

Universidad de Huelva

Departamento de Química “Profesor José Carlos Vilchez
Martín”



Estudio de materiales sorbentes de SO₂. Comportamiento químico y modelos cinéticos en Atlantic Copper

Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:

Sarah Ramos Izquierdo

Fecha de lectura: 6 de marzo de 2026

Bajo la dirección de los doctores:

Pedro J. Pérez Romero

María Mar Díaz Requejo

Huelva, 2026





**Universidad
de Huelva**

**ESTUDIO DE MATERIALES SORBENTES DE SO₂.
COMPORTAMIENTO QUÍMICO Y MODELOS CINÉTICOS
EN ATLANTIC COPPER**

Programa de Doctorado:

Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

Sarah Ramos Izquierdo

Tesis Doctoral 2026

**ESTUDIO DE MATERIALES SORBENTES DE SO₂.
COMPORTAMIENTO QUÍMICO Y MODELOS CINÉTICOS
EN ATLANTIC COPPER**

por

Sarah Ramos Izquierdo

Trabajo presentado para aspirar al
Título de Doctora en Ciencias Químicas

Huelva 2026

Fdo: Sarah Ramos Izquierdo

Los Directores:

Fdo: Dr. Pedro J. Pérez Romero

Fdo: Dra. M. Mar Díaz Requejo

Responsable en la Empresa:

Fdo: Dr. Alberto Mejía Pérez

*A esta dura carrera de constancia,
de crecimiento, lucha y a la vez desgracia
me corresponde agradecer el camino
hacia las cosas que son de importancia.*

*Por la dedicación y aprendizaje,
por los logros y futuras metas,
por todos, su amor y coraje,
de espíritus inquietos y cabezas veleta.*

*Dulce sueño este recuerdo,
como gas se esfuma en la batalla
como el hielo que se funde
como la mar que en libertad estalla.*

*Vuela corazón que no calla
disfruta el último baile
anhelaré este volcán desbocado, pero ahora ...
Aire, aire, aire.*

Agradecimientos

*Esta **Tesis Doctoral** ha sido realizada en el grupo de investigación “Laboratorio de Catálisis Homogénea” en el Centro de Investigación de Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva junto con Atlantic Copper.*

Aprovecho esta oportunidad para agradecer a mis directores de Tesis, Pedro y M. Mar, por abrirme las puertas de vuestra casa y orientarme a cada paso en este camino; por vuestra valía académica y vuestro constante apoyo. Habéis sido mis padres adoptivos durante todos estos años, y por ello, gracias Jefazos. A mi tutor Alberto y todo el equipo que hay detrás de esta maravillosa empresa, porque gracias a vosotros he podido disfrutar de esta oportunidad y habéis hecho posible que avanzara en este proyecto; me habéis dado vuestra confianza, que me ha permitido crecer como investigadora y como persona.

Gracias también a los demás profesores que componen esta gran familia, por estar siempre presentes, dispuestos a proporcionarnos apoyo y conseguir un buen ambiente en esta Casa.

No quiero continuar sin agradecer también a Javier Carreras (UAH), Julia y todos los compañeros que me acogieron en mi breve estancia en Alcalá. No sabía que se podría conectar tan rápido con gente tan maravillosa.

También expresar mi gratitud a todos los miembros de este tribunal, por poder estar presentes este día tan especial para mí, suponiendo un gran esfuerzo para sus valiosas agendas. Gracias por hacerme lograr esto.

Este trabajo va dedicado a todas las personas que han formado parte de mi vida, especialmente en estos arduos e intensos años. Por ello, el gracias se queda corto para todos mis compañeros de laboratorio, de batallas científicas y existenciales, tanto los que se han ido como los que siguen aquí: Agustín, María, Juandi, Manuel, Elena, Anabel, Aitor, Hellen, Jialei, Jorge, Adri, Germán, Carmen, Jesús, Manu, Rocío y Manoli. Compañeros, amigos, gracias por compartir conmigo bromas, risas, lágrimas, desesperación... Os quedáis un trocito de mi corazón. Gracias a ti, Pablo, porque siempre tienes un momento

para escuchar, y sobre todo, para un abrazo sanador. La respuesta a todo ya sé que es “ósea, no sé, pues eso”. A Nacho, porque si la vida me ha puesto a un placentino al lado todo este tiempo, lo aprovecho para quererlo, y porque he aprendido que ser compañeros y amigos es perfectamente compatible. Gracias a vosotros, Martina e Iván, por ser mis apoyos incondicionales en cada situación, por entenderme siempre y quererme como lo hacéis. Sois mi alegría de cada mañana. Gracias por sacarme todos los días una sonrisa. No me imagino haber llegado hasta aquí sin vosotros, porque por mucha “bullá” que tengáis trabajando, siempre hay un descansito para sanar las penas y mejorar el día. Os quiero.

Quiero hacer una mención especial a ti, Jonathan, mi Jony. Tú has sido mi amigo y mentor desde el primer día que te vi. Me has enseñado a ser la persona que soy ahora y a luchar por una meta sin dejarme caer nunca.

Estoy eternamente agradecida de todos los momentos que me habéis regalado.

Gracias a todas aquellas personas que siempre han estado a mi lado en las buenas y en las malas; con las que he crecido y he aprendido: Rocío, Lucía, Teresa, María y Sonia. Sois parte de mi vida desde que tengo uso de razón. Gracias por darme un hogar al que volver y por hacerme ver que la distancia no es importante, porque con vosotras el tiempo nunca pasa. Gracias a Álvaro y Andrea, porque vosotros me habéis enseñado qué es una amistad verdadera, de esas que duran una vida entera. A Piedad y todos mis compañeros de la carrera, por ser mi familia escogida tantos maravillosos años.

Continúo diciendo que esto no lo habría logrado sin vosotros, Cristina, Enrique y Carmen, mis niños del baile. Habéis sido mi pilar en esta etapa en Huelva. Me habéis dado un hogar donde sentirme arropada. Amigos, compañeros de viajes, familia... lo sois todo. Bendito baile que nos unió. Os quiero para siempre.

Por último, el más sincero agradecimiento a toda mi familia, por su inquebrantable apoyo y saber respetar mis tiempos en todo momento sin soltarme de la mano. Papá, mamá, gracias por darme esta oportunidad al viaje hacia una vida mejor. Por volar hacia mí cuando os necesito, y dejarme volar. A mis abuelos, sin los cuales no podría haber llegado hasta aquí, y que gracias a ellos soy la mujer en la que me he convertido. A mis hermanos Carlos y Judit por enseñarme tanto y hacerme ver que estáis

orgullosos de mí. A Raquel, por abrirme las puertas de tu casa para que pueda estar hoy aquí, en la tierra de mis sueños cumpliendo mis metas. A mi madrina María, por estar siempre pendiente de mí y respetar el “ahora no puedo, cuando tenga un hueco te llamo”. A mis tíos, con los que he aprendido a ser la chica Zen que me ha enseñado a ver la vida con las gafas de las mil maravillas. Gracias a todos los que me habéis enseñado lo que es un apoyo incondicional donde me puedo sostener en cualquier situación de la vida y hacerme ver la fortaleza que tengo, cuando ni yo misma la veía. Y gracias a mi Adita, por enseñarme que hay mil maneras de amar. Siempre en nuestros corazones.

Gracias a cada uno que ha pasado por mi vida en estos años, incluyendo a mis profesores de conservatorio, de ballet, de latino, de canto... Todos los que han moldeado y dado un sentido a mi vida, pues cada uno ha dejado una huella en el camino que me ha hecho ser como soy ahora. Gracias por haber respetado mis tiempos de descanso, de desconexión, mis tiempos de locura y vaivenes emocionales. Gracias por empujarme cuando no avanzaba, por levantarme cuando me caía, por no dejar de sonreírme. Si después de esta montaña rusa de experiencias sigues estando en mi vida, solo quiero decirte... GRACIAS. Gracias por tu tiempo y tu energía. Espero estar yo a la altura para vosotros siempre.

“El agradecimiento es la memoria del corazón”

A mis padres

Por las manos tendidas sin pedir, las palabras justas al dudar, por quedaros cuando quise huir y creer cuando no supe avanzar. Sois mi faro, hombro y red, quienes sembraron saber, afecto y risa, y mi voz no basta ni el papel para daros mi gratitud, sin juicio ni prisa. Sabía que el camino hería los pies, pero llegamos, vivos, para verlo florecer. Lo logré. Gracias por ser y dejarme ser. Gracias por estar. Gracias.



ÍNDICE

Lista de Abreviaturas	9
-----------------------------	---

Resumen	17
---------------	----

Summary	21
---------------	----

INTRODUCCIÓN

I.1. Proceso general de la fundición de cobre Atlantic Copper	25
---	----

I.2. Ámbito legal para emisiones atmosféricas de SO ₂	33
--	----

I.3. Eliminación de gases ácidos mediante sorbentes inorgánicos	35
---	----

I.4. Identificación y evaluación de focos de emisiones SO ₂ en AC	40
--	----

I.4.1. Sistema de emergencia	41
------------------------------------	----

I.4.2. Focos continuos	44
------------------------------	----

OBJETIVOS GENERALES	49
---------------------------	----

CAPÍTULO I: DESARROLLO DEL EQUIPAMIENTO INSTRUMENTAL PARA MEDIDAS DE SORCIÓN DE SO₂ A ESCALA DE LABORATORIO

I.1. Equipo de primera generación	53
---	----

I.2. Equipo de segunda generación	55
---	----

I.2.1. Funcionamiento del equipo de segunda generación	57
--	----

I.2.2. Tratamiento de datos	64
-----------------------------------	----

I.3. Equipo de tercera generación	66
---	----

I.3.1. Funcionamiento del equipo de tercera generación	68
--	----

I.4. Estudio de las curvas de ruptura	69
---	----

I.5. Valoraciones del Capítulo I	71
--	----

CAPÍTULO II: ESTUDIO DE NUEVOS MATERIALES SORBENTES PARA EL SISTEMA DE EMERGENCIA

I.1. Antecedentes: el material de referencia (PR)	75
---	----

I.2. El sorbente alternativo	80
------------------------------------	----

II. Objetivo	85
--------------------	----

III. Resultados y discusión	87
-----------------------------------	----

III.1. Estudio de PR como sorbente: valores de referencia	87
---	----

III.1.1. Evaluación individual de componentes de PR como sorbentes	90
--	----

III.2. Estudio de muestras derivadas de la formulación patentada	91
III.2.1. Preparación y tamizado de las muestras	91
III.2.2. Experimentos de sorción	94
III.2.3. Efecto de la humedad de las muestras	102
III.2.4. Efecto del tamaño de los pellets	103
III.2.5. Análisis de los materiales después de los experimentos de sorción	104
IV. Valoraciones del Capítulo II	107

CAPÍTULO III: MODELOS DE LA SORCIÓN DE SO₂ EN LOS FOCOS CONTINUOS

I. Antecedentes y consideraciones generales	111
II. Objetivo	117
III. Resultados y discusión	119
III.1. Uso de Ca(OH) ₂ como sorbente empleando el sistema de segunda generación	119
III.2. Experimentación con cales en el sistema de tercera generación ..	123
III.2.1. Ensayos preliminares con corriente de nitrógeno para la validación del sistema	130
III.2.2. Experimentos con flujos de gas que contienen SO ₂	130
III.3. Estudios cinéticos de la sorción de SO ₂ por cales dispersas en lecho fijo.....	133
III.3.1. Efecto de la naturaleza de la cal empleada.....	146
III.3.2. Influencia de la velocidad de sorción con [SO ₂] y del flujo del gas	149
III.3.3. Influencia de la temperatura	152
III.3.4. Influencia de aditivos	153
III.4. Generación de pulsos de SO ₂ en el sistema de segunda generación	154
III.4.1. Comparación de cales aplicando pulsos	156
III.5. Tratamiento cinético.....	158
III.6. Estimación del consumo de cal	162
IV. Valoraciones del Capítulo III	165

CONCLUSIONES	169
--------------------	-----

CONCLUSIONS	173
PUBLICACIONES	177
ANEXOS TÉCNICOS	189



LISTA DE ABREVIATURAS

Lista de Abreviaturas

[SO ₂]	Concentración de SO ₂
[Ca(OH) ₂]	Concentración de cal
λ	Lambda
Δ	Aplicación de calor (<i>delta</i> de temperatura)
A	Factor pre-exponencial en la ecuación de Arrhenius
AAI	Autorización Ambiental Integrada
abs	Absorbente
ABS	Absorción
AC	Atlantic Copper
<i>ad hoc</i>	<i>“para esto”</i>
AGP	Agentes Generadores de Poro
AS	Área Superficial
BOE	Boletín Oficial del Estado
°C	Grado Centígrado
CDTI	Centro para el Desarrollo Tecnológico y la Innovación
CIQSO	Centro de Investigación en Química Sostenible
cm	centímetro
cm ³	centímetro cúbico
cm ³ /g	Unidades de volumen de poro
<i>d</i>	diferencial
D	Diámetro

Lista de Abreviaturas

Dcha.	Derecha
<i>DSI</i>	<i>Dry Sorbent Injection</i> (Inyección de sorbente seco)
E_a	Energía de activación
Ec.	Ecuación
<i>et al.</i>	Y colaboradores
F	Flujo
<i>FGD</i>	<i>Flue Gas Desulfurization</i> (Procesos de Desulfuración de Gases de Combustión)
g	gramo
$g_{SO_2}/g \text{ abs}$	gramos de SO_2 absorbidos por gramo de absorbente
μ	micro
$\mu g/m^3$	Microgramo por metro cúbico
μ_{max}	Velocidad máxima de ruptura
h	hora
H	Humedad relativa
H_0	Humedad inicial
H_f	Humedad final
HE	Horno Eléctrico
HF	Horno Flash
ICP-CSIC	Instituto de Catálisis y Petroquímica- Consejo Superior de Investigaciones Científicas
ICP-MS	Espectroscopía de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo

ICP-OES	Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo
Izqda.	Izquierda
k	Constante de velocidad
k_{ap}	Constante aparente
Kg	Kilogramo
Kg/h	Kilogramo por hora
kJ	Kilojulio
L (cm)	Longitud
L	Litro
L/min	Litro por minuto
ln	logaritmo neperiano
m (g) ó M	masa
m	metro
m ² /g	Unidades de área superficial específica
m ³	metro cúbico
<i>MFC-X</i>	<i>Mass Flow Controller</i> (Controlador de flujo másico)
mg	miligramo
mg/m ³	miligramo por metro cúbico
min	minuto
mL	mililitro
mL/g	mililitro por gramo

Lista de Abreviaturas

mL/min	mililitro por minuto
mm	milímetro
mmol	milimoles
<i>MSWI</i>	<i>Municipal Solid Waste Incineration</i> (Incineración de residuos sólidos urbanos).
OMS	Organización Mundial de la Salud
PR	Pellets de Referencia
ppm	partes por millón
R	Constante universal de los gases
resp.	respecto (a)
rpm	revoluciones por minuto
s	segundos
SAT	Saturación (ensayos hasta saturación del material)
%SO ₂	Concentración de dióxido de azufre
t	tiempo
t _λ	tiempo de retardo (lambda)
T	Temperatura
t _{exp}	tiempo en parte exponencial de la curva
t _i	Tiempo de inflexión de la curva
t ₅₀	Tiempo de operación medio
T.A.	Temperatura Ambiente
UHU	Universidad de Huelva

UNE-EN	Una Normal Española- Norma Europea
V	Volumen
v_{λ}	Velocidad en zona labda
v/v ó vol/vol	Volumen/volumen
VLE	Valor Límite de Emisión
VLH	Valor Límite Horario
VMHv	Valor Medio Horario validado
V-MR	Valor de la muestra de referencia
V-MP	Valor de la muestra proceso
VP	Volumen de poro
V0X	Válvula

The background is an abstract composition of overlapping, wavy, organic shapes in shades of purple and grey. Interspersed throughout are clusters of small, white, pill-like circles. A fine, golden dust or glitter is scattered across the purple areas, adding a shimmering effect. The overall aesthetic is modern and artistic.

RESUMEN

La presente *Tesis Doctoral* está orientada hacia el estudio de la sorción de dióxido de azufre (SO₂) procedente de distintos focos en las corrientes de gases de la fundición de *Atlantic Copper (AC)* mediante materiales inorgánicos. La estructura de dicha *Tesis Doctoral* se compone de una *Introducción General*, tres *Capítulos* y las *Conclusiones*.

En la *Introducción General* se explican los procesos que se realizan en la planta de *Atlantic Copper*, así como el origen de las emisiones de dióxido de azufre que precisan de su fijación, en el denominado abatimiento de SO₂. Dichos focos son de dos tipos: uno que tiene lugar de manera esporádica, cuando se dan situaciones de emergencia en la planta, y que requiere una sorción de una gran cantidad en un corto periodo de tiempo. El otro tiene lugar de manera continuada, si bien es de baja concentración.

Para estudiar la capacidad de materiales inorgánicos como sorbentes de SO₂ a escala de laboratorio se ha precisado la construcción de equipamiento *ad hoc*. El *Capítulo I* está dedicado al diseño y puesta en marcha de tales equipos. Una vez disponibles, se han empleado para evaluar sólidos inorgánicos que puedan abatir el SO₂ bajo las dos condiciones comentadas anteriormente. En el *Capítulo II* se estudian materiales para el denominado sistema de emergencia mientras que en el *Capítulo III* el estudio se enfoca hacia el abatimiento de SO₂ procedente de los focos continuos.

Capítulo I

Desarrollo del equipamiento industrial para medidas de sorción de SO₂

El *Capítulo I* de esta *Tesis Doctoral* se centra en el diseño de un Sistema Experimental que se inició con anterioridad a esta *Tesis Doctoral*, y que se ha perfeccionado y modificado durante la misma, alcanzando ya el equipo su tercera generación. El desarrollo del funcionamiento del equipo, que muestra una cierta versatilidad para funcionar como reactor de lecho fijo o de lecho fluidizado, ha supuesto una parte importante de esta *Tesis Doctoral*. En este *Capítulo* se describen asimismo los protocolos de funcionamiento del mismo. El diseño del sistema experimental fue confeccionado con la ayuda de la empresa Iberfluid, que también ha construido las distintas partes del equipo a lo largo de varios años de mejoras.

Capítulo II

Estudio de nuevos materiales sorbentes para el sistema de emergencia

El *Capítulo II* de esta *Tesis Doctoral* está enfocado en el estudio del material sorbente para la salida de emergencia del horno flash en *Atlantic Copper*. En la planta se lleva usando un material desde hace varios años, si bien en un proyecto reciente en el que participó la Universidad de Huelva junto con un grupo del ICP-CSIC se desarrolló un material alternativo que mejoraba sustancialmente las capacidades sorbentes del material empleado en la planta. Tras conseguir la patente de dicho material, en esta *Tesis Doctoral* se ha estudiado la capacidad sorbente de una serie de muestras, basadas en la composición del material patentado, y generadas por un suministrador externo con vistas a una producción a escala industrial. Conviene señalar que el sistema de emergencia consume unas 60 toneladas por carga, y que se cambia tras 2-3 situaciones de emergencia. Todos los estudios realizados, y que se recogen en el *Capítulo II*, demuestran que aún no se han podido mimetizar las capacidades sorbentes del material que prepararon en el ICP-CSIC con equipos industriales.

Capítulo III

Modelos de la sorción de SO₂ en los focos continuos

En estos focos en los que el abatimiento de SO₂ se realiza de manera continua mediante la inyección de cal (Ca(OH)₂) se hace necesario el conocimiento de las ecuaciones cinéticas que rigen dicha reacción entre la cal y el dióxido de azufre. Este es el objetivo del *Capítulo III*, donde se ha abordado dicho objetivo desde distintas perspectivas. En la primera de ellas, usando un lecho fluidizado donde la cal se inyecta a una corriente de SO₂, en un equipo diseñado para tal fin, no ha sido posible obtener resultados reproducibles, debido a la naturaleza pulverulenta de la cal, que genera atascos y problemas de movilidad. Sin embargo, usando un lecho fijo de arena que contiene la cal se han obtenido resultados reproducibles y curvas de ruptura en numerosas condiciones de reacción que han permitido proponer una ecuación cinética de orden uno para [SO₂] y para [Ca(OH)₂].



SUMMARY

This *Ph. D. Thesis* focuses on the study of sulfur dioxide (SO₂) sorption from different sources in the gas stream originated at *Atlantic Copper (AC)* smelter using inorganic materials. The structure of this *Thesis* consists of a *General Introduction*, three *Chapters*, and the *conclusions*.

The *General Introduction* provides an overview of the industrial process carried out at *Atlantic Copper* plant, as well as the origin of the sulfur dioxide emissions that need to be captured in what is known as SO₂ abatement. There are two types of sources: one that occurs sporadically, when emergency situations arise at the plant, requiring the sorption of a large amount in a short period of time. The other occurs continuously, although at much lower concentrations.

In order to study the capacity of inorganic materials as SO₂ sorbents on a laboratory scale, it has been necessary to construct a novel equipment. *Chapter I* is devoted to the design and commissioning of such equipment. Once available, it has been used to evaluate inorganic solids that can abate SO₂ under the two conditions mentioned above. *Chapter II* studies materials for the so-called emergency system, while *Chapter III* focuses on the abatement of SO₂ from continuous sources.

Chapter I

Development of industrial equipment for SO₂ sorption measurements

Chapter I of this *Doctoral Thesis* focuses on the design of an Experimental System that was initiated prior to this *Doctoral Thesis* and has been refined and modified during the course of the thesis, with the equipment now reaching its third generation. The development of the equipment's operation, which shows a certain versatility to function as a fixed bed or fluidized bed reactor, has been an important part of this *Doctoral Thesis*. This *Chapter* also describes the operating protocols for the equipment. The experimental system was designed with the help of the company Iberfluid, which has also built the different parts of the equipment over several years of improvements.

Chapter II

Study of new sorbent materials for the emergency system

Chapter II of this *Doctoral Thesis* focuses on the study of sorbent material for the emergency outlet of the flash furnace at *Atlantic Copper*. The plant has been using a material for several years, although in a recent project involving the University of Huelva and a group from the ICP-CSIC, an alternative material was developed that substantially improved the sorbent capacities of the material used in the plant. After obtaining the patent for this material, this *Doctoral Thesis* studied the sorbent capacity of a series of samples, based on the composition of the patented material, and generated by an external supplier with a view to industrial-scale production. It should be noted that the emergency system consumes about 60 tons per load and is changed after 2-3 emergency situations. All the studies carried out, which are included in *Chapter II*, show that it has not yet been possible to mimic the sorbent capacities of the material prepared at the ICP-CSIC with industrial equipment.

Chapter III

SO₂ sorption kinetic studies at continuous sources

For the continuous, low concentration SO₂ generation where constant abatement is carried out continuously by injecting lime (Ca(OH)₂), it is necessary to understand the kinetic equations that govern the reaction between lime and sulfur dioxide. This is the objective of *Chapter III*, where this goal has been addressed from different perspectives. First, using a fluidized bed where lime is injected into a stream of SO₂, in an equipment designed for this purpose, it has not been possible to obtain reproducible results due to the powdery nature of lime, which causes clogging and mobility problems. However, using a fixed bed of sand containing lime, reproducible results and breakage curves have been obtained under numerous reaction conditions, which have made it possible to propose a first-order kinetic equation for [SO₂] and for [Ca(OH)₂].



INTRODUCCIÓN

I.1. Proceso general de la fundición de cobre Atlantic Copper

Atlantic Copper S.L.U. (en adelante, AC) es una fundición y refinería de cobre localizada en el municipio de Huelva. Pertenece al grupo internacional FREEPORT MCMORAN inc, corporación líder en el sector de la explotación de los recursos naturales. AC produce cobre en forma de ánodos y cátodos de pureza 99.99% a partir de concentrados de cobre procedentes de minería, siendo la segunda mayor fundición y refinería de Europa en términos de producción. Adicionalmente, obtiene otros subproductos comercializables, como ácido sulfúrico, silicato de hierro y lodos electrolíticos con contenido en metales preciosos. El proceso de fundición que se desarrolla en *Atlantic Copper* está descrito con detalle,¹ y se representa esquemáticamente en la Figura 1.



Figura 1. Esquema reducido del proceso de Atlantic Copper.

¹ Schlesinger, M.E.; Sole, K.C.; Davenport, W.G.; Alvear, G. *Extractive Metallurgy of Copper*; 2023; ISBN 978-0-12-821875-4.

El proceso consta de los siguientes apartados:

- Recepción, almacenamiento y distribución de minerales concentrados y materiales metálicos de diferentes procedencias.
- Producción de cobre y silicato de hierro.
- Producción de ácido sulfúrico y yeso comercial.
- Producción de carbonato de níquel y telururo de cobre.
- Producción de vapor y electricidad.
- Otras instalaciones y servicios auxiliares.

En la Figura 2 se representa el esquema general de producción en AC, que se desglosa a continuación:

1. Recepción de las materias primas. Los concentrados se reciben desde distintas mineras, vía barco o transporte en carretera, ricos en sulfuros de cobre e hierro, y que también contienen plomo, cinc, oro, plata, níquel y telururo en menor cantidad, entre otros. Los materiales se transportan mediante cintas transportadoras a las diferentes áreas donde van a ser tratados.

2. Secado de concentrados. El contenido de humedad de los concentrados se reduce desde el 7-9% hasta el 0.2%, que es la humedad requerida para la entrada al horno flash de fusión de concentrados. El secador rotativo utiliza corrientes de gases calientes con una inyección de nitrógeno para evitar la combustión de concentrado y evitar que se genere SO_2 . Los dos secadores de vapor emplean el contacto indirecto del concentrado con el vapor procedente de la caldera recuperadora. El vapor es evacuado por dos chimeneas, tras su paso por filtros de mangas para la retención de las partículas de concentrado que pudieran haberse incorporado por arrastre.

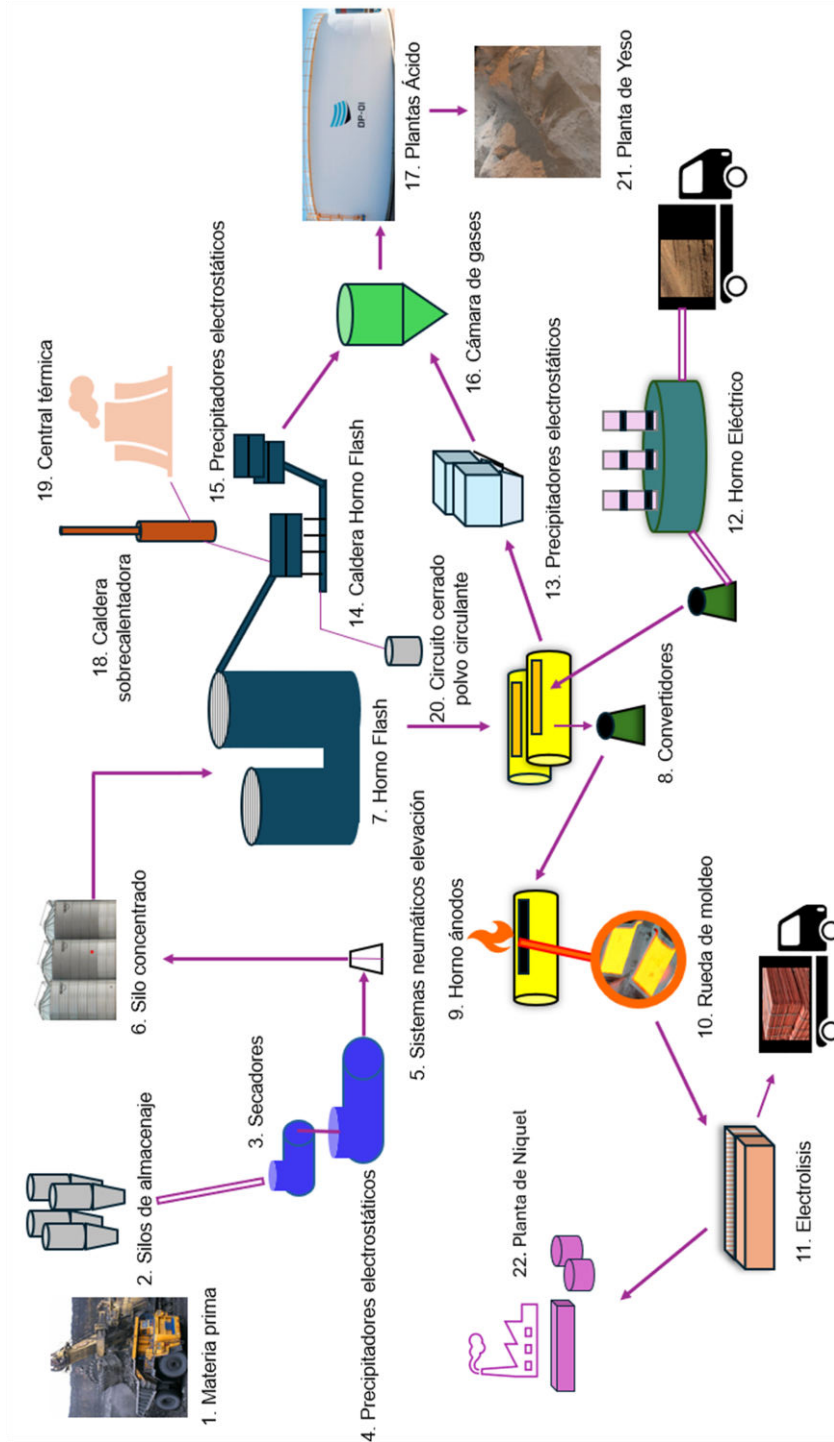


Figura 2. Esquema general de la planta de producción de cobre de Atlantic Copper. Diagrama de flujo (resumido) del proceso productivo.

3. Fusión a mata. Mediante un horno flash Outokumpu se induce el fundido de la mata, compuesto principalmente por sulfuro de cobre y sulfuro de hierro, con un porcentaje en cobre en torno al 50-70%.² El horno flash produce mata y escoria (ambas en estado líquido) y un gas de proceso con alto contenido de SO₂. La mata y la escoria se separan por su diferente densidad en la zona inferior del horno (reposador), y se extraen mediante sangrado en puntos diferentes del horno flash.

La escoria fundida fluye directamente hasta el horno eléctrico por gravedad a través de una canaleta cerrada y ventilada. La misión del horno eléctrico es recuperar una parte del cobre y otros metales valiosos contenidos en la escoria como plata, oro, platino o paladio, minimizando así las pérdidas en el proceso.

4. Conversión de la mata. En esta parte del proceso se separan de la fase metálica los restos de azufre, hierro y otros metales e impurezas que acompañan a la mata procedente del horno flash y del horno eléctrico. La mata se trata en hornos de convertidores de tipo Peirce Smith.³ El proceso de conversión es fuertemente exotérmico, lo que permite añadir al convertidor una cantidad adicional de material secundario, chatarras del exterior y material recirculante del propio proceso sin aporte adicional de combustible. Los productos obtenidos en los convertidores son cobre blíster o anódico, que tiene una pureza del 98-99.5%, al que acompaña también escoria.

Los gases sulfurosos calientes generados en los convertidores contienen entre un 5 y un 10% de SO₂, y son captados mediante campanas primarias durante el proceso de conversión. Tras ello se enfrían en cámaras evaporativas y, tras pasar por electrofiltros, se conducen a las plantas de ácido sulfúrico (al igual que los gases provenientes de horno flash).

Los convertidores disponen también de campanas secundarias para la captación de todas aquellas posibles emisiones gaseosas que no son captadas por las campanas primarias, minimizando de esta manera cualquier emisión fugitiva generada durante el proceso de carga y descarga del material en el convertidor. Los

² Moskalyk, R. R.; Alfantazi, A. M. *Review of Copper Pyrometallurgical Practice: Today and Tomorrow. Miner. Eng.* **2003**, *16*, 893–919.

³ Morris, T. M. *History of copper converting. JOM* **1968**, *20*, 73-75.

gases procedentes de estas campanas secundarias son enviados a una instalación específica para la eliminación de SO_2 y partículas sólidas, antes de ser emitidos a la atmósfera.

5. Refinado reductor. El cobre blíster procedente de los convertidores se afina en tres hornos, dos que alimentan a una primera rueda de moldeo y un tercero que alimenta a una segunda rueda con el fin de reducir el azufre, alcanzando el Cu una pureza aproximada del 99.5% (Cu anódico).⁴ Al igual que en los convertidores, en estos hornos se realiza la carga del Cu blíster y la descarga del fundido de escoria oxidada producida en el proceso de oxidación del azufre residual.

La primera etapa del refinado consiste en la desulfuración del fundido mediante inyección de aire, que consigue oxidar el azufre retenido en el Cu blíster. La segunda etapa consiste en una reducción mediante la inyección de gas natural para eliminar el oxígeno presente.

Tras la generación del Cu anódico, el fundido se dirige a las ruedas de moldeo. En AC hay dos ruedas de moldeo, una con 28 moldes y otra con 20 moldes, y de ellas se obtienen los ánodos comerciales (Figura 3).

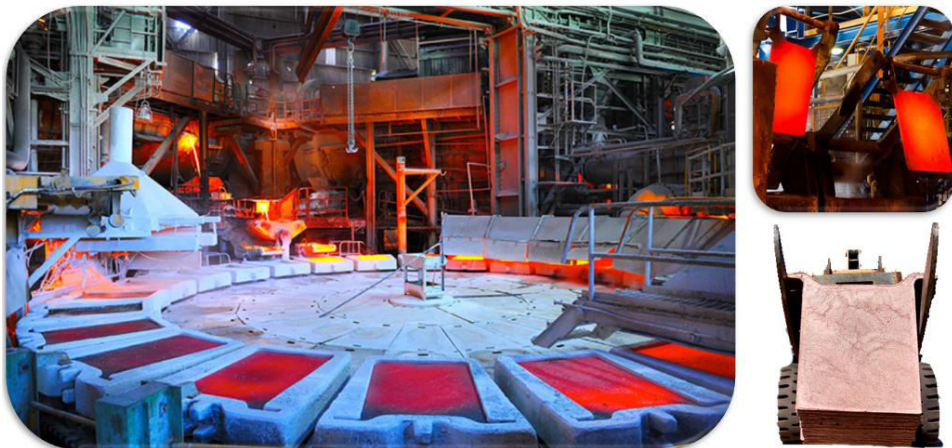


Figura 3. Izqda.: Rueda de moldeo de los ánodos de cobre. Dcha.: Ánodos de cobre.

⁴ Devia, M. *Aspectos teórico-prácticos de la refinación a fuego del cobre*. *Remetallica* 1987, 7, 16-26.

6. Refinado electrolítico (Electrólisis). Los ánodos de cobre procedentes de la etapa de moldeo se refinan en cubas electrolíticas mediante un proceso en el que se hace pasar la corriente eléctrica desde el ánodo al cátodo, a través del electrolito donde se encuentran sumergidas. Los metales contenidos en el ánodo van disolviéndose en el electrolito (formado por una disolución de ácido sulfúrico, cola, tiourea y sal). El cobre se electrodeposita de forma selectiva sobre planchas de acero inoxidable (Figura 4). De esta forma se obtiene el cobre catódico y una pureza del 99.99%.

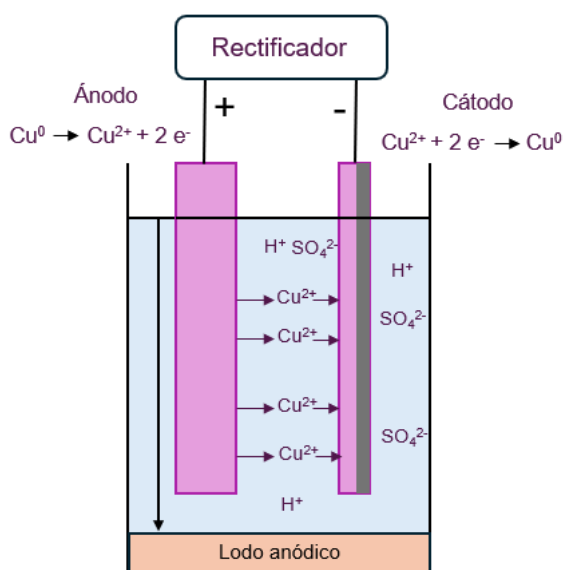


Figura 4. Esquema del refinado electrolítico.

Un ánodo pesa aproximadamente 326 Kg y permanece en la cuba electrolítica durante 16 días, tiempo durante el cual se producen tres cosechas de cátodos (Figura 5), de 5-5-6 días cada una. Al final del proceso quedan unos ánodos residuales denominados “esqueletos”, que se reciclan en su totalidad a los convertidores.



Figura 5. Cátodo con un 99.99% de Cu.

7. Tratamiento de las escorias. La escoria producida en el horno flash y en los convertidores contiene principalmente silicato de hierro, además de cobre en un porcentaje en el intervalo 2-6%. El tratamiento de las escorias en un horno eléctrico permite separarlo, lo que reduce dicho porcentaje por debajo del 1%. El silicato de hierro final se granula con agua, obteniéndose un producto comercial con diversas aplicaciones

8. Lavado de gases. Los gases sulfurosos, procedentes de los procesos arriba mencionados, se utilizan como materia prima para la fabricación de ácido sulfúrico. Estos gases calientes pasan por una caldera de recuperación de calor y por un despolvado en electrofiltros antes de llevarlos a una instalación de lavado y depuración húmeda. La depuración se realiza en ocho lavadores radiales, pasando posteriormente a cuatro torres de enfriamiento, en las que el gas se refrigera hasta 36 °C, precipitando los metales y condensando las trazas de SO_3 , lo que incrementa la acidez de la disolución de lavado, que posteriormente se envía a la planta de producción de yeso comercial.

Como consecuencia del aprovechamiento de los gases calientes se produce vapor a una presión de 45 bares, lo cual sirve para generar energía eléctrica, que alcanza el 20-25% del consumo total del complejo de AC, reduciendo así el consumo exterior de energía eléctrica y combustibles.

Los gases procedentes del horno eléctrico pasan al separador inercial para eliminar las partículas gruesas. Después, estos gases llegan al Filtro Cerámico, al que se le ha añadido previamente hidróxido de calcio para el abatimiento de SO_2 . Tras ello, el gas ya purificado es evacuado por aspiración hacia la atmósfera a través de una chimenea de descarga y/o hacia la cámara de combustión del secador rotativo para aprovechamiento de la energía de estos gases. En la parte inferior del Filtro Cerámico el polvo captado en las tolvas se recoge y se envía a un sistema de transporte neumático que lo lleva al silo de recirculación o hacia una cuba, descargando el excedente como residuos para su posterior descarga en sacos a granel.

