

DESARROLLO DE ADSORBENTES PARA LA DEPURACIÓN DE CONTAMINANTES GASEOSOS ÁCIDOS EN LECHO FIJO

**E. Monfort⁽¹⁾, I. Celades⁽¹⁾, R. Moliner⁽¹⁾, P. Avila⁽²⁾,
S. B. Rasmussen⁽²⁾, P. Costa⁽³⁾, J.V. Bono⁽⁴⁾, F. Gascón⁽⁵⁾**

⁽¹⁾Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Universitat Jaume I. Castellón. España.

⁽²⁾Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICP-CSIC). Madrid. España

⁽³⁾Bionatur Biotechnologies, S.L. Barcelona. España

⁽⁴⁾Integra Sinergy Systems, S.L. Vila-real (Castellón). España

⁽⁵⁾Azulejera Técnica S.L. (AZTECA). L'Alcora (Castellón). España

RESUMEN

En el presente estudio se han desarrollado nuevos adsorbentes capaces de depurar las emisiones gaseosas ácidas procedentes de procesos de cocción a altas temperaturas. El desarrollo ha consistido en realizar un **diseño alternativo de los adsorbentes** (ecodiseño) que ha permitido obtener una mayor **capacidad de adsorción** por unidad de masa y una menor **pérdida de carga** que la obtenida por los reactivos comerciales disponibles actualmente. Estos nuevos adsorbentes presentan cambios en la composición y en el conformado que permiten mejorar la difusión interna de los contaminantes y favorecer el paso a través del lecho de los humos a tratar.

Para ello, se han realizado ensayos a escala laboratorio, y a escala piloto en una planta industrial, mediante la utilización de un prototipo capaz de trabajar con una corriente de gases procedentes de un horno de cocción de baldosas cerámicas. En cada uno de estos ensayos se han monitorizado en continuo (antes y después del adsorbente) los contaminantes ácidos presentes en la corriente de gases estudiada, determinando posteriormente la capacidad de adsorción de cada material estudiado.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales impactos medioambientales asociado a la fabricación de productos cerámicos son las emisiones gaseosas a la atmósfera. Estas emisiones pueden contener material particulado y contaminantes en fase gaseosa de naturaleza ácida, en forma de compuestos de flúor, cloro, azufre y nitrógeno.

La emisión de compuestos ácidos procede de las etapas de producción donde tienen lugar procesos de combustión y por tanto se alcanzan elevadas temperaturas. El origen de los compuestos ácidos (HF , HCl y SO_x) emitidos durante la etapa de cocción de las baldosas cerámicas, está asociado al uso de materias primas y de combustibles que pueden contener los precursores para su formación [1-9].

La emisión de **compuestos de flúor** durante la cocción de baldosas cerámicas es una de las emisiones más importantes de esta etapa de proceso, y por tanto, son considerados los contaminantes más característicos de la industria cerámica junto al material particulado. Su emisión viene motivada fundamentalmente por la presencia del ión flúor en la estructura de los minerales arcillosos utilizados como materia prima para la fabricación del soporte de las baldosas cerámicas.

La emisión de **compuestos de cloro** es debida principalmente, a la presencia del ión cloro en el agua utilizada en el proceso de preparación de las materias primas del soporte. Además algunas arcillas y aditivos contienen niveles traza de cloro.

Por su parte, la emisión de **compuestos de azufre**, es debida al contenido de azufre de las materias primas y del tipo de combustible utilizado. Las arcillas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas pueden contener sulfuros en forma de piritita o sulfatos de calcio y magnesio como el yeso, y sulfatos orgánicos.

En cuanto al tipo de combustible, son los **combustibles** fósiles los que pueden generar emisiones de azufre. En el caso de la industria cerámica, es el gas natural el combustible utilizado de forma mayoritaria, y está prácticamente libre de azufre en su composición, aunque si se utiliza fuelóleo, carbón o coque de petróleo, la emisión de azufre puede ser más elevada.

En la UE, la aplicación de la Directiva 2010/75/UE de emisiones industriales, obliga a las empresas incluidas en el anexo I de la misma, a obtener una Autorización Ambiental Integrada (AAI) que incluye valores límite de emisión (VLE) para diferentes contaminantes atmosféricos. A la hora de fijar los VLE aplicables a cada instalación, las autoridades toman en consideración los documentos BREF (BAT Reference Document) existentes para aquellas industrias afectadas. Estos documentos son de referencia en la UE y recogen las Mejores Tecnologías Disponibles para cada sector y proponen valores de emisión asociados a las mismas (VLE-MTD). En la tabla 1, se recogen los valores de emisión definidos para la fabricación de baldosas cerámicas en la UE.

