological Economics, 371 (2010), pp. 59-57.
- [3] Grupo de trabajo III del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC): *La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono.* Resumen para responsables de políticas y Resumen técnico (2005), pp. 2-13.
- [4] Notz R., Tönnies I., McCann N., Scheffknecht G., Hasse H.: *CO₂ capture for fossil fuel-fired power plants.* Chemical Engineering Technology, 34 (2011), pp. 163-172.
- [5] Kanniche M., Gros-Bonnivard R., Jaud P., Valle-Marcos J., Amann J., Bouallou C.: *Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture.* Applied Thermal Engineering, 30 (2010), pp. 53-62.
- [6] Dragea T.C., Smitha K.M., Pevidab C., Arenillasb A., Snapea C.E.: *Development of adsorbent technologies for post-combustion CO₂ capture.* Energy Procedia, 1 (2009), pp. 881–884.
- [7] Olof Nord L., Anantharaman R., Bolland O.: *Desing and off-design analyses of a pre-combustion CO₂ capture process in a natural gas combined cycle power plant.* International Journal of Greenhouse Gas control, 3 (2009), pp. 385–392.
- [8] Grupo de trabajo 02 del Colegio oficial de ingenieros de minas del centro de España (Conama): *Captura y almacenamiento de CO₂.* Documento del Grupo de Trabajo de Conama 10 (www.conama10.es).
- [9] Montes-Hernández G., Pérez-López R., Renard F., Nieto J.M., Charlet L.: *Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash.* Journal of Hazardous Materials, 161 (2009), pp. 1347-1354.
- [10] Hoffmann B.S., Szklo A.: *Integrated gasification combined cycle and carbon capture: A risky option to mitigate CO₂ emmissions of coal-fired power plants.* Applied Energy, (2011), pp. 1-13.
- [11] Mazzotti M. (IPCC): *Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide.* Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, 7, pp. 320-338.

- [12] Stracher G.B., Taylor T.P.: *Coal fires burning out of control around the world: thermodynamic recipe for environmental catastrophe*. International Journal of Coal Geology, 49 (2004), pp. 7-17.
- [13] Liu H., Katagiri S., Kaneko U., Okazaki K.: *Sulfation behaviour of limestone under high CO₂ concentration in O₂/CO₂ coal combustion*. Fuel, 79 (2000), pp. 945-953.
- [14] Davison J.: *Flexible CCS plants: a key to near-zero emission electricity systems*. Energy Procedia, 4 (2011), pp. 2548-2555.
- [15] Romanov V.N.: *CO₂ storage in shallow underground and surface coal mines: challenges and opportunities*. Environmental Science & Technology, 43 (2009), pp. 561-564.
- [16] Díez L.I., Cortés C., Romeo L.M., Mayoral M.C., Andrés J.M., Royes R.: *CO₂ capture by mineral carbonation with ashes from blends of coal and culm waste*. 5th International Conference on Clean Coal Technologies, Zaragoza 8-12 Mayo de 2011.
- [17] Bociocchi R., Costa G., Poletini A., Pomi R., Prigiobbe V.: *Comparison of different reaction routes for carbonation of APC residues*. Energy Procedia, 1 (2009), pp. 4851-4858.
- [18] Fagerlund J., Teir S., Nduagu E., Zevenhoven R.: *Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressurised gas/solid process*. Energy Procedia, 1 (2009), pp. 4907-4914.
- [19] Romano M.: *Coal-fired power plant with calcium oxide carbonation for post-combustion CO₂ capture*. Energy Procedia, 1 (2009), pp. 1099-1106.
- [20] Shimizu T., Hiramata T., Hosoda H., Kitano K., Inagaki M., Tejima K.: *A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes*. Trans IChemE, 77 (1999), pp. 62-68.
- [21] Nikulshina V., Gálvez M.E., Steinfeld A.: *Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca(OH)₂-CaCO₃-CaO solar thermochemical cycle*. Chemical Engineering Journal, 129 (2007), pp. 75-83.
- [22] Huijgen W.J.J.: Tesis doctoral "*Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation*". Universidad de Delft, Holanda, 2007.

- [23] Dria M, Maroto-Valera M.M., Hallb M.R., Gillottc M., Sannaa A., Wanga X. Zimmermann A.: *Utilization of industrial waste materials for value-added permanent sequestration of CO₂*.
- [24] Gil A.: *Termotécnia. Tema 3: Combustibles*. Universidad de Zaragoza, EUITIZ, Máquinas y motores térmicos (2007).
- [25] Almark M. (Karhula R&D center): *Technical report combustion test of culm waste and coal in CFB-600 pilot*. 2005.
- [26] Bociocchi R., Costa G., Poletini A., Pomi R. (2009): *Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage*. Energy Procedia, 1, pp. 4859-4866.
- [27] Fernández Díez P.: *Libros de Ingeniería energética: Centrales térmicas: 20 Efecto de la ceniza del combustible en el diseño y funcionamiento, (2008)*, pp. 595-600, editorial: redsauce.net.
- [28] Anthony E.J., Granaststein D.L.: *Sulfation phenomena in fluidized bed combustion Systems*. Progress in Energy and Combustion Science, 27 (2001), pp. 215-236.
- [29] Morales-Flórez V., Santos A., Lemus A., Esquivias L.: *Artificial weathering pools of calcium-rich industrial waste for CO₂ sequestration*. Chemical Engineering Journal, 166 (2011), pp. 132-137.
- [30] Huntzinger D.N., Gierke J.S., Sutter L.L., Kawatra S.K., Eisele T.C.: *Mineral Carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles*. Journal of Hazardous Materials, 168 (2009), pp. 31-37.
- [31] Huijgen J., Witkamp G., Comans J.: *Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation*. Environ. Sci. Technol., 39 (2005), pp. 9676-9682.
- [32] Gerdemann S.J., Dahlin D.C., O'Connor W.K., Penner L.R.: *Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals*. Albany Research Center.
- [33] Dilmore R., Howard B., Soong Y., Griffith C., Hedges S., DeGalbo A., Morreale B., Baltrus J., Allen D., Fu J.: *Sequestration of CO₂ in Mixtures of Caustic Byproduct and Saline Waste Water*. Environmental engineering science, 26 (2009), pp. 1325-1333.