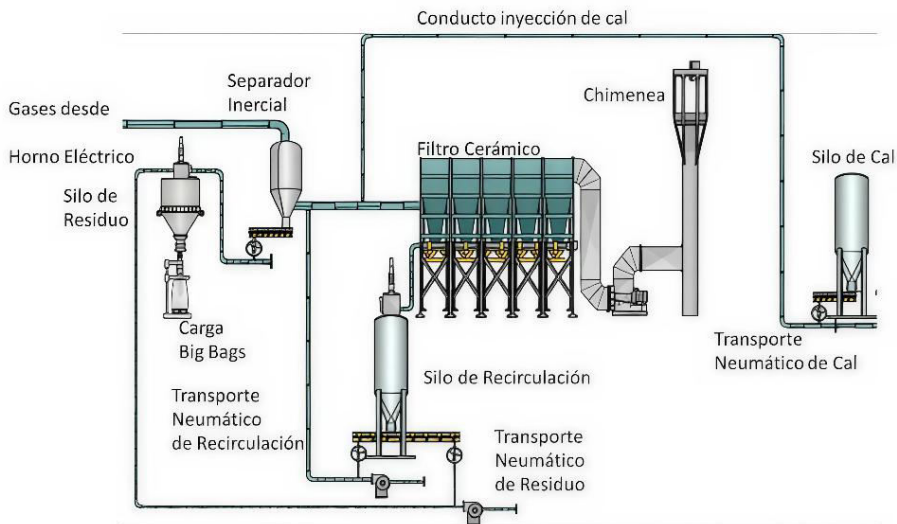


Figura 6. Esquema de purificación de gases procedentes del horno eléctrico.

9. Producción de ácido sulfúrico. La tecnología empleada para generar H_2SO_4 en la planta de AC es la conversión de SO_2 a SO_3 por el método de contacto, con un catalizador de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y doble proceso de adsorción de SO_3 , aumentando de esta forma la conversión global obtenida. El SO_3 formado reacciona con agua para dar el ácido sulfúrico. Del proceso resulta un gas final agotado, con contenidos residuales de SO_2 , que se evacua por una chimenea tras su depuración.

10. Producción de yeso comercial. La planta de producción de yeso comercial está destinada al tratamiento y aprovechamiento de los ácidos residuales (ácido débil) obtenidos en la fase de lavado de gases procedentes de horno flash y de convertidores, que contienen cierta cantidad de sólidos y metales. En esta instalación, en una primera etapa, se neutralizan parcialmente los ácidos débiles mediante la adición de hidróxido cálcico. El producto resultante es sometido a una precipitación, de la que resulta el yeso puro que, una vez lavado y filtrado, se comercializa como producto para diversas aplicaciones.

11. Otras instalaciones y servicios auxiliares. Además del proceso general explicado en los puntos anteriores, AC cuenta con sistemas auxiliares, como la planta de trituración de materiales secundarios y escorias para su aprovechamiento, la planta de secado y cribado del silicato de hierro y un área de almacenamiento, instalaciones portuarias, sistema de aguas de la instalación, sistema de refrigeración o de tratamiento de efluentes líquidos.

I.2. Ámbito legal para emisiones atmosféricas de SO₂

La Orden PRA/321/2017⁵ establece los procedimientos para determinar las emisiones de contaminantes atmosféricos como SO₂, NO_x, partículas y CO provenientes de grandes instalaciones de combustión. Esta orden también regula el control de los instrumentos de medida y el tratamiento y remisión de la información relativa a dichas emisiones.

Esta normativa se enmarca dentro de la Ley 34/2007 de calidad del aire y protección de la atmósfera, y de la Ley 16/2002 de prevención y control integrados de la contaminación. Estas leyes pretenden prevenir, vigilar y reducir la contaminación atmosférica para minimizar los daños a las personas, el medio ambiente y otros bienes. Por otro lado, la UNE-EN 14791:2006 (noviembre 2006)

⁵ BOE núm. 87, de 12/04/2017. Orden PRA/321/2017, de 7 de abril, por la que se regulan los procedimientos de determinación de las emisiones de los contaminantes atmosféricos SO₂, NO_x, partículas y CO procedentes de las grandes instalaciones de combustión, el control de los instrumentos de medida y el tratamiento y remisión de la información relativa a dichas emisiones.

establece el método normalizado de referencia para la determinación de la concentración másica de dióxido de azufre en emisiones de fuentes estacionarias. Para establecer los promedios de concentración de contaminante con el tiempo, los valores se expresan en mg/m^3 en base seca (eliminando el contenido de vapor de agua). Estos datos se miden como un valor medio horario validado (VMHv) con un intervalo de confianza del 95%. El valor límite horario (VLH) para el SO_2 en la protección de la salud no debe superar los $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en más de 24 ocasiones al año. Según la OMS, los valores recomendados a la exposición al gas ácido son de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (media de 24 horas) y $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (media de 10 min), que se considera el umbral de alerta. Sin embargo, el límite diario (VLD) es de $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que no debe superarse en más de tres veces al año.⁶

De acuerdo con la Resolución del 6 de noviembre de 2007 de la Delegación Provincial de la Conserjería de Medioambiente de Huelva, relativa a la Solicitud de Autorización Ambiental Integrada presentada por Atlantic Copper, S.A. (AAI/HU/017), los Valores Límites de Emisión (VLE) diarios máximos autorizados en cada foco por individual se establecen en unidades de mg/m^3 de la siguiente manera:

- Gases de convertidores: $1000 \text{ mg}/\text{m}^3$.
- Lavadores de Hornos de Afino: $400 \text{ mg}/\text{m}^3$.
- Caldera Auxiliar de Cogeneración: $10 \text{ mg}/\text{m}^3$.
- Plantas de Ácido Sulfúrico: $1100 \text{ mg}/\text{m}^3$.

La normativa vigente establece que en las ventilaciones de sangrías de los hornos flash y eléctrico no deben superarse los $1000 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ en los valores medios diarios.⁷

⁶ *Evaluación VLH SO_2* . 2011, 2–5. (RD 102/2011, de 28 de enero 2025).

⁷ BOE-A-2017-15368. Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. *BOE núm. 311*, de 23 de diciembre de 2017.

I.3. Eliminación de gases ácidos mediante sorbentes inorgánicos

Desde hace décadas, son frecuentes los estudios de materiales utilizados en la eliminación de gases ácidos de combustión, que suelen ser reactivos básicos como la caliza (CaCO_3), la cal viva (CaO) y la cal hidratada (Ca(OH)_2).⁸ Se han descrito, por ejemplo, modelos cinéticos de funcionamiento diario de una chimenea industrial en procesos de desulfuración de gases de combustión (*FGD* o *Flue Gas Desulfurization*) mediante uso de los absorbentes CaO/CaSO_4 /cenizas de carbón⁹ o la dinámica computacional de fluidos en la captura de SO_2 y CO_2 con materiales sólidos inorgánicos, diseñando reactores teóricos para pruebas a escala piloto.¹⁰ También se han publicado estudios de la cinética de reacción del SO_2 con CaO ^{11,12,13,14} y con carbonato de calcio (CaCO_3).¹⁵ Finalmente, existen algunos

⁸ Rubin, E. S.; Yeh, S.; Hounshell, D. A.; Taylor, M. R. *Experience curves for power plant emission control technologies. Int. J. Energy Technology and Policy* **2004**, 2, 52-69.

⁹ Lee, K. T.; Tan, K. C.; Dahlan, I.; Mohamed, A. R. *Development of kinetic model for the reaction between SO_2/NO and coal fly ash/ CaO/CaSO_4 sorbent. Fuel* **2008**, 87, 2223-2228.

¹⁰ Tritippanyanon, R.; Piemjaiswang, R.; Piumsomboon, P.; Chalermssinsuwan, B. *Computational fluid dynamics of sulfur dioxide and carbon dioxide capture using mixed feeding of calcium carbonate/calcium oxide in an industrial scale circulating fluidized bed boiler. Applied Energy* **2019**, 250, 493-502.

¹¹ Muñoz-Guillena, M. J.; Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C. *A study of $\text{CaO}-\text{SO}_2$ interaction. Appl. Surf. Sci.* **1994**, 81, 409-415.

¹² Shaaban, A. F. *Determination of the kinetic parameters of the reaction between SO_2 and CaO using the thermogravimetric technique. Thermochim. Acta* **1991**, 180, 9-21.

¹³ Shih, S. M.; Lai, J. C.; Yang, C. H. *Kinetics of the reaction of dense CaO particles with SO_2 . Ind. Eng. Chem.* **2011**, 50, 12409-12420.

¹⁴ Pisani, R.; de Moraes, D. *Removal of sulfur dioxide from a continuously operated binary fluidized bed reactor using inert solids and hydrated lime. J. Hazard. Mat.* **2004**, 109, 183-189.

¹⁵ Carl Anderson, D.; Galwey, A. K. *A kinetic and mechanistic investigation of the formation of calcium sulphate in reactions that may be of use in flue-gas desulphurization I. Oxidation of CaSO_3 or of CaS with O_2 or with SO_2 . Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **1996**, 452, 585-602.

trabajos dedicados a estudios cinéticos de la reacción del SO₂ con cales o hidróxido de calcio, Ca(OH)₂.¹⁶

Los materiales sorbentes utilizados en la industria implican una inyección de éstos por los conductos donde circulan los gases de combustión mediante la técnica de inyección de sorbente seco (*DSI* o *Dry Sorbent Injection*). Para ello, hay que tener en cuenta los parámetros de los que va a depender la capacidad sorbente de cada uno, como son la temperatura, la humedad y la concentración.¹⁷ Estos sistemas consiguen reducir las concentraciones de gases ácidos como SO_x, HCl y HF, principales contribuyentes de la lluvia ácida. Los gases ácidos reaccionan directamente con el sorbente seco, que se recoge posteriormente en un dispositivo de control de partículas.

La dependencia de la temperatura es bastante más compleja en la reacción de la cal hidratada con SO₂, ya que en un amplio rango de temperaturas aparecen regiones con actividad óptima y otras con actividad mínima. En la reacción entre los componentes de la fase gaseosa y la superficie de la cal hidratada, la presencia de agua es crítica.¹⁸ La formación de carbonato de calcio y agua en presencia de CO₂ sobre la superficie del Ca(OH)₂ (Ec.1) depende del tiempo expuesto a una determinada temperatura, y las muestras secadas a vacío y calentamiento eliminan toda la humedad de la superficie, no reaccionando en varias horas de exposición al CO₂.¹⁹ La humedad superficial juega un papel catalítico en la carbonatación a baja

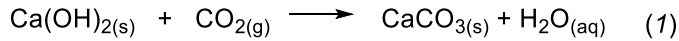
¹⁶ Bausach, M.; Pera-Titus, M.; Fité, C.; Cunill, F.; Izquierdo, J. F.; Tejero, J.; Iborra, M. *Kinetic modeling of the reaction between hydrated lime and SO₂ at low temperature*. *AIChE J.* **2005**, *51*, 1455-1466.

¹⁷ Foo, R.; Berger, R.; Heiszwolf, J. J. *Reaction kinetic modeling of DSI for MATS compliance*. In *Air and Waste Management Association - Power Plant Pollutant Control "MEGA" Symposium*, **MEGA 2016**.

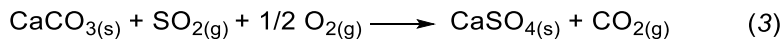
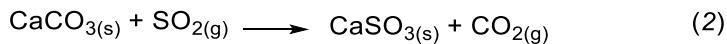
¹⁸ Montes-Hernandez, G.; Pommerol, A.; Renard, F.; Beck, P.; Quirico, E.; Brissaud, O. *In situ kinetic measurements of gas-solid carbonation of Ca(OH)₂ by using an infrared microscope coupled to a reaction cell*. *Chem. Eng. J.* **2010**, *161*, 250-256.

¹⁹ Rodríguez-Navarro, C.; Ilić, T.; Ruiz-Agudo, E.; Elert, K. *Carbonation Mechanisms and Kinetics of Lime-Based Binders: An Overview*. *Cem. Concr. Res.* **2023**, *173*, 107301.

temperatura. Sin agua superficial, solo se produce la carbonatación si se utilizan temperaturas más altas.



Cuando el carbonato de calcio reacciona con el SO_2 tiene lugar la reacción de formación de sulfito de calcio (Ec.2).²⁰ Sin embargo, la formación de sulfito debe competir con la reacción hacia la formación de sulfato de calcio debido al abundante CO_2 que se desprende, sobre todo a alta temperatura. Por debajo de $550\text{ }^\circ\text{C}$ se producen tanto sulfito como carbonato. Por encima de $550\text{ }^\circ\text{C}$, la deshidratación del Ca(OH)_2 se acelera y se produce la carbonatación del material y su deshidratación.²¹ En presencia de oxígeno se favorece la formación de sulfato (Ec.3).



El rendimiento de los reactivos *DSI* también depende de la estructura de poros y morfología de la cal hidratada.²² En la sulfatación de la cal hidratada, el volumen molecular del producto es mayor que el sorbente, lo que da como resultado una capa de producto en expansión sobre el material absorbente fresco como se ilustra en la Figura 7, lo que genera resistencia a la difusión del gas.²³

²⁰ Runge, C.; Eskinazi, D. *Effects of Injection Temperature and Quench Rate on Sorbent Utilization. Proc. Joint EPRI/EPA Symp. Dry SO₂ and Simultaneous SO₂/NO_x Control Tech.* **1986**, 1, EPRI CS4966.

²¹ Muzio, L. J.; Often, G. R. *Assessment of Dry Sorbent Emission Control Technologies Part I. Fundamental Processes. J. Air Pollut. Control Assoc.* **1987**, 37, 642–654.

²² Makomere, R.; Koech, L.; Rutto, H.; Alugongo, A.; Kiambi, S.; Kibambe, N. *Structural Comparison of Raw Sodium Bicarbonate and Hydrated Lime for Dry SO₂ Removal. Eng. Proc.* **2024**, 67, 63.

²³ Fan, X.; Wang, H.; Jin, Y.; You, C.; He, X.; Qiao, X. *Understanding the Pore Size Distribution of Ca(OH)₂ for Effective Desulfurization under Low-to-Medium Temperatures. Powder Technol.* **2024**, 438, 119586.

Existen varios factores que influyen en la difusión del gas por los poros. Sin embargo, es muy difícil caracterizar la estructura porosa debido a irregularidades en la estructura;²⁴ incluso las vías de difusión pueden variar a lo largo del material y estar limitadas con la longitud de este. Como se observa en la Figura 7A, el volumen molar del sulfato de calcio (CaSO_4) es mayor que el del hidróxido, y por tanto la resistencia a la difusión del gas es también mayor.²⁵

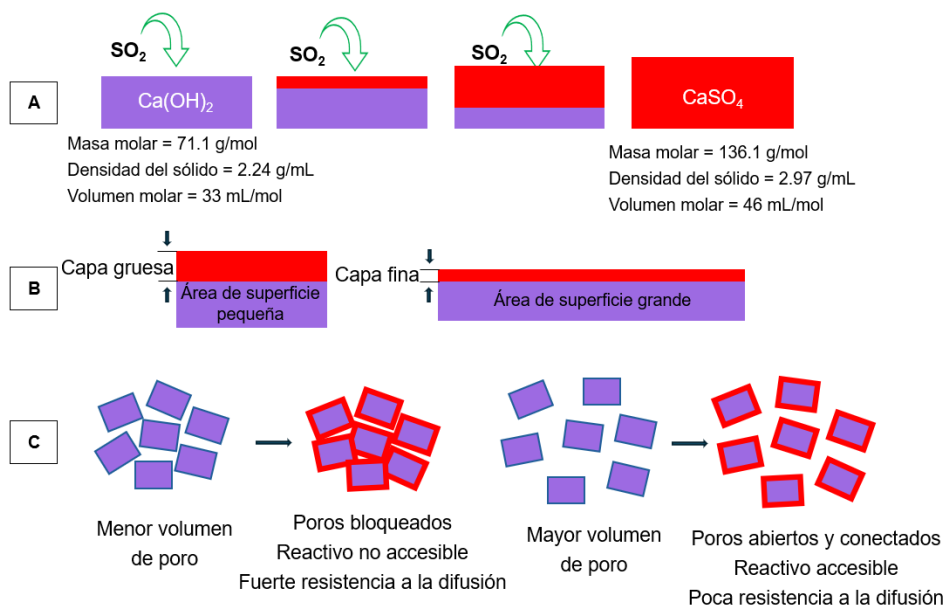


Figura 7. Ilustración de la absorción del SO_2 en un material sorbente dependiendo del volumen de poro.

La resistencia a la difusión para materiales de área superficial alta (AS) será menor que para aquellos que tienen una menor área de superficie, como se muestra comparativamente en la Figura 7B. Para materiales con el mismo tamaño de área superficial y con un denso empaquetamiento o volumen de poro bajo (VP), la capa creará un taponamiento de los poros. Los poros del material se contraen con la acumulación de una capa de producto, como se muestra en la Figura 7C. Para

²⁴ Elwinger, F.; Pourmand, P.; Furó, I. *Diffusive Transport in Pores. Tortuosity and Molecular Interaction with the Pore Wall*. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13757–13764.

²⁵ Rice, R. W.; Bond, G. A. *Flue Gas Desulfurization by In-duct Dry Scrubbing Using Calcium Hydroxide*. *AIChE J.* **1990**, *36*, 473–477.

mejorar el rendimiento de sorción se requieren cales hidratadas mejoradas, esto es, con un alto volumen de poro y gran área de superficie.

En la Tabla 1 se resumen los resultados descritos en la bibliografía sobre la reacción de cal hidratada y las condiciones de operación asociadas a la composición del gas.^{17,26,27,28,29,30,31} Se reflejan aquí los distintos tipos de reactores utilizados y las condiciones de reacción de cada estudio: temperatura y concentración de SO₂ en volumen (en todos los casos, la experimentación oscila en el rango de 50-1000 ppm).

Tabla 1. Condiciones de las reacciones de Ca(OH)₂ y SO₂ descritas en estudios anteriores.

<i>Autor principal</i>	<i>Año</i>	<i>Reactor</i>	<i>SO₂ (ppmv)</i>	<i>T (°C)</i>
<i>Heiszwolf¹⁷</i>	2016	Conducto	50-1000	50-450
<i>Antonioni²⁶</i>	2014	MSWI*	22	182
<i>Wang²⁷</i>	2009	Filtro tela	200	60-120
<i>Gutiérrez Ortiz²⁸</i>	2008	Conducto	350-1000	130-150
<i>Shih²⁹</i>	2006	Lecho fijo	1000	60
<i>Garea^{30,31}</i>	2005	Conducto	1000	60

* *Municipal Solid Waste Incineration* (Incineración de residuos sólidos urbanos).

²⁶ Antonioni, G.; Guglielmi, D.; Cozzani, V.; Stramigioli, C.; Corrente, D. *Modelling and simulation of an existing MSWI flue gas two-stage dry treatment. Process Safety and Environ. Prot.* **2014**, *92*, 242–250.

²⁷ Wang, N.; Teng, B. *Modeling of SO₂ removal in fabric filter. Fuel Process Technol.* **2009**, *90*, 636–642.

²⁸ Gutiérrez Ortiz, F. J.; Ollero, P. *Modeling of the in-duct sorbent injection process for flue gas desulfurization. Sep. Purif. Technol.* **2008**, *62*, 571-581.

²⁹ Liu, C. F.; Shih, S. M. *Effects of flue gas components on the reaction of Ca(OH)₂ with SO₂. Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 8765-8769.

³⁰ Garea, A.; Marques, J. A.; Irabien, A. *Mechanistical and non-linear modelling approaches to in-duct desulfurization. Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* **2005**, *44*, 709-715.

³¹ Garea, A.; Marques, J. A.; Irabien, A. *Modelling of in-duct desulfurization reactors. Chem. Eng. J.* **2005**, *107*, 119–125.

I.4. Identificación y evaluación de focos de emisiones de SO₂ en AC

Durante los años 2013-2014 se realizaron los primeros estudios para determinar los principales focos de emisiones difusas de SO₂ en la planta de AC de Huelva, concluyendo que el 75% proceden del proceso de soplado en los convertidores. Se definen emisiones difusas como toda aquella descarga a la atmósfera, no realizada por focos canalizados, continua o discontinua, de partículas o gases procedentes directa o indirectamente de cualquier fuente susceptible de producir contaminación atmosférica.³²

En el proyecto interno de AC ABATIR SO₂ (2017-2019), se realizó una evaluación de viabilidad y desarrollo de un nuevo sistema de retención de SO₂ en las ventilaciones de sangrías del horno eléctrico y horno flash. Se trataba de un nuevo proceso con inyección de cal en base seca para la eliminación de SO₂ como alternativa a los lavadores de gases que se utilizaban en esos momentos. El objetivo final marcado permitiría reducir las emisiones de SO₂ con unos límites más estrictos que los límites legales, pretendiéndose alcanzar un máximo de 400 mg SO₂/m³ en lugar de los 1000 mg SO₂/m³ mencionados en un apartado anterior. Este límite autoimpuesto por AC se sustentaba sobre una previsión de nuevos escenarios legales que situarían los nuevos valores en 500 mg SO₂/m³. Tras considerar varias alternativas tecnológicas se desarrolló un nuevo proceso de absorción de SO₂ en las emisiones de ventilaciones de sangrías de los hornos que se implementó a finales de 2019.

De manera paralela, en el marco del proyecto COREVA (2018-2019)³³, cofinanciado por CDTI, se realizó una aproximación global a las fuentes de emisiones de SO₂ en la planta, incluyendo entre otros: (1) la minimización de las emisiones difusas de SO₂ vinculadas a las campanas primarias, en el área de convertidores; (2) medición óptica de SO₂ en las líneas de gases de convertidores para un mejor control durante el proceso; (3) la identificación de nuevos materiales inorgánicos con capacidad de sorción de SO₂, para su uso en los sistemas de captación durante

³² ATM-E-ED-01. *Metodología Para La Evaluación de Las Emisiones Difusas 2020*, 1–14.

³³ “*Estudio y evaluación del aumento de la sostenibilidad de los procesos en una fundición de cobre basados en reducir, recircular, revalorizar*”. Proyecto individual de I+D financiado por CDTI, con número de referencia IDI-20180462. **2018-2019**.

emergencias, pero que solo incluye la comparación de la eficiencia de materiales comerciales.

En la Figura 8 se muestran los principales focos que han sido definidos como cruciales en AC, y que se dividen en dos tipos: la salida de gases del horno flash hacia el sistema de emergencia y los focos continuos de tratamiento de gases, que se comentan en los apartados siguientes.

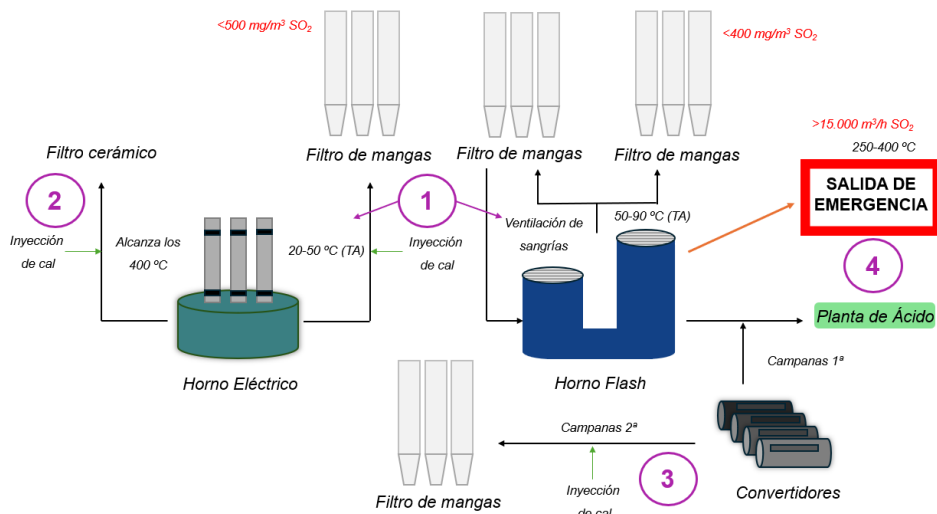


Figura 8. Abatimiento de SO₂. 1) Ventilación de sangrías de los hornos flash y eléctrico; 2) salida de gases del horno eléctrico hacia el filtro cerámico; 3) campanas secundarias de los convertidores y 4) salida de emergencia del horno flash.

1.4.1. Sistema de emergencia

El sistema de emergencia de tratamiento de gases actual consiste en una batería de filtros BR500 (diseñados para soplantes de aire o sólidos con fines industriales), que en realidad son tres contenedores de dimensiones 12.19 m x 2.44 m x 2.59 m, rellenos de un sorbente diseñado para el tratamiento de gases ácidos (Figura 9). Los filtros instalados operan en paralelo, de forma que se repartan tanto la embestida de la carga como el caudal másico, y así se retenga el SO₂ de forma más eficiente. Este sistema fue implantado en 2015; AC fue la primera fundición de cobre en instalar un sistema para el tratamiento de estas corrientes de emergencia.

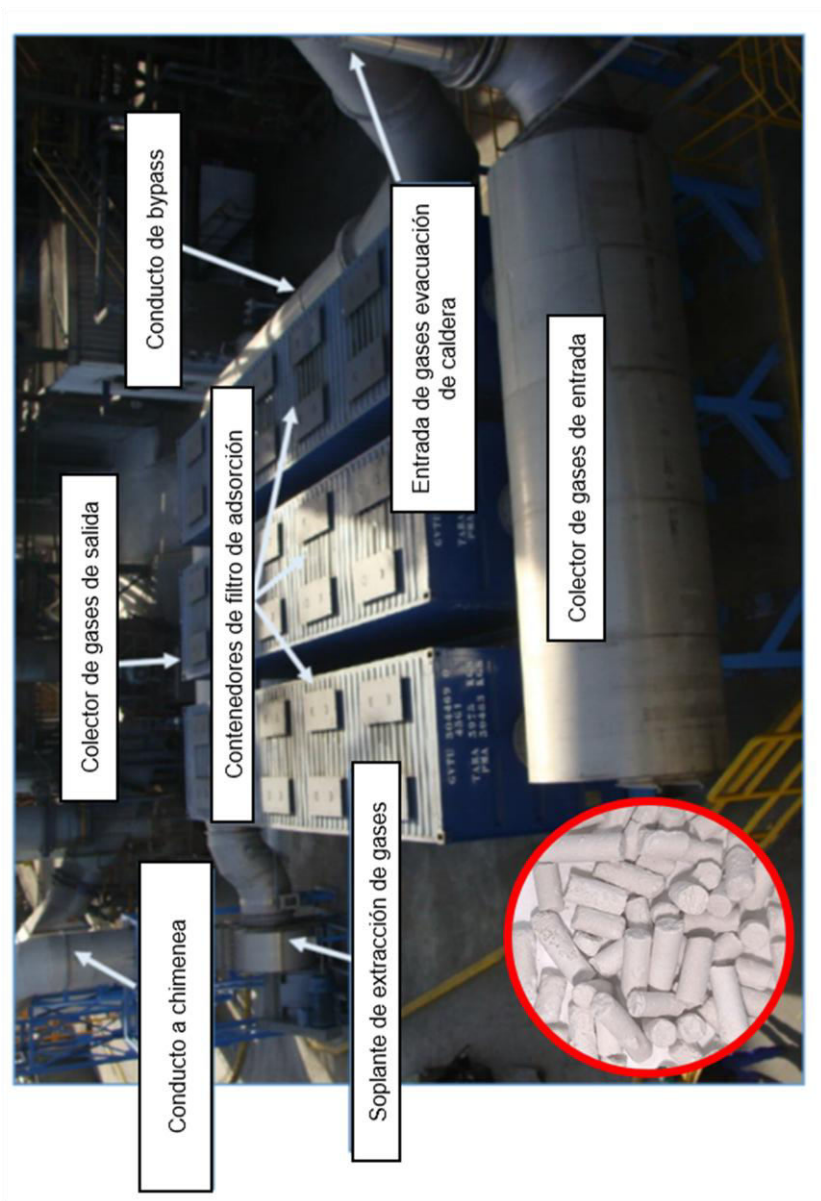


Figura 9. Sistema de Salida de Emergencia de gases del Horno Flash en Atlantic Copper. En la esquina inferior izquierda, P.R.

Este sistema recoge la salida de gases al horno flash de manera puntual, en una situación de emergencia (por ejemplo, debido a un fallo eléctrico). Este hecho puntual se denomina en AC “disparo”, pues genera un pico de SO₂ de una concentración muy alta y de corta duración: la emergencia sólo dura el tiempo necesario para que arranquen los sistemas de energía auxiliar. Por motivos de confidencialidad, se denominará a este material PR (Pellets de Referencia) a lo largo de la Tesis Doctoral. Su composición es la de una mezcla de compuestos inorgánicos de carácter básico que permite su reacción con SO₂.

Durante los proyectos *ADSO2BER* (2019-2021) y *MATSO* (2022-2025),³⁴ cofinanciados por CDTI, se llevó a cabo el estudio y evaluación de materiales sólidos con alta capacidad sorbente de SO₂ expuestos a condiciones de muy alta concentración y durante periodos de tiempo cortos, capaces de contener emisiones de SO₂ en situaciones puntuales de emergencia. Estos estudios, que continuaban los del proyecto previo *COREVA*, han incluido el diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales para tal fin. Como resultado de ello se han preparado nuevos sorbentes y se ha construido un equipo experimental a escala de laboratorio diseñado *ad hoc* para las medidas de tales materiales. Las propiedades de sorción y mecánicas de los nuevos materiales preparados durante este proyecto superaron a las del material de referencia empleado en el sistema de emergencia en las instalaciones de AC. Esta *Tesis Doctoral* se ha desarrollado bajo la cobertura del proyecto *MATSO*.

La Figura 10 presenta los resultados de un estudio interno de AC para medir la evolución del sistema de emergencia durante 1 h con respecto a la temperatura y a la concentración de SO₂. Durante este periodo, además del abatimiento de SO₂, se produce una retención de partículas (en suspensión en los gases tratados) con un total acumulado de 544 Kg. Se demostró que con la aplicación de este sistema de filtración se reduce de forma exponencial la repercusión que tiene sobre el medioambiente una posible evacuación de emergencia a atmósfera.

³⁴ (a) “Estudio de nuevos materiales adsorbentes de SO₂ para gases en la metalurgia”. Proyecto de I+D financiado por CDTI, con número de referencia IDI-20200477. **2019-2021**. (b) “Estudio de la cinética de sorción de SO₂ de materiales en diferentes corrientes de gases procedentes de una fundición de cobre”. Proyecto de I+D financiado por CDTI, con número de referencia IDI-20221113. **2022-2025**.

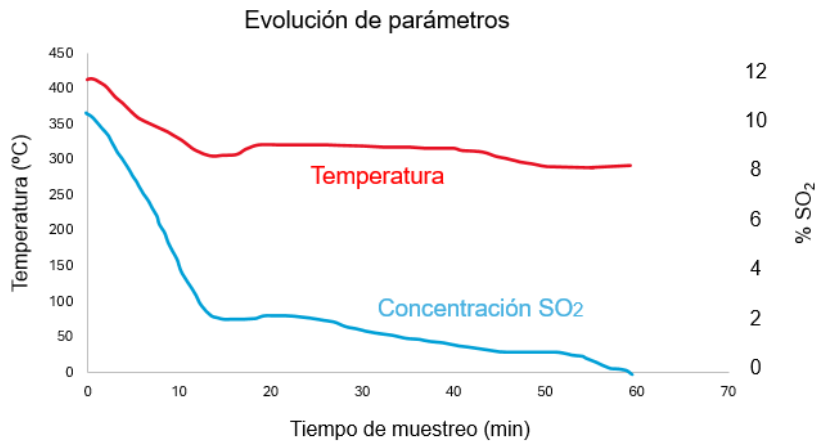


Figura 10. Evolución de la temperatura y concentración de SO₂ durante un estudio realizado con el sistema de emergencia usando PR como sorbente.

1.4.2. Focos continuos

Los estudios realizados a lo largo de la última década por AC han permitido identificar tres puntos críticos en los que se precisa la optimización del abatimiento de SO₂ antes de la liberación de gases a la atmósfera:

- ✚ Campanas Secundarias de Convertidores.
- ✚ Ventilaciones de sangría de los hornos (HF y HE).
- ✚ Filtro cerámico del HE.

Los sistemas actuales se basan en la inyección de cal en polvo en diversos puntos a las salidas de los tres focos mencionados. La cal recogida en los filtros, parcialmente consumida, se recircula por el sistema para finalmente venderla como producto comercializable, ya que como residuo contiene Zn y/o Pb con un valor comercial añadido, o incluso se almacena para otros subprocesos como es su utilización en la planta de yeso. La cal que se emplea actualmente es Cal_SP, un producto comercial. En la Figura 11 se muestra el aspecto físico de la Cal_SP, que está compuesta principalmente por hidróxido de calcio (véase el Anexo Técnico al final de esta Memoria), que neutraliza el gas ácido y también está descrito para capturar otros microcontaminantes.



Figura 11. *Cal_SP es el sorbente empleado en los focos continuos de AC.*

La elección de la Cal_SP se tomó a partir de los estudios de abatimiento de SO₂ en ventilación de sangrías llevados a cabo en la planta de AC en 2016. Se emplearon principalmente Cal_SP y SPS (véase Anexo Técnico), comparándolas en condiciones operativas reales (temperatura próxima a la ambiente, baja humedad, separación mediante filtro de mangas). Estos estudios condujeron a la determinación de las cantidades necesarias de cada sorbente para conseguir el abatimiento del SO₂ hasta alcanzar varios niveles de emisión. Dichos resultados (Figura 12) fueron los siguientes:

- Para un valor límite de emisión (VLE) de 800 mg/m³, se necesitan 175-212 Kg/h de Cal_SP mientras que con Cal_SPS son necesarios 130-160 Kg/h.
- Para un VLE de 500 mg/m³, se necesitan 345-420 Kg/h de Cal_SP o 256-310 Kg/h de Cal_SPS.
- Para un VLE de 200 mg/m³, con Cal_SP se necesitan 620-820 Kg/h y con Cal_SPS se precisan 500-600 Kg/h.

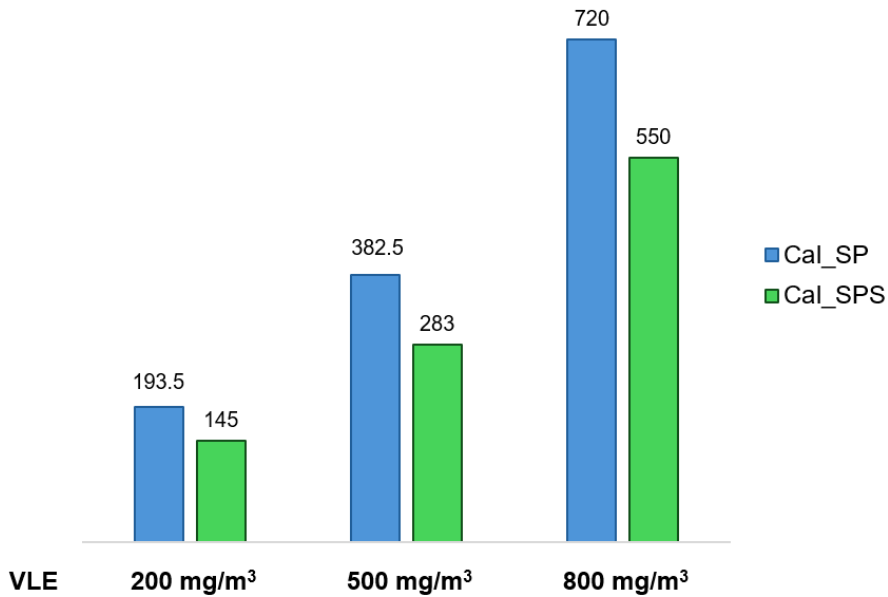


Figura 12. Representación de la cantidad necesaria de las cales SP y SPS para alcanzar distintos valores de VLE de SO₂, expresada en Kg/h.

Si bien ambas cales son efectivas, los datos representados en la Figura 12 muestran claramente que el abatimiento de SO₂ deseado, para los tres valores-objetivo de VLE, puede alcanzarse con una cantidad sensiblemente menor de CaI_SPS, con el valor económico que ello supondría. La diferencia está en torno a un 25% de ahorro en cal (basado en peso). Un estudio similar llevado a cabo en la ventilación del Horno Eléctrico mostró igualmente una mejor eficacia de la CaI_SPS, si bien con diferencias cercanas al 10%.

No obstante lo anterior, ya se ha mencionado que es la CaI_SP la que se emplea en la planta. Esta elección se debe principalmente a diferencias sustanciales en las condiciones operativas: durante las pruebas se observó que el sistema de dosificación de CaI_SPS presentaba problemas de atasco, mientras que el sistema de CaI_SP no generaba tales inconvenientes.



OBJETIVOS GENERALES

Objetivos

Esta *Tesis Doctoral* se enmarca en la estrategia global de *Atlantic Copper* para mejorar sus procesos y garantizar la sostenibilidad ambiental de los mismos a lo largo de todo el ciclo de vida de la producción, incluyendo la minimización de sus emisiones por debajo de las limitaciones impuestas por la normativa ambiental. En ese sentido, desde una perspectiva del uso de modelos en el laboratorio, esta Tesis Doctoral persigue los siguientes objetivos:

- ❖ Diseñar equipos experimentales a escala de laboratorio para adaptar las necesidades de los ensayos a las condiciones reales de la planta.
- ❖ Determinar la capacidad de sorción de dióxido de azufre de los materiales actualmente empleados en la planta así como los alternativos, en el rango de los parámetros de trabajo de la fundición de cobre.
- ❖ Definir modelos cinéticos de sorción de SO₂ en los focos continuos basados en los datos generados en un sistema experimental, a escala de laboratorio.



CAPÍTULO I

***DESARROLLO DEL EQUIPAMIENTO
INSTRUMENTAL PARA MEDIDAS DE
SORCIÓN DE SO₂ A ESCALA DE
LABORATORIO***

Desde 2017 nuestro grupo de investigación colabora con *Atlantic Copper* en la evaluación de las propiedades de sorción de dióxido de azufre por sólidos inorgánicos. Como ya se ha descrito en la *Introducción*, son varios los puntos del proceso industrial que requieren del abatimiento de SO₂. La inexistencia de equipos comerciales específicos a escala de laboratorio para el desarrollo de estos trabajos supuso un serio inconveniente desde el principio, y una buena parte de los esfuerzos realizados desde entonces se han enfocado hacia el diseño y construcción de equipos capaces de proporcionar la información deseada. En este *Capítulo* se describe la evolución del instrumental empleado, con especial énfasis en los diseños y modificaciones realizados a lo largo de esta *Tesis Doctoral*.