Parámetro	Unidades*	HF	HCl	SO ₂	NO _x (como NO ₂)
Concentración	mg/m _o ³ al 18% de O ₂ y gas seco	5	30	500	250

*mg/m_o³: concentración en condiciones normales de temperatura (273 K) y presión (101,3 kPa).

Tabla 1. Valores de emisión para la etapa de cocción durante la fabricación de baldosas cerámicas según el BREF de Cerámica.

En el BREF de fabricación de productos cerámicos [10] se han identificado diferentes tipos de MTD para la **emisión de gases ácidos** y se dividen de la siguiente forma:

- a) Medidas/técnicas primarias: para gases de combustión de los procesos de cocción en los hornos son la aplicación de una o varias de las siguientes técnicas: i) Minimización del uso de precursores de estos contaminantes en las materias primas; ii) Optimización de la curva de cocción
- b) Medidas/técnicas secundarias en combinación con medidas/técnicas primarias: La aplicación de una o varias de las técnicas primarias y una o varias de las siguientes técnicas secundarias puede reducir la emisión de este tipo de compuestos: i) Adsorbentes con sistemas de lecho fijo; ii) Limpieza de gases con un filtro vía seca (preferentemente filtro de mangas), con adición de reactivo

2. SISTEMAS DE DEPURACIÓN DE LECHO FIJO DE ADSORCIÓN

Los sistemas de lecho fijo de adsorción o filtro en cascada son considerados como MTD secundarias [10]. Estos sistemas ponen en contacto una corriente de gases a depurar con un lecho de adsorbente que reacciona con aquellos contaminantes de interés contenidos en dicha corriente.

2.1. Descripción del equipamiento

El lecho fijo o adsorbedor puede tener diferentes configuraciones, pero los más habituales en la industria cerámica están constituido por **tres partes** diferenciadas [10]. En la parte superior, se encuentra el **silo de almacenamiento del reactivo**. Este reactivo es transportado por el interior del sistema por gravedad y a medida que se utiliza es descargado de la tolva por la parte inferior a intervalos regulares, mediante un tornillo sin fin.

El alma del sistema de depuración es el **área de contacto** situada entre el silo y la zona de descarga. En esta área se produce el encuentro del reactivo con los gases a depurar creando un **flujo cruzado** entre la corriente de sólido y la corriente gaseosa.

El flujo cruzado se consigue mediante la colocación de diferentes filas de paneles deflectores con forma cóncava que disminuyen la velocidad de caída del reactivo y que fuerzan a la corriente de gases a su dispersión óptima por el interior del lecho, aumentando de esta forma el tiempo de reacción y el área de contacto, asegurando una circulación y distribución efectiva de la corriente gaseosa.

2.2. Descripción de los adsorbentes habituales

Los reactivos comúnmente utilizados en los sistemas de lecho fijo son sólidos que se presentan en forma de granulado, a diferencia de otros sistemas de depuración vía seca que utilizan sólidos en forma de polvo micronizado.

La morfología de los gránulos suele ser esférica con un diámetro medio comprendido entre los 4 y 6 milímetros. Una de las principales características para alcanzar buenos rendimientos de depuración es la **superficie específica** del reactivo. La superficie específica de un adsorbente es el área accesible para que las moléculas de adsorbato, en este caso gases ácidos, puedan reaccionar. Esta área puede estar situada sobre la superficie del adsorbente o en el interior de los poros de la superficie. Si el tamaño de estos poros es mayor que el de las moléculas del adsorbato, es posible utilizar dicha superficie para fijar moléculas de contaminante. Sin embargo, la utilización de gránulos presenta ciertas ventajas como, por ejemplo, la alta resistencia mecánica que conlleva este conformado, que permite a este material un adecuado y sencillo almacenamiento, manipulación y transporte.

A nivel químico, este tipo de sistemas se basan en la quimisorción. Este fenómeno es el resultado de la interacción química entre un sólido y la sustancia adsorbida en su superficie. La fuerza del enlace químico puede variar considerablemente e incluso puede suceder que no se forme un compuesto químico identificable como tal. La quimisorción es utilizada para transformar los contaminantes gaseosos de interés en un producto sólido. Para conseguirlo se utiliza una reacción química de neutralización ácido base mediante la utilización de diferentes compuestos.

