

Trabajo de Fin de Grado  
Grado en Física

# Actividad multi-cíclica de carbonatos naturales para el almacenamiento de energía solar concentrada

Autor:

Alonso Rojo Curto

Director:

Jose Manuel Valverde Millán

Luis Allan Pérez Maqueda

Departamento de Electrónica y Electromagnetismo

Facultad de Física

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2017



## Agradecimientos

---

Debo dar las gracias a mis tutores, los profesores D. José Manuel Valverde Millán y D. Luis Allan Pérez Maqueda, por abrirme la puerta al mundo de la investigación durante estos meses. Ha sido una experiencia muy enriquecedora a nivel personal y se lo debo a ellos. Quiero agradecer también a Mónica Benítez Guerrero su inestimable ayuda, sin la cual este trabajo no hubiera sido posible, a D. Antonio Perejón Pazo y D. Pedro Enrique Sánchez Jiménez por estar siempre disponibles y abiertos a la discusión, y al resto de mis compañeras, Bea, Eva, Alma y Cristina por prestarse a ayudar ante cualquier cosa. Ha sido un placer trabajar con todos vosotros.

A mi familia y amigos, que me han dado fuerza en los momentos de estrés. A mi madre. Gracias.



# ÍNDICE

---

<b>Índice</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Resumen</b> .....	<b>7</b>
<b>2. Introducción</b> .....	<b>8</b>
<b>3. Objetivos</b> .....	<b>10</b>
<b>4. Sección experimental</b> .....	<b>11</b>
4.1. <i>Materiales</i> .....	11
4.2. <i>Metodología</i> .....	11
4.2.1. Molienda. Equipo y metodología .....	11
4.2.2. Termogravimetría. Equipo y metodología .....	13
4.2.3. Caracterización. Equipo y metodología .....	17
<b>5. Resultados</b> .....	<b>19</b>
5.1. <i>Caliza</i> .....	19
5.2. <i>Dolomita</i> .....	23
5.2.1. Mezcla de caliza y MgO .....	29
<b>6. Conclusiones</b> .....	<b>31</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>32</b>



---

# 1. RESUMEN

---

La tecnología Calcium-Looping, enfocada al almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CaL-CSP), presenta posibilidades prometedoras de expandir el uso de las energías renovables al emplear minerales abundantes en la naturaleza, no tóxicos y de bajo precio para almacenar energía durante extensos periodos de tiempo y sin pérdidas. La energía se almacena en forma de un reservorio de CaO producido en la calcinación endotérmica de caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), y puede liberarse en la reacción exotérmica inversa al carbonatar en una atmósfera rica en  $\text{CO}_2$ , pudiendo usar este calor para generar electricidad. El proceso es cíclico ya que tras la carbonatación del CaO volvemos a tener  $\text{CaCO}_3$ , sin embargo este CaO pierde progresivamente reactividad al ser reutilizado lo cual obliga a reponer la muestra periódicamente. En este trabajo se plantea minimizar dicha pérdida de actividad realizando un pretratamiento mecánico a las muestras antes de la calcinación inicial. También se propone el uso de dolomita ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ) como precursor alternativo del CaO, al obtener de ésta unos resultados significativamente mejores y más estables que los que se deriven de la caliza, lo cual se explica mediante la presencia de granos de MgO inerte durante la carbonatación que estabilizan térmicamente el compuesto. Esto a su vez abre la puerta a la búsqueda de mezclas de caliza y MgO que, con menos material inerte y por tanto menores costes, consiguen un rendimiento similar.

## 2. INTRODUCCIÓN

---

Uno de los grandes retos de nuestro tiempo es el de abandonar los combustibles fósiles y adoptar un consumo basado en las energías renovables. Para conseguirlo es necesaria una fuerte labor investigadora que permita solventar las dificultades técnicas que impiden una implementación a gran escala. En las plantas solares, en concreto, necesitamos ser capaces de almacenar energía durante los periodos de intensa radiación solar directa para aprovecharla en periodos de ausencia de ésta. Actualmente se emplean sales fundidas cuyo calor sensible nos permite producir energía durante la noche [1] [2], pero hay una constante búsqueda de alternativas capaces de competir contra las energías tradicionales [3].

En este contexto aparece la tecnología del Calcium-Looping (CaL), dentro de los llamados sistemas TCES (Thermochemical Energy Storage), que presenta unas posibilidades prometedoras de almacenamiento prolongado, sin pérdidas de energía y en un volumen reducido, empleando además minerales naturales no tóxicos y extremadamente abundantes en la naturaleza [4]. El proceso de Calcium-Looping para el almacenamiento de energía solar concentrada (CaL-CSP storage), que fue inicialmente propuesto en los 70 [5] [6], se basa en la calcinación y carbonatación de  $\text{CaCO}_3$ ,



y consiste en emplear parte de la radiación solar para calcinar el  $\text{CaCO}_3$  en una reacción endotérmica almacenando por separado los productos ( $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ ). Cuando sea necesario podemos recurrir a la reacción inversa, la carbonatación, que por un lado genera calor que puede ser usado para la producción de electricidad y por otro nos devuelve  $\text{CaCO}_3$  que puede ser calcinado nuevamente para repetir el ciclo. En la Figura 2-1 se presenta un diagrama de flujo de una posible implementación en una planta solar tal y como ha sido propuesta recientemente [4].

Otra aplicación de la tecnología CaL consiste en la captura postcombustión de  $\text{CO}_2$  en plantas térmicas de carbón, que ha sido estudiado con especial interés en los últimos años [7]. Al precisar unas condiciones de temperatura y atmósferas de calcinación/carbonatación



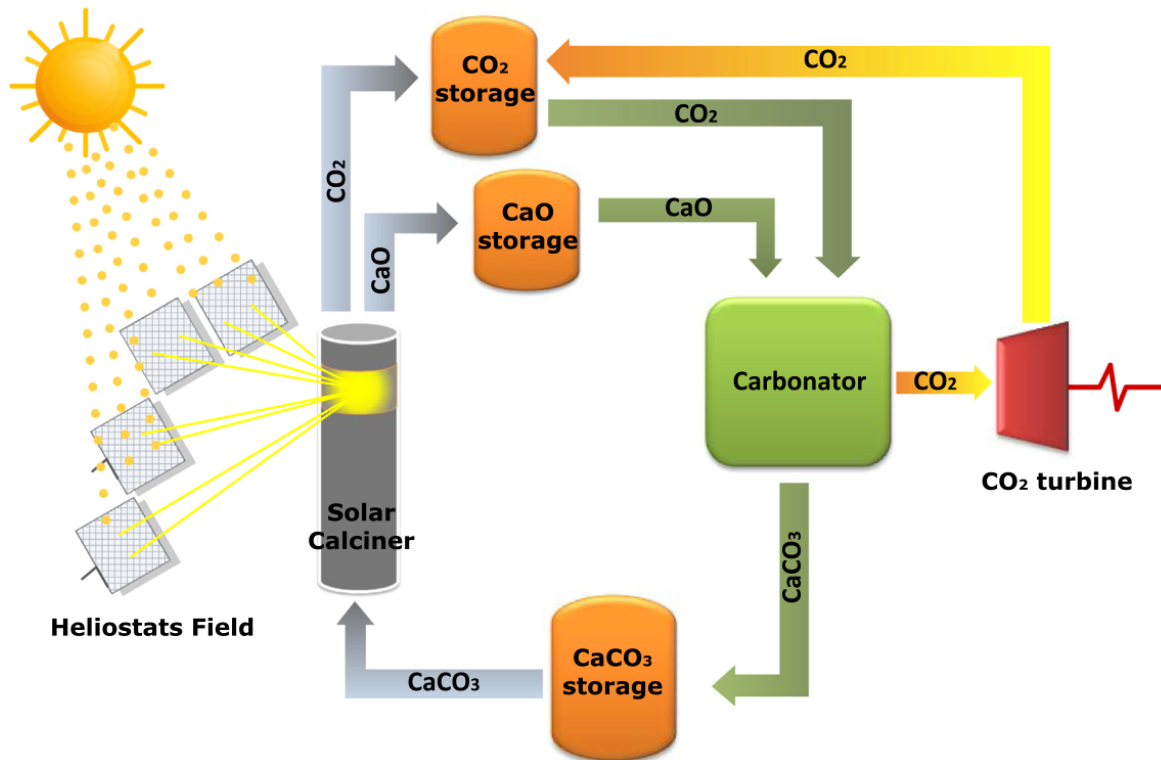


Figura 2-1 - Diagrama del sistema de Calcium-Looping para el almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CSP-CaL) [4] [8].

diferentes a las de CaL-CSP, desde el punto de vista de la investigación resulta muy útil comparar ambos procesos para entender y solventar los problemas que se presentan en ellos. De entre estos problemas, el principal consiste en que a medida que se suceden los ciclos las partículas de CaO pierden progresivamente su capacidad de reaccionar con el  $\text{CO}_2$  para producir  $\text{CaCO}_3$ , lo que obliga a reponer el material periódicamente.