I.1. Equipo de primera generación

En el comienzo de la colaboración con *Atlantic Copper* se marcó como objetivo la evaluación de materiales alternativos a los empleados en el sistema de emergencia. Para ello se precisaba de un dispositivo experimental que se construyó, de manera artesanal, en nuestro laboratorio. La Figura 13a muestra de manera esquemática dicho sistema, en el que una corriente de gas que contiene SO₂ y N₂, de proporción definida y constante mediante el concurso de medidores máscos, se calienta a una temperatura determinada antes de hacerla pasar por una columna rellena con el sorbente objeto de estudio. A la salida de dicha columna un detector de SO₂ proporciona la lectura correspondiente, obteniéndose la cantidad de SO₂ retenido por diferencia. La Figura 13b muestra el sistema real, que a pesar de su extraordinaria simplicidad permitió obtener valores comparativos de los distintos sorbentes estudiados.

La variación de la concentración de SO₂ con el tiempo da lugar a curvas de sorción, como las que se muestran en la Figura 13c. Conviene señalar que las concentraciones empleadas eran de decenas de miles de ppm, para simular las condiciones reales del sistema de emergencia. Si bien las gráficas obtenidas presentan una cierta irregularidad, los resultados eran completamente reproducibles y las tendencias observadas resultaron concluyentes.

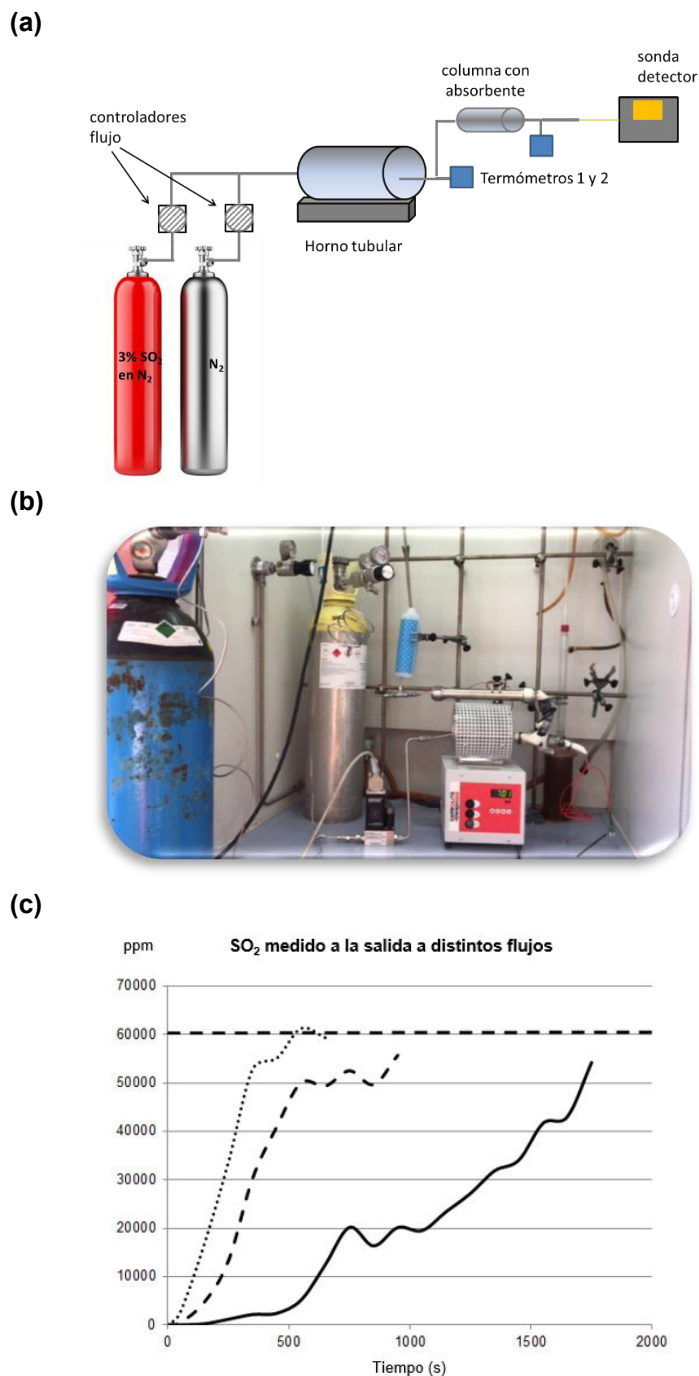


Figura 13. (a) Esquema del equipo de primera generación para la evaluación de materiales para la sorción de SO₂. (b) Sistema real. (c) Curvas de sorción (SO₂ emitido frente a tiempo) obtenidas con este equipo.

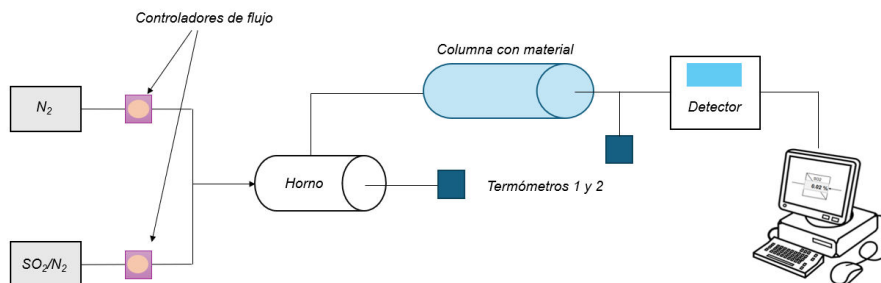
I.2. Equipo de segunda generación

La extensión del primer proyecto conjunto *UHU-AC* sobre sorción de SO_2 llevó a la necesidad de implementar un sistema experimental más eficiente. Aunque el sistema de primera generación permitía acceder a la información deseada, en bastantes ocasiones se originaban fallos en juntas o en la medición de SO_2 por usar un detector portátil (TESTO®), lo que derivaba en la realización de varias repeticiones para asegurar un valor real. Por ello, se decidió llevar el sistema a un siguiente nivel, contactando con una empresa de ingeniería (IBERFLUID Instruments) a tal efecto. Partiendo de un esquema general idéntico al empleado en el primer equipo artesanal, se construyó un equipo con unas prestaciones muy mejoradas y que se describe a continuación (Figura 14).

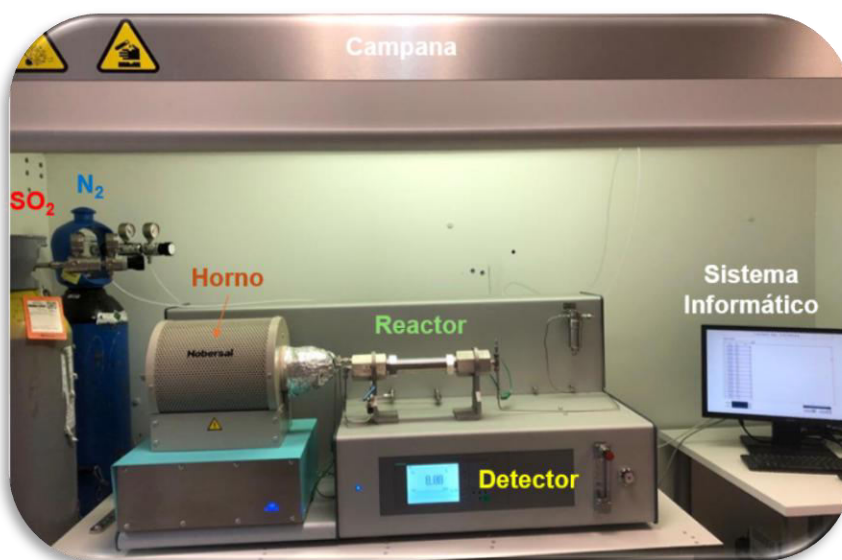
Este equipo de segunda generación está controlado por ordenador en todas sus fases. Así, permite generar una mezcla de SO_2 y N_2 a partir de dos tanques, mediante la programación previa de dos caudalímetros, manteniendo constante el flujo y la presión a lo largo del experimento. Dicha mezcla se calienta a la temperatura deseada, también programada, en un horno tubular, para a continuación pasar por una columna horizontal donde se encuentra el sorbente. A la salida de dicha columna la corriente llega a un analizador Siemens específico para dióxido de azufre. El sistema recoge los datos proporcionados por el analizador, que son posteriormente procesados para generar las curvas de sorción correspondientes. A modo de ejemplo, la Figura 15 presenta una de estas curvas, que demuestra de manera incontestable la mejora en la adquisición de datos de este sistema respecto al de primera generación. Cuando la curva ha llegado a un punto de concentración idéntico al de la entrada, el material se considera agotado, y se cierra el suministro de SO_2 . En ese momento se pasa una corriente de N_2 para eliminar el SO_2 que, no habiendo sido sorbido químicamente, hubiera quedado ocluido en la columna.

El sistema dispone de dos columnas para el relleno del material sorbente, de 25 y 50 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro interno (Figura 14). Estas columnas pueden rellenarse completamente con el material o, si se desea emplear menos volumen, puede emplearse un material de relleno inerte para completar el volumen total interno de las mismas.

(a)



(b)



(c)



Figura 14. (a) Esquema del equipo de segunda generación para la evaluación de materiales para la sorción de SO₂. (b) Sistema real. (c) Columnas empleadas para el relleno del material objeto de estudio.

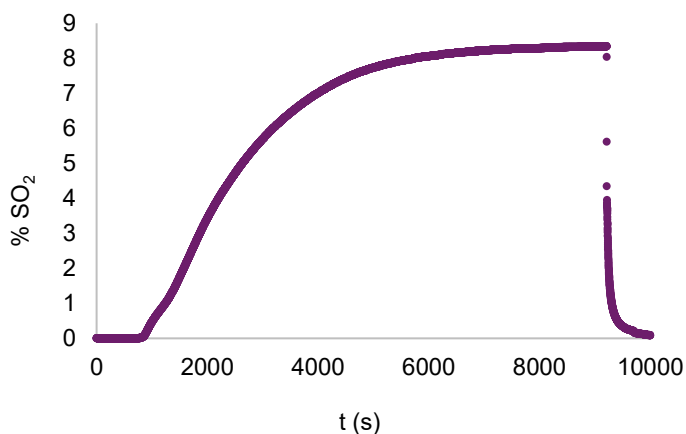


Figura 15. Ejemplo de curva de sorción con el equipo de segunda generación.

I.2.1. Funcionamiento del equipo de segunda generación

La naturaleza experimental del equipo desarrollado requiere de un conocimiento específico para su funcionamiento, que ha necesitado de un buen número de horas de trabajo preliminar hasta asegurar su correcto funcionamiento. Por ello, a continuación se describen el funcionamiento del equipo y algunas pautas a seguir que aseguren una correcta utilización. Parte de la optimización de este funcionamiento ha sido desarrollada durante esta *Tesis Doctoral*.

La Figura 16 muestra el esquema técnico global del equipo. Las válvulas V01 y V02 (que se muestran con más detalle en la Figura 17) controlan el paso de los gases N₂ y SO₂ (que viene ya diluido en N₂ a distintas concentraciones del 3%, 15% o 30%) desde las respectivas botellas. Estas dos válvulas están conectadas por la válvula V03, que sirve para purgar y limpiar el equipo después de cada experimento, pasando una corriente de nitrógeno por la línea de SO₂, cerrando V02 antes de abrir V03. Las válvulas V04 y V05 permiten realizar una purga de la línea de gases hacia el horno sin pasar por los controladores máxicos MFC1 y MFC2. El control de todas las válvulas se realiza mediante un software disponible en el ordenador del equipo.

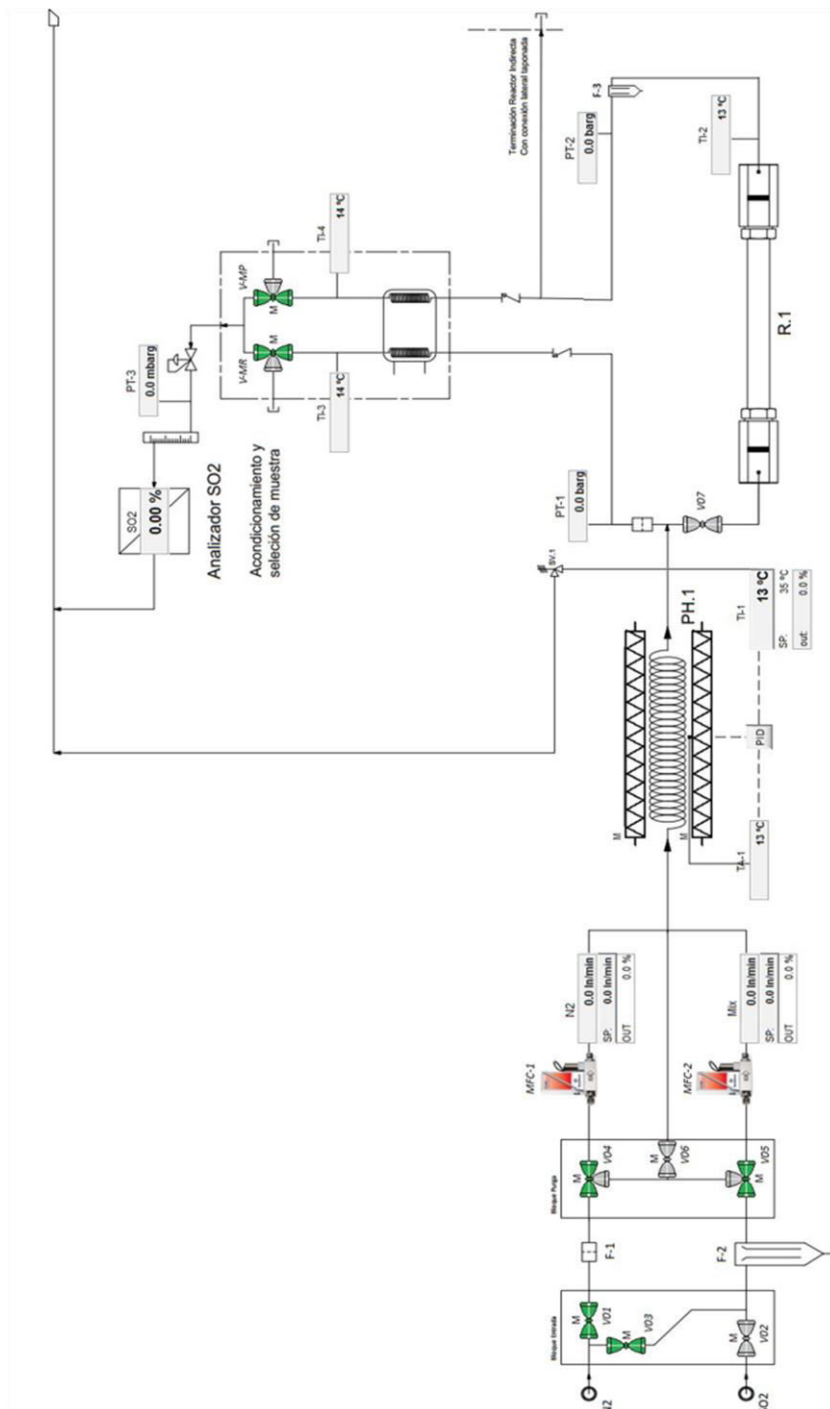


Figura 16. Esquema técnico general del equipo de segunda generación.

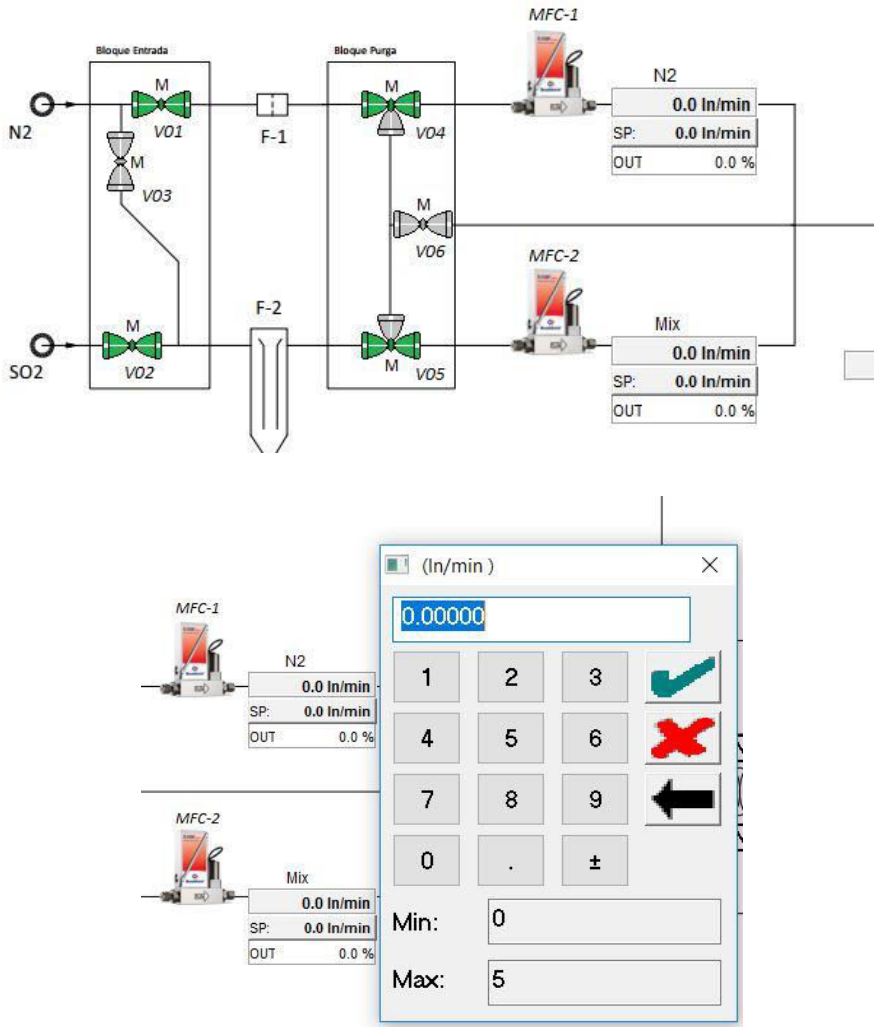


Figura 17. Arriba: esquema de las válvulas que controlan la entrada de gases al reactor. Abajo: pantalla de entrada de valores.

Los controladores másicos MFC-1 y MFC-2 controlan el flujo de los gases mediante la correspondiente asignación del valor deseado en el software (valor SP). En este sistema el flujo máximo de cada controlador másico es de 5 L/min, como se muestra en la Figura 17. En la pantalla aparecerá el valor del flujo introducido, así como el valor real en cada momento (en la casilla situada encima de SP). La casilla OUT muestra el porcentaje apertura de la válvula del másico que está abierta hacia

la entrada del horno. El porcentaje OUT suele variar entre 26-32% en los experimentos desarrollados.

Dado que en el sistema de emergencia de AC los gases llegan con una temperatura alrededor de 200-250 °C, este sistema experimental también contiene un horno para el calentamiento del gas antes de su contacto con el material sorbente. La mezcla de gases pasa por una espiral ubicada en el interior del horno. Sin embargo, como el tiempo de residencia en el horno es corto, para alcanzar valores de 200 °C a la salida, la temperatura del mismo debe programarse a 450 °C, un valor determinado mediante una serie de experimentos previos. La casilla de temperatura toma colores alternantes amarillo y verde mientras el calefactor está en funcionamiento. El equipo dispone de sensores de temperatura a la entrada y salida del horno (Figura 18) para monitorizar la evolución térmica.

Si los experimentos se desean realizar a una temperatura similar a la de la planta de AC (25-30 °C), la temperatura de entrada al horno debe alcanzar los 50 °C (Figura 19).

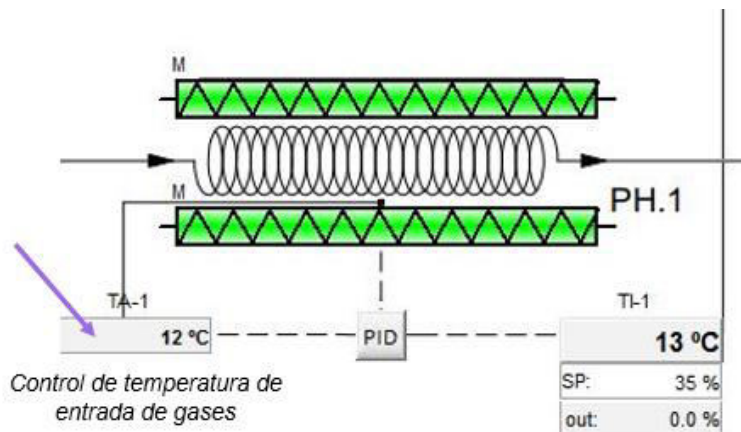


Figura 18. Horno tubular para el acondicionamiento térmico de la mezcla de gases.

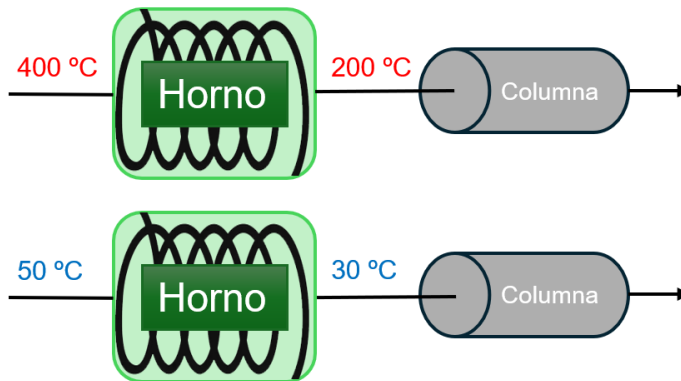


Figura 19. Temperaturas de entrada y salida del horno en experimentos típicos de sorción de dióxido de azufre.

Como se observa en la Figura 16, la corriente a la salida del horno se bifurca, pudiendo ir directamente al analizador a través de la válvula V-MR y/o a través de la columna que contenga el material sorbente a través de la válvula V07. Dado que para los trabajos desarrollados en esta *Tesis Doctoral* se necesita evaluar el consumo del SO₂ una vez pase por la columna, los experimentos se realizan cerrando V-MR con el software, y abriendo V07. Esta es una válvula manual, que hay que operar con cautela. Como se muestra en la Figura 20, esta válvula requiere tan sólo de vuelta y media para su apertura/cierre.

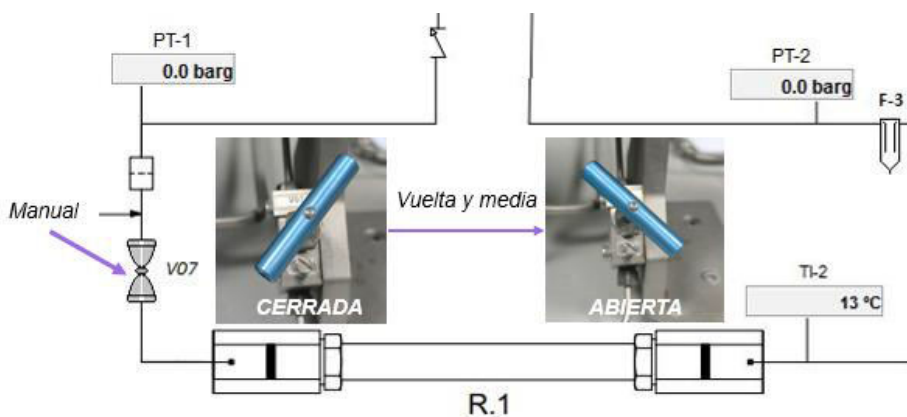


Figura 20. Operaciones con V07 para la entrada del flujo en la columna que contiene al material sorbente.

A la salida del horno existe una válvula de seguridad sv.1 (*safety valve*), que se abriría en caso de sobrepresión del sistema.

Para finalizar este apartado, conviene comentar la sección del equipo que contiene las válvulas previas al detector, V-MR y V-MP (Figura 21). Como ya se ha comentado, la primera suele estar cerrada; sin embargo, la segunda debe permanecer abierta para permitir el flujo de gas desde la columna al detector para la consiguiente cuantificación de SO₂. En el tramo anterior a estas válvulas hay dos controladores de temperatura ya que los gases no deben superar los 26 °C antes de la entrada en el detector, que sufriría deterioro por encima de dicha temperatura.

Una vez concluido cualquier experimento hay que realizar algunas operaciones de purga de la manera siguiente. Tras cerrar la botella de SO₂, si la presión de la botella de SO₂ fuera mayor que la de la botella de N₂, hay que esperar a que aquélla esté por debajo de la de ésta antes de abrir V03. Asimismo, se abren tanto V-MR como V07 para que el N₂ de limpieza pase por todo el sistema, incluyendo la columna. Finalmente, antes de cerrar la bala del N₂, una vez que la concentración de SO₂ marque cero, se deben poner a cero los másicos y apagar el horno.

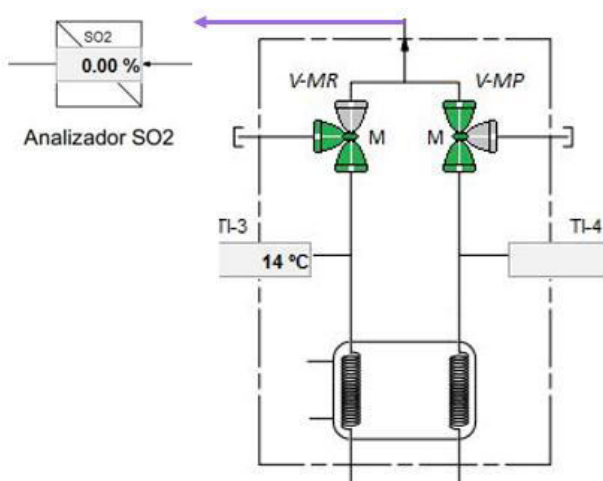


Figura 21. Sección de válvulas de salida de los gases hacia el analizador de SO₂.

En algunos experimentos puede convenir que la corriente de SO_2 no sea constante, sino que simule “picos” de emisión. Para ello se dejan las válvulas que controlan los flujos máxicos abiertas (V01, V02, V04 y V05) durante todo el experimento, y en el tiempo que se desee generar un pico o disparo de SO_2 se mandará el comando del flujo que queramos lanzar (el valor deseado de SO_2 , ya que el de N_2 está pasando continuamente). Asimismo, se pondrá otra vez a cero cuando haya pasado el tiempo necesario de la corriente de SO_2 . En resumen, el pico se generaría por la variación única del comando del flujo de SO_2 , al que se le dan valores alternantes 0, X, 0, X, etc (siendo X el valor correspondiente para alcanzar la concentración deseada), lo que proporcionaría una gráfica como la que se muestra en la Figura 22.

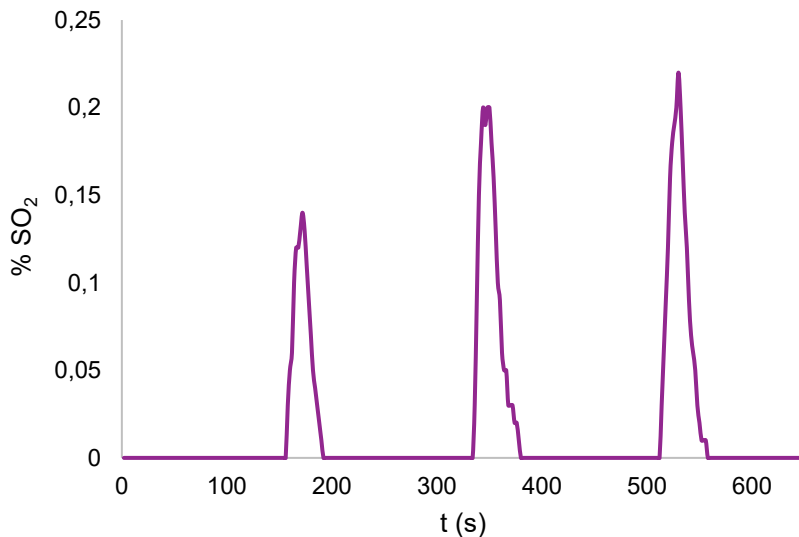


Figura 22. Experimento con corriente de gases discontinuas (generación de “pulso” o “disparo”).

I.2.2. Tratamiento de datos

El software del equipo proporciona un valor de la concentración del gas cada dos segundos, que al final del experimento se acumulan en un archivo .csv. Este archivo puede abrirse con Excel, requiriendo el cambio de puntos por comas para la expresión decimal. A continuación, estos datos se cargan en un programa denominado JUPYTER (archivo *Atlantic2.ipynb*), que calcula la cantidad de dióxido de azufre sorbida por el material objeto de estudio en el experimento en cuestión. Los datos que solicita el programa son los siguientes:

- ✚ Caudal (mL/min).
- ✚ Concentración de SO₂ en el gas (% vol/vol).
- ✚ Intervalo de lectura (2 segundos).
- ✚ Intervalos en los ejes X e Y (valores orientativos).
- ✚ Gramos de sorbente dentro de la columna.
- ✚ Nombre del archivo.
- ✚ Grado de la ecuación polinómica a usar para el ajuste (suele usarse un grado alto, superior a diez).

La Figura 23 presenta la pantalla de introducción de datos. Después de introducir cada dato, se pulsa “RUN”, y al final el programa proporciona el volumen de SO₂ en mL sorbidos y no sorbidos, los correspondientes porcentajes, los gramos de SO₂ sorbidos y los gramos de SO₂ sorbidos por cada gramo de sorbente. Este último valor es el que se empleará de manera común a lo largo de esta *Tesis Doctoral* (Figura 24). Al salir del programa, es necesario pulsar “Shutdown” al archivo *Atlantic2.ipynb* para poder abrirlo posteriormente con datos de otros experimentos siguientes.

```

In [1]: %matplotlib qt
import numpy as np
import pylab as pl
import pandas as pd
from astropy.io import ascii
from scipy.integrate import quad

In [2]: Cmin = float(input("Introducir Caudal (ml/min)="))
Cs=Cmin/60
print("Caudal (ml/s)= {:.3f} ml".format(Cs))

Introducir Caudal (ml/min)=700
Caudal (ml/s)= 11.667 ml

In [3]: PSO2 = float(input("Introducir Porcentaje S02 (%)="))

Introducir Porcentaje S02 (%)=8.2

In [4]: user_input = int(input("Introducir Intervalo entre lecturas en segundos"))

Introducir Intervalo entre lecturas en segundos2

In [5]: user_input2 = input("Introducir Intervalo(segundos) eje X")

Introducir Intervalo(segundos) eje X1000

In [6]: user_input3 = float(input("Introducir Intervalo(%) eje Y"))

Introducir Intervalo(%) eje Y5

In [7]: user_input4 = float(input("Gramos de absorbente="))

Gramos de absorbente=30

In [*]: filename = input("Nombre de archivo = ")
data = ascii.read(filename+".txt")

Nombre de archivo = AC_X

```

Figura 23. Software de JUPYTER con el archivo Atlantic2.ipynb abierto para el cálculo de los datos de los experimentos.

```

ml Totales S02= 5420.47 ml
ml no absorbidos S02= 3281.343 ml
ml absorbidos S02= 2139.130 ml
Percentage Absorbido S02= 39.464 %
g absorbidos S02= 6.112 g
g absorbidos S02/ g absorbente= 0.306 g/g

```

Figura 24. Datos proporcionados por JUPYTER a partir de los datos experimentales.

I.3. Equipo de tercera generación

Como se ha explicado en la *Introducción*, existen varios focos donde se requiere el abatimiento de SO₂ de manera continua, a diferencia del uso esporádico del sistema de emergencia. Estos focos se localizan a las salidas de las campanas secundarias de los convertidores, de las ventilaciones de sangría de los hornos (Flash y Eléctrico) y del filtro cerámico del Horno Eléctrico. El gas efluente de estos focos se trata en la planta con cal que se añade a una tubería horizontal, y que finaliza en unos filtros antes de su conexión a la chimenea.

En aras de estudiar, a nivel de laboratorio, este proceso de abatimiento con cales, y en el marco de esta *Tesis Doctoral*, se ha diseñado un equipo que permita una dosificación controlada de cal a un sistema por el que fluye una corriente de SO₂ de concentración conocida. La idea está basada en un artículo de Pisani y colaboradores,¹⁴ si bien este equipo de tercera generación se ha diseñado para conectarse al de segunda generación y así aprovechar una serie de componentes del mismo.

La Figura 25 presenta un esquema técnico de este sistema, que se ha desarrollado con IBERFLUID Instruments, donde se aprecia su conexión al equipo ya existente. El nuevo equipo cuenta con una tolva de adición de cal, que mediante un tornillo dosificador introduce la cal en una columna vertical por la que pasa una corriente de SO₂ de concentración y temperatura controladas por el sistema ya existente. Al final de la columna la corriente con la cal llega a un filtro ciclónico donde se separa el sólido del gas, que sigue su camino hasta el analizador de dióxido de azufre. La longitud del reactor es de 50 cm (40 cm efectivos de contacto gas-sólido) y cuenta con una placa porosa de 200 micras. La velocidad máxima del tornillo sin fin es de 80 rpm (100% de dosificación, que se puede regular). La tolva tiene un agitador interno para facilitar la dosificación de la cal, que es un sólido muy fino. La velocidad fija del agitador es de 20 rpm.

Debido a que el equipo de segunda generación tenía unos controladores másicos con un valor máximo de 5 L/min, a este equipo se le han instalado dos controladores másicos adicionales (uno para el SO₂ y otro para el N₂) que operan en un rango de 10-40 L/min, ya que el arrastre de la cal precisa de mayores flujos.

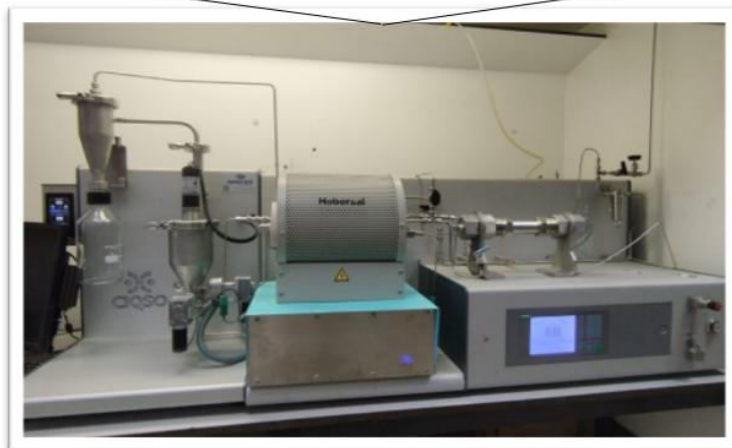
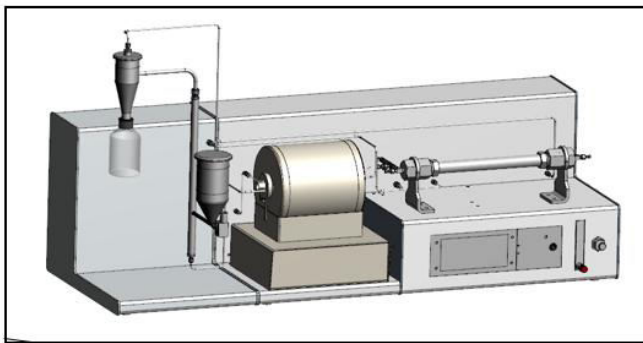
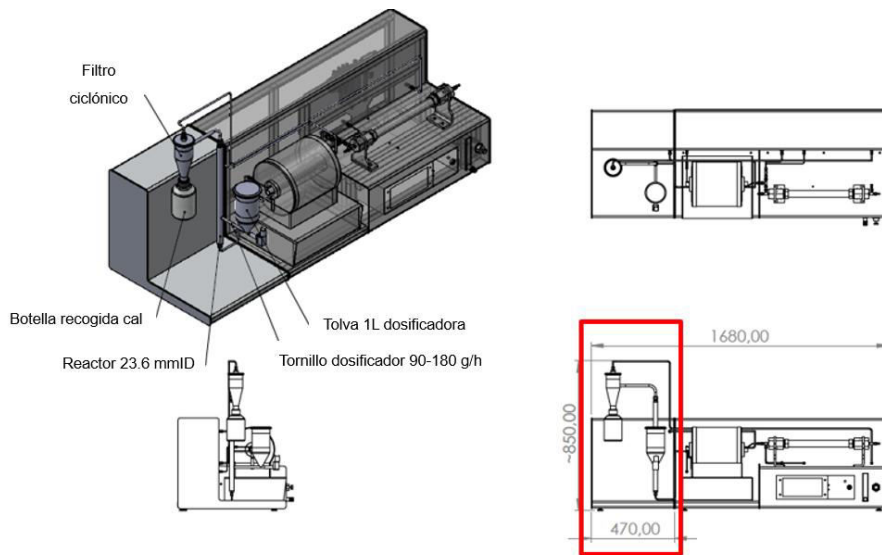


Figura 25. Equipo de tercera generación (izquierda), conectado al de segunda generación.

I.3.1. Funcionamiento del equipo de tercera generación

El equipo está controlado por el mismo software de la segunda generación, y el protocolo a seguir para cambiar de un sistema a otro es el siguiente:

- 1) Abrir válvulas V01 y V03.
- 2) En la válvula V07 aparecerá un mensaje Aceptar/Cancelar para que pida abrir la válvula manualmente.
- 3) Asignar consigna 100% a MFC1 y 100% a MFC2, con las válvulas abiertas, para que sólo pase N₂.
- 4) Cerrar V07 (mensaje Aceptar/Cancelar para que pida cerrar la válvula manualmente). Hasta que no se seleccione Aceptar no se pasa al punto 5.
- 5) Aplicar consigna de temperatura.
- 6) Cuando la temperatura haya llegado al valor deseado, cambiar las consignas de MFC1 y MFC2 a los valores que conduzcan a la mezcla deseada.
- 7) Abrir la válvula V-MR.
- 8) Cuando se introduce "MR" (Muestra de Referencia), se deja un tiempo determinado pasando la corriente de gases, que es variable dependiendo de las condiciones de experimentación.
- 9) Guardar. Aparecen los siguientes valores:
 - Valor analizador como "MR".
 - PT-1 (Presión de entrada al reactor R1).
 - PT-2 (Presión de salida del reactor R1).
 - TA-1 (temperatura del horno a su entrada).
 - TI-1 (temperatura de salida del horno y entrada a R1).
 - TI-2 (temperatura de salida de la columna R1).
 - TI-3 (temperatura de entrada a V-MR).
 - TI-4 (temperatura de entrada a V-MP).
- 10) Abrir V07 (mensaje Aceptar/Cancelar para que pida cerrar la válvula manualmente).
- 11) Abrir V-MP.
- 12) Cerrar V-MR.
- 13) Se introduce "MP" (Muestra Proceso) el tiempo necesario, al igual que la de referencia.