Los reactivos más comúnmente utilizados en los sistemas de lecho fijo son los compuestos de calcio y sodio, y más concretamente, el carbonato cálcico CaCO_3 , el hidróxido cálcico o cal apagada Ca(OH)_2 , el bicarbonato sódico NaHCO_3 , el carbonato sódico Na_2CO_3 , [9] también se utilizan mezclas de los reactivos anteriores y reactivos comerciales basados en los anteriores con la adición de aditivos que mejoran algunas de sus características. En la tabla 2, se muestra el origen y las reacciones de neutralización de estos reactivos.

Nombre y fórmula	Origen	Reacciones de neutralización
Carbonato cálcico. CaCO_3	Producto muy abundante en la naturaleza	$\text{CaCO}_3 (\text{s}) + 2\text{HF} (\text{g}) \rightarrow \text{CaF}_2 (\text{s}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $\text{CaCO}_3 (\text{s}) + 2\text{HCl} (\text{g}) \rightarrow \text{CaCl}_2 (\text{s}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CaSO}_4 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
Hidróxido cálcico o cal apagada. $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Producto industrial obtenido a partir de la calcinación de CaCO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 2\text{HF} (\text{g}) \rightarrow \text{CaF}_2 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 2\text{HCl} (\text{g}) \rightarrow \text{CaCl}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CaSO}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
Bicarbonato sódico. NaHCO_3	Producto industrial resultado de una reacción intermedia del Proceso Solvay.	$2\text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{g})$ $T = 120\text{-}175^\circ\text{C}$; Na_2CO_3 activado de elevada superficie específica: $4\text{-}5 \text{ m}^2/\text{g}$
Carbonato sódico. Na_2CO_3	Producto industrial conseguido mediante el proceso Solvay	$\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + 2\text{HF} (\text{g}) \rightarrow 2\text{NaF} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{g})$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + 2\text{HCl} (\text{g}) \rightarrow 2\text{NaCl} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{g})$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

Tabla 2. Reactivos habitualmente utilizados en reacciones de neutralización para la depuración de compuestos ácidos [10-12].

2.2.1. Nuevos adsorbentes desarrollados

En este trabajo se han desarrollado nuevos materiales adsorbentes que presentan excelentes propiedades físicas, químicas y fluidodinámicas. La composición química del adsorbente se seleccionó a partir de una serie de ensayos preliminares, en los que se estudiaron adsorbentes de distinta naturaleza, tales como compuestos cálcicos, carbón activado, algas, etc.

En estos ensayos, se observó que los mejores rendimientos para la eliminación de los compuestos de interés se alcanzaban para los materiales basados en compuestos cálcicos, por lo que fueron los utilizados en el desarrollo posterior. A su vez, varios adsorbentes de este último tipo fueron desarrollados y estudiados, siendo los resultados más interesantes los obtenidos con el adsorbente denominado **SS-2**. Por tanto serán los resultados obtenidos con este adsorbente los que se presentan en este trabajo, aunque todos los ensayos que se describen se han realizado para la totalidad de la **serie SS**.

Desde el punto de vista de su configuración física los nuevos materiales, que se presentan en este trabajo, se han preparado en forma de cilindros huecos mediante la extrusión de pastas que contienen el conjunto de los compuestos adsor-

bentes o sus precursores, carbonato cálcico, y diferentes silicatos naturales, para darles la forma deseada. El material verde conformado, se somete a diferentes tratamientos térmicos de secado y calcinación, con el fin de descomponer los precursores en los elementos activos y de generar y estabilizar la estructura porosa del sistema y optimizar no solo la superficie total expuesta, sino la velocidad de difusión de los gases en el interior del sólido.

En la figura 1, se muestra la comparación de las características de volumen y distribución de tamaño de poros obtenidos por porosimetría de intrusión de mercurio de un adsorbente comercial convencional y las del nuevo material desarrollado. En ella, se puede comprobar que el nuevo material (SS-2) posee un volumen de poro muy superior a los adsorbentes comerciales (SB), debido principalmente a un desarrollo especial de la macro-porosidad, lo que les permite disminuir sensiblemente las limitaciones difusionales de estos gases en el interior de las partículas de adsorbente.