- [34] Fauth, D.J., Soong, Y., White, C.M.: *Carbon sequestration utilizing industrial solid residues*. Fuel Chemistry Division Preprints, 47(1) (2002), pp. 37-38.
- [35] Memoria Científica 07-08 del Instituto de Carboquímica (CSIC).
- [36] Goldstein J.: *Microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos X*. Springer, 2003, pp. 689-693.
- [37] International Organization for Standardization (ISO) ICS: 75.160.10: Solid fuels
- [38] Ferré J., Rius F.X.: *Introducción al diseño estadístico de experimentos*. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Universitat Rovira i Virgili (Tarragona).
- [39] Ávila Baray H.L.: *Introducción a la metodología de la investigación*. Editorial: eudmet.net, pp. 64-95.
- [40] Spendley, W., G. R. Hext, F. R. Himsforth.: *Sequential Application of Simplex Designs in Optimizacion and Evolutionary Operation*. Technometrics, 4 (1962), pp. 441-457.
- [41] Nelder, J. A., R. Mead.: *A simplex method for function minimization*. Computer Journal, 7 (1965), pp. 308.
- [42] Monsour S.A.A.: *Thermal decomposition of calcium citrate tetrahydrate*. Thermochemica Acta, 233 (1994), pp. 243-256.
- [43] Liu W., Low N., Feng B., Wang G., Diniz Da Costa J.: *Calcium Precursors for the production of CaO sorbents for multicycle CO₂ capture*. Environ. Sci. Technol., 44 (2010), pp. 841-847.

8. ANEXOS

ANEXO A: COMPUESTOS Y REACTIVOS UTILIZADOS

En la tabla 20 se presenta una descripción de los reactivos empleados en los experimentos que se muestran en este proyecto.

- Tabla 20: Reactivos empleados.-

Reactivo	Fabricante	Pureza (%)	Estado	Aplicación
Dióxido de carbono	Carbuos metálicos, S.A.	100	Gas	Reacción
Cloruro de sodio	Solvay, S.A.	100	Sólido	Disolución absorbente salina
EDTA	Merck	99	Sólido	Acomplejante en disolución absorbente
Hidróxido de sodio	Fluka	98	Sólido	Ajustar pH
Ácido clorhídrico	Panreac Química, S.A.	37	Líquido	Ajustar pH
Ácido cítrico monohidratado	Merck	99,5	Sólido	Disolución tampon
Ácido acético	Merck	100	Líquido	Disolución tampon
Acetato de sodio	F.E.R.O.S.A.	99,5	Sólido	Disolución tampon
Imidazol	Fluka	99,5	Sólido	Disolución tampon
Tetraborato de sodio	Merck	99,5	Sólido	Disolución tampon
Carbonato de sodio	Panreac Química, S.A.	99,8	Sólido	Disolución tampon
Hidrogenocarbonato de sodio	Panreac Química, S.A.	99,8	Sólido	Disolución tampon

ANEXO B: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la obtención de información sobre las propiedades y composición de los combustibles y sus cenizas se han empleado una serie de técnicas de caracterización que se enumeran y describen a continuación [35].

B1. Difracción de rayos X (XRD)

Mediante el uso de esta técnica se pretende la caracterización de las distintas fases cristalinas presentes en los combustibles y en sus cenizas.

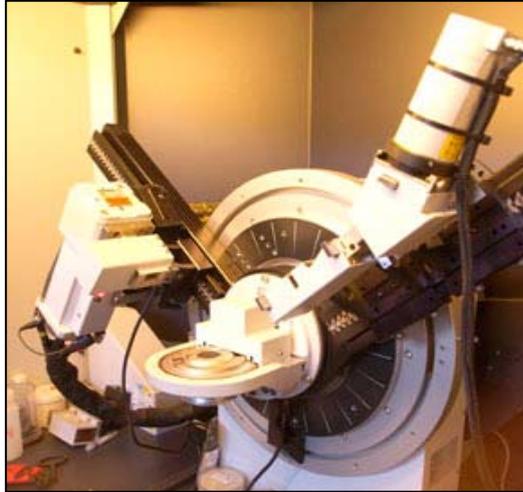
La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. Las longitudes de onda de los rayos X empleados son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción, difractando los rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. La señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina. En los experimentos de difracción, las muestras policristalinas, montadas en un dispositivo goniométrico, se analizan en función de la disposición de los cristales respecto a los haces incidente y difractado.

La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino, y se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X, que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards y agrupados según índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales.

El Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica (ICB) dispone de un difractómetro de polvo policristalino "Bruker D8 Advance Series 2" (figura 27). Este equipo está dotado de una fuente de rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo. Puede trabajar tanto en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel. El sistema óptico "push-plug" del D8 ADVANCE permite cambiar rápidamente de la geometría de focalización Bragg-Brentano a la geometría de haz paralelo sin alinear el sistema. En este caso se utilizó la geometría Bragg-Brentano, en la que la superficie de la muestra forma ángulos iguales con el haz incidente y el haz difractado.

Para la difracción de polvo estándar el D8 ADVANCE con monocromador de grafito facilita radiación K α Cu ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) en un goniómetro HZG-4. Para la

obtención de los difractogramas que se muestran en este proyecto se ha trabajado con un ángulo de barrido (2θ) entre 10 y 60°. Así mismo se ajustaron el paso angular a 0,05° y el tiempo de medición en cada paso a 3 segundos, de tal manera que la calidad de los datos obtenidos fuera la mejor posible con un tiempo de adquisición moderado.



-. *Figura 27: Difractómetro de polvo policristalino “Bruker D8 Advance”.*-

B2. Análisis inmediato

El Análisis Inmediato es el conjunto de ensayos mediante los cuales se determinan los porcentajes de humedad, cenizas y materia volátil. Para la realización de estos ensayos, el Servicio de Análisis del ICB dispone de una serie de estufas, tanto de ventilación forzada como de atmósfera inerte, para determinar la humedad y diferentes hornos de mufla para la determinación de la materia volátil y cenizas (figura 28). El conjunto de estos equipos sigue las Normas UNE establecidas para este tipo de análisis (anexo C).



-. *Figura 28: Estufas y muflas para análisis inmediato.*-

B3. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. El Servicio de Análisis del ICB dispone de un analizador “Carlo Erba 1108” y un analizador “Termo Flash 1112” (figura 29) para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno con un rango de detección desde 0,05% hasta 99,95%.

Los productos de combustión son separados por cromatografía de gases en el analizador “Termo Flash” por combustión en una atmósfera de oxígeno para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno, y los porcentajes se miden utilizando un detector de conductividad térmica “Carlo Erba” y una placa de adquisición de datos. La salida generada por el analizador se puede guardar como un documento XLS. El tiempo de análisis para el C, H, N, O y S es de unos 15 minutos.



- *Figura 29: Analizador “Carlo Erba 1108” y analizador “Termo Flash 1112”.*-

B4. Poder calorífico

El poder calorífico de un combustible representa la cantidad de calor generada por la combustión completa de una unidad de masa de dicho combustible en recipiente cerrado.

Para la determinación del poder calorífico de combustibles sólidos y líquidos, así como de todo tipo de biocombustibles, el Servicio de Análisis del ICB cuenta con un calorímetro isoperibólico “IKA C-2000” que se observa en la figura 30.