### 3. OBJETIVOS

---

El presente trabajo forma parte de una investigación abierta donde tratamos de entender los mecanismos relevantes que tienen lugar en la tecnología Calcium-Looping aplicada al almacenamiento de energía solar concentrada (CSP). Analizaremos la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del CaO, cómo se deteriora ésta a medida que la muestra es reutilizada y cómo afectan las propiedades de la muestra a dicho deterioro. En particular, analizaremos el efecto que tiene un pre-tratamiento mecánico del material y se estudiarán diferentes minerales naturales que contienen CaO, como la caliza y la dolomita (CaCO<sub>3</sub> y MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, respectivamente), así como mezclas artificiales de caliza y óxido de magnesio.

Como objetivo último, y pese a no ser un trabajo cerrado, nos proponemos minimizar la pérdida de reactividad multicíclica y así facilitar el uso de la tecnología CaL-CSP.

## 4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

---

### 4.1. Materiales

En este estudio se ha partido de los siguientes materiales:

- Caliza natural ( $\text{CaCO}_3$ ) procedente de la cantera de Taljedi (Gilena, Sevilla).
- Dolomita natural ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ) procedente de la cantera de Taljedi (Gilena, Sevilla).
- Óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) (Panreac. Número de producto: 211276.0914).

Con ellos, se han comparado tres tipos de muestra: caliza natural, dolomita natural y una mezcla de caliza y óxido de magnesio en proporción 80-20 molar. La motivación para incluir esta última en el estudio nos la dan los resultados obtenidos para las dos primeras (ver sección 5.2): si usamos dolomita en lugar de caliza, el  $\text{MgO}$  presente en ella ayuda a prevenir la desactivación del  $\text{CaO}$ , que es el material activo, pero al mismo tiempo tenemos menos  $\text{CaO}$  por unidad de masa y eso induce una elevación de costes. Sería interesante comprobar si una fracción menor de  $\text{MgO}$  produce efectos similares en la desactivación del material activo.

### 4.2. Metodología

Para cada uno de los materiales de estudio se han realizado moliendas de 10, 30, 60 y 120 minutos en cada uno de los molinos descritos debajo. Cada muestra molida es caracterizada mediante un análisis de difracción por rayos X, que da cuenta de su cristalinidad, y un análisis de distribución de tamaño de partícula. Basándonos en la caracterización, de cada molino seleccionamos la muestra que ha sido molida 60 min y usamos unos 10 mg de ésta en una balanza termogravimétrica donde se realizan ciclos de calcinación-carbonatación para estudiar finalmente los termogramas obtenidos tras 20 ciclos CaL-CSP.

#### 4.2.1. Molienda. Equipo y metodología

Existen trabajos que indican que los procesos de molienda tienen un efecto relevante sobre la reactividad de caliza y dolomita durante los ciclos Calcium-Looping cuando se aplican a la captura de  $\text{CO}_2$  [9]. Esto nos motiva a realizar el mismo estudio con nuestras muestras en

condiciones de almacenamiento de energía, tratando de dar explicación a los resultados que obtengamos.

Los molinos, abajo descritos, que se han empleado consisten en jarros con bolas de acero que imprimen energía sobre la muestra mediante impactos de alta intensidad. En los tres molinos que se han utilizado, la relación de masas entre muestra y bolas de molienda es de 1:20.

- Centrífugo: Fritsh Pulverisette 6, centrifugal versión, Idar-Oberstein, Alemania.

Este molino agita un jarro de 65ml de capacidad, que se rellena con 24 bolas de acero de 6mm de radio y 8.38g de muestra, en movimientos elípticos de baja excentricidad (planetarios). Este movimiento es relativamente menos energético (aproximadamente 500 rpm) y las bolas ruedan sobre las paredes del jarro imprimiendo sobre la muestra tensiones mayoritariamente de cizalla.

- SPEX: SPEX, 8000M mixer/mil.

El jarro de este Molino tiene 45ml de capacidad y contiene 5 bolas de acero de 6mm de radio y 1.75g de muestra. Durante la molienda, describe una forma de "8" a aproximadamente 1200rpm. Las bolas impactan fuertemente sobre la muestra, fracturando partículas grandes y provocando la agregación de partículas pequeñas entre sí.

- EMAX: High Energy Ball Mill Emax, RETSCH.

En este caso el molino precisa de dos jarros de 125ml de capacidad que han de pesar lo mismo. Cada uno contiene 50 bolas de 5mm de radio y 10g de muestra. Este es un molino cuyo movimiento combina el efecto planetario del centrífugo y el de impacto del SPEX. Las moliendas se realizaron a 1000rpm en intervalos de 5min más 1min de enfriamiento. Al mismo tiempo, y dada la energía del molino, cada 10min de molienda se retiran momentáneamente los jarros para deshacer la capa de muestra apelmazada a las paredes de los mismos, evitando así que la energía sea imprimida solo a las capas más externas de muestra. En el molino SPEX esto no era necesario por la poca cantidad de muestra en los jarros.

#### 4.2.2. Termogravimetría. Equipo y metodología

A lo largo de un ciclo CaL de carbonatación-calcinación, la muestra captura o libera  $CO_2$ , y con ello altera su masa. La actividad, por tanto, viene dada directamente por la capacidad de captura y se reflejará en lo pronunciado que sea el cambio de masa tras un ciclo completo. Para monitorizarlo se necesitan medidas precisas de peso y temperatura, las cuales se llevan a cabo mediante un analizador termogravimétrico de alta precisión descrito abajo.

- Q5000 IR TG analyzer, TA Instruments.

Este equipo termogravimétrico dispone de una balanza con una sensibilidad menor a  $1 \mu g$  y un horno de lámparas halógenas que emiten radiación electromagnética en el rango del infrarrojo. Con él es posible realizar variaciones de temperatura de  $300^\circ C/min$  y mantener isotermas con desviaciones menores a  $4^\circ C$ .

En la Figura 4-1 se presenta un termograma con el procedimiento al que se somete la muestra en la balanza, que se detalla a continuación.

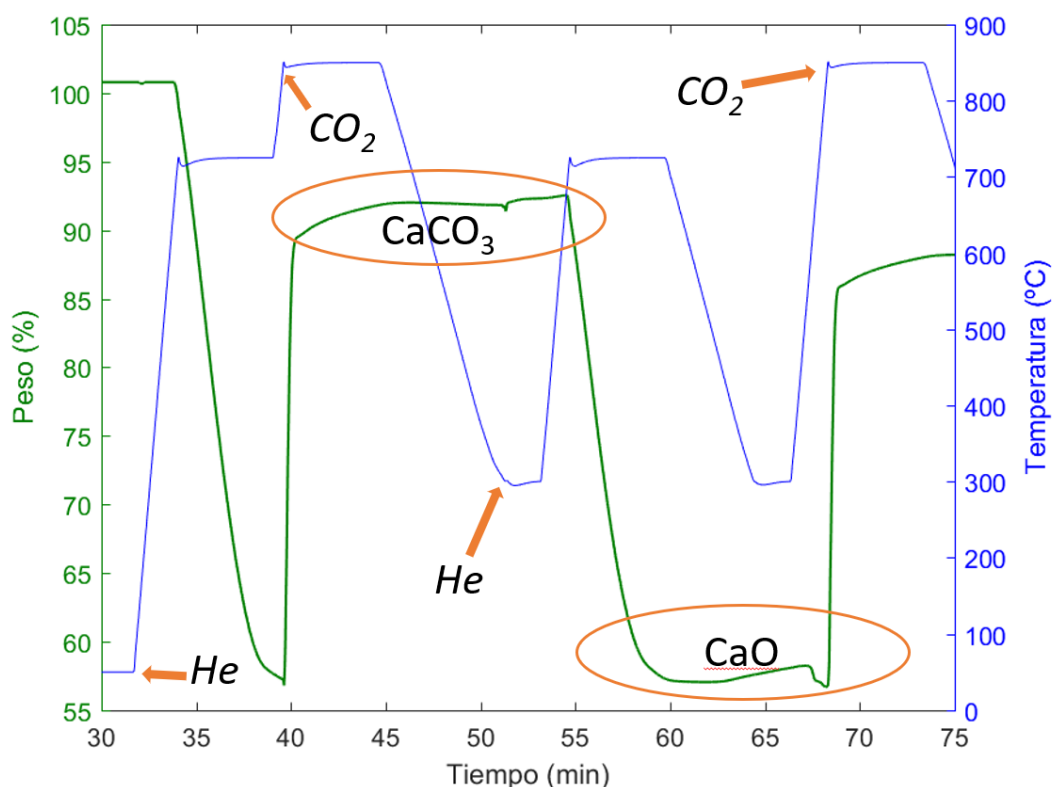
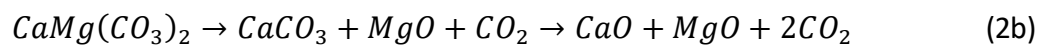