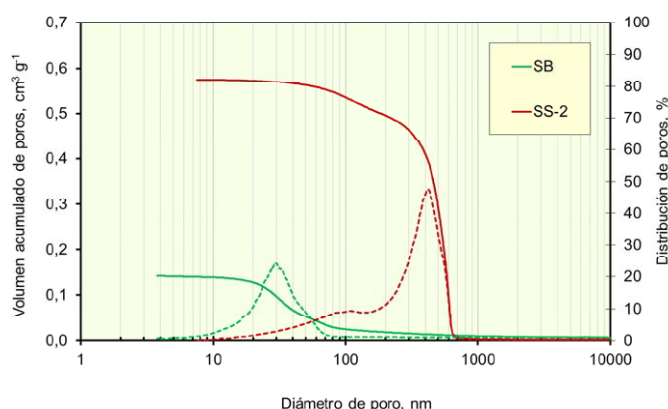


Figura 1. Volumen acumulado y distribución de poros de los adsorbentes SS-2 y SB.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se han llevado a cabo ensayos para determinar la efectividad de los adsorbentes, tanto a escala de laboratorio, como en planta piloto y a escala industrial. Como material de referencia respecto al cual realizar las comparaciones, se ha elegido un reactivo comercial ampliamente utilizado para la depuración de las emisiones ácidas provenientes de procesos de alta temperatura ("SB").

En los ensayos realizados en laboratorio, se han utilizando gases sintéticos, concretamente se centró la atención en el SO_2 , que de los gases de interés y de acuerdo con la bibliografía consultada, es el que presenta mayores dificultades para su eliminación debido a su baja reactividad intrínseca con el calcio y a su mayor tamaño molecular. En cuanto a los ensayos a escala industrial, los ensayos se realizaron con gases reales y se estudió el comportamiento de los adsorbentes con todos los contaminantes presentes en el gas, prestando especial atención al HF.

3.1. Ensayos a escala laboratorio

3.1.1. Determinación del valor de "DAC₍₁₀₎-RT"

Se ha determinado la capacidad de adsorción de SO₂ en régimen dinámico (denominado DAC por sus siglas en inglés), hasta que la concentración de salida es el 10% de la de entrada, con el fin de determinar la operatividad real del sistema en condiciones dinámicas (bajos tiempos de contacto).

Para ello, se ha introducido la muestra de cada uno de los adsorbentes estudiados en un reactor cilíndrico y se ha hecho pasar en continuo a través del mismo, un caudal de gases conteniendo una concentración constante y conocida de SO₂. La concentración de SO₂ se monitorizaba de forma continua tanto en la entrada del reactor, como en la salida, utilizando para ello un equipo de fluorescencia, API modelo 100AH, el ensayo se ha realizado a temperatura ambiente. En la figura 2, se muestra a modo de ejemplo, los resultados obtenidos con uno de los adsorbentes estudiados, concretamente el SS-2

En el gráfico, se ha representado la concentración de entrada y salida del reactor en cada momento y los valores de DAC(10%) y DAC(Total) obtenidos con el reactivo seleccionado. Así, si se establece como condición una concentración de salida del 10% de la de entrada (es decir, 90% de rendimiento de captación), el valor de DAC es de 0.38 g de SO₂/g frente a un valor de 0.58 g SO₂/g, como capacidad de adsorción total.

En las mismas condiciones de operación el adsorbente comercial de referencia, mostró un valor de DAC(10%)=0.013 g SO₂/g adsorbente, lo cual refleja la clara ventaja de este nuevo adsorbente frente a los utilizados comercialmente hasta la fecha, para el caso concreto del SO₂.