Este calorímetro permite una humedad relativa del 80% y una temperatura máxima de 30°C. La caldera del calorímetro se encuentra refrigerada

automáticamente con agua del grifo a una temperatura entre 12 y 28°C a través de un termostato, con un flujo entre 60 y 70 l/h y a una presión de 1,5 bares. Se da el llenado automático del recipiente de disgregación con oxígeno a una presión máxima de 40 bares.

El equipo tiene dos métodos de trabajo, el modo dinámico y el modo isoperibólico a 25 y a 30°C. El tiempo de medición aproximado para el modo isoperibólico es de 22 minutos y la reproducibilidad de este modo utilizado es de 0,05% RSD.



- *Figura 30: Calorímetro isoperibólico “IKA C-2000”.*-

B5. Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

El ICP-OES es una técnica de análisis multielemental que utiliza una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para disociar los átomos o iones que constituyen la muestra, excitándolos a un nivel donde emiten luz de una longitud de onda característica. Un detector mide la intensidad de la luz emitida y calcula la concentración de ese elemento, en particular, de la muestra.

El Servicio de Análisis del ICB dispone de un espectrómetro de emisión atómica ICP “Jobin Yvon 2000” de configuración radial que se muestra en la figura 31.

Este equipo consta de un generador de radiofrecuencia de 40,68 MHz, un plasma totalmente desmontable con una antorcha de 3 mm y un inyector de alúmina que introduce 12 l/min. del gas del plasma (Argón). Para introducir la muestra en el plasma se disponen de 3 canales con una bomba peristáltica y un nebulizador concéntrico de vidrio con una cámara de pulverización ciclónica.

Este espectrómetro tiene una óptica única y de calidad ya que dispone de una rejilla holográfica grande, de 80 x 100 mm que ofrece una mayor luminosidad y una mejor resolución. El JY 2000-2 utiliza un diseño clásico de Czerny-Turner con sólo dos superficies reflectantes, además de la rejilla y dos monocromadores para los diferentes rangos espectrales. El sistema óptico se encuentra termo-regulado, a 0,64 metros de distancia focal y con una resolución óptica de menos de 9 pm de 160 a 800 nm de longitud de onda.

En este proyecto se utiliza este espectrómetro para determinar el Ca en las cenizas. El límite de detección típico para el Ca es 0,03 ppb en un plasma de visión radial como es este. La visión radial reduce al mínimo las interferencias. Para determinar el calcio se prepara la muestra mediante fusión con tetraborato de litio a 1000°C y un vertido de HCl 0,05M.



- **Figura 31:** Espectrómetro de emisión atómica ICP “Jobin Yvon 2000”.-

B6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM), inicialmente pensado para obtener imágenes de gran resolución de los rasgos topográficos superficiales de los objetos, se fundamenta en la interacción de un haz primario de electrones con el objeto que se pretende estudiar. Se trata de un haz muy fino, intenso y estable que, explorando la superficie de la muestra, origina señales diversas que, convenientemente tratadas, permiten obtener información tanto morfológica como estructural y microanalítica. Una de las características principales de la microscopía electrónica de barrido es la gran versatilidad de sus aplicaciones.

El Servicio de Análisis del ICB dispone de un microscopio SEM - EDX “Hitachi S-3400N” de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX “Röntec XFlash” de tipo SDD que no requiere nitrógeno líquido (figura 32). Las cenizas en

polvo se utilizaron directamente en el SEM para observar la superficie, asimismo una parte se pulió y embutió en resina epoxi para observar su sección transversal.

El microscopio SEM “Hitachi S-3400N” dispone de una alta resolución debido al revolucionario haz de electrones automático. Se observan las imágenes en tiempo real y dispone de una visualización doble de la imagen. Posee una placa motorizada en 5 ejes con alta inclinación (20-90°) y posee una cámara analítica con la geometría óptima para la simultaneidad de EDX.

B7. Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX)

Espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDS o EDX) es una técnica analítica utilizada para la caracterización química de una muestra. Es una de las variantes de fluorescencia de rayos X de espectroscopia que se basa en la investigación de una muestra a través de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, el análisis de los rayos X emitidos por la materia en respuesta a ser golpeado con partículas cargadas. Su capacidad de caracterización se debe en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una única estructura atómica permitiendo a los rayos X ser característicos de la estructura atómica de un elemento, por lo que se identifican de forma única [36].

Para estimular la emisión de rayos X característicos en una muestra un haz de alta energía de electrones se centra en la muestra a analizar. El haz incidente puede excitar un electrón y se crea un hueco de electrones. Entonces este hueco es ocupado por un electrón, en una capa exterior, de mayor energía, y la diferencia de energía entre el estado de mayor energía y el de menor energía puede ser liberada en forma de rayos-X. El número y la energía de los rayos X emitidos por una muestra pueden ser medidos por un espectrómetro de energía dispersiva, lo que permite la composición elemental de la muestra a medir.

El Servicio de Análisis del ICB dispone de un analizador EDX “Röntec XFlash” de tipo SDD que no requiere nitrógeno líquido. Asimismo, dispone de un equipo de preparación de muestras que incluye el corte, pulido y recubrimiento con oro (sputtering) con espesor controlado.

El detector *XFlash* Rontec consta de dos partes independientes, el propio detector y el sistema de control. El detector se basa en una cámara de silicio. Su superficie es de 5 mm² activos cubiertos por una ventana de 8 μm de espesor. La

cámara ha sido instalada en el difractor y ajustada a la distancia focal adecuada para maximizar la captura de RX procedentes de la muestra. La electrónica de control y el software de uso están integrados con los del propio microscopio electrónico.

En este proyecto este equipo ha sido utilizado para caracterizar químicamente las cenizas. Las partículas de las cenizas originales y sin tratar se utilizaron directamente en el modo de bajo vacío del SEM aunque una parte se embutió en resina epoxi y se pulió para observar su sección transversal.



-. **Figura 32:** Microscopio SEM “Hitachi S-3400 N” y EDX “Röntec XFlash”.-

B8. Análisis de tamaño de partícula por dispersión de luz

La medida de la distribución del tamaño de partícula de una muestra se basa en el análisis del patrón de dispersión generado al interactuar la luz (un láser) con la muestra. Este patrón de dispersión está formado por la intensidad de la luz como función del ángulo de dispersión. Para poder calcular la distribución de tamaño, el patrón de dispersión compuesto es transformado en un número de funciones individuales pero aditivas, una por cada clasificación de tamaño y la amplitud relativa de cada patrón se usa para medir el volumen relativo de partículas esféricas de ese tamaño. Esta descomposición está basada en las teorías de dispersión de la luz de Fraunhofer o de Mie.