- 14) Punto 9 otra vez, y repetir los puntos 13 y 9 sucesivamente con el número de muestras "X".
- 15) Ejecutar receta de LAVADO o purgar el equipo con nitrógeno después de cada experimento hasta que marque 0,00% de SO₂.

I.4. Estudio de las curvas de ruptura

Las curvas de saturación o sorción se denominan, de manera general, curvas de ruptura. La Figura 26 muestra una de estas curvas, con atención a sus distintas zonas y magnitudes que pueden extraerse de la misma. Es el caso de la velocidad máxima de ruptura (μ_{\max} , min⁻¹), el tiempo de retardo λ (min), el punto de inflexión de la curva t_i (min) y el tiempo de operación media t_{50} (cuando la concentración de salida es la mitad de la de entrada, min).³⁵

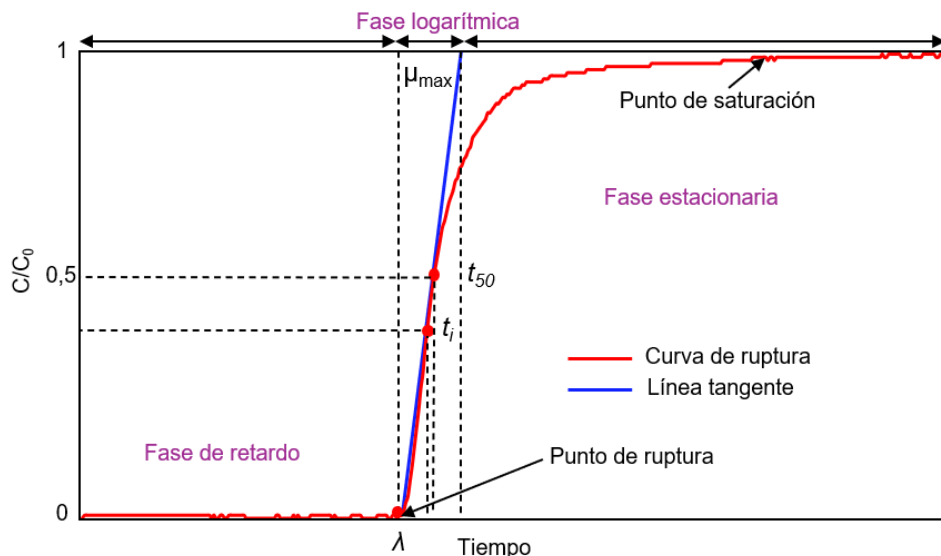


Figura 26. Diagrama esquemático de una curva de ruptura experimental con los parámetros λ , μ_{\max} , t_i y t_{50} .

³⁵ Hu, Q.; Xie, Y.; Zhang, Z. *Modification of Breakthrough Models in a Continuous-Flow Fixed-Bed Column: Mathematical Characteristics of Breakthrough Curves and Rate Profiles. Sep. Purif. Technol.* **2020**, *238*, 116399.

En la Figura 27 se presenta una de las curvas obtenidas en el equipo de segunda generación. La primera región, o zona lambda, se corresponde con el tiempo durante el que el sorbente está reteniendo todo el SO₂ que se introduce en la columna. Tras superar ese tiempo, el sistema empieza a detectar dióxido de azufre que no es retenido, y cuya concentración va aumentando hasta, finalmente, alcanzar el valor de entrada, lo que supone que el sorbente se ha saturado.

En los trabajos experimentales que se presentan en los *Capítulos* siguientes se utilizarán estas curvas para determinar la capacidad de sorción. Este valor puede obtenerse al final de la curva, lo que proporcionaría el denominado valor de sorción a saturación. Por otro lado, puede establecerse el valor de sorción en otro punto de la curva, bien en el tiempo λ , o a un determinado valor de concentración de SO₂. En algunos experimentos se evaluarán los materiales mediante este último caso, estableciéndose el final del experimento cuando la concentración de SO₂ marque un valor encuadrado en la zona ascendente de la curva de ruptura.

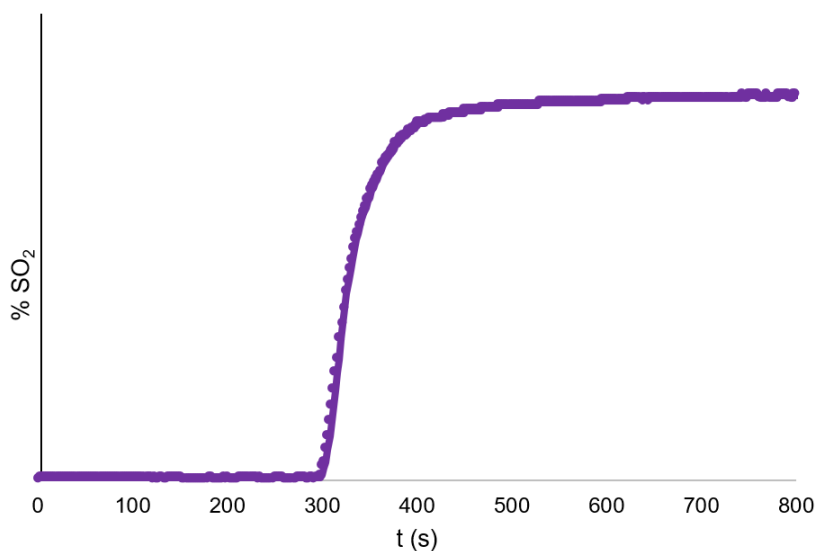


Figura 27. Gráfica de ruptura obtenida en el equipo de segunda generación.

I.5. Valoraciones del Capítulo I

- ✚ Se han diseñado sistemas experimentales que permiten medir valores de sorción de SO₂ de distintos materiales, teniendo en cuenta las necesidades en el proceso industrial de *Atlantic Copper*.
- ✚ Se han estudiado las distintas condiciones de experimentación y se ha trabajado en la puesta a punto del sistema experimental que permite recoger y procesar los datos.



CAPÍTULO II

ESTUDIO DE NUEVOS MATERIALES

SORBENTES PARA EL SISTEMA DE

EMERGENCIA

I.1. Antecedentes: el material de referencia (PR)

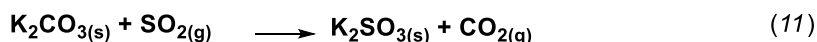
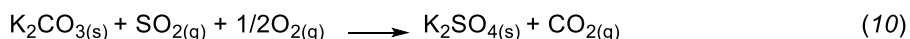
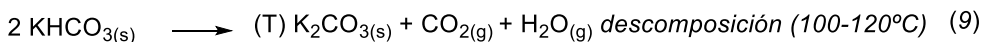
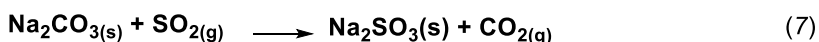
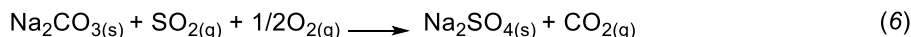
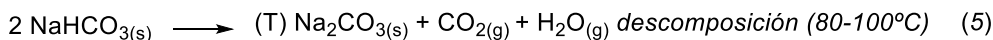
Este *Capítulo* se centra en la evaluación de nuevos materiales como potenciales sustitutos del sorbente PR empleado en el sistema de emergencia en la planta de AC. Como se ha comentado en la *Introducción*, este sistema entra en funcionamiento en aquellas ocasiones en las que por falta de suministro eléctrico puntual se precisa una sorción rápida de la corriente de gas que emana del Horno Flash con un alto contenido en SO₂, en tanto arrancan los sistemas de energía auxiliar.

Desde *Atlantic Copper* se consideró necesario el comienzo de un proyecto orientado al desarrollo de un material sorbente propio alternativo a PR y que, obviamente, fuera al menos tan activo como éste. La composición de PR es una mezcla mayoritaria de carbonato de calcio (CaCO₃) y bicarbonatos de sodio y de potasio (NaHCO₃ y KHCO₃), junto a otros componentes que forman parte de la fabricación de pellets, como aglomerantes y agentes generadores de poros y/o aditivos alcalinos.

Las reacciones del carbonato de calcio con el dióxido de azufre para dar sulfito de calcio, o sulfato si existe oxígeno presente, ya se han mencionado en la *Introducción* de esta *Tesis Doctoral* (Ecs. 2 y 3). Por cada molécula de SO₂ sorbido se emite una de CO₂ formado.³⁶ De acuerdo con precedentes bibliográficos, las ecuaciones 4 a 11 muestran las distintas reacciones que pueden darse entre los componentes de PR y SO₂. Además de las transformaciones derivadas de la reactividad ácido-base, también pueden ocurrir otras como consecuencia de la estabilidad térmica de los bicarbonatos. Estos pueden descomponerse a carbonatos

³⁶ Baltrusaitis, J.; Usher, C. R.; Grassian, V. H. *Reactions of Sulfur Dioxide on Calcium Carbonate Single Crystal and Particle Surfaces at the Adsorbed Water Carbonate Interface*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3011–3024.

a temperaturas a partir de 100 °C, y también sufren sinterización por encima de los 300 °C.^{37,38,39}



En 2020, al amparo del proyecto *ADSORBER*, comenzaron los trabajos encaminados a desarrollar ese sorbente alternativo a PR, mediante una colaboración entre *Atlantic Copper*, el grupo de Procesos Catalíticos de Ingeniería Medioambiental del Instituto de Catálisis y Petroquímica del CSIC y el Laboratorio de Catálisis

³⁷ Keener, T. C.; Khang, S. J. *Kinetics of the Sodium Bicarbonate-Sulfur Dioxide Reaction*. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, *48*, 2859–2865.

³⁸ Keener, T. C.; Davis, W. T. *Study of the Reaction of SO₂ with NaHCO₃ and Na₂CO₃*. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1984**, *34*, 651–654.

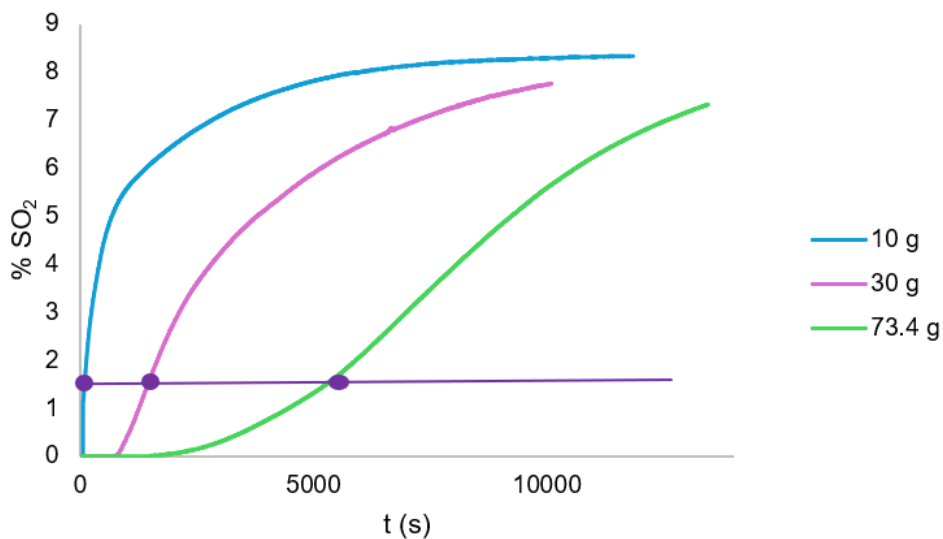
³⁹ Wu, Y.; Chen, X. *The Negative Effects of SO₂ on CO₂ Capture with K₂CO₃/Al₂O₃*. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *122*, 1041–1049.

Homogénea del CIQSO-UHU. El grupo del ICP-CSIC se responsabilizó de la preparación de los nuevos materiales que posteriormente serían estudiados en el LCH-CIQSO-UHU en lo que a su capacidad sorbente de SO_2 se refiere. Estos trabajos concluyeron con la definición de un material con una capacidad sorbente superior a PR, y a la presentación de una patente con dichos resultados.⁴⁰

Dado que estos trabajos previos son relevantes para los estudios desarrollados en este *Capítulo*, conviene, en este momento, presentar un resumen de los mismos. En primer lugar, mediante el empleo del equipo de segunda generación, se estudió la capacidad de sorción del material de referencia PR. El experimento estándar suponía someter a PR al paso de una corriente de SO_2 al 8.2% en N_2 precalentada a 200 °C.

La Figura 28 muestra las curvas de sorción empleando tres masas distintas de PR (10, 30 y 73.4 g). Si bien el comportamiento es distinto en lo que a las curvas se refiere, los valores de sorción *a saturación* se encuentran en el rango 0.297-0.396 g SO_2 /g PR, con un valor medio de 0.348. Se observa un ligero aumento cuando aumenta la masa, que podría estar relacionado con una pequeña, pero apreciable cantidad de SO_2 que se retiene en los intersticios del material. La representación gráfica de estos valores con respecto a la masa de PR proporciona una correlación lineal aceptable.

⁴⁰ Pérez, P. J.; Díaz-Requejo, M. M.; Pizarro, J. D.; Portela, R.; Ávila, P.; Romero, F. J.; Ríos-Ransanz, G.; Ruiz-Oria, I.; Mejía, A. *Macroporous materials containing calcium hydroxide and their use in processes of retention of SO_2* . WO/2024/251460.



PR	10 g	30 g	73.4 g
<i>g absorbidos SO₂/ g absorbente a 1.5% SO₂</i>	0.023	0.127	0.187
<i>g absorbidos SO₂/ g absorbente a saturación</i>	0.297	0.350	0.396

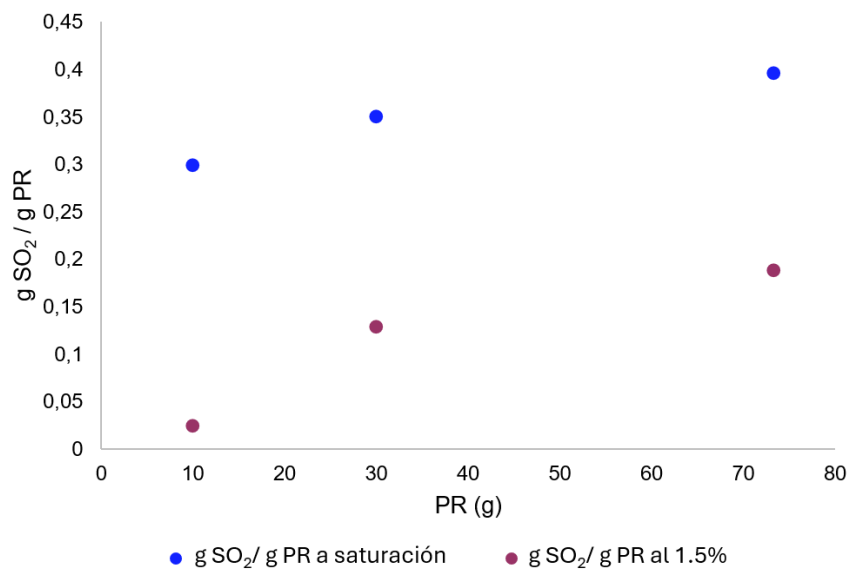


Figura 28. Experimentos de sorción empleando el material de referencia PR.

Si la medición del SO_2 sorbido se realiza en un punto en el que el material no se ha saturado, los resultados son muy similares (Figura 28), observándose el mismo comportamiento en el que un aumento de la masa de PR origina una mayor absorción en dicho punto. De las curvas obtenidas es fácilmente deducible que la duración de la fase logarítmica, cuando la curva pasa desde 0 hasta el valor de saturación, es mayor cuanto mayor es la masa de PR. Sin embargo, si se representa el % de SO_2 medido a 1.5% respecto al de saturación frente a la masa de PR, se observa (Figura 29) que con 10 g de PR sólo el 7.7% del SO_2 ha sido sorbido cuando se alcanza dicha concentración de salida de SO_2 . Este valor es significativamente distinto del observado cuando se usan 30 o 73.4 g de PR (Figura 29). Por ello, *en los estudios comparativos que se realicen en esta Tesis Doctoral se usarán siempre valores referidos a la misma cantidad de masa de sorbente y a una concentración dada de SO_2 , puesto que la comparación de distintas masas a valores que no sean de saturación conduciría a interpretaciones erróneas.*

PR	10 g	30 g	73.4 g
% de SO_2 1.5% respecto del total	7.7%	36%	47%

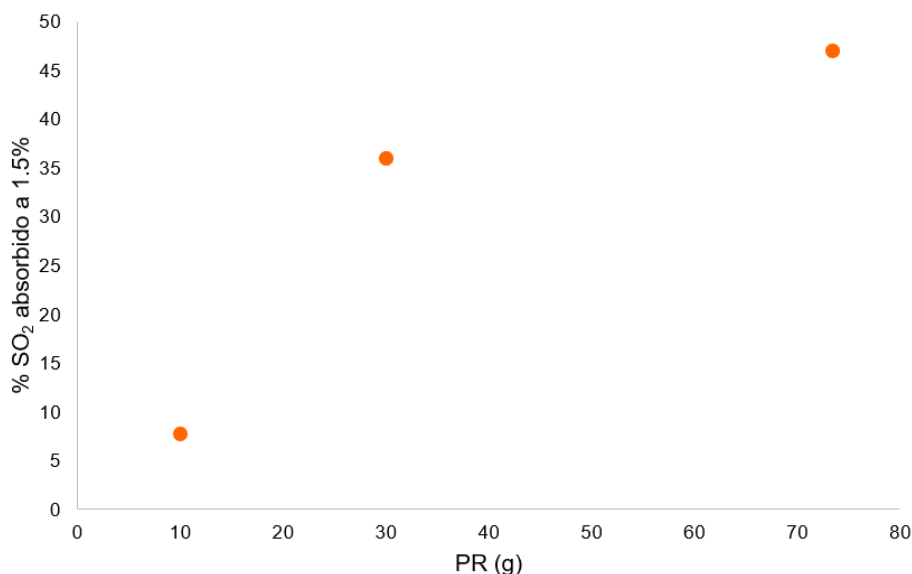


Figura 29. Relación entre SO_2 sorbido a 1.5% y a saturación frente a la masa de PR.

Como experimento adicional se evaluó la capacidad de sorción de PR frente a una corriente discontinua de SO_2 , para compararla con la del experimento empleando una corriente continua. La Figura 30 muestra dicho experimento, apreciándose como en cada ciclo de SO_2 se retiene menos dióxido de azufre hasta llegar al mismo valor de saturación.

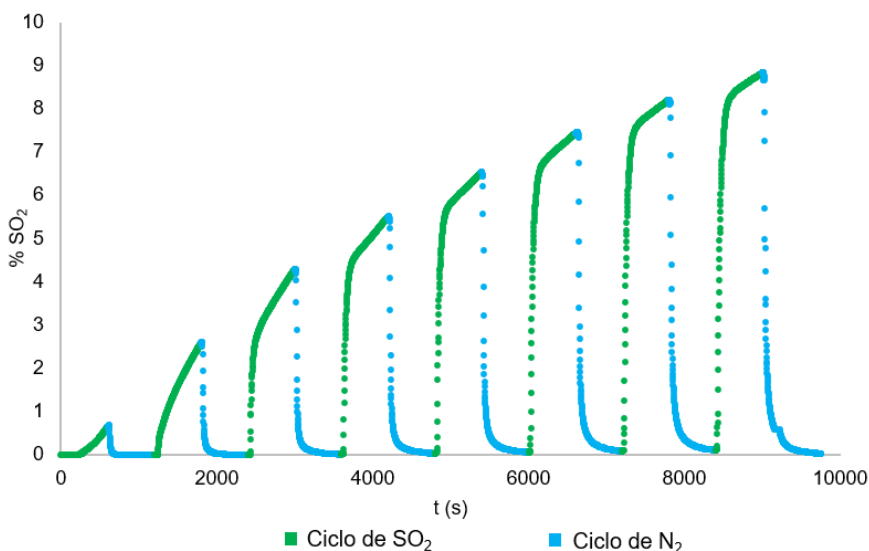


Figura 30. Sorción de SO_2 por PR usando pulsos discontinuos de SO_2 (en verde) introduciendo una corriente de N_2 puro entre cada pulso (en azul). Masa de PR: 30 g; $[\text{SO}_2] = 8.5\%$

I.2. El sorbente alternativo

Como ya se ha mencionado, el proyecto *ADSORBER* tenía como uno de sus objetivos la búsqueda de un sorbente alternativo a PR. La síntesis de este material se llevó a cabo por el grupo del ICP-CSIC, empleando una serie de componentes que se detallan a continuación.

Componentes activos: Se trata de sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, de carácter básico para favorecer la reacción con el SO_2 . Se usaron los siguientes compuestos, con su abreviatura entre paréntesis, para su identificación en las preparaciones: MgCO_3 (Mg2, magnesita), CaCO_3 (C2, calcita), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

(D, dolomita), MgO (Mg1), CaO (C2), Ca(OH)₂, Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O (hidrotalcita, HT), KHCO₃ (BiK) y NaHCO₃ (BiNa). También se prepararon algunos materiales empleando la cal fresca de *Atlantic Copper* usada en los convertidores (ACC) o en la planta de yeso (APY) proporcionada por ellos mismos.

Agentes aglomerantes: arcillas naturales como la sepiolita (S), bentonita (B) o caolinita (K), que proveen al material de propiedades plastificantes y aglutinantes.

Agentes generadores de poro (AGP): son componentes como el carbón micronizado (C), que conducen a la generación de una elevada porosidad de los materiales, y que se elimina durante la calcinación.

Aditivos alcalinos: en algunos casos los materiales se impregnan con disoluciones básicas como hidróxido de sodio (N) o de potasio (K) para aumentar la alcalinidad.

Conviene señalar que durante este proyecto se prepararon por parte del ICP-CSIC más de 150 muestras, con los componentes anteriores, en distintas proporciones y mediante varios procedimientos. Todas ellas, en forma de pellets, fueron evaluadas frente a la sorción de SO₂ en el equipo de segunda generación sito en el CIQSO.

La Tabla 2 presenta una selección de muestras junto a su capacidad de sorción de SO₂, en mg SO₂/g material. Son valores tomados al finalizar la zona lambda, usando 0.03% como la concentración de SO₂ a la salida. El valor para PR (muestra 1) de 235 fue superado por algunas muestras que se destacan en color en la Tabla: es el caso de las muestras 12, 13, 14, 16, 17 y 22. Estos materiales se caracterizan por tener bicarbonatos de sodio y potasio, hidróxido de calcio y sepiolita. La muestra 9 tiene un comportamiento similar al PR; no obstante, el mayor precio de la hidrotalcita en relación a los otros componentes descartó su uso a mayor escala.

Tabla 2. Valores de sorción de SO₂ de una selección de muestras de material alternativo a PR fabricados en el marco del proyecto ADSORBER.

Muestra ^a	Composición ^c	mgso ₂ /g abs ^b
1	PR	235
2	70CaOH-30S	51
3	35BiNa-35CaOH-30S_HÚMEDO	63
4	35BiNa-35CaOH-30S_SECO	95
5	45BiNa-45CaOH-10B_HÚMEDO	93
6	45BiNa-45CaOH-10B_SECO	87
7	45BiNa-45Ca2-10B_HÚMEDO	15
8	45BiNa-45Ca2-10B_SECO	65
9	P-70HT4-30S	238
10	P-35HT4-35CaOH-30B	145
11	P-35HT4-35CaOH-30S	156
12	P-20BiNa-20BiK-30CaOH-30S	369
13	P-15BiNa-55CaOH-30S	262
14	P-20BiNa-20BiK-30CaOH-30S (10d)	365
15	P-15BiNa-55CaOH-30S (10d)	130
16	P-20BiNa-20BiK-30ACC-30S	334
17	P-20BiNa-20BiK-30ACPY-30S	301
18	P-20BiNa-20BiK-30ACC-30S (10d)	234
19	20BiNa-20BiK-30CaOH-30S-D5-4,5	76
20	20BiNa-20BiK-30CaOH-30S-D3,5-9-10d	76
21	20BiNa-20BiK-30CaOH-30S-D3,5-4,5-10d	138
22	20%BiNa+20BiK+30% Ca(OH)₂+30% S	352

^aMuestras preparadas en la extrusora de tornillo sin fin salvo las señaladas como *P*- que se prepararon en extrusora de pistón. ^bValores tomados a t₀ cuando [SO₂] = 0.03%. ^cLa composición usa las abreviaturas definidas en el texto. Xd indica número de días de secado al aire.

Sobre la base de estos datos se decidió que la composición seleccionada para su protección bajo patente y posterior uso en planta fuera la muestra 12, preparada mediante extrusión a pistón, y secada hasta un valor del 7-8% de humedad. En los experimentos llevados a cabo con el equipo de segunda generación, los pellets de PR suelen presentar un bajo pero apreciable grado de deterioro tras los experimentos de sorción (Figura 31a), mientras que los del nuevo material tienen un aspecto idéntico al que tenían antes del experimento (Figura 31b). En la Figura 31c se comparan los tamaños de ambos materiales, que es sustancialmente distinto. Las dimensiones promedio de los pellets de PR son 4-5 mm de diámetro y 10-15 mm de largo mientras que las de la muestra 12 son de 2.5-3.5 mm x 5-10 mm.



Figura 31. (a) Muestras PR y (b) #12 antes y (c) después de los experimentos de sorción, así como comparativa de tamaños de ambos materiales.

A partir de estos estudios que culminaron en la patente ya mencionada, y que proporcionaron un nuevo material más eficiente y resistente que PR (a escala de laboratorio), *Atlantic Copper* abordó el siguiente paso: la fabricación a escala industrial de la nueva composición para su uso real. Debe señalarse que *Atlantic Copper* precisa de unas 60 toneladas de material para rellenar el sistema de emergencia, y que el sistema se vacía y rellena después de entre uno y tres disparos. Por lo tanto, desde la empresa se ha buscado a un socio industrial que con la formulación desarrollada pueda preparar materiales a esa escala. Antes de llegar a ese punto, se hace necesario verificar el comportamiento de esos materiales en el equipo de segunda generación, trabajo que ha constituido la parte original de este capítulo de *Tesis Doctoral*.

II. Objetivo

Este *Capítulo* aborda el estudio de la capacidad de sorción de dióxido de azufre de materiales preparados en equipos industriales bajo la formulación patentada derivada de los estudios previos, con el fin último de avalar una actividad similar a la ya demostrada con las muestras preparadas en laboratorio.

III. Resultados y discusión

III.1. Estudio de PR como sorbente: valores de referencia

La disponibilidad de valores de referencia para su posterior comparación con nuevos sorbentes resulta fundamental en este *Capítulo*. Por ello, en primer lugar se realizó un estudio del uso de PR como sorbente bajo distintas condiciones. Los experimentos se realizaron con una concentración de SO_2 en la corriente de entrada de 8.2% (v/v), con un flujo de 700 mL/min (75.000 ppm). La temperatura del horno se fijó a 400-450 °C, lo que origina que el gas a la salida del horno se encuentre a una temperatura en el intervalo 200-250 °C. Como se muestra en la Figura 32, la columna puede empaquetarse total o parcialmente con PR, en este último caso empleando unas esferas de plástico inertes para completar el volumen.

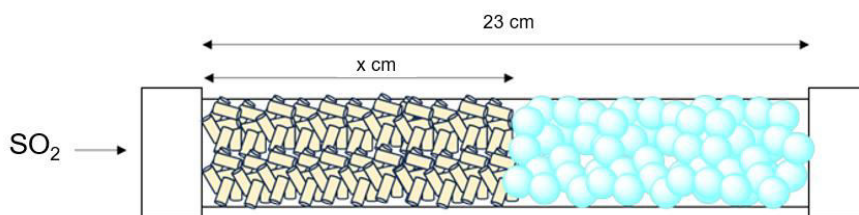


Figura 32. Empaquetado de la columna de 25 cm del lecho fijo. Las bolas representan el material inerte a las reacciones.

Dado que las cantidades que se usan de PR en la planta se cuentan por decenas de toneladas, y que pueden almacenarse hasta su uso durante meses, es más que recomendable que presenten una capacidad sorbente que no varíe con el tiempo de almacenaje. Durante la realización de esta *Tesis Doctoral* se ha ido evaluando la capacidad de un mismo material PR para la sorción de SO_2 , con los resultados que se muestran en la Tabla 3. La humedad de las muestras, que se encuentran en una bolsa en el laboratorio sin precaución adicional para simular las condiciones de planta, varió en el rango 6.05-8.91%. La humedad se determinó mediante una termobalanza que calienta hasta una temperatura de 105 °C (Figura 33). La capacidad de sorción de las muestras (valor a saturación) se encontró entre 0.202 y 0.370 g SO_2 /g PR, con un valor promedio de 0.306. De cualquier manera, la variación de los valores de sorción hace que siempre que se vaya a realizar un

estudio comparativo se realicen los experimentos con el material de referencia al mismo tiempo. En la Figura 34 se muestran las curvas de ruptura de los experimentos de la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de absorción de PR a lo largo de dos años .

	m(g) PR	%H ₂ O	gSO ₂ /g PR _{SAT}
<i>jun-22</i>	75.8	6.08	0.306
<i>jun-22</i>	30.0	7.57	0.262
<i>jul-22</i>	60.0	6.72	0.297
<i>jul-22</i>	76.7	8.25	0.296
<i>sep-22</i>	30.0	6.46	0.343
<i>oct-22</i>	30.0	8.78	0.350
<i>nov-22</i>	15.0	8.91	0.337
<i>ene-23</i>	15.0	8.79	0.202
<i>dic-23</i>	30.0	8.12	0.370
<i>abr-24</i>	10.0	6.05	0.297
	Media	7.57	0.306



Figura 33. Balanza Térmica HE53 Moisture Analyzer.

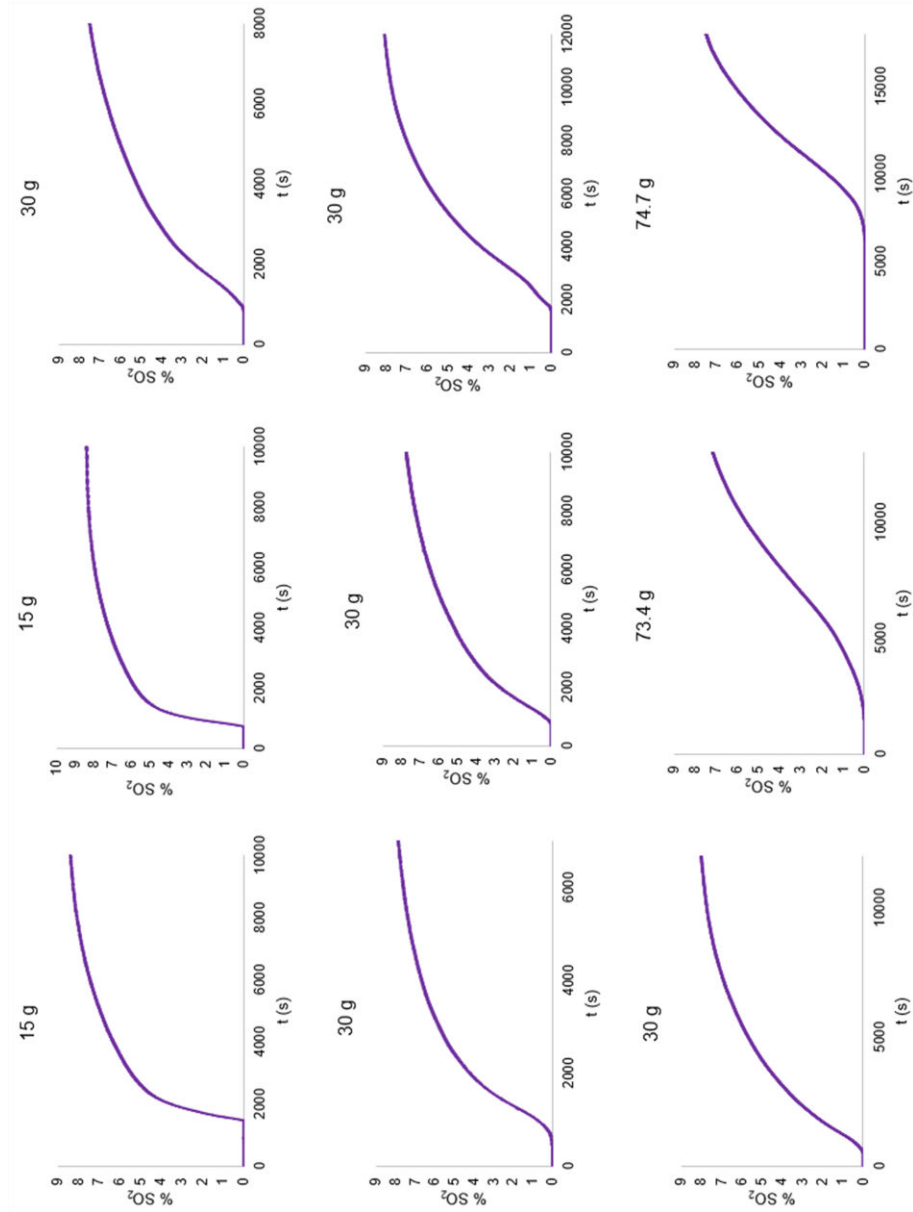


Figura 34. Gráficas de sorción hasta saturación de PR de los experimentos de la Tabla 3.

III.1.1. Evaluación individual de componentes de PR como sorbentes

A partir del conocimiento de la composición de PR en lo que a compuestos básicos, susceptibles de reaccionar con dióxido de azufre se refiere, se decidió evaluar la capacidad sorbente de los mismos de manera independiente. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos empleando CaCO_3 , NaHCO_3 o KHCO_3 , procedentes de diversas marcas comerciales. Asignando el valor de 100% a la sorción por parte de PR, ninguno de los experimentos ha supuesto una mejora del mismo, con excepción de KHCO_3 , si bien la naturaleza pulverulenta de este compuesto originó un atasco de la salida de gases, y el tiempo de residencia no es comparable al de los demás experimentos. Sin duda, la estructura y composición de PR resultan cruciales a la hora de optimizar la sorción de SO_2 .

Tabla 4. Valores de absorción de PR y de sus componentes por separado en las mismas condiciones de reacción.

	m_0 (g)	%H ₀	%H _f	g _{SO2} /g abs _{SAT}	%resp. PR
PR	30.0	7.69	1.40	0.444	100
CaCO₃⁽¹⁾	30.0	0.10	0.11	0.051	11
CaCO₃⁽²⁾	30.0	0.00	0.33	0.124	28
CaCO₃⁽³⁾	30.0	0.29	0.16	0.054	12
NaHCO₃⁽¹⁾	30.0	0.30	0.51	0.132	30
NaHCO₃⁽²⁾	30.0	0.20	0.18	0.245	55
NaHCO₃⁽³⁾	30.0	0.28	2.81	0.037	8
KHCO₃⁽¹⁾	30.0	0.22	0.95	0.497*	112*

() Los superíndices indican diferentes marcas comerciales.

*Se apelmaza el material en el reactor y queda atascada la salida del gas.

III.2. Estudio de muestras derivadas de la formulación patentada

Como se ha indicado anteriormente, un proyecto conjunto previo de nuestro grupo de investigación con el ICP-CSIC y AC condujo a la formulación de un material sorbente con mejores propiedades que PR. La composición de dicho material es de 20% NaHCO_3 , 20% KHCO_3 , 30% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 30% Sepiolita (silicato de magnesio), y fue preparado en forma de pellets con una extrusora de flujo pistón. Como continuación de dicho proyecto, desde AC se ha contactado con la empresa Ceramic Powders, que ha preparado la formulación patentada con diversos equipos extrusores tanto en su laboratorio como en dos extrusoras industriales, que pudieran emplearse para la fabricación a gran escala. En esta sección se presentan los estudios derivados de dichas muestras en lo que a su uso como sorbentes se refiere. Antes de presentar los resultados de sorción, se proporciona alguna información relevante acerca de las muestras recibidas.

III.2.1. Preparación y tamizado de las muestras

La Figura 35 presenta las once muestras P1-P11 que se han preparado por Ceramic Powders siguiendo la formulación patentada, junto a la muestra PR y a dos muestras preparadas por el CSIC. De éstas, los mejores registros de sorción correspondieron a la marcada como 2.5 mm, que es su diámetro. Aunque los materiales P1-P11 y CSIC 2.5 y CSIC 5 han sido preparados de manera independiente a esta *Tesis Doctoral*, a continuación se comentan las diferencias experimentales que han marcado la síntesis de cada una de ellas.

La composición de las muestras del CSIC está micronizada a un tamaño comprendido entre 50-100 μm con una extrusora de pistón. El secado se lleva a cabo en la estufa a 40-60 $^{\circ}\text{C}$ hasta alcanzar una humedad entre el 7-9%. Se evita con ello el secado lento a temperatura ambiente para que no se formen cristales superficiales.

Las muestras P1-P5 (diámetro de 6 mm) están fabricadas en el laboratorio con una granulometría de <250 micras y una densidad de la mezcla de 776 Kg/m^3 . La densidad de los pellets es de 920.8 Kg/m^3 y el secado se realiza a temperatura ambiente. Los pellets salen a una temperatura de 45-50 $^{\circ}\text{C}$ y se deja al aire unas 3 horas. La humedad de las muestras han ido disminuyendo con el tiempo por simple exposición al ambiente en el laboratorio.

Las muestras P7-P9 (4 mm de diámetro) presentan una granulometría de <250 micras y una densidad de 900 Kg/m³. La extrusora utilizada es de hélice y el secado es de una hora a 50 °C (P7), con aire (P8) o con aire a 30 °C (P9).

Las muestras P6 (4 mm), P10 (6 mm) y P11 (4 mm) también presentan la misma granulometría que las anteriores y están hechas con una peletizadora industrial. La densidad es de 900 Kg/m³ y una densidad de los pellets de 912.8 Kg/m³. El secado se realiza a temperatura ambiente durante 3 horas (los pellets P6 salen de la peletizadora a 45-50 °C), y el enfriado y secado se realiza por aspiración de aire (15 minutos para P10 y P11), para dejarlas secar al aire durante 2 días más.



Figura 35. Muestras de pellets empleados en este apartado: PR, muestras P1-P11 preparadas por Ceramic Powders y muestras del ICP-CSIC que fundamentaron la patente.