Figura 4-1 – Esquema del procedimiento en el que se representa la temperatura de la muestra, en azul, y el porcentaje en peso, en verde, frente al tiempo. Se indican los puntos en los que se introducen los dos tipos de atmósfera con las que se trabaja: helio o  $CO_2$  en alta concentración. La muestra, al carbonatarse formando  $CaCO_3$ , aumenta su peso, que disminuye de nuevo en la calcinación en Helio al formar  $CaO$  y liberar  $CO_2$ .

El experimento comienza con una etapa de precalcificación, donde la muestra es calentada desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de calcificación (725°C), a 300°C/min en una atmósfera de helio puro, y se mantiene a esa temperatura durante 5 min. En estas condiciones la muestra se descarbonata (o calcina), liberando CO<sub>2</sub> (ecuación 2a).



En el caso de la dolomita, la reacción es ligeramente más compleja: primero se descompone en caliza y MgO, y luego la caliza se calcina (ecuación 2b). El MgO producido en esta primera etapa no vuelve a participar en ninguna reacción posterior del procedimiento, y nos referiremos a él como material inerte.



Tras la precalcificación se realizan 20 ciclos, cada uno de los cuales se compone de dos etapas principales, carbonatación y calcificación, y una etapa de enfriamiento intermedia entre cada una de ellas que simula el almacenamiento del material en el período intermedio entre ambas etapas de carga y descarga de energía. Para llevar a cabo la carbonatación se eleva la temperatura a 300°C/min hasta 850°C, y entonces se sustituye la atmósfera de helio por una de CO<sub>2</sub> puro, que se mantiene durante 5 min a temperatura constante. En esta etapa, el sorbente (CaO) captura CO<sub>2</sub> formando el carbonato. De nuevo, nótese que aunque podamos tener MgO libre en esta etapa, éste no reacciona para formar dolomita.



La etapa de enfriamiento intermedia se realiza disminuyendo la temperatura hasta 300°C a 100°C/min, y se mantiene en ella durante 2 min bajo una atmósfera de helio. Esta etapa se introduce para simular unas condiciones de planta realistas, en las que se extrae el calor sensible de los sólidos cuando estos abandonan el reactor y se almacenan en el silo correspondiente [4].

Por su parte, en la etapa de calcificación se calienta la muestra hasta 725°C a 300°C/min en una atmósfera de helio y se mantiene en ella durante 5 min. Como en la precalcificación, el CaCO<sub>3</sub> libera CO<sub>2</sub> formando CaO. La atmósfera de helio en la calcificación ayuda a acelerar el

proceso por la altísima difusividad del CO<sub>2</sub> en He, lo que permite que la descarbonatación tenga lugar a una temperatura más baja [10]. Esto es deseable para poder emplear colectores solares de metal relativamente poco costosos.

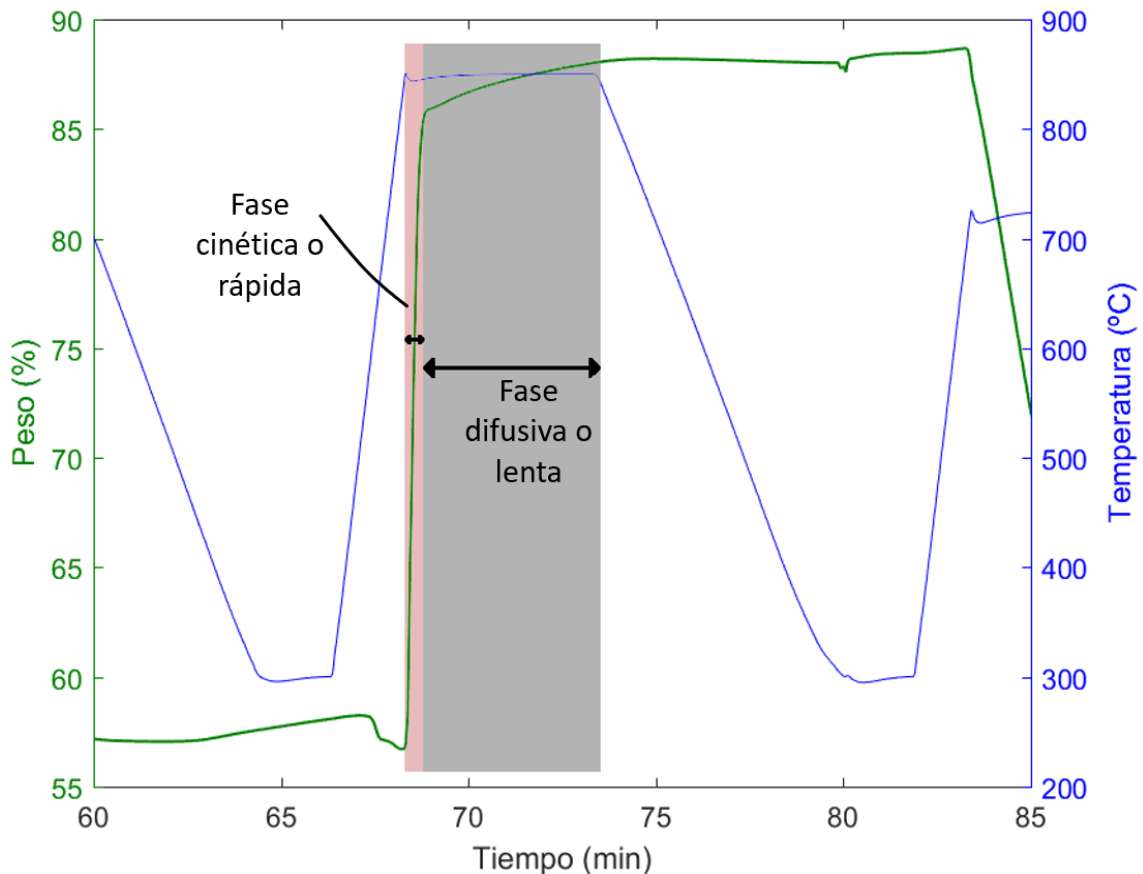


Figura 4-2 – Termograma ilustrando, para la etapa de carbonatación, sus fases rápida y lenta.

En el termograma de la Figura 4-2 podemos ver que la carbonatación se compone a su vez de dos fases bien diferenciadas. La primera de ellas se conoce como fase rápida o fase cinética, y corresponde a la reacción del CaO en la superficie de las partículas con el CO<sub>2</sub> de la atmósfera. Tras ella tiene lugar una fase más lenta en la que el CO<sub>2</sub> atraviesa por difusión la capa de CaCO<sub>3</sub> que se acaba de formar en la superficie.