El Servicio de Análisis del ICB dispone de un equipo “LS 13 320 de Beckman Coulter” consistente en un banco óptico y tres módulos de muestreo: un módulo de líquido universal, un sistema tornado de polvo seco y un módulo de microanálisis para cantidades pequeñas de muestra. El sistema permite analizar distribuciones de tamaño de partícula desde 0.04 hasta 2000 μm .

En este proyecto se analizaron las muestras de cenizas y de combustibles con el módulo de polvo seco mediante el modelo óptico Fraunhofer. Este método de análisis exige una cantidad de muestra mínima de 25 gramos y dispone de un rango de medida de 0,4 a 2000 μm , aunque el modelo óptico de Fraunhofer es aplicable a partículas de tamaño superior a 5 μm , por debajo de este tamaño es más preciso el modelo de Mie. El tiempo aproximado de análisis es de 15 a 90 segundos.



-. *Figura 33: Equipo “LS 13 320 de Beckman Coulter”.*-

B9. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

La termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo ATD o DSC, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

La Calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura durante el experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una

transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones.

Para realizar los análisis de las cenizas carbonatadas en este proyecto se utilizó una termobalanza “SDT Q600 de TA Instruments” (figura 34). Esta termobalanza proporciona mediciones reales de cambio de peso (TGA) y de flujo de calor (DSC) en una muestra, en un intervalo desde temperatura ambiente hasta 1500°C. Este equipo ofrece una alta fiabilidad debido a su diseño de doble brazo horizontal de cerámica. Cada brazo posee un mecanismo de balanza y un termopar de platino-rodio en la base del portamuestras. Este instrumento tiene una precisión de temperatura isotérmica de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ y una precisión de pesado de 0,01%.

La unidad cuenta con un robusto y fiable horno, encerrado en una cubierta de acero inoxidable perforado. El diseño horizontal asegura la temperatura de los programas de forma exacta y precisa. El diseño también le ofrece al operador la facilidad de uso, debido a la apertura automática del horno y a la carga fácil de la muestra. El equipo también posee un sistema de purga de gases que incluye un controlador de flujo másico y automatización avanzada a través de un software específico. El diseño impide difusión y elimina eficazmente los productos de descomposición de la muestra. Un sistema separado permite la entrada de manera eficiente del gas reactivo a la muestra.

La muestra se puede colocar en viales de platino y de cerámica. Los viales de platino se recomiendan para temperaturas máximas de 1000°C, por ello son utilizados en los análisis realizados durante este proyecto.



- *Figura 34:* Termobalanza “SDT Q600 de TA Instruments”.-

ANEXO C: NORMAS PARA LA CARACTERIZACIÓN

Para la obtención de información sobre las propiedades y composición de los combustibles se han empleado una serie de técnicas de caracterización que cumple ciertas normas ISO que se describen brevemente a continuación [37].

C1. ISO 589:2008: Determinación de humedad total

Se describen dos métodos para la determinación del contenido de humedad total de los carbones:

A) La muestra es calentada en un matraz bajo las condiciones de reflujo con tolueno hirviendo. La humedad del carbón es arrastrada por el vapor de tolueno y llevada a un condensador con un matraz graduado. El agua ya está separada en el matraz graduado mientras el tolueno en exceso es devuelto al matraz de destilación por reflujo. La humedad en el carbón es calculada por el volumen del agua recogido.

B) La muestra se seca en un horno en un temperatura entre 105 y 110°C en una corriente de nitrógeno y la humedad es calculada por la pérdida en la masa.

C2. ISO 1171:1976: Determinación de las cenizas

Especifica un método para la determinación de las cenizas de todos los combustibles minerales sólidos.

Se introduce en una mufla una muestra del combustible hasta los 750°C siguiendo un programa estándar. Luego se pesa y se vuelve a introducir en la mufla, repitiendo el proceso hasta que el peso de la muestra no varíe más del 0,25% entre pesadas. La diferencia entre el peso inicial y el final después del proceso de combustión dividido entre el peso inicial, es el porcentaje de cenizas.

C3. ISO 5623:1974: Determinación de la materia volátil

Se utiliza el método de tiempo constante en el que se introduce la muestra en crisol con tapa en una mufla previamente calentada a 900°C, manteniéndola en ella durante 7 minutos exactos. Al cabo de ese tiempo se retira el crisol y se deja

enfriar en un desecador. Una vez frío, se pesa el crisol y se calcula la pérdida de peso, el porcentaje de volátiles desprendido.

C4. ISO 1928:2009: Determinación del poder calorífico

Especifica un método para la determinación del poder calorífico de un combustible mineral sólido en un calorímetro de bomba. Proporciona fórmulas para calcular el poder calorífico neto, a presión constante y volumen, y en la temperatura de referencia de 25°C en un calorímetro de bomba, calibrado por la combustión de ácido benzoico certificado.

El resultado obtenido es el poder calorífico de la muestra de análisis a un volumen constante con toda el agua de los productos de combustión como agua líquida. En la práctica, el combustible se quema a presión constante (presión atmosférica) y el agua no se condensa, pero se elimina en forma de vapor con los gases de combustión. En estas condiciones, el calor de la combustión operativo es el poder calorífico inferior del combustible a presión constante.

ANEXO D: DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se podría definir el Diseño Estadístico de Experimentos, también denominado *diseño experimental* [38], como una metodología basada en útiles matemáticos y estadísticos cuyo objetivo es ayudar al experimentador a:

1. Seleccionar la estrategia experimental óptima que permita obtener la información buscada con el mínimo coste.
2. Evaluar los resultados experimentales obtenidos, garantizando la máxima fiabilidad en las conclusiones que se obtengan.

Procedimiento de la aplicación del DEE

La aplicación del diseño de experimentos requiere considerar las siguientes etapas que se comentarán a continuación y que se muestran mediante un esquema en la figura 32:

1. *Comprender el problema y definir claramente el objetivo.*
2. *Identificar los factores que potencialmente podrían influir en la función objetivo, y los valores que éstos pueden tomar. Entre estos valores se buscará la información necesaria.*

Es muy importante identificar y listar todos los factores (las variables independientes) que se cree que pueden tener influencia en el proceso y en la respuesta, aunque se crea que pueden tener poca importancia.

El experimentador debe ser consciente de la influencia potencial de podría tener cada factor en la respuesta. Los factores no controlados pueden introducir variaciones en la respuesta que dificultan el análisis de los resultados experimentales.

Para cada factor se debe definir el intervalo de valores que puede tomar (dominio experimental). La combinación del dominio de todos los factores configura el dominio experimental posible (o dominio de los factores). Éste contiene los experimentos que, en principio, se podrían realizar.