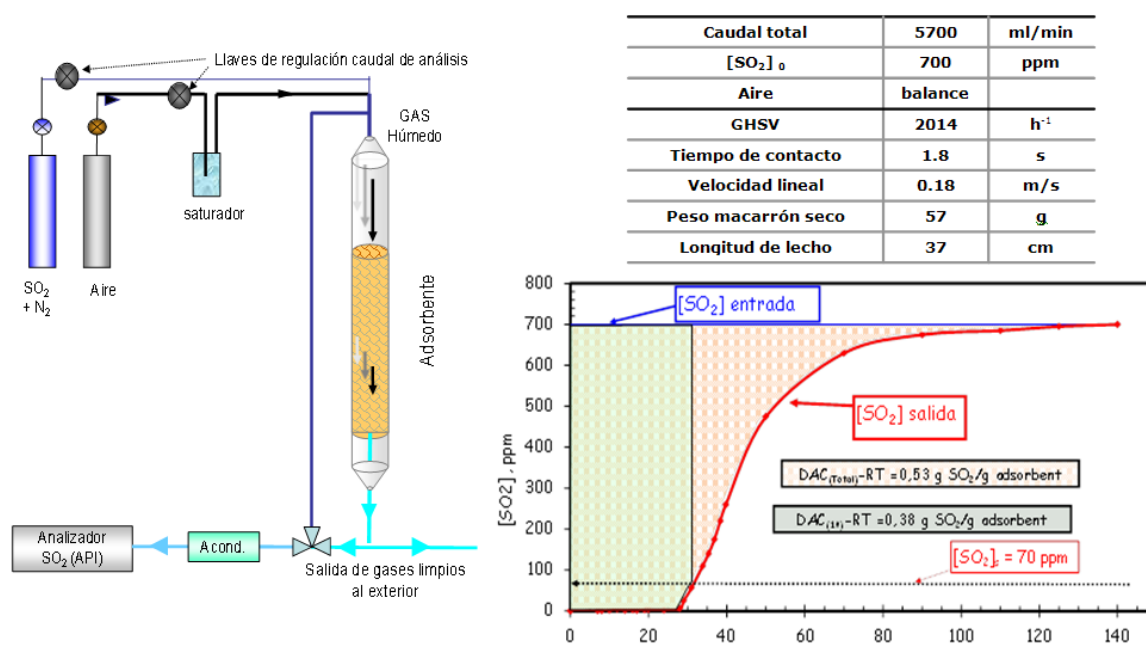


Figura 2. Esquema del montaje experimental utilizado para la determinación de la capacidad de adsorción de SO₂ en régimen dinámico (DAC) y resultados con el adsorbente SS-2 a temperatura ambiente.

3.2. Ensayos escala industrial

Los parámetros estudiados a escala industrial han sido los siguientes:

- a) **Rendimiento de depuración** de diferentes contaminantes ácidos mediante la medición de la emisión, antes y después del lecho de adsorbente, utilizando sistemas de medición en continuo basado en tecnología TDL (Tunable Diode Láser) y células electroquímicas, según el contaminante medido.
- b) **Capacidad de adsorción** de diferentes contaminantes ácidos, mediante el análisis químico de los adsorbentes sólidos antes y después de la depuración. Para ello se han utilizado técnicas de espectrometría de fluorescencia de rayos X y de potenciometría con electrodo selectivo, según el elemento analizado.

Para la realización de los ensayos a esta escala, se ha desarrollado un prototipo capaz de trabajar en condiciones industriales utilizando únicamente una pequeña parte de los gases de emisión de un horno convencional de cocción de baldosas cerámicas. La utilización de una planta piloto de bajo caudal presenta las siguientes ventajas: facilidad de acceso al material a estudiar, menor volumen de reactivo utilizado, homogeneidad de la sección del lecho de reactivo y control exhaustivo de las condiciones de ensayo (temperaturas, humedad, pérdidas de carga, caudales de gases, etc.).

Trabajar directamente con emisiones industriales, permite obtener resultados comparables con la realidad industrial. Las características que definen una emisión industrial frente a una emisión simulada en un laboratorio son la temperatura y humedad de la corriente de gases estudiada y su composición química, ya que en el tipo de emisiones objeto de estudio, existe un contacto directo entre el producto procesado y la corriente de gases que genera una mezcla compleja que resulta imposible de reproducir a escala laboratorio. En la figura 3, se muestra un esquema y una fotografía del prototipo industrial desarrollado.

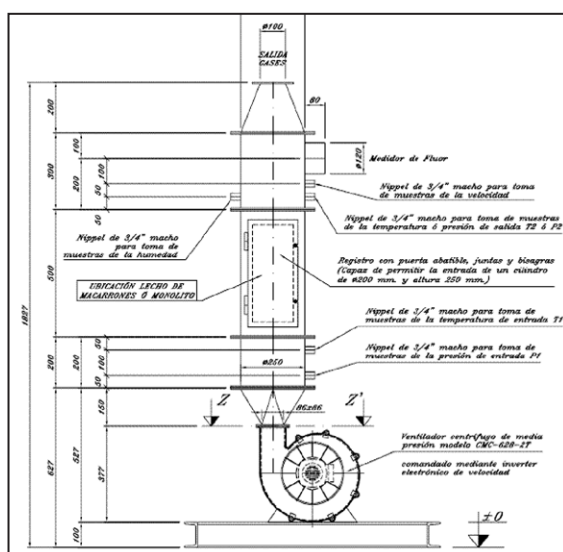


Figura 3. Detalles de la planta piloto desarrollada para llevar a cabo los ensayos a escala industrial.