#### 4.2.2.1. Capacidad de captura, conversión efectiva y conversión de CaO

La actividad de la muestra depende de su capacidad de liberar o capturar CO<sub>2</sub> en cada etapa del ciclo. Con nuestras condiciones experimentales, en cada calcinación se libera todo el CO<sub>2</sub> de la muestra, de modo que lo que nos interesa monitorizar es la capacidad de captura. Definimos ésta como el ratio entre el peso ganado en la etapa de carbonatación y el peso de la muestra tras la calcinación anterior:

$$CC = \frac{W_{carb} - W_{calc}}{W_{calc}} \quad (3)$$

Para hacer este cálculo, los puntos que se consideran se han calculado empleando MATLAB. La Figura 4-3 muestra un ejemplo.

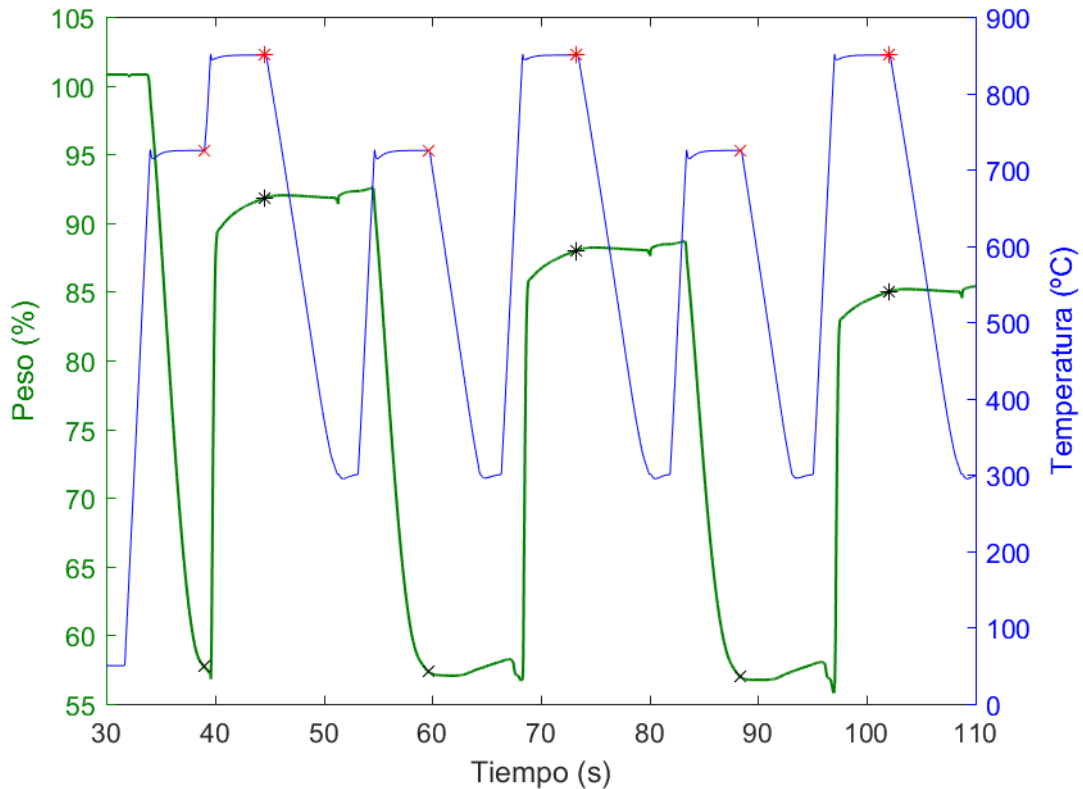


Figura 4-3 – Representación de los puntos que consideramos en los termogramas para el cálculo de la capacidad de captura. Las cruces corresponden a los puntos de calcinación, y los asteriscos a los de carbonatación.

Existe un valor límite para la capacidad de captura, que corresponde al caso de una conversión perfecta donde la totalidad del CaO se ha carbonatado formando CaCO<sub>3</sub>. Éste sería

$$CC_{max} = (W_{CaCO_3} - W_{CaO})/W_{CaO} = 44/56 \quad (4)$$

donde  $W_{CaCO_3} = 100 \text{ g/mol}$  y  $W_{CaO} = 56 \text{ g/mol}$  son los pesos moleculares de caliza y óxido de calcio respectivamente. Notemos que independientemente de la muestra que se analice, esta es la capacidad de captura máxima para todas ellas. Por ejemplo, para la dolomita ( $MgCa(CO_3)_2$ ) tendríamos  $W_{carb} = W_{MgCa(CO_3)_2} = 140 \text{ g/mol}$  y  $W_{calc} = W_{CaO} + W_{MgO} = 96 \text{ g/mol}$  de modo que  $CC_{max}^{Dolomita} = 44/96 < CC_{max}$ .



La conversión efectiva, que será la magnitud que compararemos, se define normalizando la capacidad de captura a este valor máximo, y representa la masa de CaO convertida a CaCO<sub>3</sub> en la etapa de carbonatación dividida por la masa total del material (incluyendo inertes si existieran como es el caso de la dolomita):

$$X_{ef} = \frac{W_{carb} - W_{calc}}{W_{calc}} \frac{1}{CC_{max}} = \frac{56}{44} \frac{W_{carb} - W_{calc}}{W_{calc}} \quad (5)$$

A medida que realizamos más ciclos con la misma muestra, su conversión efectiva disminuye. En general, para el N-ésimo ciclo, los datos experimentales pueden ajustarse a la siguiente ecuación semiempírica [10]:

$$X_N = X_r + \frac{X_1}{k(N-1) + (1 - X_r/X_1)^{-1}}; \quad (N = 1, 2, \dots) \quad (6)$$

Donde  $N$  es el número del ciclo,  $X_1$  es la conversión del primer ciclo,  $k$  se denomina constante de desactivación y suele tener un valor en torno a 0.5, y  $X_r$  es la conversión residual a la que tiende el material cuando  $N \rightarrow \infty$ , cuyo valor es en general próximo a 0.07 en condiciones de captura de CO<sub>2</sub> [9]

Por último, también prestamos atención a la conversión de CaO. De nuevo, el CaO es el sorbente activo, y puede ser interesante analizar su comportamiento independientemente de la presencia o no de material inerte. Para calcularla, en lugar de dividir el peso ganado en una carbonatación entre el peso del sorbente total, lo dividimos entre el peso de CaO del sorbente. Esto es equivalente a dividir  $X_{ef}$  por la fracción de CaO presente en el sorbente, que en el caso de la caliza es 1 (todo el sorbente es CaO), en el de la dolomita 56/96 (el sorbente es una mezcla CaO+MgO en relación 1:1 molar. De cada 96g de esa mezcla, 56g son de CaO), y en el de la mezcla de caliza (80% molar) y MgO (20% molar) es 44.8/52.8.

#### 4.2.3. Caracterización. Equipo y metodología

- Difractómetro: Panalytical X'Pert Pro, equipado con un detector X'Celerator y monocromador de grafito.

El difractómetro hace un barrido de radiación  $K_{\alpha 1,2}$  del cobre sobre las orientaciones  $2\theta$  de la muestra respecto al haz de 5° a 90° a una velocidad de 0.05 grados cada 300 segundos. El

equipo opera a una tensión de 45kV y una intensidad de 40mA. En el patrón de difracción obtenido, el grosor de los picos nos da información sobre el tamaño de cristalito (tamaño del dominio coherente de difracción) por medio del cálculo de Scherrer incluido en el software de análisis.

- Distribución de tamaño de partícula: Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.)

El equipo opera utilizando el modelo de Fraunhofer, que predice el patrón de dispersión que crearía un sólido de tamaño conocido con forma de disco opaco cuando pasa a través de un haz laser. Las muestras son dispersadas con 2-propanol dentro de un vial de vidrio que se somete a sonicación durante unos 5s antes de verter el contenido en el equipo para su medida.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caliza

En la Figura 5-1 se presentan los resultados de la conversión efectiva para la caliza, tanto natural como molida durante una hora en cada uno de los tres molinos. Se aprecia que la molienda mejora la capacidad de captura de la caliza durante todo el experimento, y que además lo hace independientemente del molino usado. Aunque parten de un punto similar en el primer ciclo, la muestra molida se desactiva más lentamente.