Hay que notar que la elección de los factores y de su dominio experimental no suele ser fácil. Es el experimentador quien decide donde es interesante estudiar dichos factores. Esta decisión requiere un conocimiento previo del sistema, obtenido de referencias bibliográficas, experiencia previa en el laboratorio, etc.

3. Establecer una estrategia experimental, llamada plan de experimentación.

Si el objetivo es el estudio de los factores una vez se han identificado (seleccionado) los pocos factores más importantes (k), el siguiente paso suele ser estudiar cuantitativamente su efecto sobre la respuesta y sus interacciones. Para obtener la matriz de experimentos se pueden utilizar los diseños factoriales 2^k y los factoriales fraccionados 2^{k-r} , estos últimos contemplan un número menor de experimentos que los factoriales completos, a costa de no obtener ciertas informaciones que a priori se consideran irrelevantes.

4. Efectuar los experimentos con los valores de los factores decididos en el punto 3 para obtener los valores de las respuestas estudiadas.

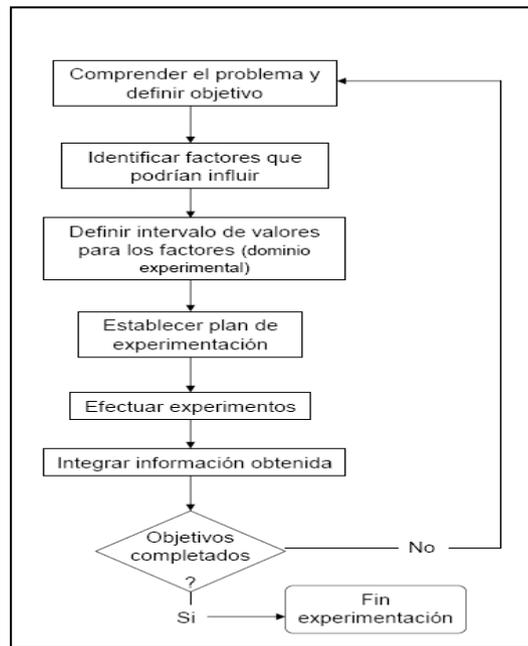
El diseño experimental escogido suele estar descrito mediante variables codificadas. Estas se particularizan para los factores en estudio, se comprueba si los experimentos son posibles y, si es así, se realiza la experimentación en orden aleatorio respecto al orden en el cual están listados. La ejecución en orden aleatorio es necesaria para asegurar que los factores no contemplados introduzcan confusión y sesgo en los resultados.

5. Responder las preguntas planteadas, sea directamente o utilizando un modelo matemático. Si es necesario, volver a la etapa 1.

Una vez se dispone de los resultados experimentales se pueden calcular los efectos de los factores, así como sus interacciones. Los tests estadísticos permiten comprobar si los efectos calculados son significativos comparándolos con el error experimental.

Es importante notar que la realización de estas etapas es cíclica. La información obtenida al realizar una serie de experimentos se debe integrar para planificar la experimentación posterior. Quizás entonces se comprende mejor el problema y se pueden redefinir o concretar más los objetivos, se pueden descartar factores que se ha visto que no eran importantes, o modificar su dominio

experimental, con ello se planea una nueva experimentación, y así sucesivamente. Por este motivo, se prefiere normalmente efectuar los experimentos en pequeñas series.



-. *Figura 35: Etapas de la aplicación del DEE.*-

Ventajas del DEE o diseño experimental [39]:

- Número limitado, fijo (y pequeño) de experimentos.
- El mejor método de manejar la variación experimental es de examinarla sistemáticamente.
- El DEE puede incluir interacciones (a diferencia del variar-un-factor-cada-vez (VUFCV)).
- Existen herramientas de software para el DEE (por ejemplo "The Unscrambler X") que también permiten usar restricciones prácticas (por ejemplo ausente independencia de los factores, factores de mezcla, factores alternativos, experimentos fracasados...).
- Las herramientas de software para DEE realizan automáticamente el análisis de datos estadísticos de los resultados de los experimentos, así el usuario no necesita tener muchos conocimientos previos de estadística.
- Facilita el desarrollo más rápido de productos, y a más bajo coste, por lo que el DEE juega un papel fundamental desde el punto de vista industrial y proporciona una ventaja competitiva importante para la empresa que lo usa.

ANEXO E: MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN SIMPLEX

El fin del proceso de optimización es conseguir el máximo beneficio [40]. El método utilizado para alcanzar el objetivo consiste en dividir el problema en pequeñas unidades y aplicar un método adecuado de optimización para cada unidad. Las cinco etapas principales del proceso de optimización son:

1. Definir claramente la estrategia y los objetivos.
2. Considerar y clasificar el proceso para conseguir los objetivos.
3. Introducir los procesos de optimización matemáticos.
4. Optimización de los parámetros de entrada.
5. Automatización del análisis de datos y ajuste de parámetros.

El sistema técnico de optimización es el proceso de ajuste de las variables de control para encontrar el valor que consigue la mejor respuesta de salida.

El método simplex está basado en una designación inicial de $n + 1$ ensayos, donde n es el número de variables [41]. Con dos variables el primer simplex está basado en tres ensayos, para tres variables son cuatro ensayos. Este número de pruebas es el mínimo necesario para definir una dirección de mejora.

Después de las pruebas iniciales, el simplex es un proceso secuencial, con la adición y evaluación de una nueva prueba cada vez. El simplex busca sistemáticamente el mejor nivel de control de variables. La optimización termina cuando se consigue el objetivo marcado o cuando la respuesta no puede ser mejorada.

El algoritmo básico del simplex consiste en las siguientes reglas:

- *La primera regla es eliminar la prueba cuyo valor respuesta sea menos favorable en el simplex actual.*

Se calcula un nuevo conjunto de valores de la variable de control por reflexión del espacio de la variable de control, opuesto al resultado rechazado. Este nuevo experimento reemplaza al menos favorable en el simplex. Esto conlleva una nueva respuesta menos favorable que a su vez da lugar a un nuevo experimento. En cada etapa nos alejamos de las condiciones menos favorables. Por ello el simplex se moverá gradualmente hacia unas condiciones más favorables.

- *La segunda regla consiste en no volver nunca a los valores rechazados.*

La reflexión calculada para las variables de control puede también producir un resultado todavía peor. Sin esta segunda regla el simplex oscilaría entre dos valores. Este problema se evita eligiendo la segunda condición menos favorable y alejándose de ella.

- *La tercera regla es la posibilidad de reevaluación*

Los experimentos retenidos en el simplex para un número específico de etapas se pueden evaluar de nuevo, para evitar que el simplex se “atasque” alrededor de una respuesta favorable *falsa*.