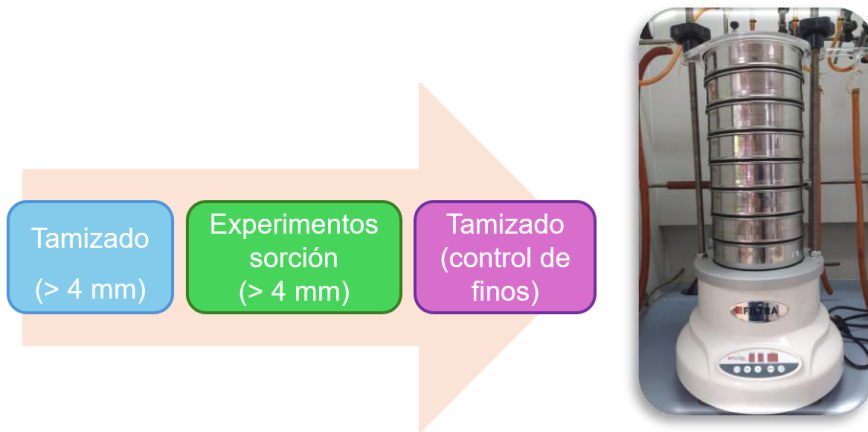


Figura 36. Izqda: selección de muestra. Dcha: tamizador FILTRA empleado.

A la vista de la Figura 35, resulta obvia la diferencia de tamaños en longitud y diámetro de todas las muestras. Dado que los experimentos de sorción tienen lugar en una columna de dimensiones reducidas, el empaquetamiento de las muestras afecta al proceso de sorción. Dicho empaquetamiento está principalmente regido por el tamaño de los pellets, que para PR es de 4-5 mm de diámetro y 10-15 mm de longitud. Por ello, se ha considerado adecuado someter a todas las muestras recibidas del suministrador externo a un proceso inicial de tamizado (Figura 36) para separar dicha fracción y realizar los experimentos de sorción con la parte de la muestra que tiene ese diámetro de >4 mm similar al de PR, minimizando así las diferencias que pudieran surgir derivadas del empaquetamiento. En algunos casos, como se mostrará más adelante, la longitud de algunos de los pellets hizo necesario un proceso manual de recorte de los mismos, para llevarlos a unas dimensiones comparables a las de PR. Asimismo, tras los experimentos con SO_2 se han vuelto a tamizar las muestras para comprobar el grado de disgregación originado durante dicho proceso. Las distribuciones de tamaños se comentarán más adelante, una vez se presenten los resultados de los experimentos de sorción.

III.2.2. Experimentos de sorción

Los experimentos de sorción de SO₂ se han realizado siguiendo el protocolo ya descrito en el que el equipo de segunda generación emplea una columna empaquetada con los pellets objeto de estudio. Se usaron en todos los casos las fracciones recogidas usando el tamizador de un diámetro >4 mm. Las condiciones del experimento fueron las siguientes:

- Longitud columna = 25 cm total, 23 cm relleno de material.
- Diámetro interno = 2.5 cm.
- Masa de la muestra = 20 g.
- [SO₂] = 8.2% (v/v).
- Flujo (F) = 700 mL/min (0.35 L/min de N₂ y 0.35 L/min de mezcla N₂/SO₂ al 15%).
- Temperatura a la entrada del horno = 350 °C.
- Temperatura a la entrada de la columna = 250 °C.

Con las condiciones anteriores se registraron las curvas de sorción de SO₂ de las muestras PR, CSIC 2.5, CSIC 5 y P1 a P11. El tratamiento de datos de dichas curvas condujo a los valores de sorción que aparecen en la Tabla 5, y que se corresponden con el SO₂ sorbido hasta que el valor de salida es de 1.5%. Como lo que se persigue con estas mediciones es una comparativa de las capacidades de los distintos materiales, en aras de un ahorro de tiempo y de gases, se ha establecido ese límite como suficiente para obtener dicha comparación. La Figura 37 muestra las curvas para el material de referencia PR, para las dos muestras del CSIC y para los mejores materiales preparados por Ceramic Powders (P6, P9 y P10).

Tabla 5. Valores de sorción de las muestras proporcionadas por Ceramic Powders.

Muestra	g SO ₂ /g muestra ^a	actividad PR
PR	0.049	100%
CSIC 2.5	0.096	196%
CSIC 5	0.063	129%
P1	0.013	27%
P2	0.059	120%
P3	0.036	74%
P4	0.010	20%
P5	0.009	18%
P6	0.063	129%
P7	0.028	57%
P8	0.108	211%*
P9	0.066	129%
P10	0.044	126%
P11	0.014	40%

^aValor medido cuando se alcanza 1.5% de SO₂ a la salida de la columna.

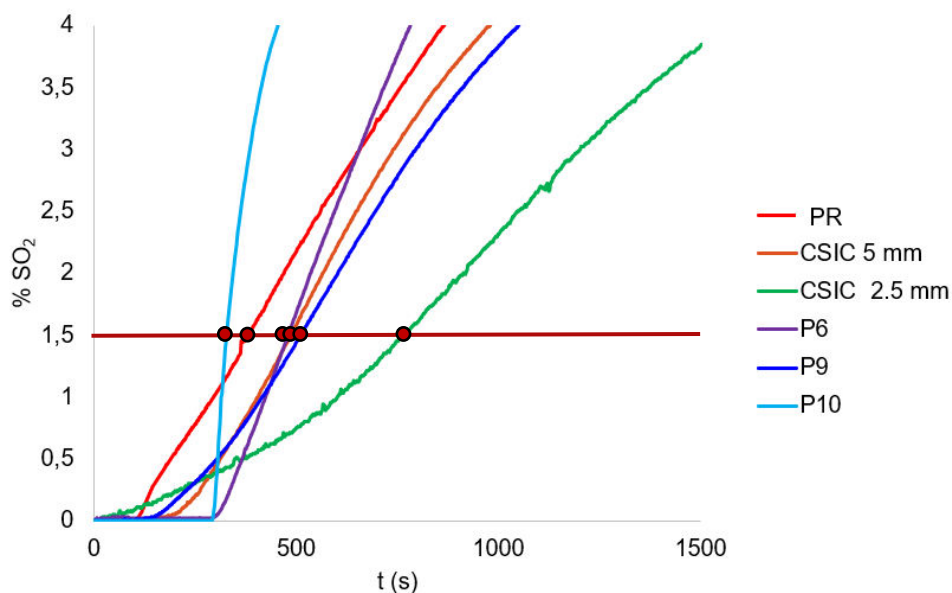


Figura 37. Gráficas de sorción de las muestras del CSIC junto con las mejores proporcionadas por Ceramic Powders, en comparación con PR.

Los datos experimentales indican que si bien las muestras P6, P8 y P9 presentan una cierta mejora respecto a PR, están aún lejos de la muestra CSIC 2.5. Recuérdese que, en principio, se trata de la misma formulación, y que se han preparado en equipos extrusores de mayor escala que el de laboratorio empleado por el grupo del ICP-CSIC.

Las Tablas 6 y 7 muestran las distribuciones de tamaños de los materiales que aparecen en la Tabla 5 antes y después de los experimentos de sorción. Tras un primer tamizado, se seleccionó todo el material con diámetro mayor de 4 mm para dichos experimentos, descartando el resto. Al final del experimento, una vez separada la columna del equipo de segunda generación, se volvió a tamizar el material. La comparación de las Tablas 6 y 7 señala que mientras PR, CSIC 2.5 y CSIC 5 mantienen los tamaños, con muy ligeras pérdidas, tan sólo P1 presenta un comportamiento similar; el resto de los materiales P2-P11 sufre una cierta fragmentación durante el proceso de sorción, lo que tampoco replica el comportamiento del material CSIC 2.5 y su formulación patentada. En las Figuras 38 y 39 se muestran todas las gráficas de sorción de las muestras de la Tabla 5.

Tabla 6. Distribución de tamaños de las muestras antes de los ensayos con SO₂.

Muestra	5 mm	4 mm	2 mm	1.4 mm	1 mm	0.500 mm	0.050 mm	<0.050 mm
PR	31%	69%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
CSIC 2.5 mm	0%	0%	100%	0%	0%	0%	0%	0%
CSIC 5 mm	42%	58%	0%	0%	0%	0%	2%	0%
P1	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
P2	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
P3	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
P4	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
P5	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
P6	0%	69%	31%	0%	0%	0%	0%	0%
P7	31%	48%	21%	0%	0%	0%	0%	0%
P8	7%	86%	5%	2%	0%	0%	0%	0%
P9	30%	69%	1%	0%	0%	0%	0%	0%
P10	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
P11	7%	91%	1%	0%	0%	0%	1%	0%

Tabla 7. Distribución de tamaños de las muestras después de los ensayos con SO₂.

Muestra	5 mm	4 mm	2 mm	1.4 mm	1 mm	0.500 mm	0.050 mm	<0.050 mm
PR	30%	70%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
CSIC 2.5 mm	0%	0%	100%	0%	0%	0%	0%	0%
CSIC 5 mm	40%	60%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
P1	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
P2	85%	5%	5%	0%	0%	0%	5%	0%
P3	80%	5%	5%	2%	3%	2%	3%	0%
P4	61%	5%	9%	4%	4%	7%	10%	0%
P5	74%	5%	10%	5%	0%	4%	2%	0%
P6	0%	61%	39%	0%	0%	0%	0%	0%
P7	0%	80%	20%	0%	0%	0%	0%	0%
P8	5%	70%	15%	5%	5%	0%	0%	0%
P9	18%	58%	9%	4%	4%	4%	3%	0%
P10	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
P11	0%	93%	5%	0%	0%	0%	2%	0%

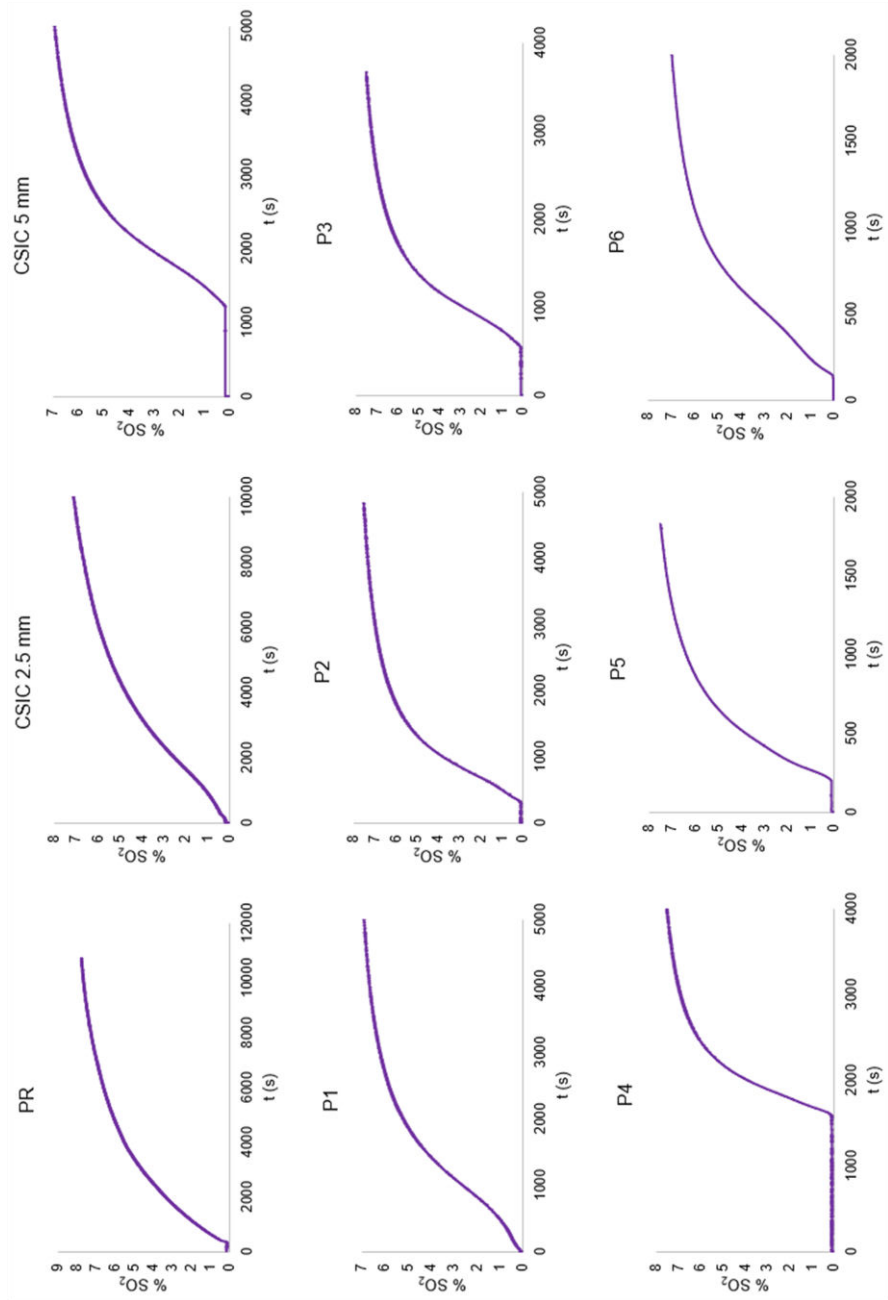


Figura 38. Gráficas de sorción a saturación de las muestras PR, CSIC y Ceramic Powders (P1-P6).

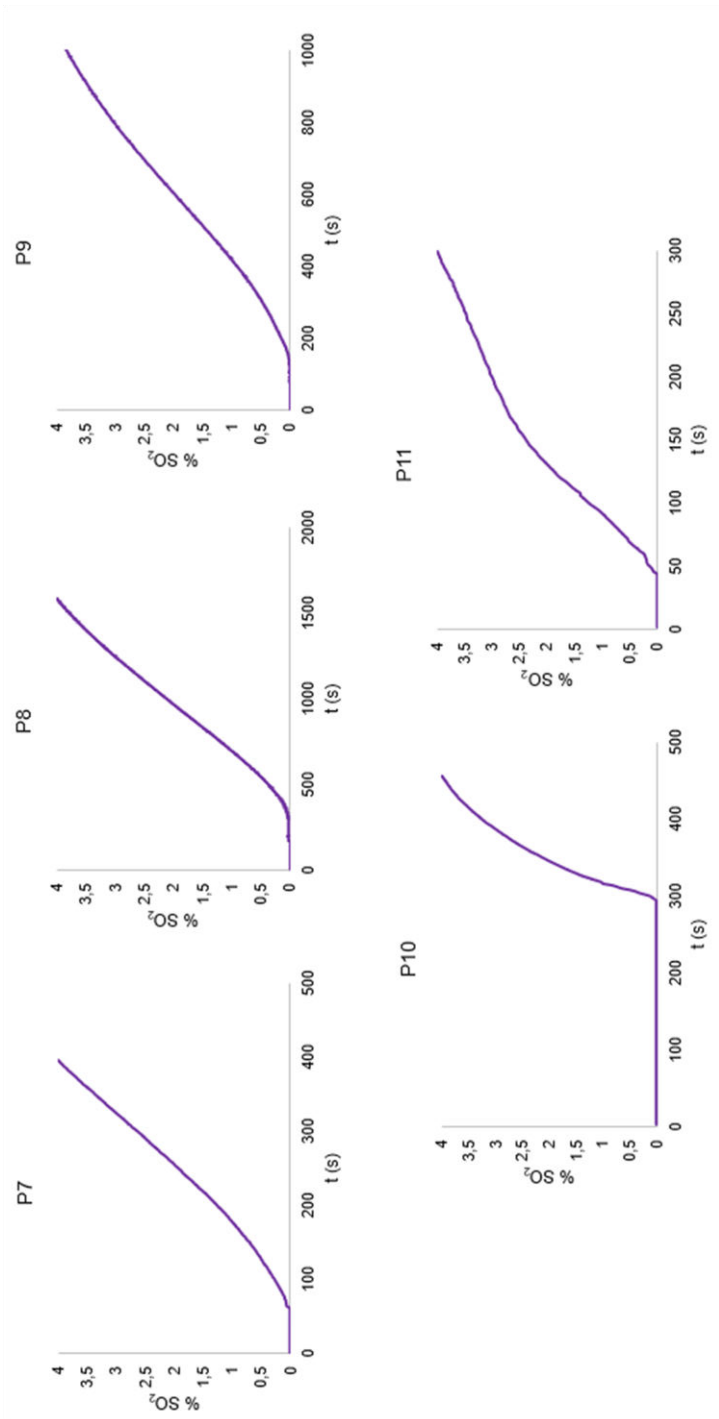


Figura 39. Gráficas de sorción hasta una concentración del 4% de SO₂ de las muestras P7-P11.

Todas las muestras P1-P11 han sido caracterizadas el laboratorio del ICP-CSIC por porosimetría de intrusión de mercurio para determinar el tamaño de poros. El material de referencia PR presenta una distribución de poros bimodal, con poros principalmente entre 200 nm y 5000 nm. Respecto a P1-P11, aunque presentan poros en el rango deseado similar a PR, también poseen una gran cantidad de poros fuera de dicho rango, bien muy grandes que permiten el paso demasiado rápido del gas, o poros muy pequeños, que se pueden obstruir fácilmente. Por ejemplo, los poros de las muestras P8 y P9 son muy grandes, como también lo son los de P1-P3, mientras que los de P7 son menores. La distribución porosa y el volumen de poro de las muestras P10 y P11 son muy similares, siendo la primera la que ha mostrado mejores capacidades para la sorción de dióxido de azufre. En la Tabla 8 se muestra el volumen de poro que presenta cada muestra.

Tabla 8. Porosimetría de las muestras empleadas en este estudio.

Muestra	V total de poros (mL/g)	V macroporo (%)
PR	0.28	85%
CSIC 2.5	0.24	93%
CSIC 5	0.31	95%
P1	0.36	93%
P2	0.34	92%
P3	0.37	93%
P4	0.26	93%
P5	0.19	94%
P6	0.20	93%
P7	0.14	89%
P8	0.25	93%
P9	0.27	91%
P10	0.22	96%
P11	0.23	93%

En conclusión, las mejores muestras para sorbente son las que tienen un volumen de poro cercano a PR (entre 0.22 y 0.28 mL/g), aun cuando todas presentan un volumen de macroporos superior al de PR.

III.2.3. Efecto de la humedad de las muestras

Para evaluar si los distintos grados de humedad afectan al proceso de sorción de manera significativa, se consideró calentar las muestras P1-P5 a 100 °C durante una noche. Sin embargo, este tratamiento supuso un importante descenso en la capacidad de sorción, que se explica como consecuencia de la descomposición térmica de los bicarbonatos. Por ello, se decidió realizar un calentamiento más suave, a 60 °C durante 4 horas. La Tabla 9 contiene los datos de sorción, expresados como porcentajes relativos a la sorción de PR, de las muestras PR, las dos del CSIC y las P1-5, bajo tres condiciones distintas: sin tratamiento térmico, tras el calentamiento a 60 °C y tras ser expuestas a temperatura ambiente durante 3 días. De las series de datos de sorción no se establece una tendencia clara entre la humedad y la capacidad de sorción de SO₂. Por ejemplo, P1 y P3 disminuyen su actividad cuando disminuye la humedad, ya sea por calentamiento o por dejarlos expuestos a temperatura ambiente, mientras que P2 o P4 muestran una tendencia contraria. Por lo tanto, si bien no se descarta algún efecto de la presencia de agua en el proceso de sorción de SO₂, resulta evidente que existen otras variables que también afectan de manera importante al mismo.

Tabla 9. Relación entre sorción y humedad de los sorbentes.

Material	%H ₂ O ^a	actividad	%H ₂ O ^b Δ 60°C	%actividad	%H ₂ O ^c T.A.	actividad
PR	7.69	100%	-	100%	8.33	100%
CSIC 2.5	9.95	181%	-	181%	8.95	227%
CSIC 5	12.03	143%	-	143%	12.06	79%
P1	20.11	120%	10.84	45%	12.34	38%
P2	19.31	75%	12.05	146%	7.15	44%
P3	18.76	100%	9.02	39%	5.15	44%
P4	18.61	49%	8.93	75%	8.52	42%
P5	17.49	39%	7.58	46%	2.53	42%

^aMuestras empleadas recién recibidas. ^bMuestras sometidas a 60 °C durante 4 h.

^cMuestras usadas tras 3 días a temperatura ambiente.

III.2.4. Efecto del tamaño de los pellets

Ya se ha mencionado que las muestras estudiadas presentan una cierta disparidad en lo que a tamaños se refiere. El tamizado de las mismas se realiza en función del diámetro del pellet, por lo que la longitud de este puede variar sustancialmente de una muestra a otra. Para evaluar el efecto de esta variable se tomó una cantidad del material P1, cuya longitud inicial es de 20-30 mm, y se cortaron manualmente a otra longitud de 10-15 mm, similar a la de PR. La Figura 40 muestra la comparativa de las gráficas de sorción de ambos materiales, empleando una misma masa de 30 g, y que condujo a un mejor comportamiento de los pellets de menor longitud (siendo ambos diámetros idénticos). Esta diferencia debe explicarse como una consecuencia de un mejor empaquetamiento del material de menor tamaño, que probablemente origina un mayor tiempo de contacto al flujo de gas.

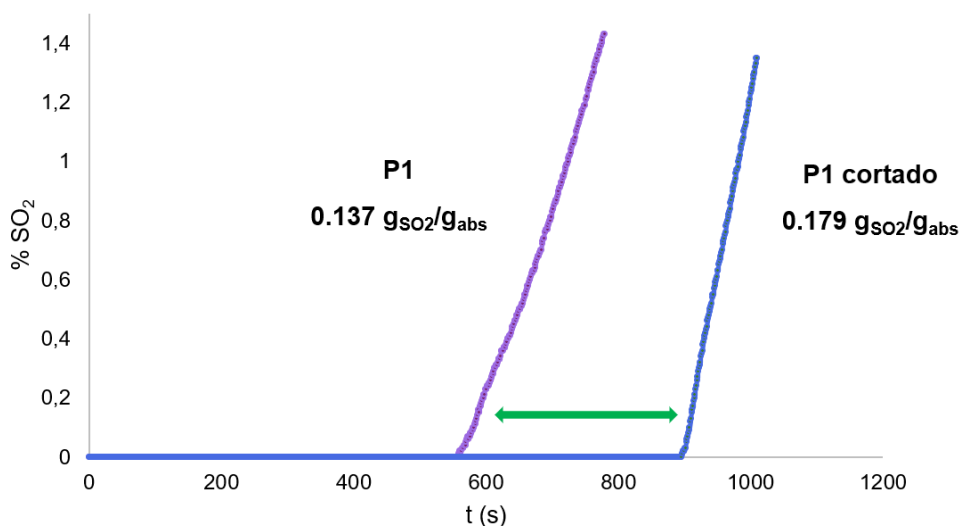


Figura 40. Gráficas de absorción de SO₂ (a límite de 1.5%) de muestras de P1 de longitud de pellet 15 mm (P1 cortado) y 30 mm (P1).

III.2.5. Análisis de los materiales después de los experimentos de sorción

A la vista de la variabilidad observada en lo que a la sorción de SO₂ por parte de los materiales P1-P11 se refiere, se realizó un estudio de caracterización fisicoquímica de las muestras CSIC 2.5, P2, P6 y P7. En principio, todas ellas se preparan a partir de la composición teórica aproximada NaHCO₃ (20%), KHCO₃ (20%), Ca(OH)₂ (30%), Sepiolita (Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂·6H₂O) (30%). Este estudio ha sido realizado por el grupo del Prof. Juan Pedro Bolívar Raya, del Departamento de Ciencias Integradas de la Universidad de Huelva. En este apartado tan sólo se exponen las conclusiones de dichos estudios, que han empleado técnicas de difracción de rayos X, de fluorescencia de rayos X, de ICP-OES e ICP-MS, y de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo.

- Las muestras se encuentran compuestas mayoritariamente por Ca, K, Mg, Na y Si. Las proporciones de dichos elementos son similares prácticamente en todas las muestras, aunque existen algunas diferencias apreciables en la muestra P7. En dicha muestra existe una disminución en la concentración de Ca y un aumento en las proporciones de K y Na.

- Las fases minerales mayoritarias en las muestras son la pirssonita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la calcita (CaCO_3). Otras especies como trona ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la bütschliita ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) se detectaron en las muestras P7, y P6 y CSIC 2.5, respectivamente.

- Los compuestos y fases minerales encontrados en las materias primas son, en general, muy diferentes a los de las muestras compuestas. Este hecho demuestra que, durante el procesado de las muestras con adición de agua, y durante un tiempo posterior que puede ser de semanas y meses, se ha producido una especie de “fraguado” consistente en la producción de reacciones químicas de hidratación entre los compuestos presentes en las materias primas que han generado nuevas fases minerales y sustancias en las muestras analizadas.

IV. Valoraciones del Capítulo II

- ✚ Se ha estudiado la capacidad sorbente de SO₂ de una serie de once muestras preparadas por un suministrador externo con la formulación patentada con anterioridad. Ninguna de las muestras ha alcanzado los valores de sorción alcanzados con las preparadas a nivel de laboratorio que sirvieron para la formulación patentada.
- ✚ Para un mismo material, un menor tamaño del pellet proporciona mejores valores de sorción.
- ✚ La variación de la humedad de los materiales no se correlaciona de manera clara con la capacidad de sorción de los materiales.
- ✚ Los materiales estudiados presentan, en su mayoría, un porcentaje de fragmentación durante el proceso de sorción, a diferencia del material patentado.
- ✚ El estudio de la composición de los materiales, incluyendo el patentado, señala la formación de compuestos derivados de los constituyentes iniciales, cuya variación en concentración pudiera ser la causa de que no se alcance la efectividad deseada.



CAPÍTULO III

MODELOS DE LA SORCIÓN DE SO₂

EN LOS FOCOS CONTINUOS

I.1. Antecedentes y consideraciones generales

Este *Capítulo* se centra en el estudio de los materiales utilizados en *Atlantic Copper* en las corrientes continuas de gases, así como de otros alternativos, posibles potenciales sustitutos, y su comportamiento cinético para el diseño de modelos de sorción. Estos focos de emisiones difusas abarcan la salida de gases de los hornos flash y eléctrico, la salida de gases del horno flash hacia el filtro cerámico y las campanas secundarias de los convertidores. Como ya se explicó en la *Introducción*, en todos estos focos el material sorbente que se utiliza actualmente es CaI_SP, compuesta mayoritariamente por $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El comportamiento de la cal en las corrientes de gases de AC es aún un campo inexplorado, pues hasta el momento no se ha podido definir cómo ocurre exactamente la sorción del SO_2 por el interior de las tuberías. A diferencia del *Capítulo II*, donde los pellets del sistema de emergencia conforman un lecho fijo, la cal podría presentar un comportamiento de lecho fluidizado, por lo que es necesario entender qué tipo de experimentación es necesario para estudiar las variables de reacción. Los primeros conceptos de fluidización a escala industrial se remontan a 1922 por Fritz Winkler para la gasificación de carbón de grano fino.⁴¹ Desde entonces, los reactores de lecho fluidizado se encuentran en la mayoría de los procesos industriales con un amplio espectro de aplicaciones como son el calentamiento (o enfriamiento) de materiales, el secado, la absorción, la granulación o la sublimación.⁴²

A pesar de que la bibliografía sobre sistemas experimentales aplicados al sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{SO}_2$ es escasa, el sistema de tercera generación diseñado por la UHU junto con IBERFLUID mantiene la idea principal que Pisani y colaboradores¹⁴ mencionaron en 2004, mostrado en forma de esquema en la Figura 41.

⁴¹ Antonyuk, S.; Heinrich, S.; Smirnova, I. *Discrete Element Study of Aerogel Particle Dynamics in a Spouted Bed Apparatus*. *Chem. Eng. Technol.* **2012**, *35*, 1427–1434.

⁴² Werther, J. *Principles of Chemical Bonding - Fluidized Bed Reactors*. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* **2012**, *15*, 320–361.

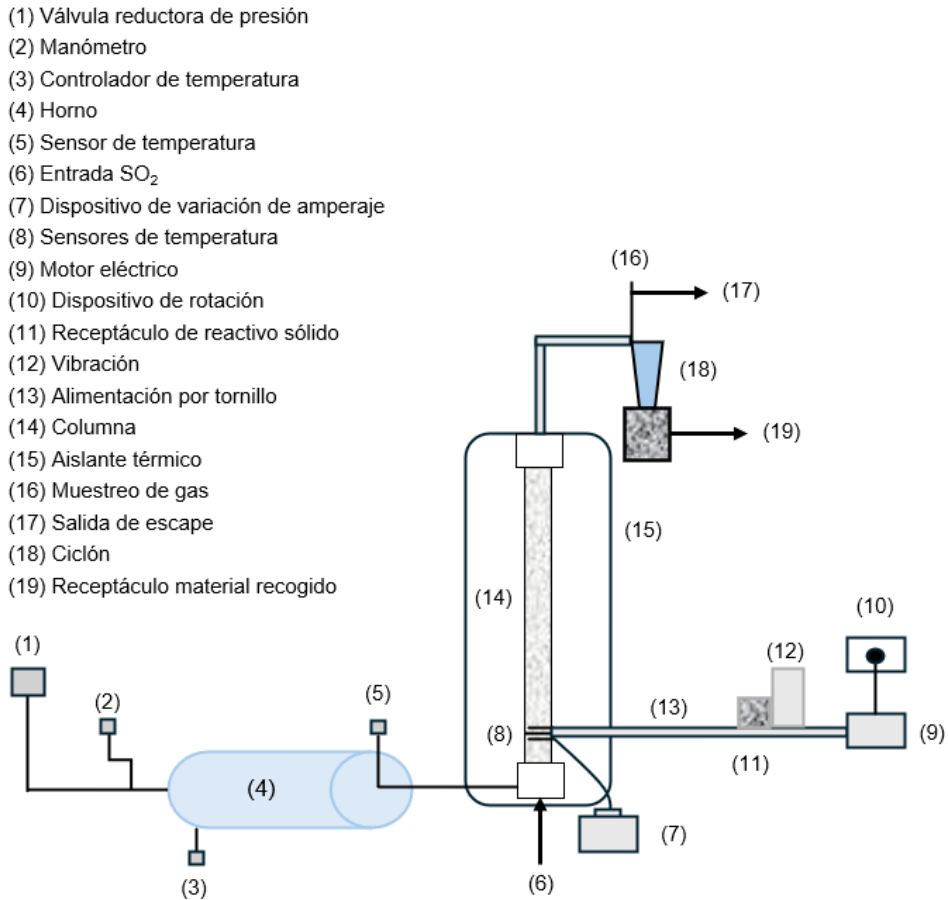


Figura 41. Esquema del lecho fluidizado de Pisani y col.¹⁴

La columna del reactor de la Figura 41 consiste en un tubo de acero inoxidable con un diámetro interno de 85 mm y una altura total de 1 m. Debajo del alimentador de sólidos en sección transversal a la columna se encuentra el distribuidor de gas de fluidización. La concentración de SO₂ en la entrada en los experimentos que realizaron se mantuvo constante, en torno a 1000 ppm. Este estudio involucró el tratamiento efectivo del contaminante SO₂ con el equipo diseñado para tal fin. La columna está rellena con arena, y los autores proponen que se trata de lecho fluidizado binario. Parte de la cal se mueve por el lecho de arena y se recoge al final de equipo.

Para el control de las emisiones de dióxido de azufre en gases de combustión de centrales térmicas, Irabien y colaboradores describen un sistema similar (Figura 42),⁴³ en el que la inyección de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se realiza en una zona a una temperatura en el rango 300-450 °C. Este trabajo aborda de forma sistemática la cinética de reacción de la cal y su comportamiento estructural en condiciones controladas de deshidratación, obteniéndose así las curvas experimentales de ruptura. De esta manera se propuso un modelo que describía la evolución temporal de la concentración de SO_2 a lo largo de un reactor de lecho fijo, que en este caso es de vidrio, con un diámetro externo de 2.6 cm en condiciones isotérmicas.

El lecho estaba constituido por una mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comercial y arena de sílice en una proporción 1:20. El gas de alimentación se preparó a partir de flujos controlados de SO_2 , O_2 , CO_2 y N_2 , combinados en un mezclador de gases y posteriormente humidificados en dos burbujeadores mantenidos a 55 °C, lo que proporcionaba una fracción de vapor de agua del 15.5% en volumen. La concentración de SO_2 se mantuvo entre 1200 y 11000 ppm, el CO_2 entre 0 y 12% en volumen, y la temperatura del reactor se varió entre 325 y 450 °C. La composición de salida se analizó continuamente mediante un analizador infrarrojo (IR), registrándose la evolución temporal de la concentración de SO_2 .

De este estudio se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El hidróxido de calcio tiene una eficacia de absorción de hasta el 65% en condiciones secas.
- La presencia de vapor de agua no incrementa la reactividad en el rango de temperaturas estudiado.
- La presencia de CO_2 reduce significativamente la velocidad de sulfatación y la conversión total del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- El proceso presenta una caída exponencial de la velocidad de reacción con la conversión, debido a la pérdida de porosidad, vinculada al taponamiento de mesoporos y a cambios en la disponibilidad de sitios activos.

⁴³ Fernández, I.; Garea, A.; Irabien, A. *SO_2 Reaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at Medium Temperatures (300-425 °C): Kinetic Behaviour*. *Chem. Eng. Sci.* **1998**, 53, 1869–1881.

- El modelo propuesto para el estudio de las curvas de ruptura se considera de primer orden con respecto a la presión parcial de SO₂.

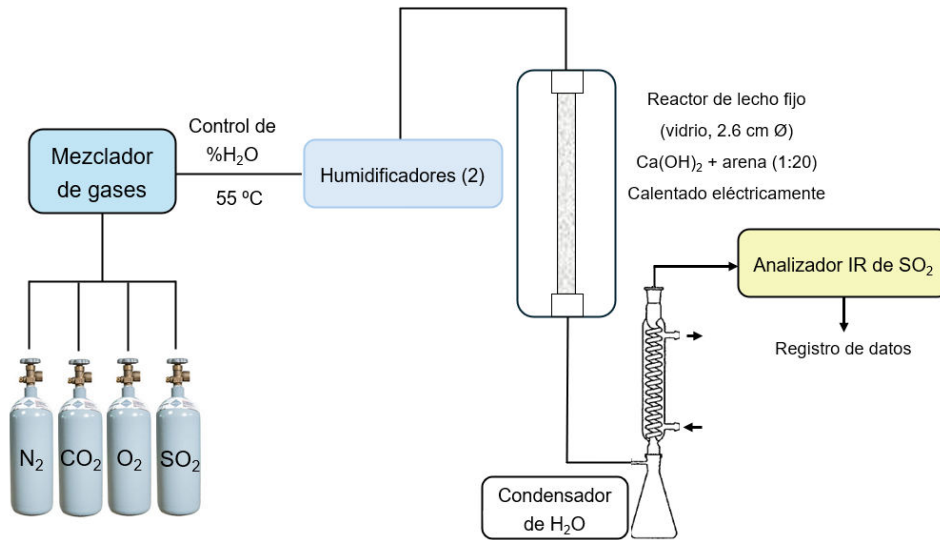


Figura 42. Esquema del lecho fijo de Irabien y col.⁴³

En otros estudios donde se combinan la absorción de distintos gases (CO₂ y SO₂) como los descritos por Qi y Wang.⁴⁴ se demuestra la viabilidad técnica de la aplicación de los modelos cinéticos en una columna empaquetada con el material a estudiar a escala de laboratorio. Los resultados experimentales demostraron que la presencia de SO₂ en bajas concentraciones no afecta significativamente la sorción de CO₂ en mezclas gaseosas. Se confirmó la viabilidad de capturar simultáneamente CO₂ y SO₂ en un mismo sistema de absorción.

Xu y colaboradores han propuesto el uso de un lecho fluidizado circulante, corroborando que permite una buena mezcla gas-sólido, un tiempo de residencia

⁴⁴ Qi, G.; Wang, S. *Experimental Study and Rate-Based Modeling on Combined CO₂ and SO₂ Absorption Using Aqueous NH₃ in Packed Column*. *Appl. Energy*. **2017**, 206, 1532–1543.

adecuado para los sólidos, y una buena operatividad para procesos de captura de SO₂ en modo seco.⁴⁵

En 2015, Dubinin *et al.* demostraron que el proceso de sorción del SO₂ con cal se corresponde con una cinética de segundo orden.⁴⁶ Empleando un lecho fijo de calcita a altas temperaturas (600-700 °C) y bajas concentraciones (< 600 ppm v/v), la cinética de la reacción dependía de dos factores: la concentración de SO₂ y la fracción de sitios activos disponibles en la superficie del material, que disminuía con la cantidad de absorción del gas.

⁴⁵ Matsushima, N.; Li, Y.; Nishioka, M.; Sadakata, M.; Qi, H.; Xu, X. *Novel dry-desulfurization process using Ca(OH)₂/fly ash sorbent in a circulating fluidized bed.* *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6867-6874.

⁴⁶ Dubinin, Y. V.; Zavarukhin, S. G.; Simonov, A. D.; Yazykov, N. A.; Yakovlev, V. A. *SO₂ Absorption by a Fixed Calcite Bed.* *Catal. Ind.* **2015**, *7*, 261–266.

II. Objetivo

A la vista de la existencia de focos continuos de emisión de SO_2 en la planta de *Atlantic Copper*, y de su abatimiento con hidróxido cálcico, este *Capítulo* se centra en el estudio de la cinética de la reacción entre ambos componentes, con el fin último de optimizar dicha transformación en la planta.

III. Resultados y discusión

III.1. Uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como sorbente empleando el sistema de segunda generación

En una primera aproximación al problema objeto de este *Capítulo*, se empleó el sistema de segunda generación para las reacciones de abatimiento de SO_2 con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para ello se utilizó una corriente de SO_2 con una concentración entre 3000-15000 ppm (0.3-1.5% v/v) con un flujo de gas de 1100 mL/min, y con una temperatura del gas antes de entrar en contacto con la cal de 35 °C y 250 °C. La cal se empaqueta en la columna de 25 cm del reactor, de manera similar a la descrita en el *Capítulo* anterior con los pellets de PR, y empleando fibra de vidrio para completar el volumen no ocupado de la columna, como se muestra en la Figura 43.



Figura 43. Empaquetado de la columna de 25 cm del lecho fijo con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y material inerte (fibra de vidrio).

La Figura 44 muestra las gráficas de sorción obtenidas bajo las cuatro condiciones de concentración y temperatura mencionadas, cuyos resultados aparecen en la Tabla 10. Los datos indican una mayor sorción cuando la temperatura de los gases es alta y/o cuando la concentración de SO_2 es mayor. Este comportamiento es anómalo, dado que la saturación del material debería conducir a valores similares de sorción para un mismo material. Además, al final de experimento se observó la formación de una especie de torta de cal por compactación del material fino a lo largo del experimento. Una posible explicación al aumento de sorción al aumentar la concentración es que una vez se forma la torta, el paso del gas que contiene SO_2 a través del sólido compactado proporciona un mayor tiempo de residencia que provocaría una mayor sorción sobre la cal. En cualquier caso, resulta obvio que este sistema no parece el más adecuado para estudiar el abatimiento de dióxido de azufre con cal en condiciones que puedan mimetizar, de alguna forma, las de la planta de AC.