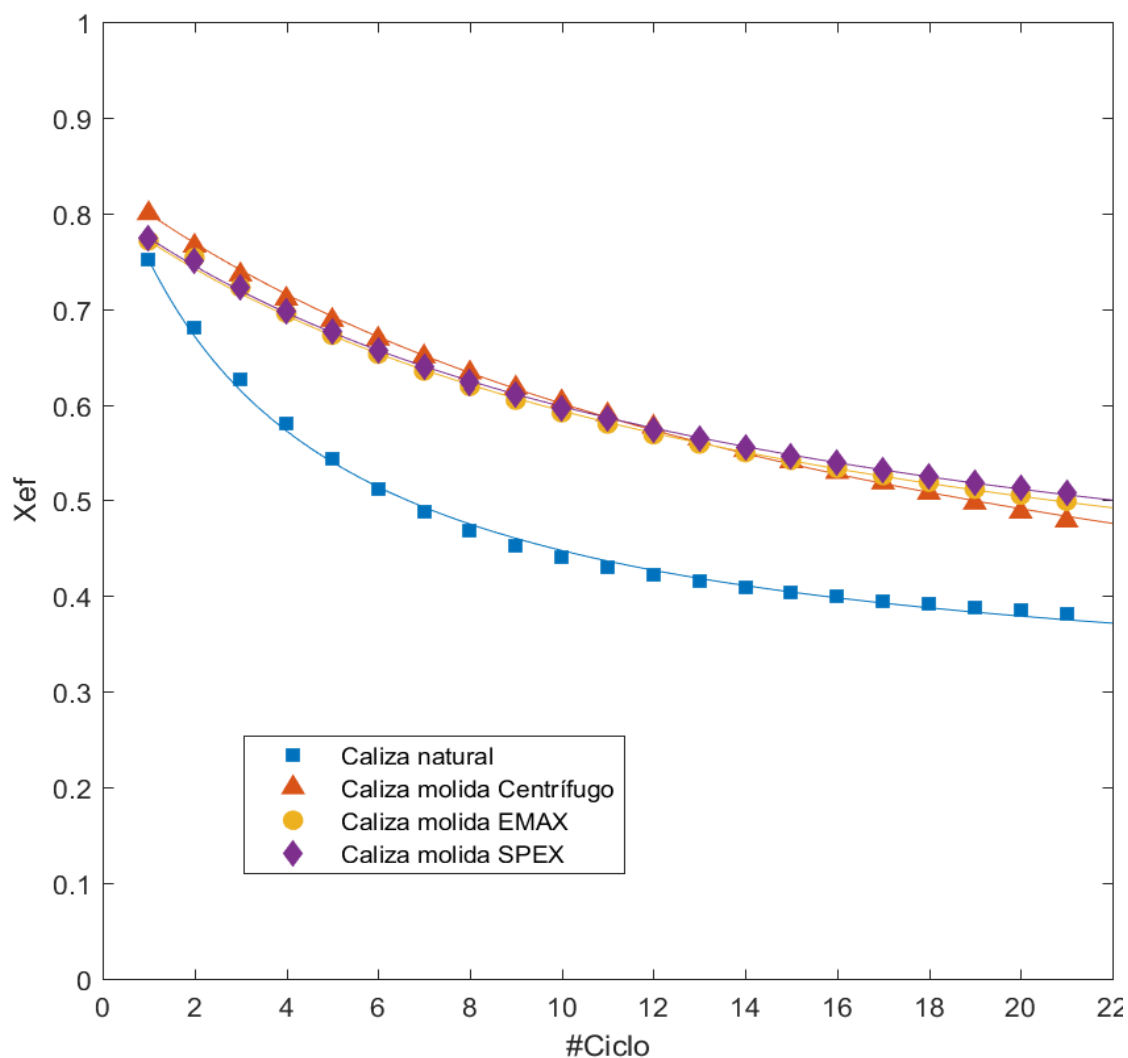


Figura 5-1 – Conversión efectiva de la caliza en ciclos de carbonatación/ calcinación en condiciones de almacenamiento de energía. En el inset se indica el tipo de molino usado para las muestras molidas.

Las curvas en la Figura 5-1 corresponden al ajuste de los resultados a la ecuación semiempírica (5), de donde se obtiene la conversión residual  $X_r$  y de  $k$  (el límite de la conversión efectiva cuando los ciclos se hacen arbitrariamente grandes y la constante de desactivación, respectivamente). Los resultados de este ajuste se presentan en la Tabla 1.

Tipo de caliza	$X_r$	$k$	$r^2$
Natural	$0,296 \pm 0,011$	$0,346 \pm 0,038$	0,996
Molida Centrífugo	$0,158 \pm 0,030$	$0,058 \pm 0,007$	0,9990
Molida Spex	$0,326 \pm 0,002$	$0,125 \pm 0,002$	0,99998
Molida Emax	$0,328 \pm 0,005$	$0,137 \pm 0,005$	0,9999

Tabla 1 – Resultados para los parámetros de ajuste (conversión residual y constante de desactivación).

Como puede verse en la Figura 5-1 las moliendas con SPEX y EMAX tienen un efecto similar sobre la muestra. Tanto la conversión residual como la constante de desactivación mejoran con estos dos molinos, llegando a aproximadamente los mismos valores. Por su parte, el molino centrífugo da lugar a una conversión residual muy inferior a la obtenida para la caliza natural de partida, de modo que aunque  $k$  sea también menor, solo supone una mejora respecto a la de partida si se efectúan aproximadamente 58 ciclos o menos antes de reponer la muestra (es el punto para el cual el ajuste de ambas gráficas se iguala).

En la Figura 5-2 tenemos los termogramas superpuestos correspondientes al ciclo 9, donde se observa claramente la diferencia entre capacidades de captura. De las dos fases de las que se compone la carbonatación, la que tiene un mayor impacto sobre la mejora de la conversión es la rápida. La fase controlada por difusión en la caliza fresca es responsable de un cambio en sólo un 2% en peso aproximadamente, y en la molida es en torno a un 3%, luego la diferencia es de un 1%. En la fase rápida o cinética, en cambio, la diferencia es de al menos un 5%.

Para tratar de explicar estos resultados nos referimos a continuación a la caracterización de las muestras. La Figura 5-3 muestra los patrones de difracción de los cuatro tipos de caliza, tres molidas y una sin moler. Los picos son menos intensos y más anchos para las moliendas, lo que indica una pérdida de cristalinidad por parte de la muestra. Esta pérdida se cuantifica en forma del tamaño de cristalito (o longitud de correlación cristalina) en la Tabla 2, donde vemos que los molinos más energéticos, SPEX y EMAX, producen muestras de cristalinidad reducida y similar.

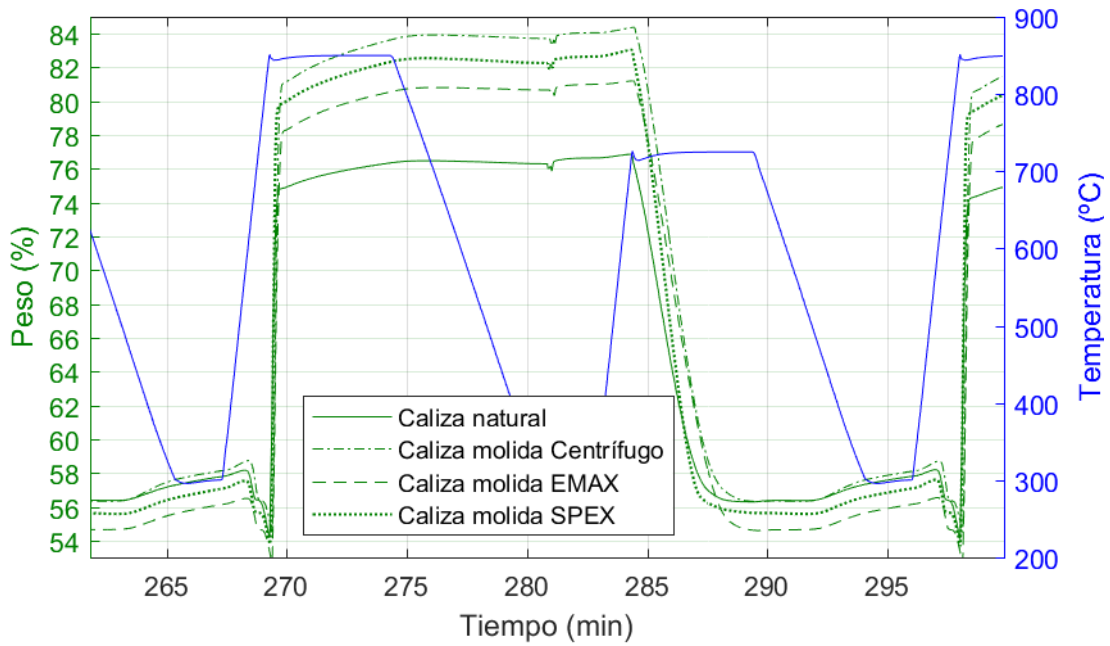


Figura 5-2 – Termogramas de la caliza en el ciclo 9, donde se aprecia una mayor diferencia entre la muestra fresca y las moliendas. En los puntos donde se cambian los gases en la balanza se producen perturbaciones en la lectura tanto de temperatura como de peso.