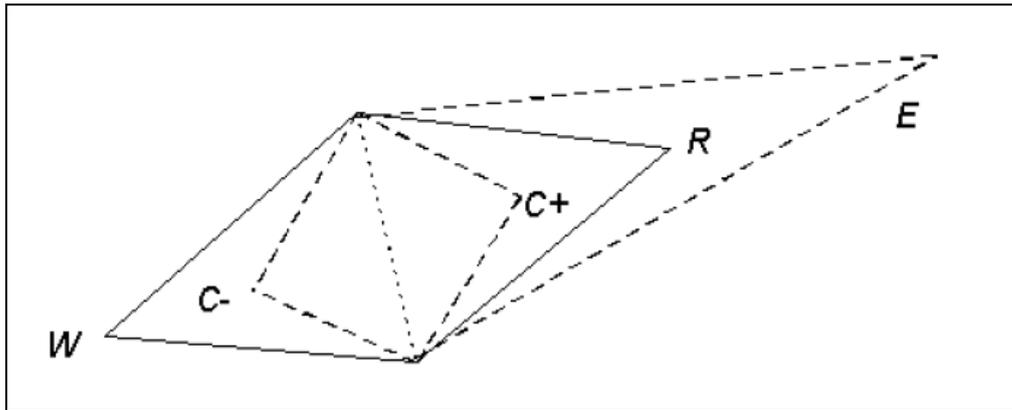
- *La cuarta regla es el establecimiento de límites para las variables.*

Los ensayos calculados que están fuera de los límites efectivos de las variables de control no se tienen en cuenta. En caso contrario, podría obtenerse una respuesta muy desfavorable forzando al simplex a moverse fuera de los límites.

El algoritmo de optimización permite una modificación o ajuste del tamaño y forma del simplex: expandiéndolo en la dirección de las condiciones más favorables o contrayéndolo si el movimiento se ha realizado en la dirección de las condiciones menos favorables.

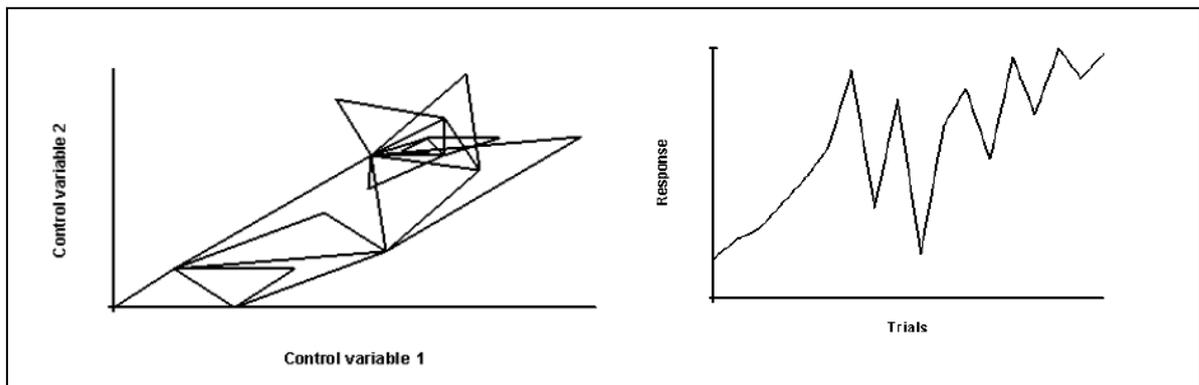
Los procedimientos de contracción y expansión permiten al simplex acelerarse a través de un camino exitoso de mejora y alcanzar las condiciones óptimas. El grado de contracción depende de lo desfavorable que sea la respuesta o de la proximidad al óptimo.

La figura 36 muestra los diferentes movimientos con las modificaciones del método simplex, siendo W el ensayo rechazo, R el ensayo de reflexión, E el ensayo de expansión, C⁺ el de contracción positiva y C⁻ el de contracción negativa.



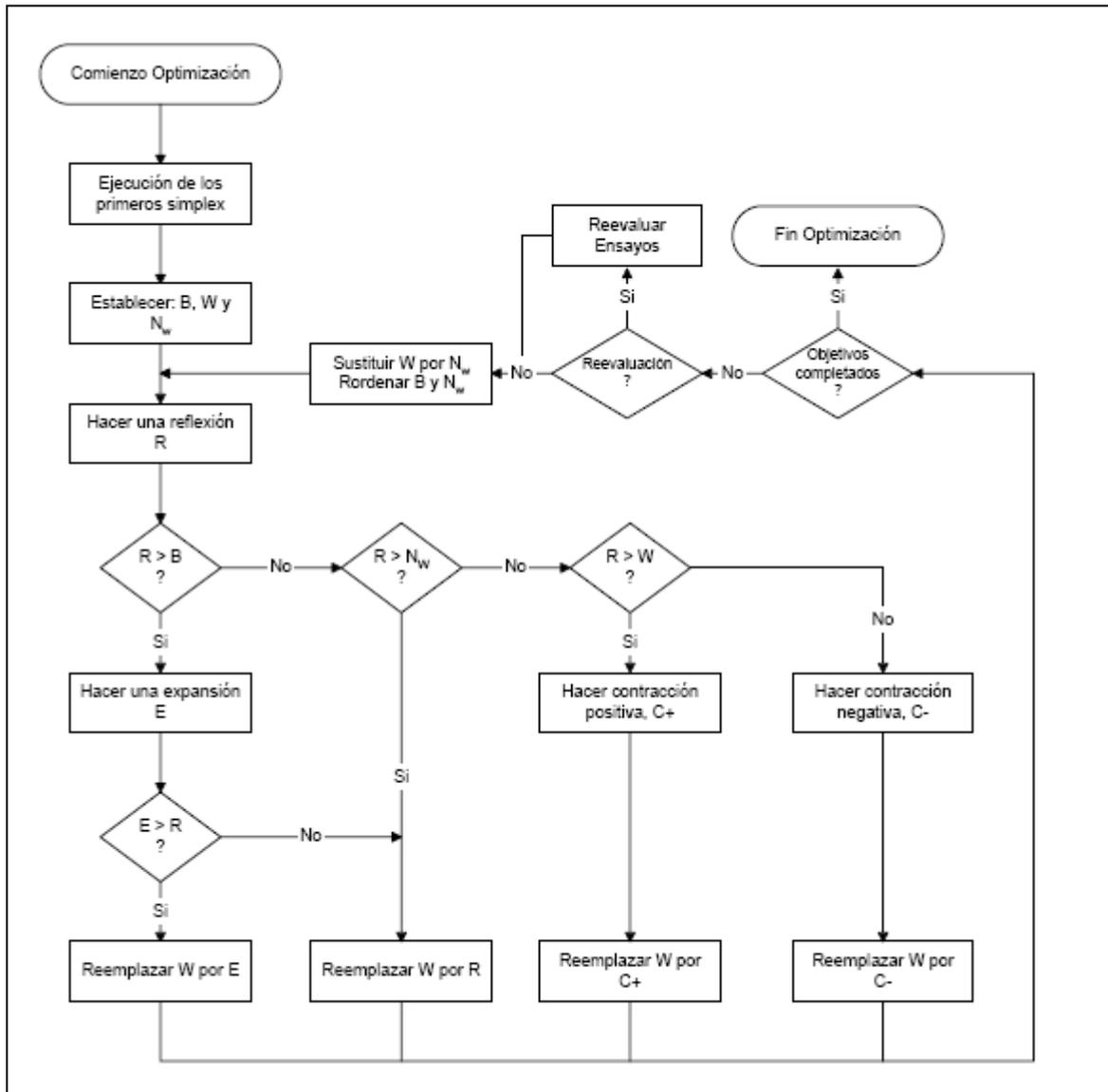
-. **Figura 36:** Movimientos de los diferentes simplex a partir de las condiciones del ensayo rechazado (W).