4. RESULTADOS EN PLANTA INDUSTRIAL

4.1 Comportamiento del adsorbente seleccionado

4.1.1. Estudio del rendimiento en eliminación de HF

Para cada uno de los adsorbentes desarrollados se realizaron ensayos en el prototipo industrial, determinando: el rendimiento de depuración (concentración de HF en entrada y salida del reactor) y la pérdida de carga (presión estática en entrada y salida del reactor). A modo de ejemplo, en la tabla 3, se muestran los resultados obtenidos para el adsorbente SS-2 y el adsorbente considerado de referencia SB.

Reactivo	Rendimiento en eliminación de HF (%)	Pérdida de carga (Pa)
Material referencia SB	37	3913
Reactivo SS-2	48	3575

Tabla 3. Resultados obtenidos con los materiales ensayados en la planta piloto.

A la vista de los resultados, se deduce que el rendimiento del reactivo es un 11% superior al adsorbente de referencia y, éste además presenta unas menores pérdidas de carga (sobre un 9%).

4.1.2. Estudio de la capacidad de adsorción

Posteriormente, para conocer la capacidad de adsorción, de los diferentes contaminantes, los adsorbentes utilizados en las series de ensayos anteriores se sometieron a un análisis químico del sólido antes (blanco) y después del ensayo de saturación.

En la tabla 4, se muestran los resultados obtenidos para el SS-2 y el adsorbente de referencia SB. Además del flúor, se analizaron también el contenido en cloro y azufre.

Muestreo	Reactivo	Azufre (% en peso)	Cloro (% en peso)	Flúor (% en peso)
Inicial (blanco)	SS-2	0,01	<0,01	0,15
	SB	0,02	<0,01	0,03
Valores medios en saturación	SS-2	0,65	0,50	25,0
	SB	0,76	0,93	13,0

Tabla 4. Concentración de flúor, cloro y azufre en las muestras sólidas suministradas (blancos) y tras el ensayo de adsorción.

Se observa que ambos reactivos adsorbentes (SB y SS-2), presentan una elevada selectividad para retener compuestos de flúor frente a los compuestos de

cloro y azufre que sufren una retención inferior al 1%. En los ensayos realizados, la capacidad de adsorción de flúor es notablemente mayor en el adsorbente desarrollado en este trabajo (SS-2), que en el material de referencia (SB).

4.1.3. Obtención de los valores de DAC(10)

Analizando la variación de concentración de entrada y salida de HF en función del tiempo en estos ensayos, se ha obtenido la curva que se muestra en la Figura 4, cuyo análisis de los resultados permiten obtener para el SS-2, un valor de DAC = 0,3 g HF/g adsorbente.

Considerando los valores del análisis químico de la tabla 4, se ha obtenido un valor de 25% en Flúor para el SS-2 usado. Por tanto, la cantidad de HF retenida por cada gramo de adsorbente fresco es de 0,33 g HF/g adsorbente, valor muy próximo al determinado a partir de la curva de ruptura.

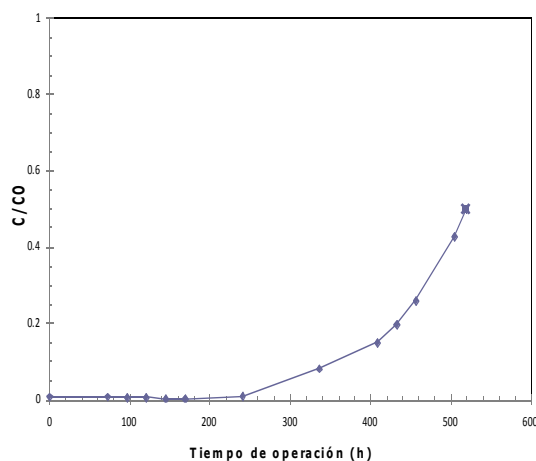


Figura 4. Curva de ruptura de adsorción de HF para el adsorbente SS-2.

4.2. Obtención de las ecuaciones de diseño del sistema

4.2.1. Cinética de adsorción de HF

Para obtener un modelo cinético del proceso, se ha supuesto una reacción con una cinética de primer orden, se ha aplicado un balance de materia al reactor (suponiendo que se comporta como un reactor de flujo de pistón), y a partir de los datos de eliminación de HF obtenidos en la planta industrial a velocidades espaciales elevadas (bajos tiempos de contacto) [13], se ha obtenido la siguiente ecuación:

$$k / GHSV = -\ln(1 - X_{HF}) \quad [1]$$

donde:

k: constante cinética, se ha determinado experimentalmente su valor a varias temperaturas, y ajustando los datos a una ecuación tipo Arrhenius se ha obtenido que $k = 881461 \cdot \exp[-1099/T(K)]$ (h^{-1})

GHSV: velocidad espacial (caudal de gases/volumen ocupado por el lecho) (h^{-1}), es el número de volúmenes equivalentes al del reactor que se alimenta por unidad de tiempo.