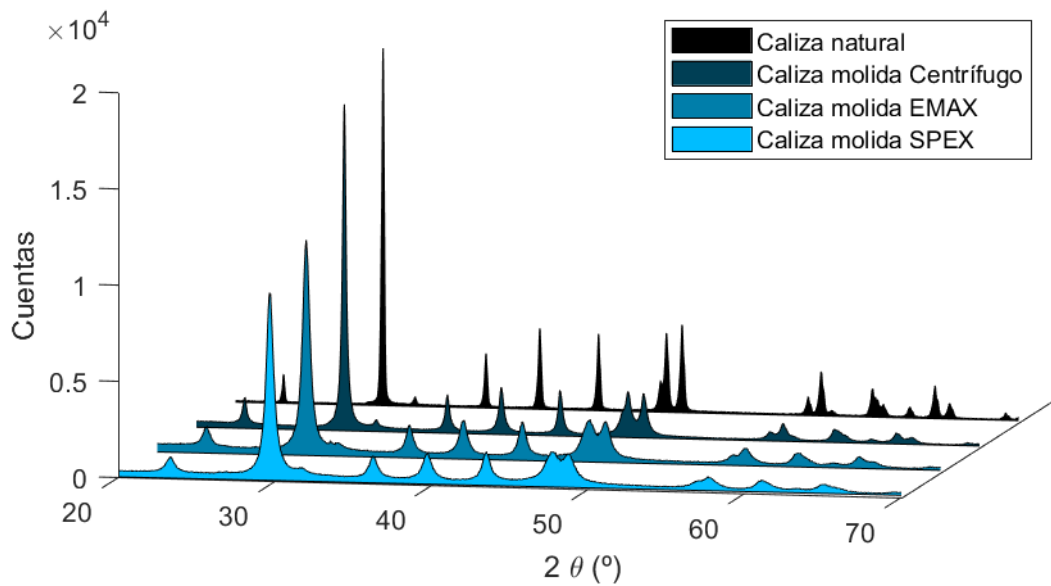


Figura 5-3 – Difractogramas de las diferentes muestras de caliza.

Tipo de caliza	Tamaño de cristalito ( $\pm 5$ nm)
Natural	> 100
Molida Centrifugo	52
Molida Spex	17
Molida Emax	18

Tabla 2 – Tamaños de cristalito para la caliza natural y las muestras molidas, obtenidos mediante el cálculo de Scherrer.

La Figura 5-4 muestra el cambio en la distribución de tamaño de partículas producido por la molienda. Los tres molinos fracturan partículas grandes haciéndolas pequeñas, pero el centrífugo y el SPEX, además, consiguen agregar partículas aumentando su tamaño, en un fenómeno que se conoce como fusión fría. El tamaño medio de partícula es de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  en la caliza fresca y de 2  $\mu\text{m}$ , 3.5  $\mu\text{m}$  y 1.8  $\mu\text{m}$  en las moliendas de centrífugo, SPEX y EMAX, respectivamente.

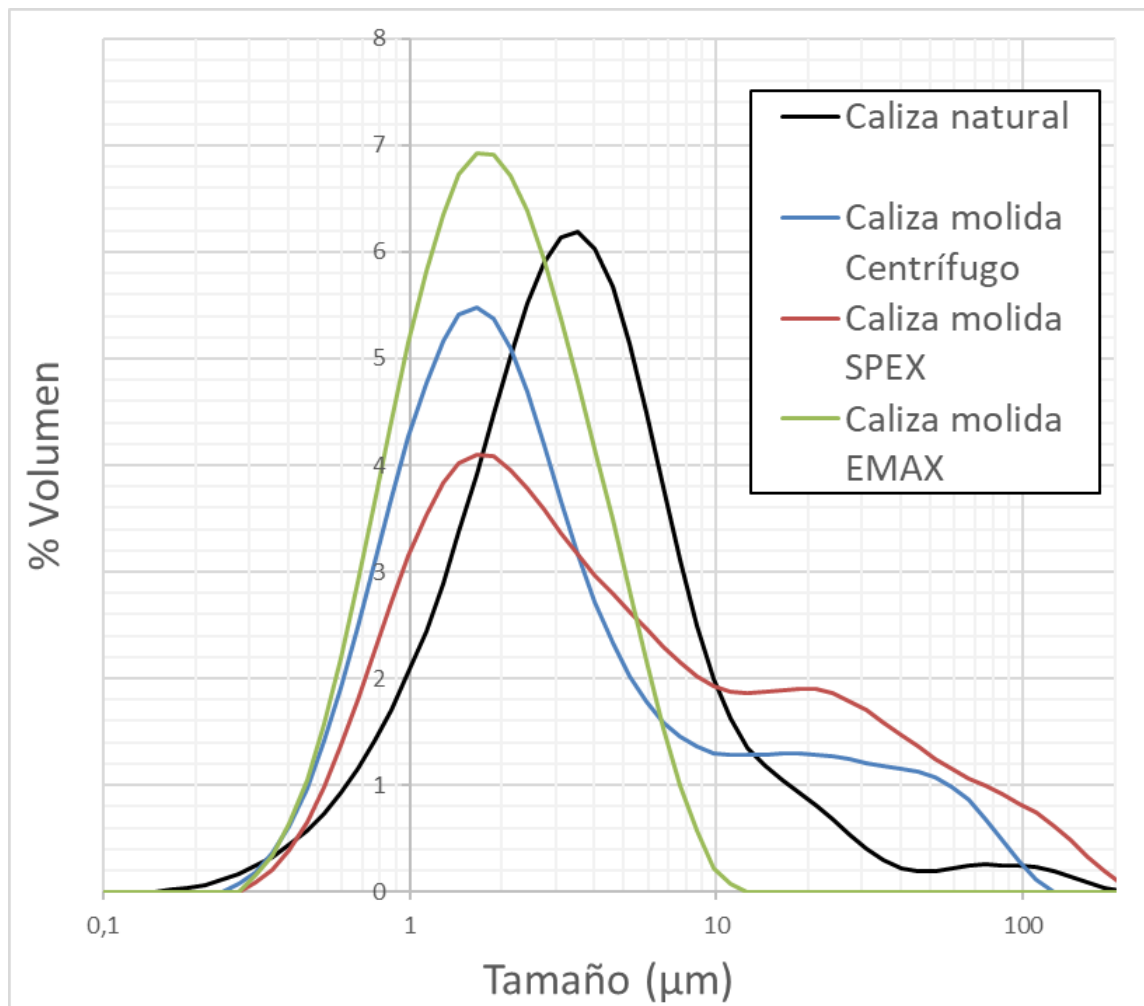


Figura 5-4 – Distribución de tamaño de partícula para la caliza fresca y las moliendas. El tipo de molino empleado en estas últimas se detalla en el inset.

El mecanismo limitante para la capacidad de captura en las condiciones de carbonatación-calcinación usadas es el fenómeno conocido como “pore-plugging” (Figura 5-5). A medida que transcurren los ciclos los poros de la muestra quedan cubiertos bajo una capa de carbonato impidiendo el contacto de éstos con el  $\text{CO}_2$ . Por tanto, la causa de la diferencia entre muestras con tamaño de partícula parecido recaería sobre el tamaño de los poros, que son bloqueados más fácilmente si son pequeños [11].