En la figura 37 se presenta un ejemplo de una secuencia de optimización típica del método simplex.



-. **Figura 37:** Ejemplo de una secuencia de optimización típica con el método simplex: cambio en los niveles para dos variables de control y cambio en la respuesta.-

Los cálculos del algoritmo Simplex modificado utilizan el esquema de trabajo que se observa en la figura 38. Para cada simplex se utilizan las siguientes etapas: W para el ensayo menos favorable o que va a ser eliminado, B para el ensayo más favorable y N_w para el segundo peor ensayo.



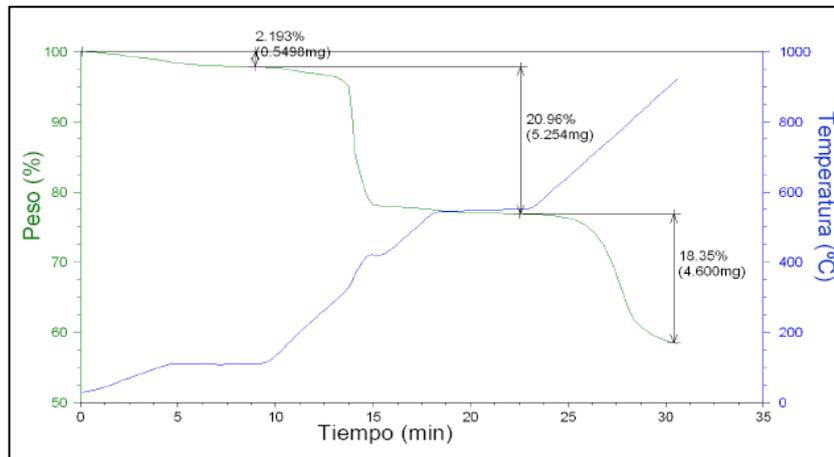
- *Figura 38: Algoritmo Simplex modificado.* -

El método simplex es especialmente apropiado cuando:

- El rendimiento del proceso cambia con el tiempo.
- Hay más de tres variables de perturbación o control.
- El proceso requiere una nueva optimización con cada nuevo lote de material.
- La dependencia de las variables optimizadas con los parámetros de reacción es desconocida.

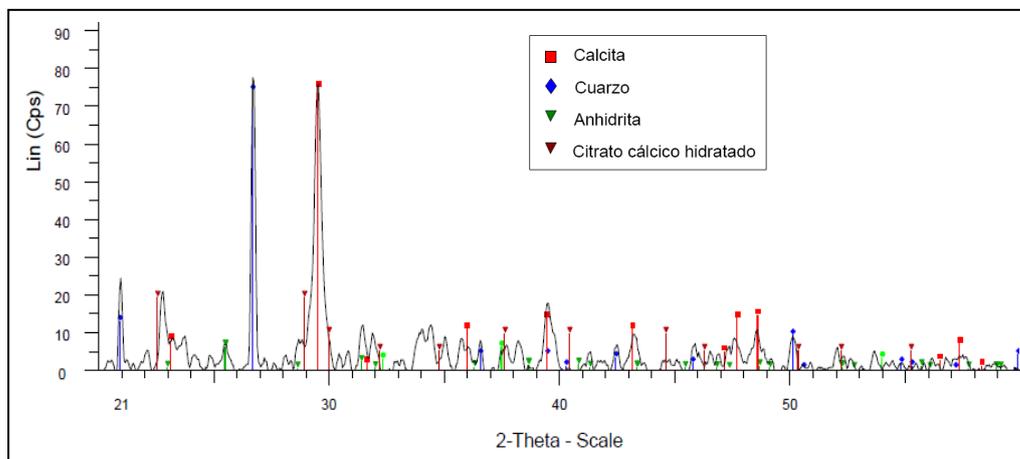
ANEXO F: DISOLUCIONES TAMPON RECHAZADAS

En el análisis termogravimétrico de las cenizas carbonatadas en los experimentos en los que se utilizó como disolución tampón ácido cítrico 0,1M se observó un comportamiento singular, la segunda pérdida de peso era mayor que en el resto de análisis, tal y como se observa en la figura 39.



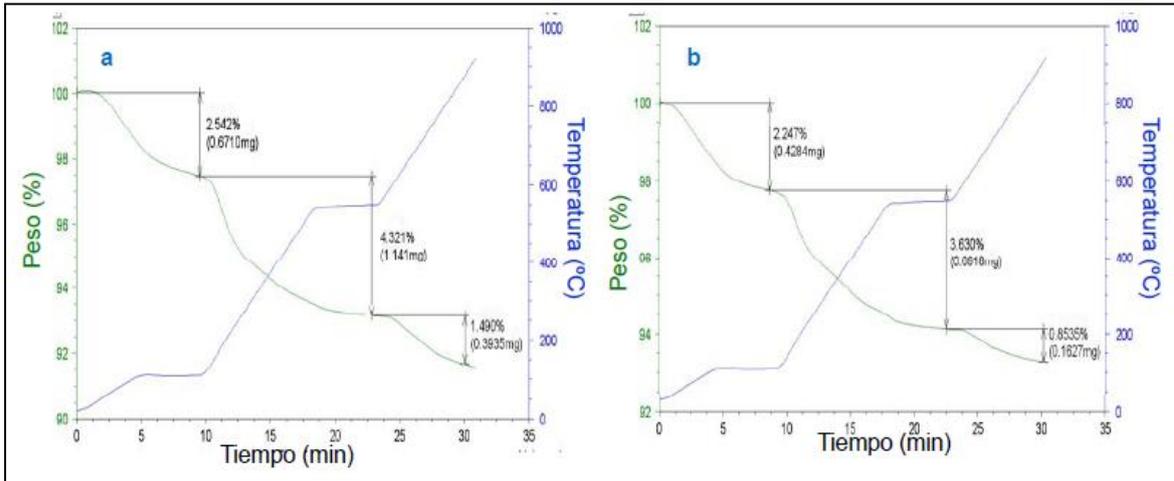
- **Figura 39:** Termograma de cenizas de escombrera carbonatadas en un experimento con disolución tampón de ácido cítrico.-

Con objeto de conocer lo que ocurría se caracterizaron mediante XRD cenizas carbonatadas de algunos experimentos en los que inicialmente se empleó ácido cítrico, se comprobó que no había carbonato de calcio, lo que se formaba era citrato cálcico (figura 40). En la descomposición térmica de este citrato se forma calcita [42], por ello mediante el análisis termogravimétrico se observa la pérdida de peso correspondiente [43], pero no es causada por la captura de CO₂.