No obstante, se ha realizado un estudio comparativo de varias cales de distinto origen comercial en las mismas condiciones experimentales. Las Figuras 45 y 46 muestran las curvas de sorción a 35 °C y 250 °C (temperatura del gas de entrada), respectivamente, con una concentración de 3000 ppm de dióxido de azufre.

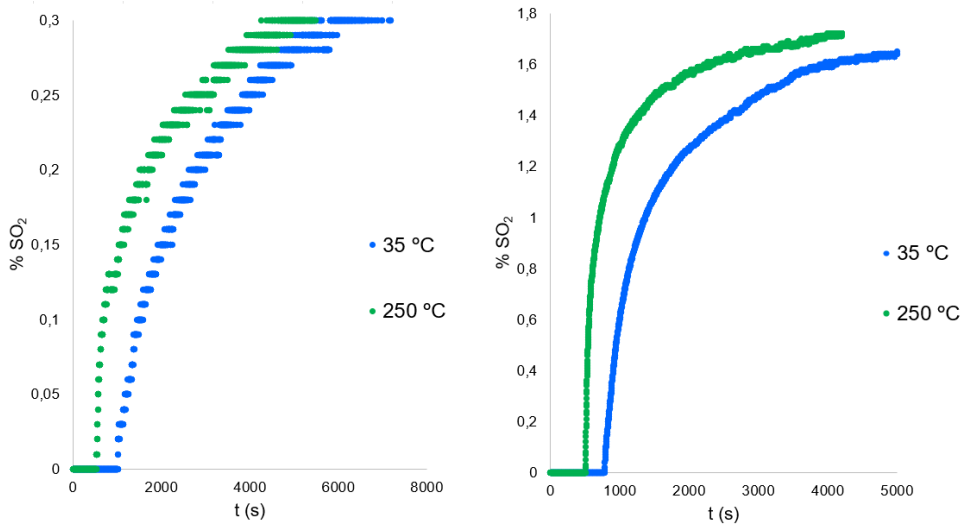


Figura 44. Gráficas de saturación de la cal Ca_{SP} a 3000 ppm (Izqda) y a 15000 ppm (Dcha).

Tabla 10. Comparación de los valores de saturación de Ca_{SP} con la temperatura y la concentración.

T (°C)	[SO ₂] ppm	g _{SO2} /g abs _{SAT}
35	3000	1.894
250	3000	1.392
35	15000	3.843
250	15000	4.389

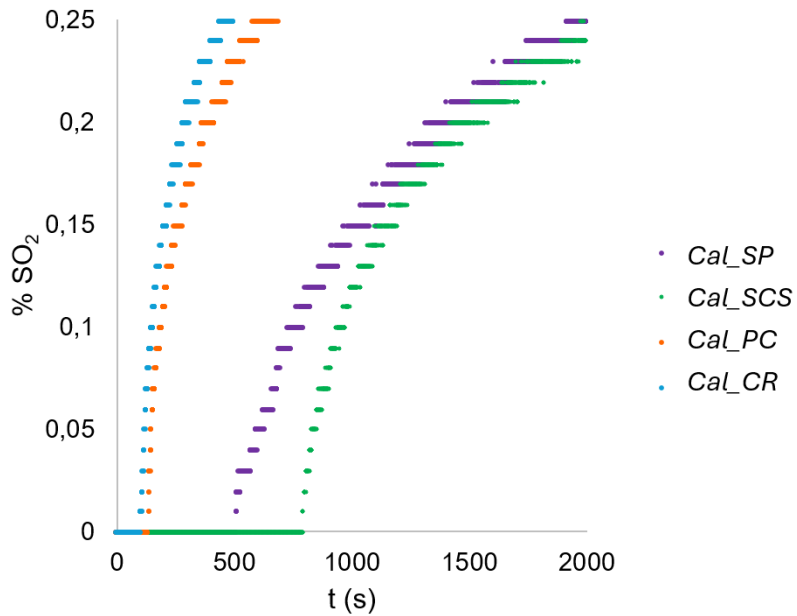


Figura 45. Gráficas de saturación de las calces comerciales de la Tabla 11 a 35 °C, 3000 ppm y un flujo de 1100 mL/min.

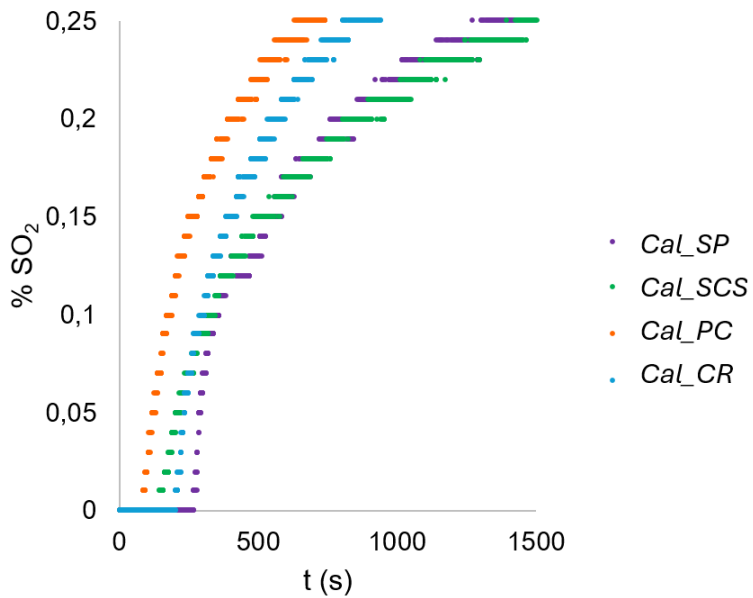


Figura 46. Gráficas de saturación de las calces comerciales de la Tabla 11 a 250 °C, 3000 ppm y un flujo de 1100 mL/min.

Los valores de sorción se muestran en la Tabla 11, de donde se extraen algunas tendencias. De nuevo, los valores con el gas calentado a 250 °C son superiores a los de 35 °C. Sin embargo, conviene recordar que es precisamente este bajo valor de la temperatura el que interesa desde un punto de la situación real en la planta de AC. Las cuatro cales, de composición química prácticamente idéntica (>99% Ca(OH)₂) presentan valores distintos de sorción. Ello puede deberse a la morfología del sólido (superficie específica, porosidad, etc., véase el Anexo Técnico), si bien la formación de las tortas arriba indicadas puede provocar una distorsión apreciable. Por ello, no se ha profundizado más en este tipo de experimento, y se decidió pasar a otro sistema que permitiera un flujo real de la cal y del SO₂.

Tabla 11. Comparación de los valores de absorción de varias cales comerciales.^a

		m (g)	g _{SO2} /g abs _{SAT}	%respecto a Cal_SP
35 °C	Cal_SP	7.0	1.824	100%
35 °C	Cal_SCS	7.0	1.872	103%
35 °C	Cal_PC	7.0	0.900	49%
35 °C	Cal_CR	7.0	0.842	46%
250 °C	Cal_SP	7.0	1.074	100%
250 °C	Cal_SCS	7.0	1.242	116%
250 °C	Cal_PC	7.0	0.919	86%
250 °C	Cal_CR	7.0	1.006	94%

^a 7 g de cal, 3000 ppm de SO₂ a un flujo de 1100 mL/min.

III.2. Experimentación con cales en el sistema de tercera generación

Como ya se ha descrito en el *Capítulo I*, con la idea de estudiar en el laboratorio el abatimiento del SO_2 procedente de los focos continuos, se ha diseñado y construido un equipo que pueda adicionar la cal a un reactor por el que fluye una corriente de SO_2 . En un trabajo publicado en 2004 por Pisani y colaboradores se describió¹⁴ un equipo para estudiar esta misma reacción con un reactor vertical de lecho fijo (relleno de cal y arena). A partir de este trabajo se construyó el equipo de tercera generación ya descrito en el *Capítulo I*, con la idea de ir adicionando una cantidad de cal al reactor vertical por el que fluía la corriente de SO_2 y medir su efecto en la concentración de salida del gas (Figura 47).

III.2.1. Ensayos preliminares con corriente de nitrógeno para la validación del sistema

Una vez construido el equipo por IBERFLUID se procedió, en primer lugar, al ajuste de las condiciones para conseguir que la cal se adicionara desde la tolva, a través del tornillo sin fin, y que fluyera por el sistema. En este caso, la columna está vacía, a diferencia del lecho fijo de cal y arena de Pisani.¹⁴ Tras ello la cal debe recogerse en el depósito ubicado al final del equipo tras pasar por un separador gas-sólido, desde donde los gases se envían al analizador. La velocidad de adición puede controlarse mediante el giro del tornillo sin fin. Dentro de la tolva hay unas aspas, en la parte inferior, para introducir la cal dentro del tornillo sin fin, cuya velocidad es fija. En una primera aproximación se adicionó cal y se usó una corriente de N_2 puro para evaluar la capacidad del sistema para llevar la cal hasta el depósito final.

La Tabla 12 muestra los resultados de esta primera serie de experimentos, en las que se adicionó cal desde la tolva, al máximo de la velocidad de adición (100% del giro del tornillo sin fin), empleando un flujo variable de nitrógeno. Los experimentos se hicieron por duplicado, y tras un tiempo de 5 min, se cerró el flujo y se pesó la cantidad de cal recogida en el depósito final. La temperatura se fijó a 35 °C, por ser estas las condiciones comunes en la planta de AC donde se produce la adición de cal para el abatimiento de SO_2

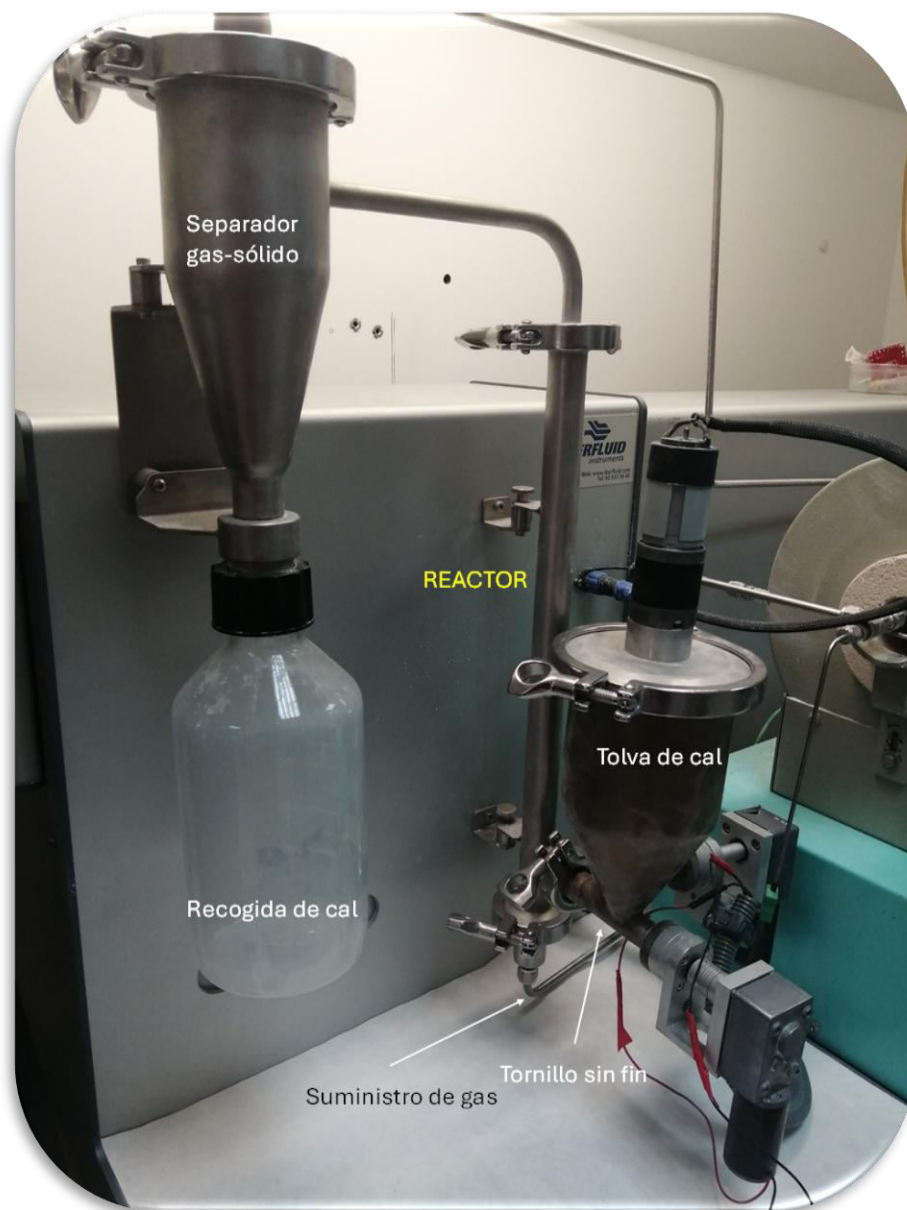


Figura 47. Detalle del equipo de tercera generación.

Tabla 12. Experimentos de adición de cal a un flujo de nitrógeno en el sistema de tercera generación: gramos de cal recogidos al final del experimento.^a

Flujo N ₂ (L/min)	Serie 1 (g)	Serie 2 (g)
10	2.6	2.9
15	4.2	4.4
20	3.8	6.1
25	6.4	7.0
30	6.0	6.7
35	9.5	11.5
40	18.7	24.3

^aTiempo del experimento, 5 min; velocidad del tornillo sin fin, 80 rpm (100%); temperatura del gas, 35 °C.

Los resultados evidencian cierta discordancia puesto que en algunos casos los duplicados arrojan valores parecidos, mientras que en otros la diferencia es apreciable. Tampoco se observa una correlación entre el flujo y la cantidad de cal recogida; si la velocidad de adición desde la tolva es siempre la misma, no cabría esperar que el flujo influyese en la cantidad total recogida.

La Tabla 13 presenta los valores obtenidos de otra serie de experimentos donde se varió la velocidad de adición (80 y 40 rpm) y el tiempo de adición (10 y 5 min), empleándose además tres flujos distintos (15, 20 y 25 L/min). Los datos no son consistentes, pues una menor velocidad de dosificación (40 rpm) debería suponer una menor cantidad de cal recogida en la misma unidad de tiempo, en clara discordancia con lo medido.

Tabla 13. Experimentos de adición de cal a una corriente de nitrógeno variando flujos, velocidades de adición y tiempos.

Flujo N ₂ (L/min)	80 rpm, 10 min	40 rpm, 5 min
15	21.9 g	16.0 g
	18.3 g	25.6 g
20	15.1 g	13.2 g
	13.2 g	16.4 g
25	14.4 g	12.6 g
	13.2 g	19.7 g

Una posible causa de la falta de reproducibilidad de estos experimentos podría relacionarse con las características físicas de la cal, que se suministra en forma de un sólido extremadamente fino (tamaño de partícula 5-90 μm). Al final de los experimentos se detectaron taponamientos bien en la parte baja de la tolva, bien en distintas partes del sistema de adición. En la tolva también se observó que la cal se quedaba adherida a las paredes, o que no caía hasta el fondo después de unos minutos de experimento. En un intento para eliminar estos problemas, se introdujeron dos mejoras en la tolva (Figura 48). Por un lado, se colocó un motor superior con unas aspas de teflón interiores para remover la cal durante el proceso de adición. Asimismo, la tolva se recubrió en su interior con una capa de teflón para evitar adherencias.

Tras estas modificaciones, se hicieron una serie de experimentos adicionales que se muestran en la Tabla 14, con un tiempo de 5 min cada uno de ellos, y variando el flujo de nitrógeno y la velocidad de adición (tornillo sin fin). Desafortunadamente los datos no proporcionan tendencias coherentes. La representación gráfica de los mismos aparece en la Figura 49. En principio cabría esperarse que la cantidad de cal añadida a una misma velocidad del tronillo fuera la misma con independencia del flujo, pero no es así. También sería esperable que, con un mismo flujo de gas, la cantidad de cal fuese proporcional a la velocidad del tornillo, algo que tampoco se corresponde con los valores observados.



Figura 48. Arriba Izqda: sistema de agitación interior de la tolva. Dcha: tolva teflonada en su interior. Abajo, sistema de agitación completo.

Tabla 14. Experimentos de adición de cal a una corriente de nitrógeno variando flujos, y velocidad del tornillo. Resultados expresados en gramos de Cal_SP recogidos al final de cada experimento. Tiempo = 5 min.

F_{N_2} (L/min)	80 rpm (100%)	60 rpm (75%)	40 rpm (50%)	20 rpm (25%)
15	4.3	11.3	20.8	10.8
20	5.0	8.8	14.8	9.6
25	6.7	10.6	16.2	9.5
35	29.0	10.0	19.3	2.2

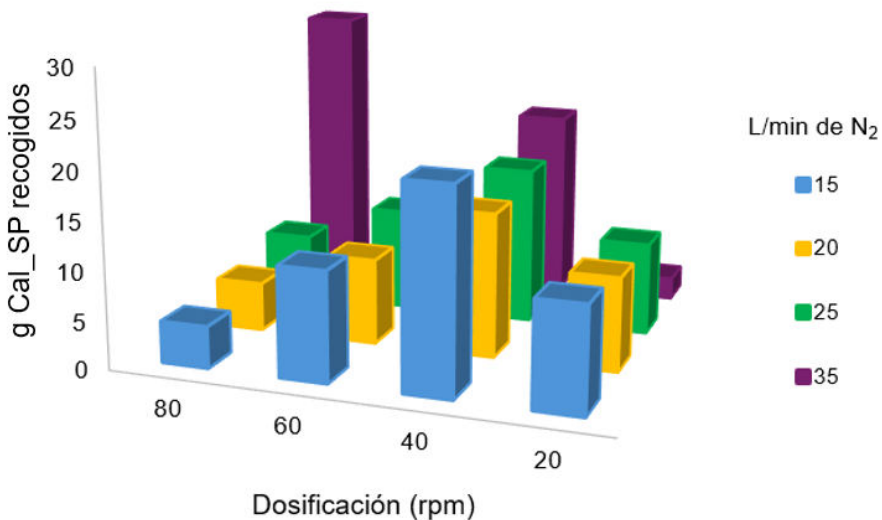


Figura 49. Representación gráfica de la masa de cal recogidos a distintos flujos de N₂, a 35 °C y a distintas velocidades del tornillo sin fin tras 5 min en contacto con el gas (N₂).

Dado que la naturaleza pulverulenta de la cal empleada en los experimentos anteriores (Cal_SP) pudiera ser la causa de la variabilidad en los resultados, se decidió compararla con otras cales comerciales. La Tabla 15 y la Figura 50 presentan los resultados obtenidos usando dicha cal y de otras tres. La superficie específica de todas estas cales está en el rango de 35-40 m²/g, con un volumen poroso entre 0.1-0.2 cm³/g y una densidad aparente de 400-600 Kg/m³. Sólo la granulometría es la característica diferencial entre ellas. Cal_SP tiene una granulometría de entre 5-90 µm, de 20 µm para Cal_SCS, 200 µm para Cal_PC y 90-200 µm para Cal_CR.

Tabla 15. Experimentos de adición de distintas cales comerciales a una corriente de nitrógeno fija y velocidad variable de adición. Resultados expresados en gramos de Cal_SP recogidos al final de cada experimento. Tiempo = 5 min.

20 L/min N ₂	Tamaño partícula (μm)	80 rpm	60 rpm	40 rpm	20 rpm
Cal_SP	5-90	5.0	8.8	14.8	9.6
Cal_SCS	20	18.8	17.9	12.6	8.4
Cal_PC	200	10.2	5.7	6.8	4.5
Cal_CR	90-200	29.0	20.5	14.0	5.5

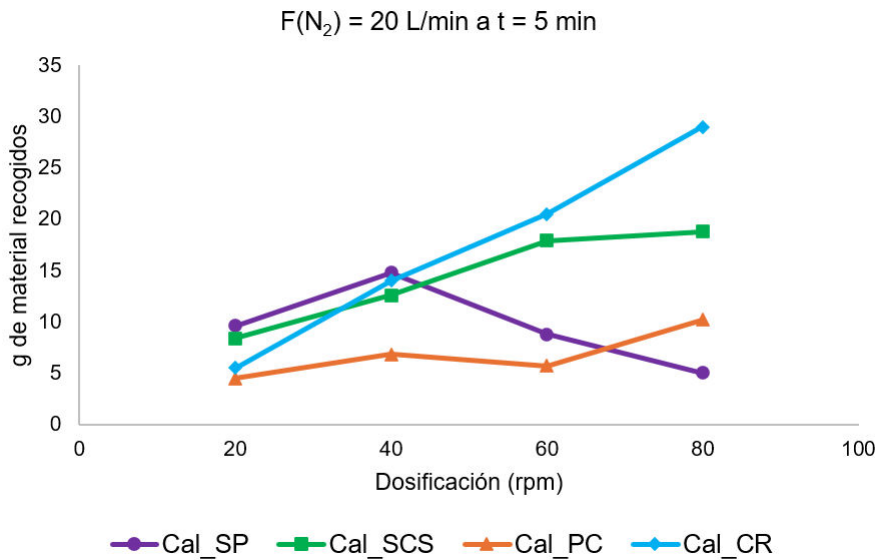


Figura 50. Estudio con distintas cales comerciales (datos de la Tabla 15).

III.2.2. Experimentos con flujos de gas que contienen SO₂

A pesar de los problemas de reproducibilidad del sistema, se decidió realizar una serie de experimentos empleando una corriente de nitrógeno con diversas concentraciones de dióxido de azufre. El fin último de estos experimentos era observar el efecto que sobre la concentración de SO₂ tiene una adición controlada de cal. La Figura 51 presenta los resultados obtenidos, con un flujo constante de 20 L/min, tres concentraciones de SO₂ de 3000, 1500 y 600 ppm, dos tiempos de adición de 5 y 10 min y dos velocidades de adición (80 y 20 rpm del tornillo sin fin).

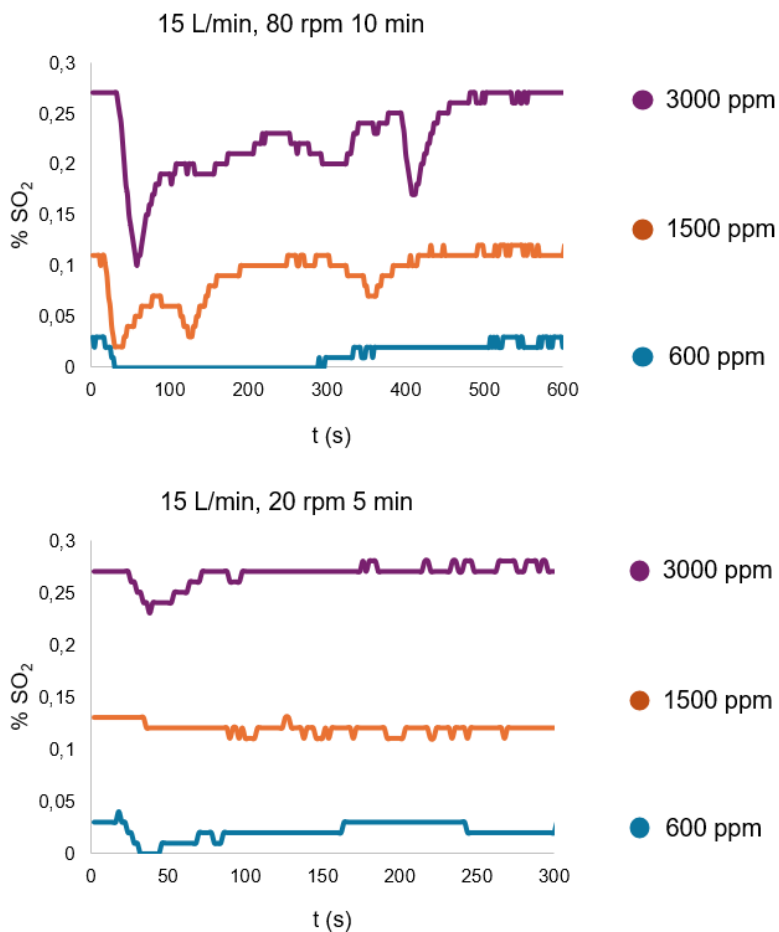


Figura 51. Gráficas de sorción de SO₂ mediante adición continua de Cal_{SP} a una corriente de N₂/SO₂.

Los valores iniciales de SO₂ bajan inicialmente en todos los casos pero no llegan a suprimirse a excepción del experimento realizado con 600 ppm y una velocidad de adición de 80 rpm. Por el contrario, en bastantes casos la concentración inicial de SO₂ se recupera con prontitud, indicando que el contacto con la cal no está siendo efectivo.

En este punto de la investigación en el que el equipo diseñado no permitía obtener los resultados necesarios para alcanzar los objetivos propuestos, la pregunta a responder era la siguiente: ¿existe un error del diseño del equipo o es el estado físico de la cal lo que lo afecta su funcionamiento?

Para responder a la pregunta anterior se realizaron dos experimentos adicionales, similares a los mostrados en la Figura 51, pero empleando dos sorbentes de distinta naturaleza: las muestras PR y P6 empleadas en el *Capítulo II* de esta *Tesis Doctoral*. Para ello, las muestras, que tienen originalmente forma de pellets, fueron convertidas en un sólido fino mediante molturación manual con un mortero. Ambos experimentos se realizan con un flujo de 25 L/min, 3000 ppm de SO₂ y una velocidad del tornillo de 80 rpm.

La Figura 52 presenta las curvas obtenidas adicionando estos dos materiales en forma de sólido fino, si bien con un tamaño de partícula que, visualmente, es superior al pulverulento de las cales. La forma de las gráficas en estos dos casos son las esperadas para un proceso en el que el sorbente, adicionado de manera continua, consigue establecer una concentración más baja de SO₂ en la corriente. Es más, los datos anteriores obtenidos para PR y P6 en el sistema de segunda generación (lecho fijo del *Capítulo II*) mostraron una mejor actividad para P6, una tendencia que se observa ahora en los experimentos realizados en adición continua del sorbente. Así, mientras que con PR se consigue bajar de 3000 a 1000 ppm de SO₂, con P6 en las mismas condiciones se retira todo el SO₂ de la corriente de gas. No obstante, transcurrido unos minutos la concentración sube debido a problemas de obturación del tornillo sin fin, en este caso debido a la presencia de algunas aglomeraciones del sólido en el mismo, como se observó al desmontar el sistema.

La principal conclusión de esta sección es que si bien el diseño del sistema puede ser probablemente mejorado, es la naturaleza pulverulenta de las cales la que afecta de manera significativa al desarrollo de los experimentos. El uso de otros

sorbentes con partículas algo más grandes ha proporcionado datos interpretables. No obstante, al ser la cal el sorbente empleado en la planta de AC, se precisa de una aproximación diferente que permita acceder a datos relevantes sobre el proceso de sorción de SO₂, particularmente en lo que a los parámetros cinéticos se refiere.

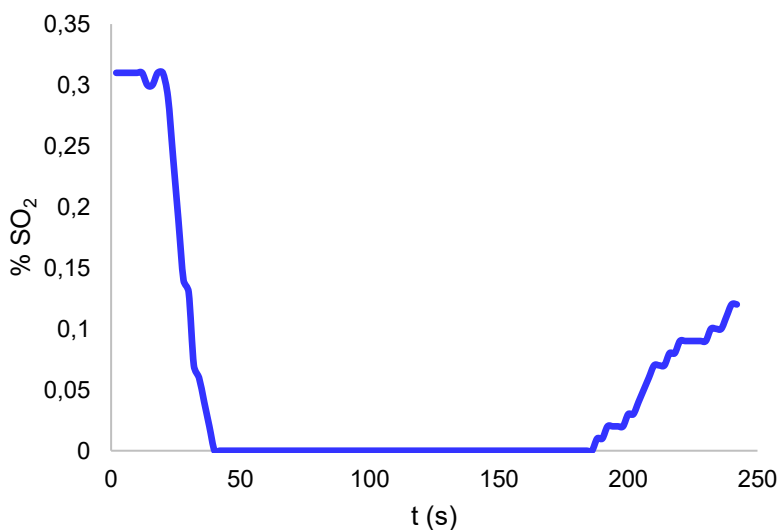
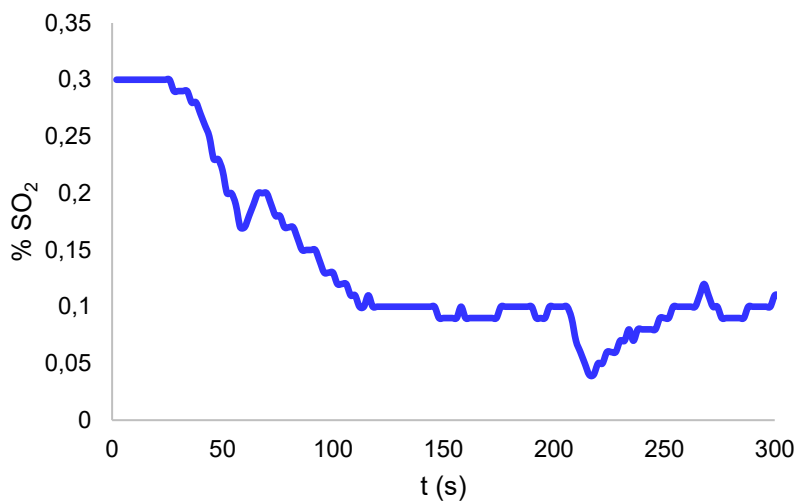


Figura 52. Gráficas de sorción de SO₂ por adición continua de PR (arriba) o P6 (abajo) a una corriente de SO₂ de 3000 ppm en N₂ (flujo 25 L/min) en el sistema de tercera generación.

III.3. Estudios cinéticos de la sorción de SO₂ por cales dispersas en lecho fijo

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior con experimentos basados en una adición de cal a un flujo de gas, se decidió cambiar de estrategia para obtener la información deseada sobre las ecuaciones cinéticas que rigen la sorción de SO₂ por la cal. En el trabajo seminal de Pisani y colaboradores¹⁴ se empleó un lecho fijo vertical compuesto por arena y cal, por el que se pasaba una corriente de SO₂. En este apartado de esta *Tesis Doctoral* se ha procedido al estudio de un sistema similar en el que un lecho fijo de arena y cal, en disposición horizontal, se trata con una corriente de SO₂ en N₂, empleando el equipo de segunda generación ya descrito en los *Capítulos* anteriores, y en el que el reactor tubular se llena de una mezcla de arena con la cantidad de cal que se desea probar en cada experimento (Figura 53). Conviene recordar que en la bibliografía se han descrito varios trabajos en los que se ha estudiado la sorción de dióxido de azufre en sistemas similares de lecho fijo.^{43,47}

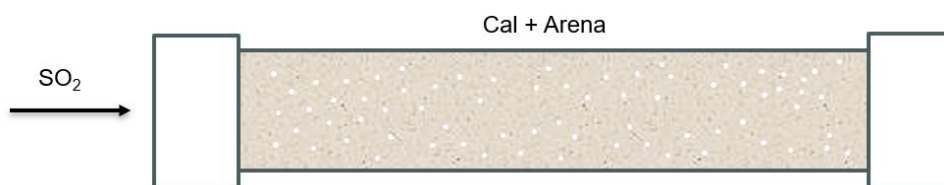


Figura 53. Experimentos en el lecho fijo con una mezcla homogeneizada de cal y arena.

En una primera serie de experimentos se mezclaron 130 g de arena y una cantidad variable de cal entre 2 y 12 g, y se introdujeron en la columna de 25 cm, llenándola por completo. Tras ello, se procedió a pasar por la misma una corriente de 1.1 L/min, con una concentración de 3000 ppm de SO₂ en nitrógeno, y una temperatura de los gases a la entrada en la columna de 35 °C. La Figura 54 presenta las curvas de ruptura obtenidas para los cinco experimentos de sorción de SO₂.

⁴⁷ Izquierdo, J. F.; Fité, C.; Cunill, F.; Iborra, M.; Tejero, J. *Kinetic Study of the Reaction between Sulfur Dioxide and Calcium Hydroxide at Low Temperature in a Fixed-Bed Reactor*. *J. Hazard. Mater.* **2000**, *76*, 113–123.

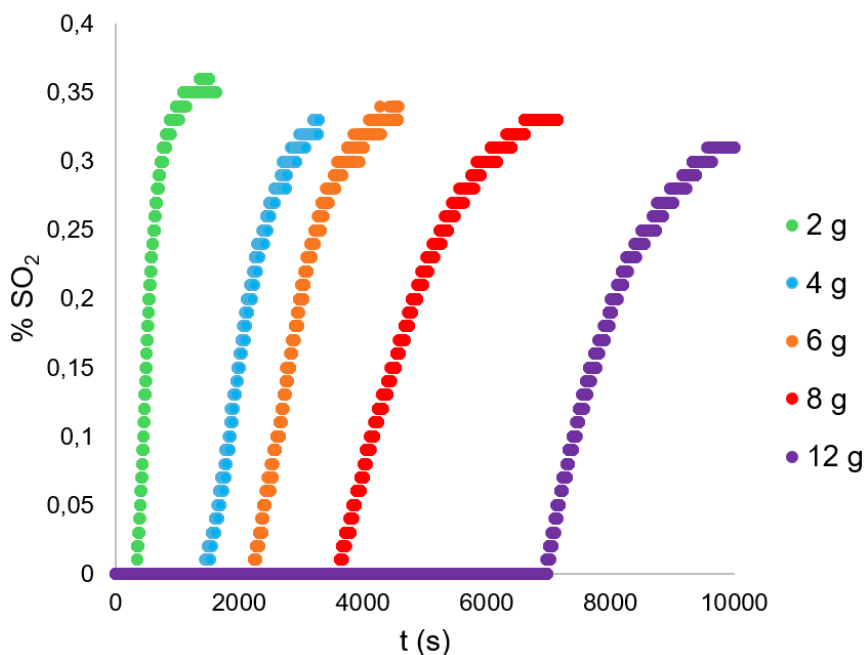


Figura 54. Gráficas de ruptura de los experimentos llevados a cabo con 2-12 g de cal en lecho fijo de arena. Condiciones: flujo de 1.1 L/min, [SO₂] = 3000 ppm, 35 °C de temperatura de gases a la entrada de la columna.

En todos los experimentos se observa una fase lambda, ya comentada en el *Capítulo I* para este tipo de gráficos. La ecuación 12 permite calcular la cantidad de SO₂ por minuto que pasa por la columna (el % de SO₂ inicial debe expresarse en tanto por 1 en dicha ecuación). La mezcla de gases se consigue a partir de flujos de 0.1 L/min de SO₂ y 1 L/min de N₂ mediante los máscicos correspondientes (véase *Capítulo I*). Estos valores conducen, en estas condiciones, a un flujo de 0.0094 g SO₂/min. La cantidad total retenida durante t_λ se obtiene multiplicando ese flujo por t_λ. Una estimación de la velocidad de sorción puede obtenerse mediante la ecuación 13, que divide la cantidad total sorbida por el tiempo y por los gramos de cal, proporciona un valor promedio de la velocidad de sorción. La Tabla 16 muestra los valores de t_λ para los cinco experimentos anteriores.

$$\%SO_2 \text{ botella} \times \frac{L \text{ máscico } SO_2}{L \text{ máscico } N_2} \times \frac{\text{Flujo (L)}}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ mol } SO_2}{22,4 L SO_2} \times \frac{64 g}{1 \text{ mol } SO_2} = \frac{\text{gramos } SO_2}{\text{min}} \quad (12)$$

$$v = \frac{g SO_2 \text{ en } t_\lambda}{t_\lambda \times g Ca(OH)_2} \text{ en } g SO_2 \text{ min}^{-1} g Ca(OH)_2^{-1} \quad (13)$$

La cantidad de SO₂ sorbida en el tramo de curva en el que la concentración sube desde cero al final de la zona lambda hasta el valor de la corriente de entrada (zona exponencial) se obtiene de la siguiente forma: el software del equipo proporciona el valor total de SO₂ sorbido, del que se sustrae la cantidad correspondiente al t_λ.

Tabla 16. Datos obtenidos de los experimentos de sorción representados en la Figura 54. Condiciones: flujo de 1.1 L/min, [SO₂] = 3000 ppm, 35 °C de temperatura de gases a la entrada de la columna.

g _{Ca(OH)₂}	g _{SO₂} /min (entrada)	t _λ (min)	g _{SO₂} sorb. en t _λ	g _{SO₂} sorb. totales	g _{SO₂} sorb. en t _{exp}	sorción en t _λ	sorción en t _{exp}	g _{SO₂} /g _{Ca(OH)₂} totales
2	0.00943	6.8	0.0636	0.122	0.0584	52%	48%	0.061
4	0.00943	31.6	0.2983	0.418	0.1197	71%	29%	0.104
6	0.00943	42.0	0.3960	0.564	0.1680	70%	30%	0.094
8	0.00943	60.6	0.5711	0.816	0.2449	70%	30%	0.102
12	0.00943	121.1	1.1418	1.368	0.2262	83%	17%	0.114

Los datos obtenidos de las curvas de ruptura de la Figura 54, desglosados en la Tabla 16, proporcionan una ingente cantidad de información sobre el proceso de sorción de SO₂ a través de este lecho fijo de cal y arena. Tras los resultados ya comentados en el apartado anterior con el sistema de lecho fluidizado, que carecían de la reproducibilidad necesaria, resulta gratificante observar que en estos experimentos efectuados en lecho fijo se observan tendencias consistentes. El empleo de una concentración constante de SO₂ (0.003 v/v, 3000 ppm) y una masa variable de cal (2-12 g) provoca que el tiempo t_λ en el que todo el SO₂ entrante es

abatido vaya aumentando de manera proporcional a la masa de cal (Figura 55a). Cuando se representa la cantidad de SO₂ abatido en las zonas lambda y exponencial de las curvas de ruptura, se observa igualmente una correlación (Figura 55b) con la masa de cal empleada. No obstante, es durante el periodo lambda cuanto mayor es la sorción, que para los experimentos realizados con 4, 6, 8 y 12 g de cal supone el 70-83% de SO₂ abatido en este tramo. Sólo en el caso del experimento que emplea 2 g de cal se ha observado un valor más bajo (52%), de forma que el SO₂ se sorbe aproximadamente en igual cantidad en los dos tramos lambda y exponencial.