X_{HF} : grado de conversión o de eliminación de HF

Esta ecuación, permite determinar el valor del volumen de lecho de adsorbente necesario para alcanzar el “nivel de limpieza inmediata” deseado para un caudal de gases dado; es decir, el máximo caudal que se puede utilizar en el diseño de reactor sin ser limitado por la velocidad de reacción. En la figura 5, se muestra la dependencia de la tasa de adsorción de HF en función del tamaño del reactor a un caudal de $16000 \text{ m}_0^3/\text{h}$. Se aprecia que la temperatura no tiene una influencia muy importante en la tasa de adsorción de HF, lo que sugiere que el sistema probablemente está limitado por la transferencia de materia [14], lo cual destaca la importancia de la macroporosidad del nuevo adsorbente para conseguir una captura eficiente de HF.

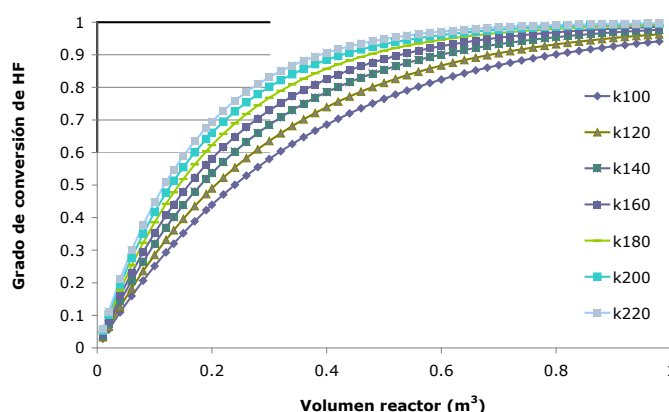


Figura 5. Velocidad de adsorción de HF en función del tamaño de reactor y la temperatura de operación, para un caudal de gases de $16000 \text{ m}_0^3/\text{h}$.

De acuerdo con estos resultados, cuando se opera en torno a $180\text{--}220^\circ\text{C}$ (intervalo habitual de temperaturas en el caso de los gases procedentes de hornos de cocción de baldosas cerámicas), para alcanzar las condiciones de velocidad de reacción adecuada ($>90\%$ de la eliminación HF) y para un valor del caudal de gases de $16000 \text{ m}_0^3/\text{h}$, se precisa un volumen mínimo de reactor (lecho) de alrededor de $0,5 \text{ m}^3$, que se corresponde con un valor máximo de GHSV de 32000 h^{-1} .

4.2.2. Pérdidas de carga del adsorbente

Adicionalmente se ha realizado un análisis de la pérdida de carga generada por el lecho de adsorbente a escala de laboratorio, que ha sido comprobada y comparada con los datos obtenidos en la planta industrial. Los resultados de pérdida de presión obtenidos para diferentes muestras de adsorbente (cilindros huecos con diferentes dimensiones), mostraron pequeñas diferencias entre sí, por lo que todos los valores se ajustaron a la siguiente ecuación empírica [15] (incluyendo los datos obtenidos en el ensayo industrial):

$$\Delta p / L = 91 \cdot v_L^2 + 38 v_L^2 \quad [2]$$

donde:

Δp : Pérdida de carga (mmca)

L : altura del lecho de adsorbente (m)

v_L : velocidad lineal media de los gases a través del lecho(m/s)

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones del presente trabajo se han agrupado en:

- **Metodología de trabajo**

La metodología desarrollada en el presente estudio para la caracterización de los materiales adsorbentes y el estudio de su comportamiento en el tratamiento de contaminantes gaseosos de naturaleza ácida, tanto a escala piloto como industrial, ha resultado adecuada, facilitando de esta forma la posibilidad de realizar estudios similares para otras aplicaciones industriales a la estudiada en el presente trabajo o para otro tipo de materiales adsorbentes desarrollados para la eliminación de contaminantes atmosféricos.

Una de las ventajas de esta metodología ha sido por ejemplo, la obtención de las ecuaciones de diseño del sistema de adsorción de lecho fijo, ya que estas permiten simular diferentes configuraciones de forma que se pueda elegir aquella más óptima para cada escenario industrial considerado (concentración de contaminantes, caudales, necesidades de espacio, etc.), además de permitir el estudio de varias configuraciones para una misma aplicación industrial.