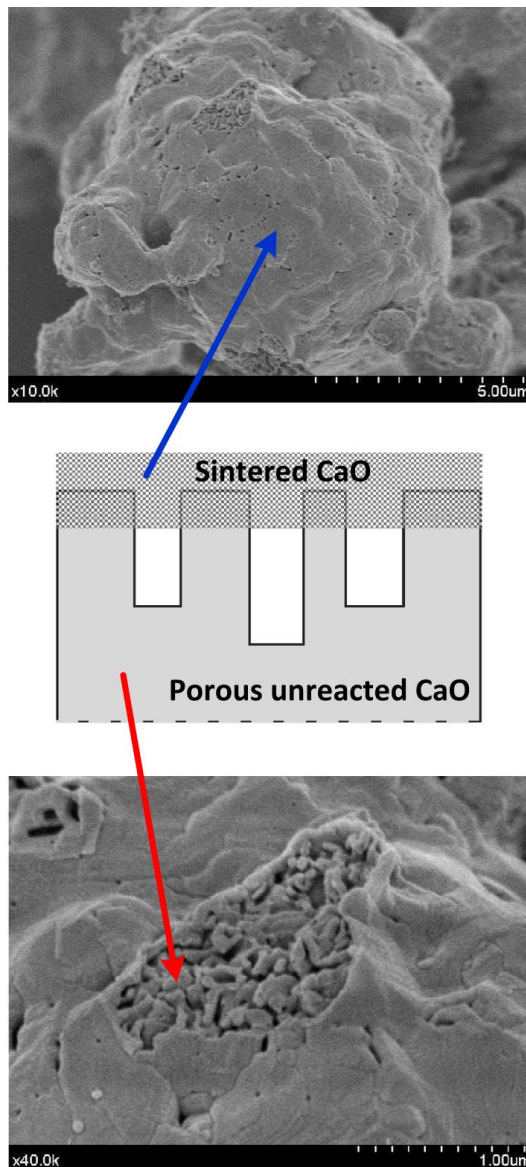


Figura 5-5 – Imágenes SEM que muestran el mecanismo del bloqueo de poros. En la imagen superior tenemos una capa de CaO sinterizado tras una serie de ciclos de carbonatación/calcinación, y que, de romperse, revela un CaO poroso que no ha reaccionado [11].

## 5.2. Dolomita

De modo análogo a como se ha presentado para la caliza, en la Figura 5-6 se muestra la evolución de la conversión efectiva de la dolomita con los ciclos, tanto para la muestra fresca como para las moliendas. Lo que más llama la atención de la dolomita es el ritmo al que se desactiva con los ciclos, siendo extraordinariamente estable a lo largo de todo el experimento, con un valor de aproximadamente 0.55.

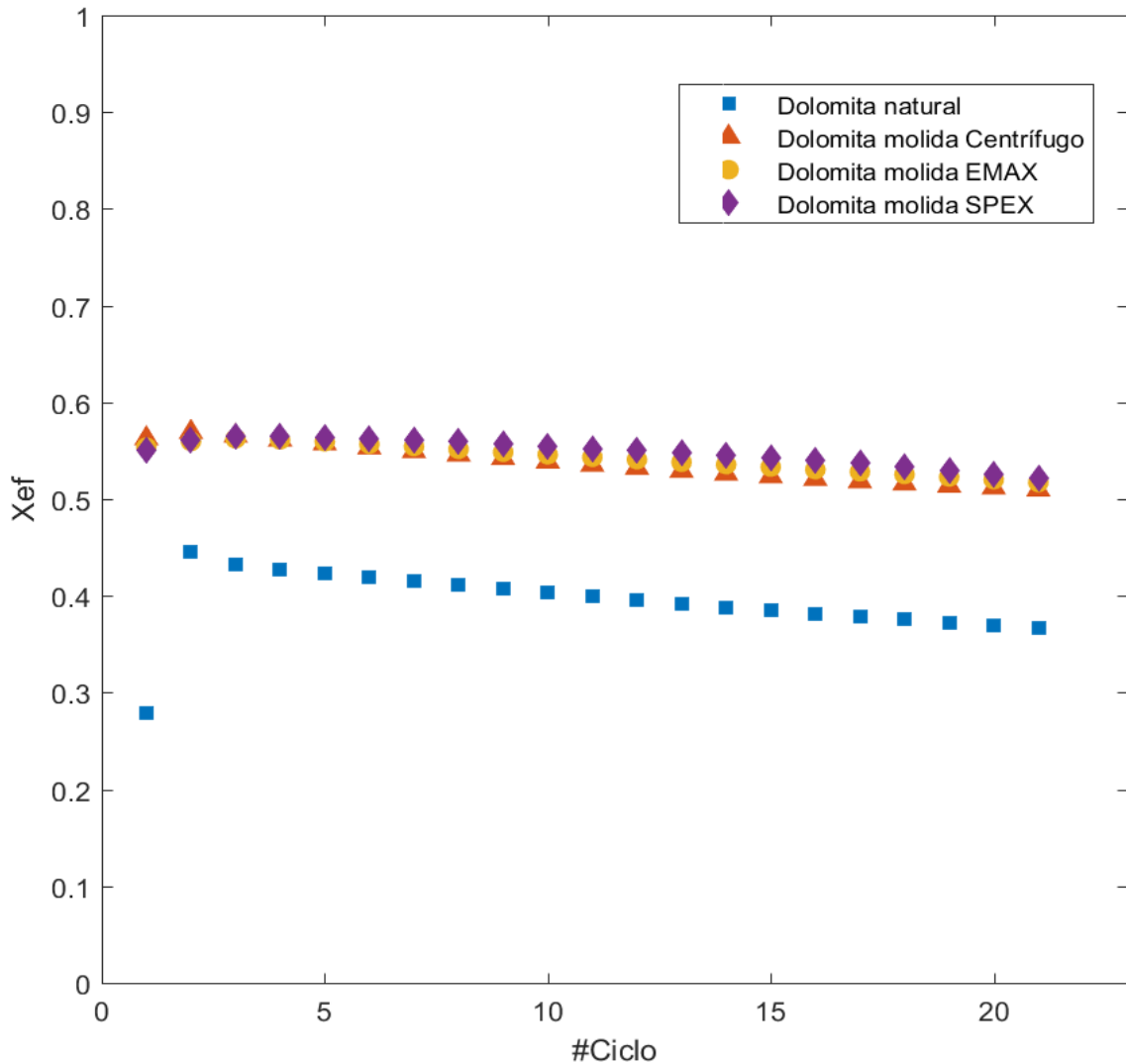


Figura 5-6 – Conversión efectiva de la dolomita en ciclos de carbonatación/ calcinación en condiciones de almacenamiento de energía. En el inset se indica el tipo de molino usado para las muestras molidas.

La molienda, de nuevo, mejora la conversión, y lo hace un modo similar en los tres molinos utilizados. El primer punto para la dolomita fresca responde al hecho de que la muestra no ha calcinado del todo cuando empezamos la primera fase de carbonatación. El resultado del primer ciclo en la dolomita fresca se explica observando el termograma de la Figura 5-7, donde se ve que la muestra no ha calcinado del todo cuando empezamos la primera fase de carbonatación y, por tanto, el cálculo no da cuenta de la capacidad de captura real de la muestra. Sin embargo, como puede observarse, la molienda permite una calcinación completa desde el primer ciclo, siendo ésta una ventaja relevante pues permitiría reducir la temperatura de calcinación con respecto a la necesaria para una calcinación completa de la muestra natural.