En la Tabla 17 se muestra el valor de la cantidad de SO₂ sorbido referido a la masa de cal, en el tiempo total del experimento. Recuérdese que la transformación química corresponde a $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, por lo que es posible calcular las cantidades de Ca(OH)₂ consumidas a partir de las de SO₂ abatido. Dichos valores (Tabla 17) indican que la mayor parte de la cal permanece inalterada a final del experimento, a pesar de que experimentalmente no se consiga abatir más SO₂. En los experimentos con 4, 6, 8 y 12 g de cal el porcentaje promedio de cal consumida es del 12 %, que baja hasta el 11% si se incluye el valor obtenido del experimento con 2 g de cal. Los datos indican que cerca del 90% de la cal no es activa en la sorción del SO₂, un hecho que se ha explicado como derivado de procesos de pasivación de la superficie de la cal por el CaSO₃, limitando la reactividad.⁴⁸

Tabla 17. Evaluación de la estequiometría de la reacción (datos de los experimentos de la Figura 54).

g Ca(OH) ₂	g _{SO2} / g _{cal} total	mol SO ₂ abatido	mol Ca(OH) ₂ iniciales	Ca(OH) ₂ consumida
2	0.061	0.00190	0.027	7.05%
4	0.104	0.00653	0.054	12.03%
6	0.094	0.00881	0.083	10.61%
8	0.102	0.01275	0.108	11.79%
12	0.114	0.02137	0.162	13.18%

⁴⁸ Krammer, G.; Brunner, C.; Khinast, J.; Staudinger, G. *Reaction of Ca(OH)₂ with SO₂ at Low Temperature. Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1410-1418.

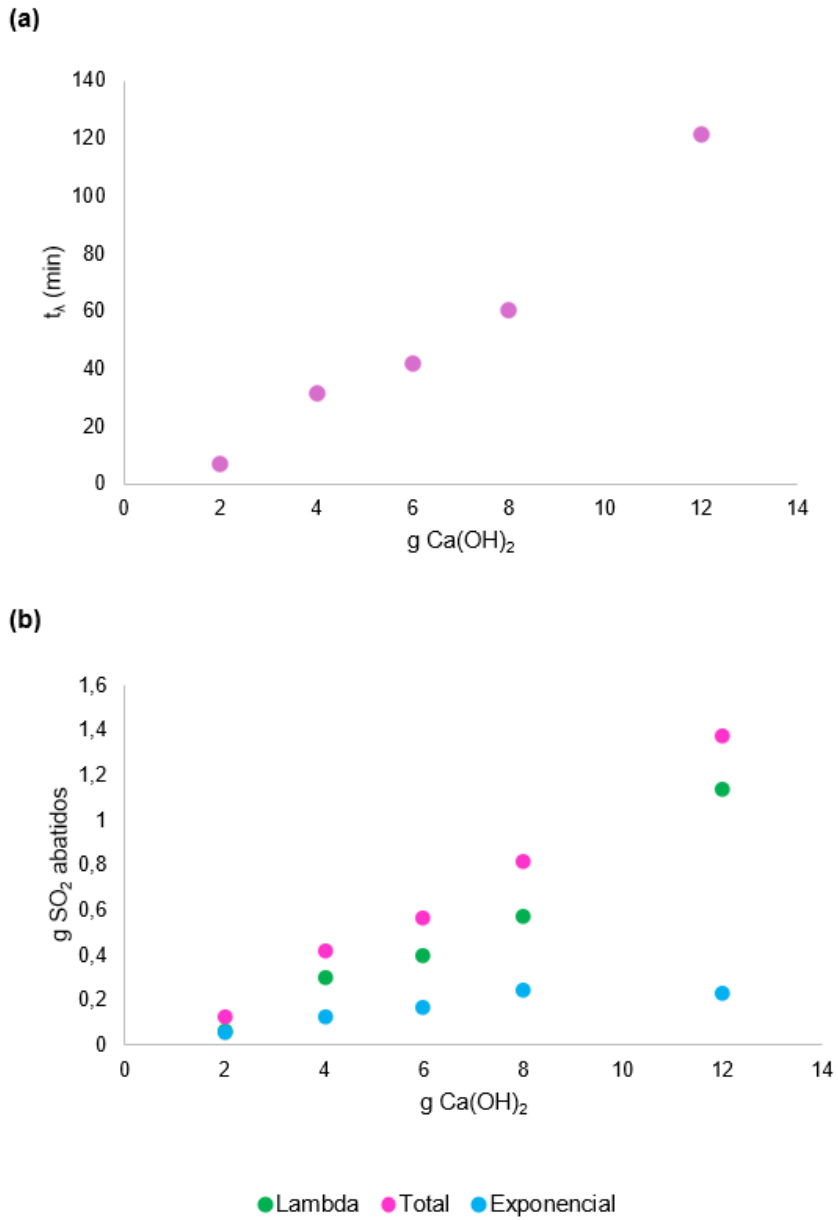


Figura 55. (a) Variación de t_λ respecto a la masa de cal en el lecho fijo de los experimentos de la Figura 54. (b) Variación de las cantidades de SO_2 abatido durante los intervalos lambda y exponencial y durante todo el experimento.

A partir de los datos disponibles es posible acceder a los valores de la velocidad de abatimiento. La Tabla 18 presenta los valores de abatimiento de SO₂ en los dos tramos lambda y exponencial, así como el correspondiente al tiempo total del experimento ($t_{\lambda} + t_{exp}$). Las velocidades totales han sido obtenidas de los experimentos anteriores, proporcionando valores promedio de los gramos de SO₂ sorbidos por unidad de tiempo (min) y por unidad de masa (g) de Ca(OH)₂. La Figura 56 representa la variación de dichas conversiones en función de la masa de cal. Más interesante aún es el valor obtenido para g SO₂/min teniendo en cuenta el tiempo total del experimento ($t_{\lambda} + t_{exp}$), que es prácticamente idéntico usando 4, 6, 8 y 12 g de cal: 8×10^{-3} g SO₂/min. Este dato indica un comportamiento reproducible de la sorción por parte de la cal en este lecho fijo, con una velocidad constante hasta que se agota el sorbente.

Tabla 18. Datos obtenidos de los experimentos de sorción representados en la Figura 54 (II). Condiciones: flujo de 1.1 L/min, [SO₂] = 3000 ppm, 35 °C de temperatura de gases a la entrada de la columna. Todos los valores son el promedio de dos experimentos gemelos.

$g_{Ca(OH)_2}$	t_{λ} (min)	$g_{SO_2}/(min \ g_{cal})$ (t_{λ})	t_{exp} (min)	$g_{SO_2}/(min \ g_{cal})$ (t_{exp})	$g_{SO_2}/(min \ g_{cal})$ ($t_{\lambda} + t_{exp}$)	g_{SO_2}/min ($t_{\lambda} + t_{exp}$)
2	6.8	0.004714	18.8	0.001552	0.002387	0.004774
4	31.6	0.002357	20.4	0.001471	0.002010	0.008041
6	42.0	0.001571	32.6	0.000858	0.001260	0.007560
8	60.6	0.001178	39.5	0.000776	0.001020	0.008157
12	121.1	0.000785	46.0	0.000410	0.000682	0.008188

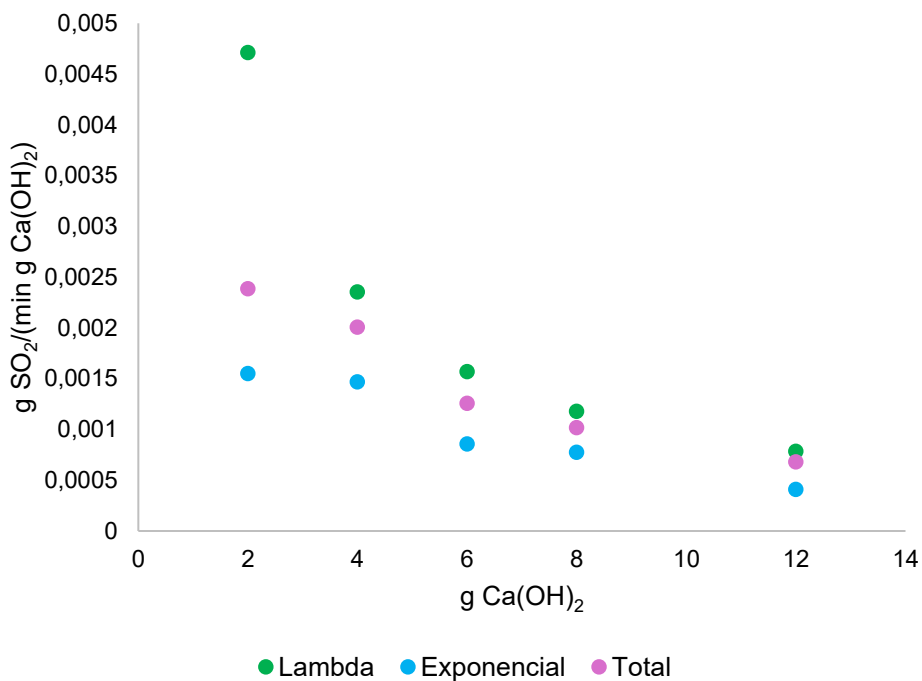


Figura 56. Velocidad de sorción de SO_2 en $g SO_2 / \text{min } g Ca(OH)_2$ en los periodos *lambda*, *exponencial*, y en el tiempo *total* del experimento.

Los datos anteriores corresponden a las condiciones de una concentración de 3000 ppm de dióxido de azufre y un flujo de gas de 1.1 L/min. Se han realizado experimentos similares bajo otras dos condiciones distintas, variando el flujo a 3.4 L/min y la concentración a 1000 ppm, y empleando masas de cal de 2, 4, 8 y 12 g. Los resultados se muestran en la Tabla 19, de la que pueden asimismo obtenerse los valores de cal consumida en dichos experimentos (Tabla 20).

A la vista de todos los datos disponibles, pueden extraerse las siguientes tendencias:

a) En todos los casos se observa que la cal se agota, en lo que a capacidad de abatimiento se refiere, en el intervalo del 9-12%. Por lo tanto, queda un altísimo porcentaje de cal no consumida, que está de acuerdo con las cantidades reales que se usan en la planta de AC para abatir todo el SO₂, y que alcanzan un valor de ocho veces la cantidad estequiométrica. Este valor supone un consumo de tan sólo el 12.5% de la cal añadida.

b) En los experimentos llevados a cabo con la misma concentración de 3000 ppm, pero con distintos flujos (1.1 y 3.4 L/min), no se observan cambios apreciables en los parámetros obtenidos de las curvas de ruptura, excepción hecha de los obvios relativos a los tiempos. Puede proponerse que la variable más influyente es la concentración de SO₂, mientras que el flujo no afecta la saturación de la cal o la cantidad máxima abatida de SO₂.

c) En concordancia con lo anterior, al emplear el mismo flujo de 3.4 L/min con distintas concentraciones se observa un descenso de t_{λ} cuando se pasa de 3000 a 1000 ppm. Igualmente, la saturación de la cal usando 1000 ppm tiene lugar a valores ligeramente menores (9-10%) que en el caso de 3000 ppm (12-13%).

Tabla 19. Experimentos de sorción de dióxido de azufre modificando flujo y [SO₂] Temperatura de entrada de gases = 35 °C.

Flujo (L/min) [SO ₂] ppm	g Ca(OH) ₂	t _λ (min)	t _{exp} (min)	g _{SO2} sorb. en t _λ	g _{SO2} / (min g _{cal}) (t _λ)	g _{SO2} sorb. en t _{exp}	g _{SO2} / (min g _{cal}) (t _{exp})	%sorción en t _λ	%sorción en t _{exp}	g _{SO2} /g _{cal} total	g _{SO2} / min (t _λ + t _{exp})
3.4, 3000	2	5.4	8.2	0.153	0.014142	0.059	0.003606	72%	28%	0.106	0.015626
3.4, 3000	4	10.8	24.9	0.306	0.007071	0.130	0.001303	70%	30%	0.109	0.012212
3.4, 3000	8	22.3	18.5	0.631	0.003535	0.233	0.001576	73%	27%	0.108	0.021176
3.4, 3000	12	39.7	28.4	1.124	0.002357	0.328	0.000963	77%	23%	0.121	0.021311
3.4, 1000	2	12.0	12.2	0.113	0.004714	0.049	0.001995	70%	30%	0.081	0.006694
3.4, 1000	4	24.2	21.6	0.228	0.002357	0.116	0.001343	66%	34%	0.086	0.007516
3.4, 1000	8	42.9	50.8	0.404	0.001178	0.332	0.000816	55%	45%	0.092	0.007857
3.4, 1000	12	93.1	32.6	0.878	0.000785	0.154	0.000393	85%	15%	0.086	0.008205

Tabla 20. Evaluación de la estequiometría de la reacción de los experimentos de la Tabla 19.

Flujo (L/min) [SO ₂] ppm	g Ca(OH) ₂	g _{SO₂} / g _{cal} total	mol SO ₂ abatido	mol Ca(OH) ₂ iniciales	% Ca(OH) ₂ consumida
3.4, 3000	2	0.106	0.00331	0.027027	12.26%
3.4, 3000	4	0.109	0.00681	0.054054	12.60%
3.4, 3000	8	0.108	0.01350	0.108108	12.49%
3.4, 3000	12	0.121	0.02268	0.162162	13.99%
3.4, 1000	2	0.081	0.002531	0.027027	9.37%
3.4, 1000	4	0.086	0.005375	0.054054	9.94%
3.4, 1000	8	0.092	0.01150	0.108108	10.64%
3.4, 1000	12	0.086	0.01612	0.162162	9.94%

La Tabla 21 presenta una comparación de algunos de los parámetros obtenidos de estos experimentos, usando aquellos realizados con 4 g de Ca(OH)₂ como referencia. Los experimentos de las entradas 1 y 2, con igual flujo pero distinta concentración de SO₂, arrojan unas cantidades muy similares para el abatimiento del dióxido de azufre (0.418 y 0.436 g), así como para el porcentaje de cal consumido (12 y 12.6%). Evidentemente la corriente de mayor concentración precisa de menos tiempo para saturar la cal y retiene el SO₂ a mayor velocidad.

La entrada 3 refleja la respuesta a un cambio en la concentración de SO₂ desde 3000 a 1000 ppm, con un flujo de 3.4 L/min. La comparación con la entrada 2 señala que el efecto de la concentración es apreciable tanto en la cantidad total abatida de SO₂ como en el porcentaje de cal consumida; ambas magnitudes decrecen al pasar de 3000 a 1000 ppm. Asimismo, este experimento y el de la entrada 1 tienen en común que la cantidad de SO₂ por unidad de tiempo que alimenta la columna es la misma, ya que el flujo se ha multiplicado por 3 mientras que la concentración se ha dividido por 3. No obstante, se aprecian los mismos cambios

arriba comentados. Por lo tanto, la concentración de SO₂ tiene un efecto más acentuado en su abatimiento y en la fracción de cal consumida, debido a que el transporte de SO₂ a través de la cal dependerá únicamente de la concentración del mismo, independientemente del tiempo de residencia con la cal. La Figura 57 muestra las curvas de ruptura de estos experimentos.

Tabla 21. Comparación de los experimentos realizados con 4 g de cal en distintas condiciones de flujo y concentración de SO₂.

Entrada	Flujo (L/min), [SO ₂] ppm	Entrada de SO ₂ (g / min)	t _{total} (min)	g _{SO2} abatidos	g _{SO2} abatidos/ min	%Ca(OH) ₂ consumida
1	1.1, 3000	0.0094	52.0	0.418	8 x 10 ⁻³	12.0
2	3.4, 3000	0.0282	35.7	0.436	1.2 x 10 ⁻²	12.6
3	3.4, 1000	0.0094	45.8	0.344	7.5 x 10 ⁻³	9.9

Todas las mediciones anteriores se han realizado empleando la columna de 25 cm del equipo de segunda generación. En este punto cabe preguntarse si la longitud de la columna pudiera afectar al proceso de sorción. Para ello se realizaron experimentos donde se cambió únicamente la longitud de la columna, manteniendo todas las demás condiciones invariables. En estos experimentos se empleó una concentración de SO₂ de 15000 ppm, para reducir los tiempos de los mismos. La Tabla 22 muestra los datos obtenidos de una serie de experimentos en el que se usó dicha concentración, con un flujo de 1.1 L/min, empleando 4 g de cal empaquetados en ambas columnas, con arena como soporte. En estas condiciones se observa un cierto incremento de la cantidad total abatida de SO₂ que pasa de 0.494 a 0.648 g al cambiar de la columna de 25 cm a la de 50 cm. La velocidad de abatimiento es prácticamente la misma, pero hay un incremento significativo en la cantidad de cal consumida. No obstante, conviene señalar que en estos experimentos se está empleando una mayor concentración de SO₂ que también influye, como se ha comentado anteriormente, en los valores de sorción.

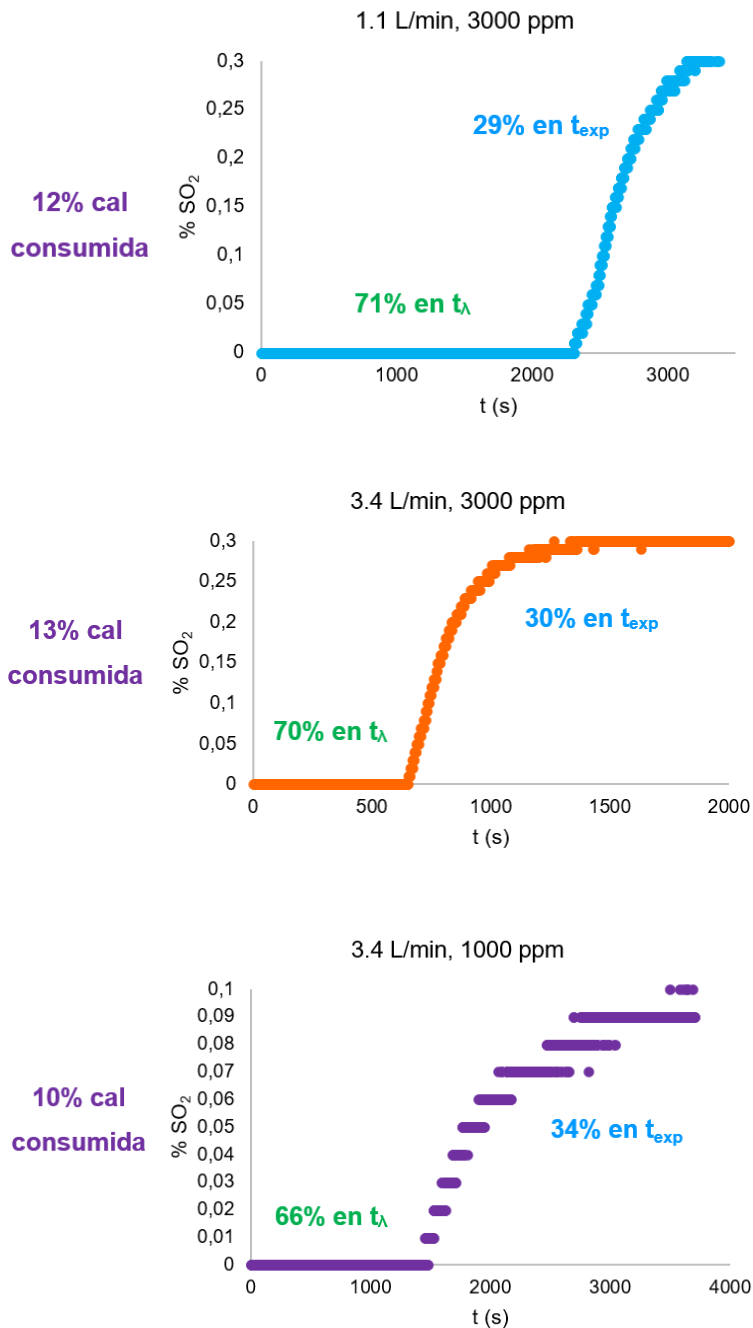


Figura 57. Gráficas de ruptura de 4 g de Cal_{SP} a distintos flujos y concentraciones a una temperatura de 35 °C. Porcentaje de absorción en cada zona de la gráfica y cal total consumida en el experimento.

Tabla 22. Efecto de la longitud del reactor.

Columna	g Ca(OH) ₂	gSO ₂ abatidos	t _{total} (min)	gSO ₂ abatidos / min	%Ca(OH) ₂ consumida
25 cm	4	0.494	14.5	3.4×10^{-3}	14.3
50 cm	4	0.648	16.6	3.8×10^{-3}	18.7

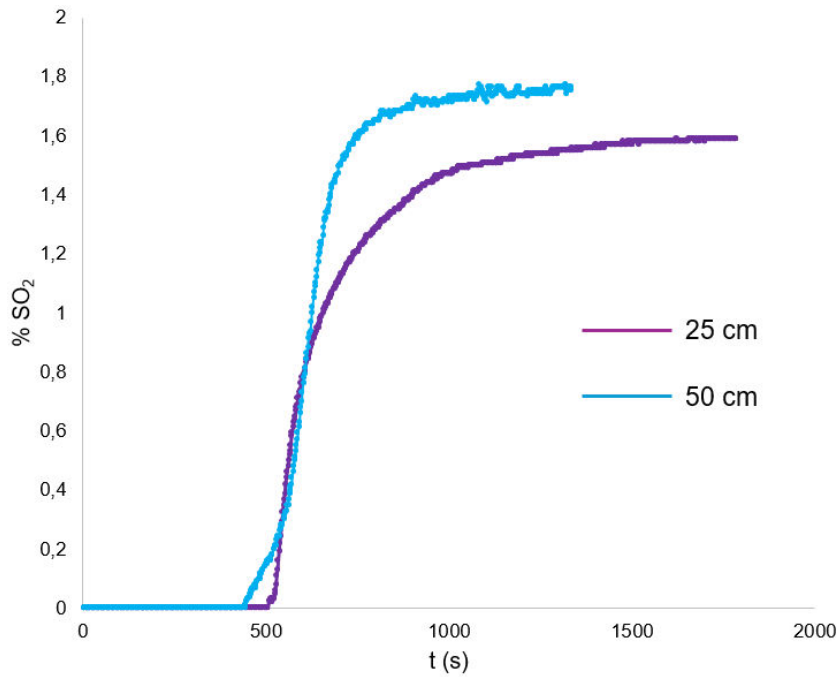


Figura 58. Gráficas de ruptura de 4 g de Ca_{SP} en las columnas de 25 cm y 50 cm (Tabla 22). Condiciones: flujo de 1.1 L/min, concentración de 15000 ppm y temperatura de 35 °C.

III.3.1. Efecto de la naturaleza de la cal empleada

En el apartado III.1 de este *Capítulo* se ha descrito la disponibilidad de otras tres cales con distintas características para su uso en el abatimiento del dióxido de azufre. Los resultados de la sección anterior se han obtenido empleando la Cal_SP. Para conocer si existe algún efecto entre las distintas cales disponibles se ha realizado un estudio usando masas variables de cal entre 2 y 12 g, con un flujo de gas de 1.1 L/min y una concentración de SO₂ de 3000 ppm, a una temperatura de entrada de los gases de 35 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 23, donde se aprecian diferencias significativas entre las cuatro cales. Usando valores promedio de varios experimentos, y tomando como referencia la Cal_SP, la Cal_SCS es capaz de abatir un 64% adicional mientras que las cales Cal_PC y Cal_CR tienen una menor capacidad de eliminación de SO₂ (54 y 36%, respectivamente, relativas a Cal_SP). Como ya se explicó en el apartado III.2.1., la única característica diferencial entre ellas es la granulometría de la cal, siendo las de Cal_SP y Cal_SCS menores que Cal_PC y Cal_CR. Las primeras oscilan entre 5-90 µm mientras que las dos últimas superan los 90 µm, pudiendo llegar hasta 200 µm en la distribución de tamaños. Los resultados de la Tabla 23 se representan en las Figuras 59 y 60.

Tabla 23. Valores de absorción de las distintas cales comerciales con respecto a la masa dentro del reactor.

g cal	Cal_SP	Cal_SCS	Cal_PC	Cal_CR
2	0.073	0.203	0.033	0.032
4	0.105	0.126	0.041	0.028
8	0.103	0.154	0.050	0.039
12	0.115	0.169	0.092	0.045
Media	0.099	0.163	0.054	0.036
Sorción relativa	100%	164%	54%	36%

Valores expresados en gramos de SO₂ abatidos por gramo de cal.

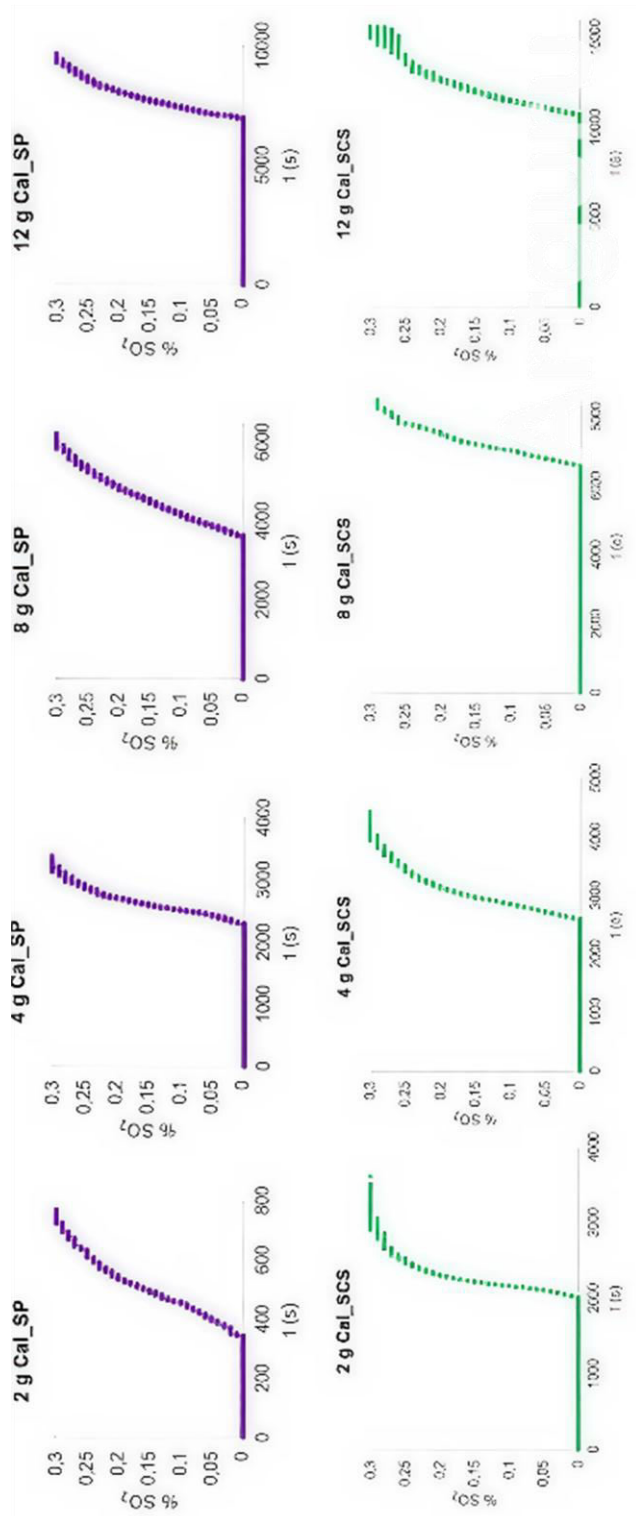


Figura 59. Gráficas de ruptura de las cales de la Tabla 23. Condiciones: flujo de 1.1 L/min, una concentración de 3000 ppm y una temperatura de 35 °C.

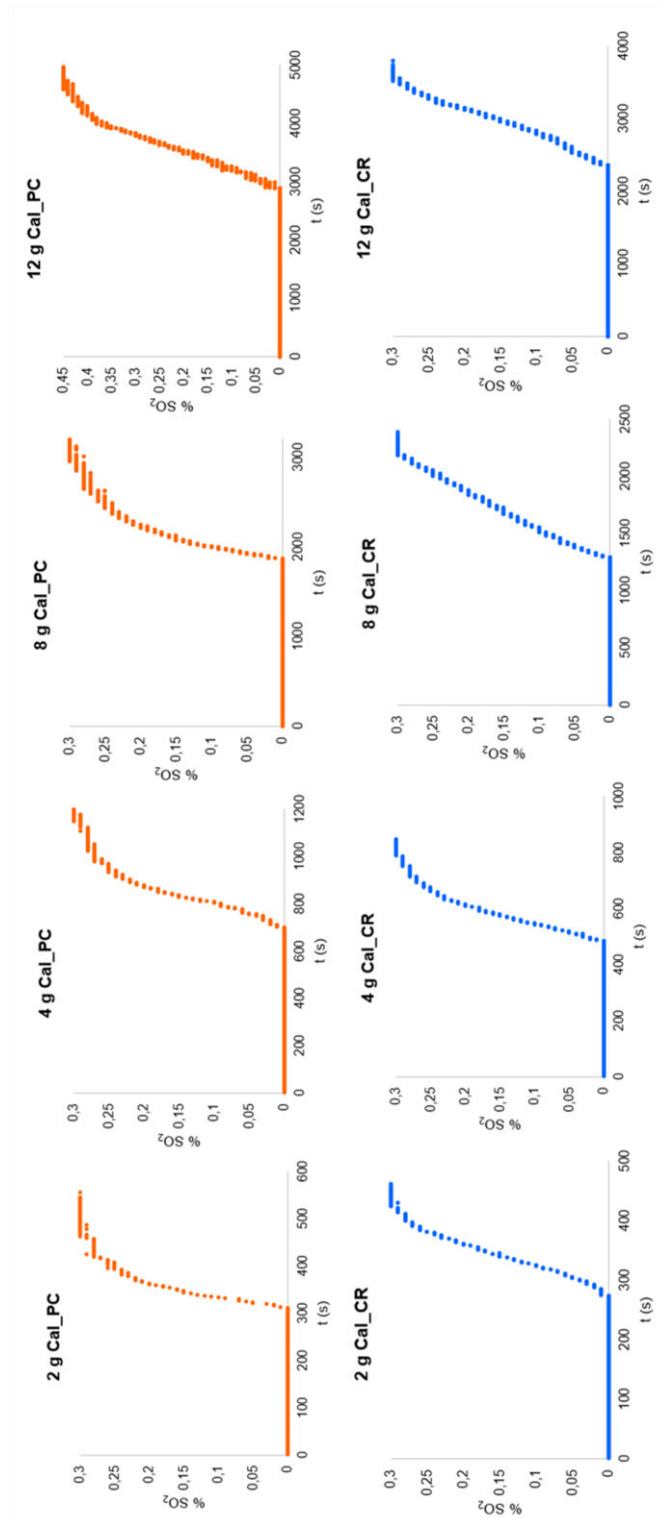


Figura 60. Gráficas de ruptura de las cales de la *Tabla 23*. Condiciones: flujo de 1.1 L/min, una concentración de 3000 ppm y una temperatura de 35 °C.

III.3.2. Influencia de la velocidad de sorción con $[\text{SO}_2]$ y del flujo de gas

En la Tabla 21 ya se han mostrado tres experimentos en los que se ha variado el flujo de gas y la concentración de dióxido de azufre, observándose una mayor influencia de la primera que del segundo en el proceso de abatimiento. Con objeto de obtener más información sobre el efecto de estas variables se ha realizado una serie de experimentos en las condiciones que aparecen en la Tabla 24. Se han probado varios flujos, variando a su vez la proporción de SO_2 en los mismos, y se ha tomado como referencia el valor de t_λ para evaluar la velocidad de abatimiento. Si bien pudiera hacerse lo mismo con la sorción total, conviene recordar que estos estudios se basan sobre la necesidad en la planta de AC de abatir todo el dióxido de azufre de los focos continuos antes de la emisión del flujo de gases a la atmósfera. Por tanto, se hace necesario conocer la capacidad de la cal empleada para, de manera continua, eliminar todo el SO_2 . En ese sentido, una vez superado el t_λ la cal comienza a saturarse y parte del SO_2 que entra en la columna sale sin ser consumido. Por todo ello, se ha considerado emplear el abatimiento durante el periodo λ como el más adecuado para estos estudios.

Dicho lo anterior, puede definirse una velocidad de abatimiento en el tiempo λ v_λ como el cociente de los mmoles de dióxido de azufre abatidos durante t_λ referidos a la unidad de tiempo, de moles de cal y del flujo de gas. La Tabla 24 presenta los valores de v_λ obtenidos de esta serie de experimentos, representados en la Figura 61. Como se observa en la Figura 62, existe una correlación directa entre $[\text{SO}_2]$ y v_λ , con independencia del flujo.

$$v_\lambda = \frac{\text{mmol SO}_2 \text{ abs en } \lambda}{\text{h mol Ca(OH)}_2 \text{ Flujo } \left(\frac{\text{L}}{\text{min}}\right)} \quad (14)$$

Tabla 24. Velocidad de abatimiento de SO₂ empleando 8 g de cal en lecho fijo de arena, con una temperatura de entrada de 35 °C.

Flujo SO ₂ 3% (L/min)	Flujo N ₂ (L/min)	Flujo total L/min	[SO ₂] (v/v)	g _{so2} / min	t _λ (min)	g _{so2} abatidos en t _λ	mmol SO ₂ abatidos en t _λ	v _λ
0.1	1	1.1	0.00300	0.009429	60.6	0.571	0.008928	0.001239
0.1	3.3	3.4	0.00097	0.009429	42.9	0.404	0.006320	0.000401
0.15	0.95	1.1	0.00450	0.014143	55.2	0.781	0.012198	0.001858
0.15	1	1.15	0.00430	0.014143	56	0.792	0.012375	0.001777
0.2	0.9	1.1	0.00600	0.018857	36.4	0.686	0.010725	0.002478
0.2	1	1.2	0.00550	0.018857	37.5	0.707	0.011049	0.002271
0.25	0.85	1.1	0.00750	0.023571	36.1	0.851	0.013296	0.003097
0.25	1	1.25	0.00660	0.023571	36.8	0.867	0.013554	0.002725

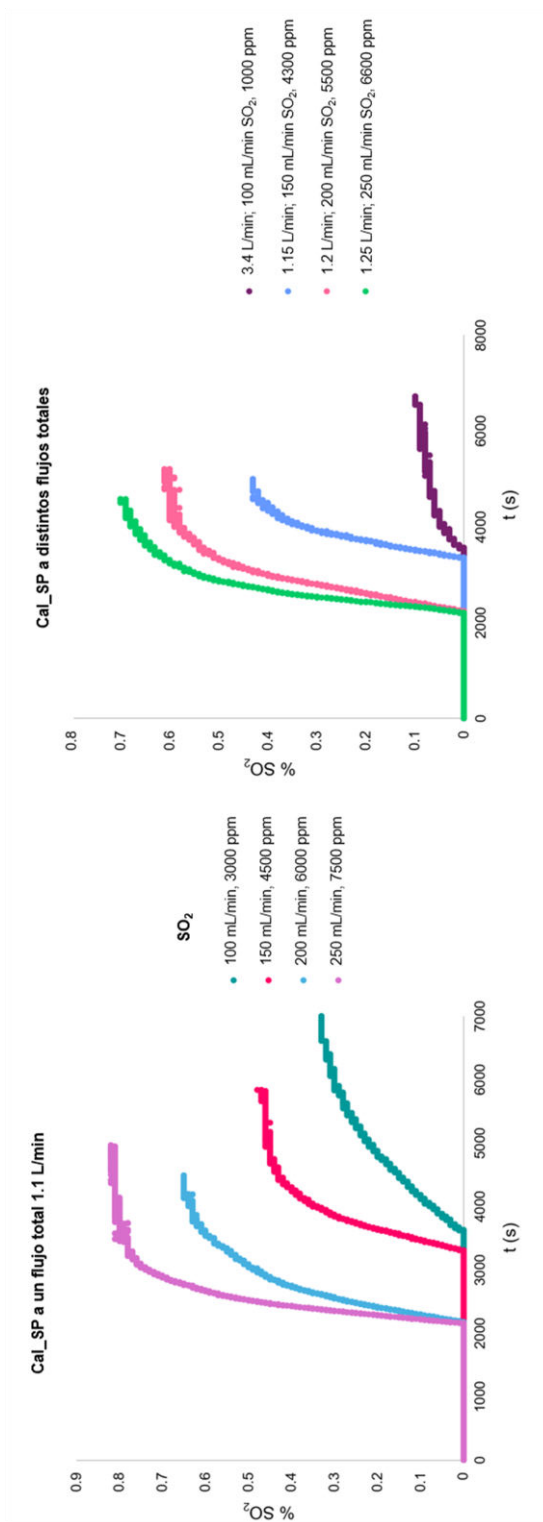


Figura 61. Gráficas de ruptura de los experimentos de la Tabla 24.

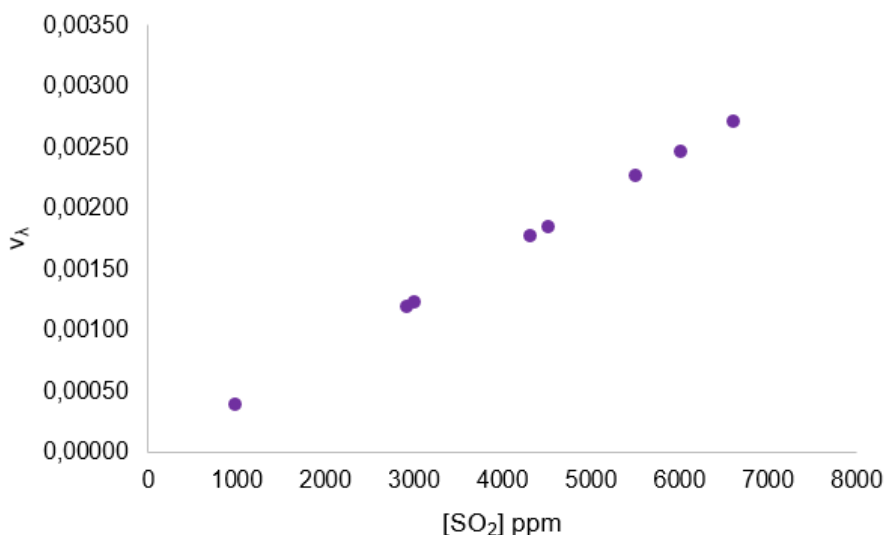


Figura 62. Dependencia de la velocidad de abatimiento en el periodo lambda con la concentración de dióxido de azufre. Datos de la Tabla 24.

III.3.3. Influencia de la temperatura

Todos los experimentos anteriores se han realizado a 35 °C, que es la temperatura aproximada a la que el flujo de gas circula por la planta de AC tras la salida de los focos continuos. Para analizar el efecto que la temperatura de los gases tiene en el abatimiento de SO₂, se han realizado experimentos adicionales a 80 y 100 °C, usando un flujo de 3.4 L/min, de los que 0.3 L/min son de dióxido de azufre.