- **Comportamiento de los adsorbentes desarrollados**

En el caso de los adsorbentes, la morfología desarrollada (cilindro hueco) y su composición química (mayoritariamente compuestos cálcicos con aditivos), han supuesto una mejora de las propiedades químicas y físicas (capacidad de adsorción, superficie específica, resistencia mecánica y pérdida de carga) de los mismos, de forma que en unos primeros resultados preliminares presentan un mejor comportamiento en el tratamiento de los gases de naturaleza ácida estudiados, frente a los reactivos comerciales utilizados en la actualidad.

Por otro lado, los adsorbentes desarrollados presentan una elevada selectividad para retener compuestos de flúor frente a los compuestos de cloro y azufre.

- **Diseño del reactor**

Las ecuaciones de diseño y el tipo de adsorbente desarrollado permiten realizar un diseño de unidades de adsorción en lecho fijo, con un sistema de tratamiento de gases económico, sencillo (no presenta partes móviles) y con unos requisitos de espacio menores a los sistemas de depuración convencionales existentes.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través del Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI) mediante el programa de Cooperación Interempresas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GALÁN, E.; GONZÁLEZ, I.; FABBRI, B. Estimation of fluorine and chlorine emissions from Spanish structural ceramic industries: The case study of the Bailén area, Southern Spain. *Atmospheric environment* 36 (34), 5289-5298, 2002.
- [2] MONFORT, E.; GAZULLA, M.F.; CELADES, I.; GÓMEZ, P.; BIGI, M.; TONELLI, M. Ceramic kiln fluorine-gas emission measurement. *Am. Ceram. Soc. bull.*, 82(2), 31-35, 2003.
- [3] GARCÍA-TEN, J.; MONFORT, E.; GÓMEZ, M.P.; GOMAR, S. Influence of calcite content on fluorine compound emissions during ceramic tile firing. *J. ceram. proc. res.*, 7(1), 75-82, 2006.
- [4] GONZALEZ, I., GALÁN, E., MIRAS, A. Fluorine, chlorine and sulphur emissions from the Andalusian ceramic industry (Spain)—Proposal for their reduction and estimation of threshold emission values. *Appl. clay sci.* 32, 153-171, 2006.
- [5] GARCIA-TEN, J., MONFORT, E., GAZULLA, M.F., ZUMAQUERO, E. 2008. Contenido de compuestos de cloro y azufre en baldosas cerámicas [abstract]. In: XLVIII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. SECV, Madrid, Spain.
- [6] MONFORT, E., GARCIA-TEN, J., CELADES, I., GAZULLA, M.F., GOMAR, S. Evolution of fluorine emissions during the fast firing of ceramic tile. *Appl. clay sci.*, 38, 250-258, 2008.
- [7] MONFORT, E.; GARCÍA-TEN, J.; CELADES, I.; GOMAR, S. Monitoring and possible reduction of HF in stack flue gases from ceramic tiles. *J. Fluorine Chem.*, 131, 6-12, 2010.
- [8] MONFORT, E.; CELADES, I.; GOMAR, S.; RUEDA, F.; MARTÍNEZ, J. Characterization of acid pollutant emissions in ceramic tile manufacture. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, Vol 50, 4, 169-176, 2011.
- [9] IPTS. European Commission, 2007. Reference document on best available techniques in the ceramic manufacturing industry. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/brefdownload/download_CER.cfm [Accessed: 2011-09-20].
- [10] LEZAUN, J.; MALLOL, G.; MONFORT, E.; BUSANI, G.;. Combustion gas cleaning in the ceramic tile industry. Technical guide. International Gas Union. World Gas Conference Papers, 21, 2000.

- [11] BONO, R.; LLOP, H.; DE LA HOZ, J.M.; MONFORT, E.; CELADES, I.; MESTRE, S. Industrial-scale study of NaHCO_3 chemical reactions with HF, HCl and SO_2 in kiln flue gases. *Key Engineering Materials*, 206-213, 855-858, 2002.
- [12] MONFORT, E.; GOMAR, S.; CELADES, I.; GÓMEZ-TENA, M.P.; MORO, E.; MARQUEZ, E. Reducción de las emisiones de azufre de un horno túnel. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 49(5), 343-350, 2010.
- [13] FOGLER, H.S. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 3ª edición. Ed. Mexico: Pearson Educación, 2001.
- [14] COSTA NOVELLA, E. *Ingeniería química. 5. Transferencia de materia*, 1ª parte Madrid: Alhambra, 1988.
- [15] COSTA NOVELLA, E. *Ingeniería química. 3. Flujo de fluidos*. Madrid: Alhambra, 1985