- **Figura 40:** Difractograma de cenizas de escombrera carbonatadas en un experimento con disolución tampón de ácido cítrico.-

Asimismo, como ya se mencionó anteriormente, también fue rechazada la disolución tampón con fosfato de sodio, que inicialmente se empleó para la preparación de las disoluciones tampón a pH 7, sin embargo, debido a la formación de fosfato cálcico, se reducía el calcio utilizable para la precipitación de carbonato cálcico, obteniendo unos resultados desfavorables, tal y como se observa en los termogramas de la figura 41. Por ello se decidió usar imidazol para las disoluciones tampón a pH 7.



- **Figura 41:** Termograma de cenizas de escombrera (a) y carbón (b) carbonatadas en un experimento con disolución tampón de fosfato de sodio.-

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

<i>Lista de figuras:</i>	<u>Pág.</u>
Figura 1: Representación sistemática de los sistemas de captura de CO ₂	6
Figura 2: Diagrama sistemático de los posibles sistemas de CAC.....	7
Figura 3: Flujos de materiales y fases previos a la carbonatación mineral.....	8
Figura 4: Integración de la captura de CO ₂ en una central de carbón.....	9
Figura 5: Termograma de una muestra de carbón.....	16
Figura 6: Difractograma de las cenizas de escombrera.....	17
Figura 7: Difractograma de las cenizas de carbón.....	17
Figura 8: SEM de cenizas de escombrera.....	18
Figura 9: Termograma de un muestra de cenizas de carbón.....	19
Figura 10: Termograma de una muestra de cenizas de escombrera.....	19
Figura 11: Diagrama de flujo.....	23
Figura 12: Carbonatación de las cenizas.....	24
Figura 13: Secado de las cenizas carbonatadas, estufa de vacío.....	25
Figura 14: Análisis de las cenizas carbonatadas secas, TGA.....	25
Figura 15: Termograma de las cenizas de carbón carbonatadas (E18).....	26
Figura 16: Efecto de las variables de operación en la carbonatación de las cenizas de carbón.....	33
Figura 17: Efecto de las variables de operación en la carbonatación de las cenizas de escombrera.....	39
Figura 18: Carbonatación con un flujo del 15% de CO ₂	41
Figura 19: Difractogramas del experimento E11 de las cenizas de escombrera y carbón.....	45
Figura 20: Difractogramas del experimento E13 de las cenizas de escombrera y carbón.....	45
Figura 21: Cristales de carbonato cálcico.....	46
Figura 22: Difractograma del óptimo de cenizas de carbón carbonatadas.....	47
Figura 23: Difractograma del óptimo de cenizas de escombrera carbonatadas.....	48
Figura 24: Sección transversal de una partícula de ceniza de carbón y una de escombrera carbonatadas en el experimento óptimo.....	48
Figura 25: Superficie de una partícula de ceniza de carbón y una de escombrera carbonatadas en el experimento óptimo.....	48

Figura 26: Distribución de los tamaños de partícula.....	49
Figura 27: Difractómetro de polvo policristalino “Bruker D8 Advance”	67
Figura 28: Estufas y muflas para análisis inmediato	67
Figura 29: Analizador “Carlo Erba 1108” y analizador “Termo Flash 1112”	68
Figura 30: Calorímetro isoperibólico “IKA C-2000”	69
Figura 31: Espectrómetro de emisión atómica ICP “Jobin Ybon 2000”	70
Figura 32: Microcopio SEM “Hitachi S-3400 N” y EDX “Röntec XFlash”	72
Figura 33: Equipo “LS 13 320 de Beckman Coulter”	73
Figura 34: Termobalanza “SDT Q600 de TA Instruments”	74
Figura 35: Etapas de la aplicación del DEE	79
Figura 36: Movimientos de los diferentes simples a partir de las condiciones del ensayo rechazado (W).....	82
Figura 37: Ejemplo de una secuencia de optimización típica con el método simplex: cambio en los niveles para dos variables de control y cambio en la respuesta.....	82
Figura 38: Algoritmo Simplex modificado.....	83
Figura 39: Termograma de cenizas de escombrera carbonatadas en un experimento con disolución tampon de ácido cítrico.....	84
Figura 40: Difractograma de cenizas de escombrera carbonatadas en un experimento con con disolución tampon ácido cítrico.....	84
Figura 41: Termograma de cenizas de escombrera y carbón carbonatadas en un experimento con con disolución tampon fosfato de sodio.....	85

Lista de tablas:

	<u>Pág.</u>
Tabla 1: Análisis elemental e inmediato de los combustibles en bases seca	15
Tabla 2: Composición elemental de las cenizas de los combustibles.....	16
Tabla 3: Composición de las cenizas de los combustibles.....	18
Tabla 4: Disoluciones tampon 0,1M utilizadas según pH requerido.....	26
Tabla 5: Variables de operación e intervalos estudiados	27
Tabla 6: Variables experimentales fijas.....	27
Tabla 7: Diseño experimental.....	28
Tabla 8: Resultados del diseño experimental para las cenizas de carbón.....	31
Tabla 9: Resumen de los efectos de las variables de operación sobre la carbonatación de cenizas de carbón	32
Tabla 10: Experimentos de optimización para las cenizas de carbón.....	35

Tabla 11: Optimización final para las cenizas de carbón.....	36
Tabla 12: Resultados del diseño experimental para las cenizas de escombrera.....	37
Tabla 13: Resumen de los efectos de las variables de operación sobre la carbonatación de cenizas de escombrera.....	38
Tabla 14: Experimentos de optimización para las cenizas de escombrera.....	40
Tabla 15: Optimización final para las cenizas de escombrera.....	40
Tabla 16: Resumen de los mejores resultados obtenidos.....	41
Tabla 17: Composición de las cenizas de carbón en cada caso.....	47
Tabla 18: Composición de las cenizas de escombrera en cada caso.....	47
Tabla 19: Balance de materia de la captura de CO ₂	50
Tabla 20: Reactivos empleados.....	65