Como se aprecia en la Tabla 25, no se observa una variación apreciable de t_{λ} en los tres experimentos, indicando que el efecto de la temperatura en el rango estudiado no es significativo. Estos datos contrastan con los de otros estudios, como el de Izquierdo⁴⁷ o el de Shih⁴⁹ donde sí se observa una variación con la temperatura y la humedad de la cal, si bien los mismos suelen tener lugar a temperaturas más elevadas que las empleadas en esta *Tesis Doctoral*.

⁴⁹ Ho, C. S.; Shih, S. M.; Liu, C. F.; Chu, H. M.; Lee, C. Da. *Kinetics of the Sulfation of Ca(OH)₂ at Low Temperatures*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 3357–3364.

Tabla 25. Experimentos de abatimiento empleando tres temperaturas de entrada de gases distintas. Masa de cal: 8 g.

	Flujo SO ₂ (L/min)	Flujo total (L/min)	[SO ₂] ppm	t _λ (min)
35 °C	0.3	3.4	3000	22
80 °C	0.3	3.4	3000	19
100 °C	0.3	3.4	3000	23

III.3.4. Influencia de aditivos

En el trabajo del grupo de Izquierdo⁴⁷ se ha descrito que el abatimiento de SO₂ con cales puede mejorarse en lo que a rendimiento se refiere en presencia de determinados aditivos de tipo CaCl₂, NaOH o NaCl, entre otros. El más efectivo resultó ser el cloruro de calcio, por lo que a partir de este precedente se han realizado experimentos en el sistema de segunda generación empleando Ca(OH)₂ y una cantidad adicional de CaCl₂. La Tabla 26 presenta los resultados usando 8 g de cal y dos cantidades de aditivo del 10% y 30% relativo a la cal. Desafortunadamente los experimentos indican que la adición de CaCl₂ no es productiva respecto a una mejora del abatimiento del SO₂, si bien de nuevo hay que recordar que las temperaturas de los experimentos de la Tabla 26 son sensiblemente inferiores a los precedentes bibliográficos mencionados.

Tabla 26. Efecto de la adición de CaCl₂ en el abatimiento de SO₂ con Cal_SP.

m (g) Cal_SP	g _{SO2} /g _{cal} a saturación	% sorción en t _λ
Cal_SP (8 g)	0.103	77%
Cal_SP (8 g) + 10% CaCl ₂	0.109	80%
Cal_SP (8 g) + 30% CaCl ₂	0.106	79%

III.4. Generación de pulsos de SO₂ en el sistema de segunda generación

En la planta de AC, la generación de SO₂ en los distintos focos continuos no es constante en lo que a concentración se refiere, y sufre fluctuaciones derivadas de distintos procesos derivados de operaciones. En algunos momentos surge una concentración apreciablemente alta de SO₂, que se denomina un pico de emisión. Motivados por este hecho, se decidió investigar la posibilidad de generar picos similares con el sistema experimental. Ello se consiguió dejando las válvulas que controlan los flujos másicos abiertas (V01, V02, V04 y V05) durante todo el experimento. Entonces se introduce el valor deseado de [SO₂] y el tiempo del pico. Luego se pondrá otra vez a cero cuando haya pasado el tiempo marcado de la corriente de SO₂. El pico se generaría por la variación única del comando del flujo de SO₂, al que se le dan valores alternantes 0, X, 0, X... La Figura 63 muestra una serie de pulsos de 1 min a una concentración de 3000 ppm y con una separación de 5 min entre cada pico. En este experimento no hay sorbente en la columna. Mediante el software del equipo es posible conocer la cantidad de SO₂ contenida en cada pulso (en azul en la gráfica, en gramos de SO₂), que es suficientemente reproducible a lo largo de los pulsos, a excepción del primero, que es ligeramente más bajo.

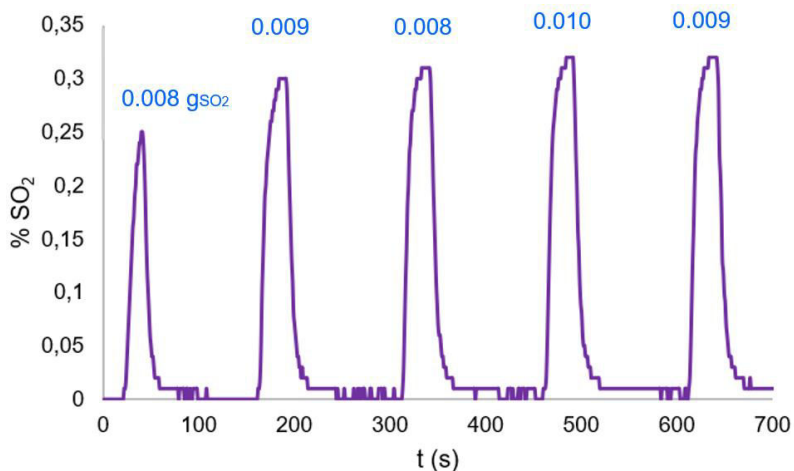


Figura 63. Pulsos de SO₂ de 1 min cada 5 min sin cal. En cada pico, gramos de SO₂ en 1 minuto con un flujo de 1100 mL/min y una concentración de 3000 ppm.

Una vez conseguida la secuencia de pulsos se llevó a cabo un experimento con cal soportado en un lecho fijo de arena, de manera análoga a los descritos en los apartados anteriores. Empleando un gramo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la columna de 25 cm de longitud se generó una secuencia de pulsos de duración de 1 min por pulso, con una concentración de 3000 ppm de SO_2 , usando un flujo de 1.1 L/min. La Figura 64 muestra los resultados de este experimento. En azul aparece la secuencia de pulsos sin sorbente, y en rojo la misma secuencia de pulsos con la columna que contienen arena y 1 g de cal. Los primeros seis pulsos son completamente eliminados por la cal presente, y a partir del séptimo pulso va aumentando la cantidad de SO_2 que sale de la columna, debido a la paulatina saturación de la cal. Dado que cada pulso supone unos 0.009 g de SO_2 , y se precisan diez pulsos para saturar el gramo de cal, la cantidad total de SO_2 abatida es de 0.09 g. Este valor coincide con los ya presentados en la Tabla 17, donde tres experimentos realizados con 4, 8 y 12 g condujeron a un promedio de 0.104 g de SO_2 por gramo de cal.

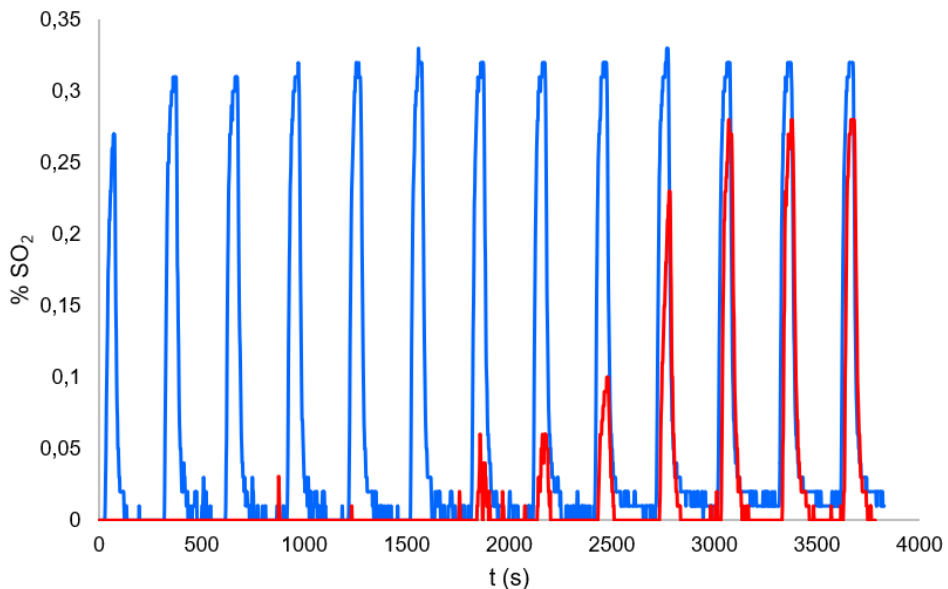


Figura 64. Pulsos de SO_2 de 1 minuto cada 5 minutos con un gramo de Ca_{SP} , un flujo de 1100 mL/min y una concentración de 3000 ppm.

Los pulsos pueden diseñarse de forma que sean más largos. La Figura 65 presenta un experimento similar en el que la duración del pulso es de 2 minutos, manteniendo la concentración y flujo, así como la separación entre pulsos. Dado que ahora en cada pulso hay el doble de dióxido de azufre, la misma carga de cal (1 g) se satura en la mitad de pulsos.

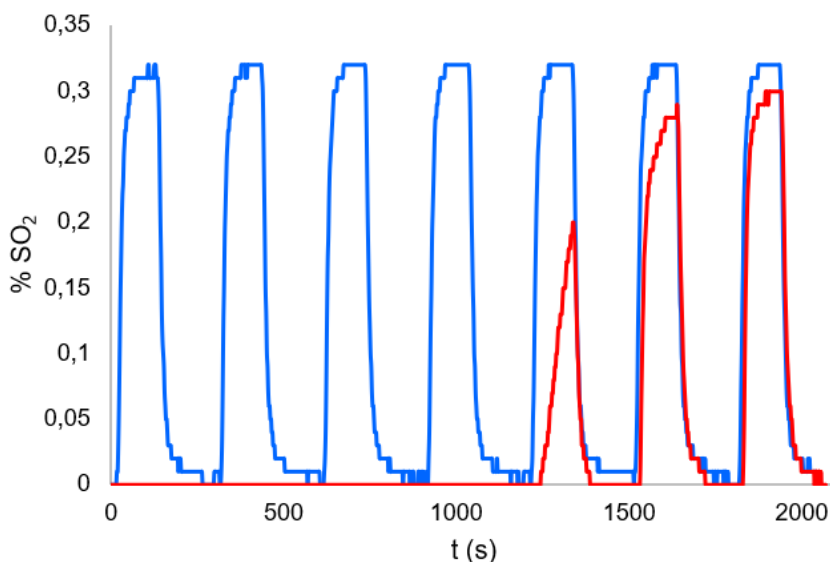


Figura 65. Pulsos de SO₂ de 2 minutos cada 5 minutos con un gramo de Cal_SP, un flujo de 1100 mL/min y una concentración de 3000 ppm.

III.4.1. Comparación de cales aplicando pulsos

Una vez demostrada la capacidad para generar series de pulsos, empleando la Cal_SP, se consideró la posibilidad de aplicar esta metodología para comparar los resultados con las otras tres cales disponibles: Cal_SP, Cal_SCS, Cal_PC y Cal_CR. La Figura 66 muestra los experimentos realizados con series de pulsos de 1 y 2 minutos y las tres cales mencionadas. De nuevo, la Cal_SCS presenta una mayor capacidad de abatimiento de SO₂ comparada con las otras, indicando que pudiera considerarse como un buen sustituto de la Cal_SP actualmente empleada en la planta de AC.

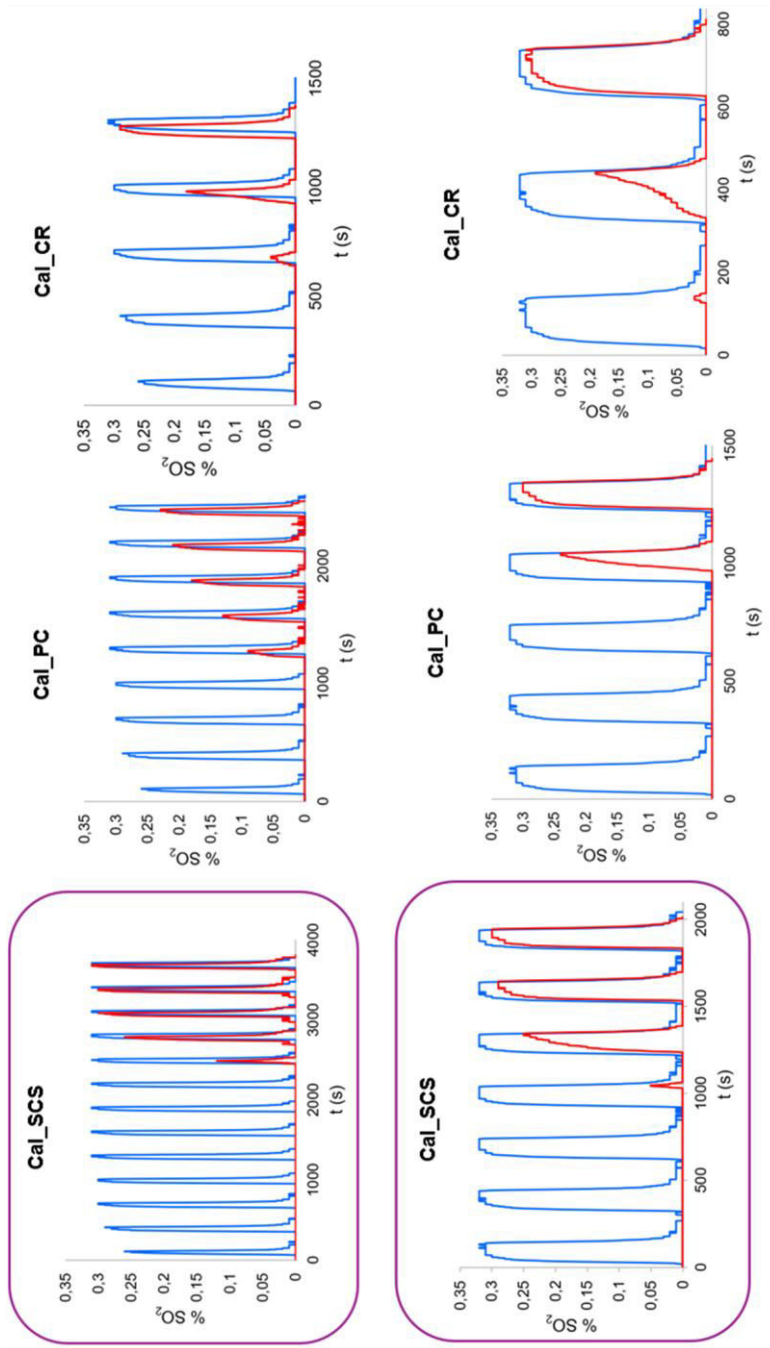


Figura 66. Pulsos de SO₂ de 1 minuto (arriba) y de 2 min (abajo) de las cales comerciales SCS, PC y CR, a un flujo de 1100 mL/min y una concentración de 3000 ppm.

III.5. Tratamiento cinético

Como ya se ha mencionado en apartados anteriores, la reacción global de abatimiento de SO₂ por la cal en nuestro sistema modelo de laboratorio se corresponde con la formación de sulfito cálcico, ya que el experimento tiene lugar a partir de mezclas de gases exentas de oxígeno. El diseño del experimento además hace uso de una corriente de concentración constante de SO₂, por lo que desde un punto de vista cinético hay que considerar el consumo de Ca(OH)₂ como la principal variable. Por tanto, la variación de la concentración de cal a lo largo del experimento vendrá dada por:

$$\frac{-d[Ca(OH)_2]}{dt} = k [Ca(OH)_2][SO_2] \quad (15)$$

Dado que no es posible medir el consumo de cal de manera puntual con respecto al tiempo y que la velocidad del abatimiento de dióxido de azufre en la zona lambda sólo puede estimarse como un valor promedio, se usará este valor para estimar la velocidad, también promedio, de consumo de cal.

$$\frac{-d[Ca(OH)_2]}{dt} = \frac{-d[SO_2]}{dt} \quad (16)$$

Como la concentración de SO₂ es constante, su valor puede incluirse en la constante de velocidad, $k_{ap} = k[SO_2]$ y por tanto sustituyendo en (15),

$$\frac{-d[Ca(OH)_2]}{dt} = k_{ap} [Ca(OH)_2] \quad (17)$$

de donde, por integración, se obtiene

$$\ln[Ca(OH)_2] = -k_{ap} t + \ln[Ca(OH)_2]_o \quad (18)$$

Para $t = t_\lambda$ pueden obtenerse los valores de k_{ap} mediante la ecuación 19:

$$k_{ap} = \frac{\ln[Ca(OH)_2]_o - \ln[Ca(OH)_2]_\lambda}{t_\lambda} \quad (19)$$

donde $\ln[Ca(OH)_2]_\lambda$ se corresponde con el valor a $t = t_\lambda$. La Tabla 27 muestra dichos valores, que son distintos para cada experimento, que únicamente difieren en la

cantidad de cal empleada. Dado que ya se ha demostrado (Figura 55a) que el valor de t_k depende de la cantidad de cal, parece lógico que k_{ap} muestre dicha dependencia. Por ello, se han representado sus valores frente a la masa de cal en cada experimento, como se muestra en la Figura 67. La curva obtenida se ajusta muy bien ($R^2 = 0.9999$) a la ecuación 20, de donde el valor de 0.1416 se obtiene de la Figura 68.

$$k_{ap} = \frac{0.011}{[Ca(OH)_2]}; k_{ap}[Ca(OH)_2] = 0.1416 \quad (20)$$

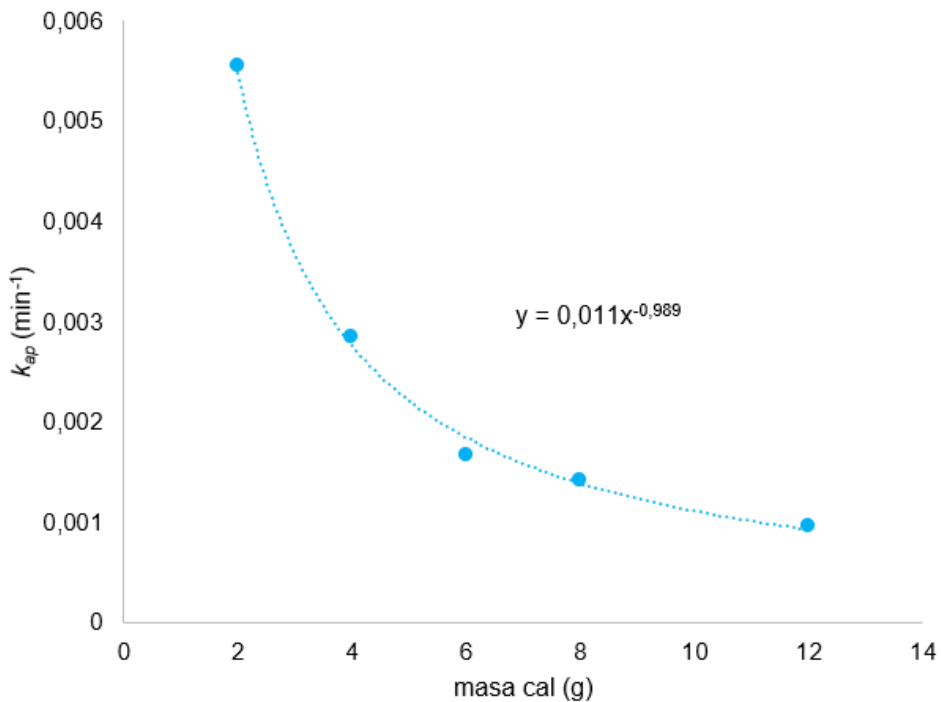


Figura 67. Variación de k_{ap} con respecto a la masa de cal empleada.

Tabla 27. Valores de k_{ap} .

Masa (g) Ca(OH) ₂	mmol Ca(OH) ₂ inicial	mmol Ca(OH) ₂ a t_λ ^a	mmol cal consumido durante t_λ	t_λ (min)	k_{ap} (min ⁻¹)
2	27.03	26.03	1.00	6.8	0.00556
4	54.05	49.40	4.66	31.6	0.00285
6	81.08	74.89	6.19	42.0	0.00167
8	108.11	99.18	8.93	60.6	0.00142
12	162.16	144.32	17.84	121.1	0.00096

^aCalculado a partir del flujo de SO₂/min y de t_λ . Este valor es el mismo que el de cal consumida en dicho tiempo.

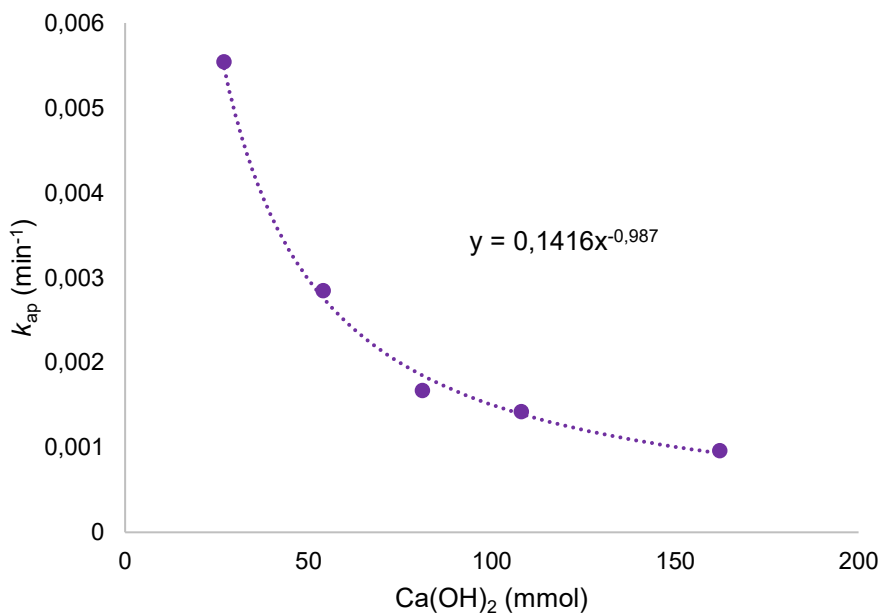


Figura 68. Variación de k_{ap} con respecto los mmoles de cal empleada.

Como $k_{ap} = k[SO_2]$, reordenando queda

$$k[SO_2] = 0.1416 \quad (21)$$

Como la concentración de SO_2 es de 0.00943 g SO_2 /min (calculada a partir de la ecuación 12; es decir, 0.1473 mmol $[SO_2]$ /min), sustituyendo en 21 se obtiene la constante de velocidad:

$$k = \frac{0.1416}{[SO_2]} = 0.961 \text{ min}^{-1}$$

Asimismo, en otra serie de experimentos llevados a cabo con tres condiciones de flujo y concentración de SO_2 distintas, manteniendo constante la masa de cal en 4 g, se obtienen los valores de k_{ap} que se muestran en la Tabla 28. Los valores de k_{ap} son idénticos para los dos valores de alimentación de SO_2 de 0.1468 mmol/min, a pesar de que se corresponden con dos condiciones de flujo y concentración distintas. Ello demuestra que es la cantidad de SO_2 por unidad de tiempo que accede a la cal la principal variable en estos experimentos. De hecho, la comparación entre los dos experimentos en los que cambia la concentración de SO_2 manteniéndose el mismo flujo de gas (3.4 L/min) origina un aumento en k_{ap} de la misma magnitud que el aumento de la concentración de SO_2 , demostrando que la ecuación de velocidad es de orden 1 con respecto a $[SO_2]$.

A partir del valor de k , aplicando la reacción de Arrhenius y utilizando como factor pre-exponencial $A = 10^5$, cuyo valor no es universal ni invariable,⁵⁰ se obtiene un valor de la energía de activación de la cal de 40.1 kJ/mol (9.6 Kcal/mol), un valor accesible a temperatura ambiente.

⁵⁰ Galwey, A. K.; Brown, M. E. *Application of the Arrhenius Equation to Solid State Kinetics: Can This Be Justified Thermochim. Acta.* **2002**, *386*, 91–98.

Tabla 28. Valores de k_{ap} .

Flujo (L/min); [SO ₂] ppm	mmol Ca(OH) ₂	Flujo SO ₂ mmol/min	t _λ (min)	mmol SO ₂ abatidos en t _λ	mmol cal consumido/min en t _λ	k _{ap} (min ⁻¹)
1.1; 3000	54.05	0.1468	6.8	4.65	0.1473	0.00285
3.4; 3000	54.05	0.4420	31.6	4.78	0.4427	0.00857
3.4; 1000	54.05	0.1468	60.6	3.56	0.1472	0.00281

III.6. Estimación del consumo de cal

De los datos recogidos en este *Capítulo* en lo que al abatimiento de SO₂ con Ca(OH)₂ en un lecho fijo de arena se refiere, puede concluirse lo siguiente:

- La reacción entre dióxido de azufre y cal es de orden 1 con respecto a ambos reactivos.
- Tan sólo el 10% de la cal es realmente reactiva hacia el SO₂, quedando aproximadamente un 90% sin reaccionar debido a posibles efectos de pasivación superficial por el producto de neutralización.
- Cuando se ha consumido un 70% de la cal activa, es decir, un 7% de la cal añadida, comienza a detectarse la salida de SO₂.
- La velocidad de consumo de cal depende de la concentración de dióxido de azufre, y no del flujo, siempre que se tengan en cuenta esos dos límites del 70% y del 10% arriba indicados.

A la vista de lo anterior, es posible calcular cuanta cal hay que añadir a una corriente de SO₂ de concentración conocida para abatir completamente todo el SO₂ circulante. La Tabla 29 muestra los parámetros necesarios para ello. A partir del valor de [SO₂] en ppmv y del caudal del gas que lo contiene (entradas 1 y 2), pueden obtenerse los g de dióxido de azufre por minuto que contiene el flujo de gas (entrada 3). Los datos de esta Tabla se corresponden con un experimento en el que se

emplearon 6 g de cal con una corriente de 3000 ppm a 1.1 L/min. Como valor del tiempo se ha tomado el de t_{λ} , ya que es el máximo tiempo en el que no se detecta SO_2 a la salida, y que en este caso es de 37.3 min. De esta forma se obtiene que se abatirían 0.35 g de SO_2 añadiendo 5.81 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en buen acuerdo con los 6 g empleados en el experimento

Tabla 29. Cálculo de cal a añadir a una corriente de SO_2 en el equipo de segunda generación.

Entrada		Valor
1	[SO_2] en ppmv	3000
2	Caudal (L/min)	1.1
3	g SO_2 /min ^a	0.0094286
4	Duración de flujo de corriente con SO_2 (min) ^b	37.3
5	Cal consumida en tiempo λ ^c	70%
6	Porcentaje de cal consumida antes de la desactivación ^c	10%
g de SO_2 a abatir^d		0.35
g de cal a añadir^e		5.81

^aA partir de la fórmula $[\text{SO}_2] \times \text{Caudal} \times 64 / (22.4 \times 10^6)$. ^bEn este caso se corresponde con t_{λ} . ^cValores fijos derivados de los estudios de este *Capítulo*. ^dCalculado de g SO_2 /min x Duración del flujo. ^eCalculado a partir de g de $\text{SO}_2 \times 74 / (64 * 0.7 * 0.1)$.

Estos cálculos podrían aplicarse a mayor escala conociendo los parámetros de concentración de SO_2 y caudal del gas. Por ejemplo, si se pudiera cuantificar un pico de dióxido de azufre con una duración determinada, por ejemplo 1500 ppm durante 1.5 min, con un caudal en ese momento de 24.000 m³/h, la cantidad de cal a añadir para abatir dicha cantidad sería de 42.5 kg (Tabla 30).

Tabla 30. Cálculo de cal a añadir a una corriente de SO₂ para un hipotético pico de 1500 ppm durante 90 s con un caudal de 24.000 m³/h.

Entrada		Valor
1	[SO ₂] en ppmv	1500
2	Caudal (L/min)	400000
3	g SO ₂ /min ^a	1714
4	Duración de flujo de corriente con SO ₂ (min) ^b	1.5
5	Cal consumida en tiempo lambda ^c	70%
6	Porcentaje de cal consumida antes de la desactivación ^c	10%
Kg de SO₂ a abatir^d		2.57
Kg de cal a añadir^e		42.5

^aA partir de la formula $[SO_2] \times \text{Caudal} \times 64 / (22.4 \times 10^6)$. ^bEn este caso se corresponde con t_{λ} . ^cValores fijos derivados de los estudios de este *Capítulo*. ^dCalculado de $g \text{ SO}_2/\text{min} \times \text{Duración del flujo}$. ^eCalculado a partir de $g \text{ de SO}_2 \times 74 / (64 * 0.7 * 0.1)$.

IV. Valoraciones del Capítulo III

- ✚ Se ha estudiado las capacidades de sorción de dióxido de azufre de las distintas cales obtenidas por AC en los focos continuos de emisión, concluyendo que los mejores resultados se obtienen en el sistema de segunda generación, con un lecho fijo que contiene una mezcla homogeneizada de arena y cal a estudiar.
- ✚ La capacidad absorbente de Cal_SP no varía a temperaturas entre 35-100°C, ni tampoco cambia significativamente con la adición del aditivo higroscópico CaCl₂. Ésta sólo depende de la concentración de SO₂, el flujo y la masa de cal empleada, que afecta a la velocidad de reacción.
- ✚ La capacidad de sorción de la Cal_SPS es mejor que la de la Cal_SP, por lo que podemos afirmar que puede ser un buen sustituto en las corrientes continuas de gases en AC.
- ✚ La ecuación cinética que describe la reacción de abatimiento $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ es de segundo orden, y de orden uno respecto a [SO₂] y [Ca(OH)₂]. La constante de velocidad k tiene un valor de 0.961 min⁻¹, y la energía de activación de la cal es de 40.1 kJ/mol.



CONCLUSIONES

- 1) Se han diseñado y optimizado distintos sistemas experimentales que permiten medir la sorción de SO_2 de distintos tipos de materiales, según las necesidades que se presentan en *Atlantic Copper*.

- 2) Se han estudiado distintos sorbentes de dióxido de azufre en forma de pellets para el sistema de emergencia de *Atlantic Copper*. Para ello, se ha trabajado en una patente con el CSIC y proveedores externos que nos proporcionaron las muestras. Hasta el momento, hay materiales potencialmente mejores para la sustitución del material de referencia actual, PR.

- 3) A partir del estudio exhaustivo de las cales comerciales sorbentes de SO_2 que se utilizan en los focos de emisión continua del gas en AC, se han analizado y comparado todas las variables que afectan a la sorción, y se ha creado un modelo cinético de sorción para la comparación de todas ellas. El uso de un lecho fijo con mezclas de cal y arena ha dado lugar a la ecuación cinética y las constantes de velocidad. Cabe destacar que casi el 90 % de la cal permanece sin reaccionar, probablemente debido a la pasivación de la superficie por el sulfito de calcio formado.



CONCLUSIONS

- 1) Different experimental systems have been designed and optimized to measure the SO₂ sorption of different types of materials, according to the needs presented at *Atlantic Copper*.

- 2) Various sulfur dioxide sorbents in pellet form have been studied for *Atlantic Copper's* emergency system. This involved developing a patent with the CSIC and external suppliers who provided the samples. To date, there are potentially better materials to replace the current reference material, PR.

- 3) Based on an exhaustive study of commercial SO₂ sorbent limes used in continuous gas emission sources in AC systems, all variables affecting sorption have been analyzed and compared, and a kinetic sorption model has been created for comparison. The use of a fixed bed with lime and sand mixtures has yielded the kinetic equation and rate constants. It is worth noting that almost 90% of the lime remains unreacted, probably due to surface passivation by the calcium sulfite formed.



PUBLICACIONES

Proceedings- European Metallurgical Conference, EMC 2023

“A laboratory-scale equipment for evaluation of sorbent materials for SO₂ abatement”

Publisher: GDMB Verlag GmbH

ISBN: 978-393579735-1

Volume: 1

Pages: 457-464

PUBLICACIONES

El documento “*A laboratory-scale equipment for evaluation of sorbent materials for SO₂ abatement*” ha sido retirado de la presente tesis por razones relacionadas con restricciones derivadas de los derechos de autor. En sustitución del texto completo, se facilita la referencia bibliográfica.

Romero Izquierdo, S., Díaz Requejo, M.M., Mejía Pérez, A., Pérez Romero, P.J., Ruiz Oria, I., Rios Ransanz, G.: “A laboratory-scale equipment for evaluation of sorbent materials for SO₂ abatement”. Proceedings- European Metallurgical Conference, EMC 2023. GDMB Verlag GmbH. ISBN 978-393579735-1, p. 457-464



ANEXOS TÉCNICOS

Cal_SP

Polvo blanco. Reactivo cálcico de altas prestaciones destinado a la neutralización de los poluentes ácidos contenidos en las emisiones gaseosas, a través de procedimientos secos y derivados.

Usos

Neutralización de poluentes ácidos bajo forma gaseosa: HCl, SO_x, HF.

Modo de empleo

- Se utiliza exclusivamente en polvo, por inyección directa en la corriente gaseosa o dentro de un reactor.
- Listo para su empleo. No requiere ningún tipo de acondicionamiento ni de molienda preliminar. Mantenimiento e inversión reducidos al máximo.
- Compatible en una extensa gama de temperaturas (120°C-900°C).
- Compatible con todos los materiales de filtración y con tratamientos complementarios.

Características técnicas

Riqueza Ca(OH)₂ > 94%

Granulometría: pasa por tamiz de 5 µm ≤ 60% y de 90 µm ≥ 90%.

Superficie específica (B.E.T) > 35 m²/g

Volumen poroso (B.J.H): Ø < 100 nm ≥ 0.20 cm³/g

10 < Ø < 30 mm ≥ 0.10 cm³/g

Densidad aparente: ± 400-500 Kg/m³.

SiO₂ < 2%

MgO < 3%

CaCO₃ < 3%

Suministro

- A granel, suministrado mediante camión cisterna.
- Envasado en big-bag de 700 Kg y 900 Kg.

Almacenamiento

- Resguardado de la humedad.
- Evitar el contacto con aluminio.
- Los silos de almacenamiento deberán tener idealmente una capacidad mínima útil de 60 m³ (suministro de un camión completo).

Ficha de datos de seguridad: Ca(OH)₂.

Hazard Pictograms:



Potential Health Effects

Eyes: Contact can cause severe irritation or burning of eyes, including permanent damage.

Skin: Contact can cause severe irritation or burning of skin, especially in the presence of moisture.

Ingestion: This product can cause severe irritation or burning of gastrointestinal tract if swallowed.

Inhalation: This product can cause severe irritation of the respiratory system. Long-term exposure may cause permanent damage. Sorbacal[®] SP is not listed by MSHA, OSHA, or IARC as a carcinogen. However, this product may contain trace amounts of crystalline silica in the form of quartz or cristobalite, which has been classified by IARC as a Group I carcinogen to humans when inhaled. Inhalation of silica can also cause a chronic lung disorder, silicosis.

Potential Environmental This material is alkaline and if released into water or moist soil will cause an increase in pH.

Cal_SPS

Polvo blanco y seco. Reactivo cálcico de altas prestaciones destinado a la neutralización de los poluentes ácidos contenidos en las emisiones gaseosas, a través de procedimientos secos y derivados. Se activa en el momento de la producción para mejorar el rendimiento.

Usos

Neutralización de poluentes ácidos bajo forma gaseosa: HCl, SO_x, HF, SeO₂, H₃PO₄, HBr.

Modo de empleo

- Se utiliza exclusivamente en polvo, por inyección directa en la corriente gaseosa o dentro de un reactor.
- Listo para su empleo. No requiere ningún tipo de acondicionamiento ni de molienda preliminar. Mantenimiento e inversión reducidos al máximo.
- Compatible en una extensa gama de temperaturas (50°C-900°C).
- Compatible con todos los materiales de filtración y con tratamientos complementarios.

Características técnicas

Riqueza Ca(OH)₂ > 94%

Superficie específica (B.E.T): 40 m²/g

Volumen poroso (B.J.H): 0.20 cm³/g

Cal_SCS

Polvo blanco. Reactivo cálcico de elevada superficie específica.

Usos

Hidróxido cálcico desarrollado específicamente para su uso en el abatimiento de contaminantes ácidos de corrientes gaseosas industriales, principalmente azufre, cloro y flúor.

Especificaciones del producto

Riqueza Ca(OH)_2 : 95%

Granulometría: >0,6 mm (0%); >0.02 mm (35%).

Superficie específica (B.E.T): 40 m²/g

Volumen poroso (B.J.H): 0.20 cm³/g

Densidad a granel: 400-600 Kg/m³.

Tamaño medio: 20 µm

SiO₂: 0.3% MgO: 0.3%

*Los datos mencionados son valores medios representativos de la calidad del producto. Pueden estar sujetos a ligeras variaciones debidas a la naturaleza de su materia prima.

Suministro

Camión cisterna con descarga neumática.

Almacenamiento

El producto es estable si se evita el contacto con los ácidos y el CO₂. Se recomienda su uso dentro de los primeros 6 meses tras el suministro.

Ficha de datos de seguridad: Reacción alcalina al disolvente en agua.

Cal_PC

Polvo blanco. Producto de alta superficie específica desarrollado especialmente para tratamiento de gases en vía seca.

Usos

Producto especialmente diseñado para la captura de los contaminantes tipo SO_2 , SO_3 y HCl para el tratamiento de gases en vía seca.

Características técnicas

Riqueza $\text{Ca}(\text{OH})_2 > 94\%$

Granulometría: retenido a $200 \mu\text{m} < 1\%$

Superficie específica (B.E.T) $> 40 \text{ m}^2/\text{g}$

Volumen poroso (B.J.H) $> 0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$

Densidad aparente $\sim 400 \text{ Kg}/\text{m}^3$.


Suministro

- A granel, suministrado mediante camión cuba presurizada provista de autodescarga.
- Envasado en big-bags de rafia plastificada o bolsa interior, con boca de carga y descarga con un máximo de 550 Kg.

Almacenamiento

- Ensacado: 12 meses desde la fecha de fabricación con el embalaje cerrado y al abrigo de la intemperie.
- Big-bags: entre 6-12 meses, igual que el punto anterior.
- Granes: 6 meses, mismas condiciones.

Ficha de datos de seguridad: $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Datos de seguridad			
	<p><u>Indicaciones de peligro</u> H315: Provoca irritación cutánea. H318: Provoca lesiones oculares graves. H335: Puede irritar las vías respiratorias.</p> <p><u>Consejos de prudencia</u> P102: Mantener fuera del alcance de los niños P280: Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección</p>	<p>P305+P351+P338: EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando P302+P352: EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes P261: Evitar respirar el polvo.</p>	<p>P310: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico. P304+P340: EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la víctima al exterior / mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar P501: Eliminar el contenido/ el recipiente conforme con la reglamentación local/ regional/ nacional/ Internacional aplicable</p>

CaI_CR

Polvo blanco. Uso industrial. Calidad estándar.

Características técnicas

Riqueza Ca(OH)₂: 97%

Granulometría: retenido por tamiz de 200 µm 0.3% y de 90 µm 0.3%.

Superficie específica (B.E.T): No consta.

Volumen poroso (B.J.H): No consta.

Densidad a granel: No consta.

Agua higroscópica: 0.3%

CO₂: 1.5%

SiO₂: 0.4%

MgO: 0.8%

Al₂O₃: 0.3%

Fe₂O₃: 0.2%

S: 0.1%