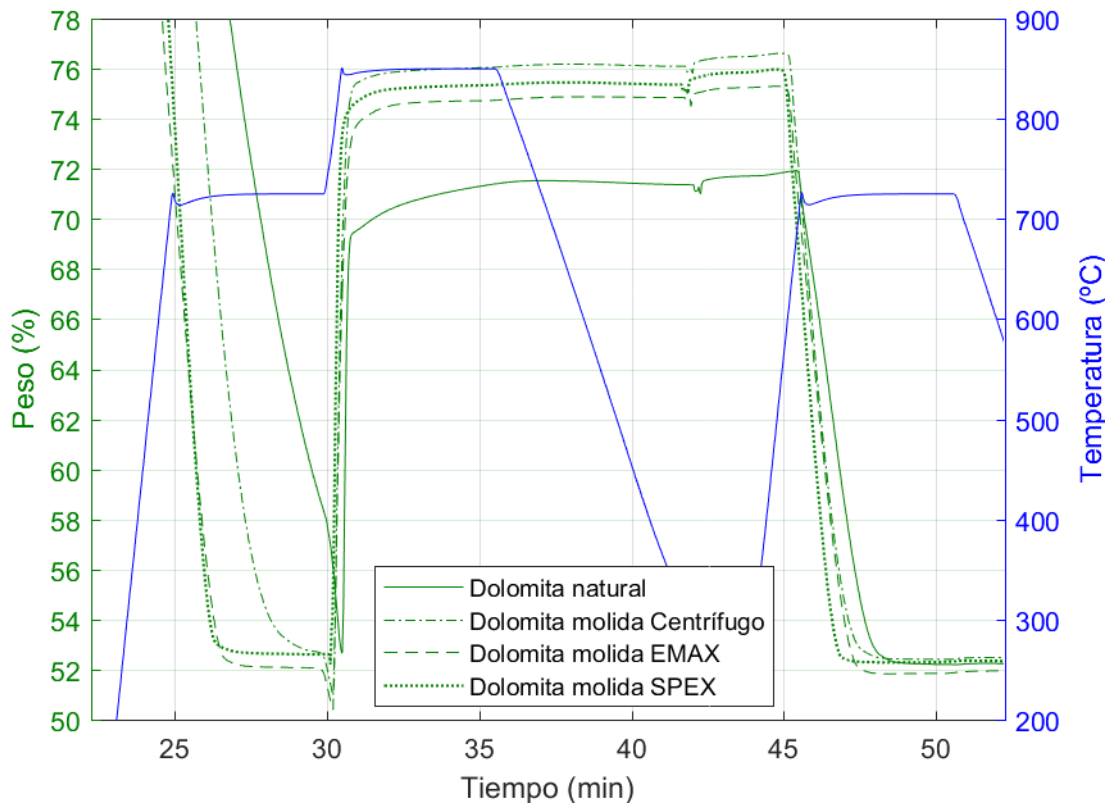


Figura 5-7 – Termograma de las muestras de dolomita correspondiente al primer ciclo de calcinación/carbonatación.

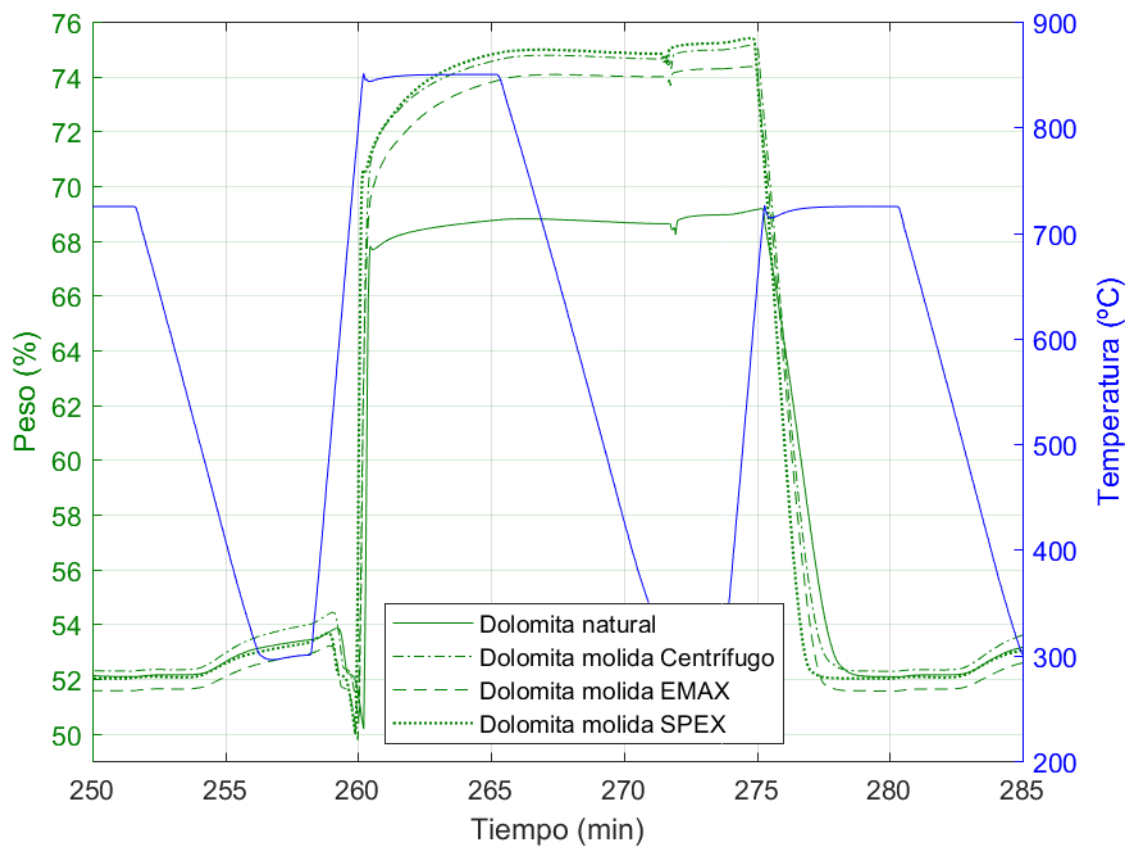


Figura 5-8 – Termograma de la dolomita en el ciclo 9, donde se aprecia una mejora significativa en la fase difusiva de las moliendas.

Analicemos ahora el termograma de un ciclo intermedio (Figura 5-8). En este caso, ambas fases, tanto cinética como difusiva, parecen tener una importancia similar en la mejora de la conversión. En la dolomita fresca apenas hay un 1% de ganancia en peso durante la fase difusiva, pero las muestras molidas ganan en torno a un 4% o 5%. En la fase rápida la diferencia entre molindas y muestra fresca es de en torno a un 2%.

En cuanto a la caracterización de las muestras de dolomita, en la Figura 5-9 tenemos sus patrones de difracción. Como con la caliza, los molinos SPEX y EMAX producen muestras de cristalinidad reducida y similar, lo cual nos da idea de que el tipo de molienda no es tan importante como la energía de ésta. El molino menos intenso centrífugo, aunque ensancha los picos, nos da un valor de tamaño de cristalito por encima de la sensibilidad del método de Scherrer.

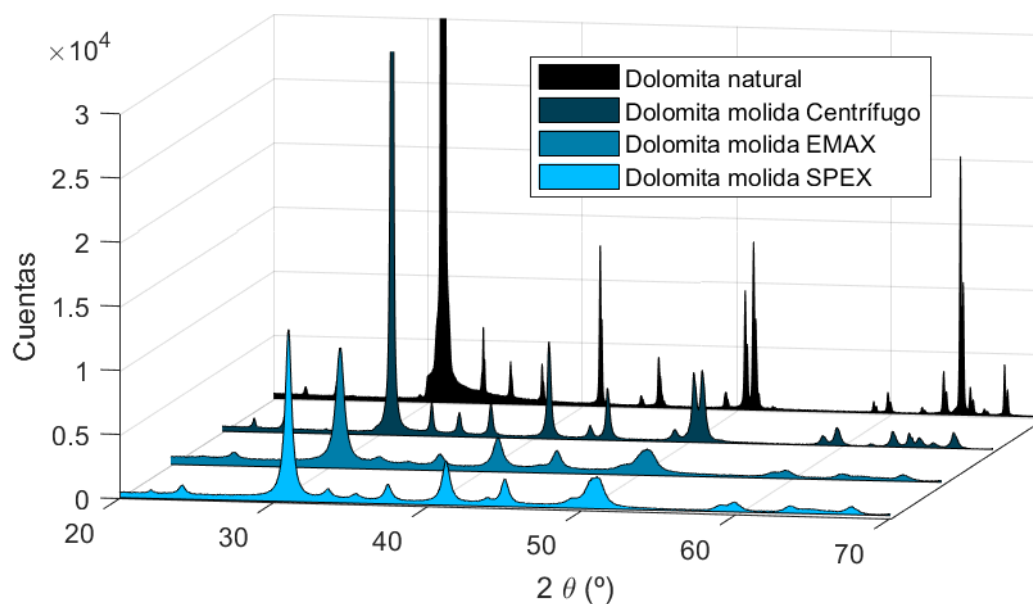


Figura 5-9 – Difractogramas de las muestras de dolomita. El eje y se ha truncado para poder visualizar los espectros de las muestras más energéticas.

Tipo de dolomita	Tamaño de cristalito ( $\pm 5$ nm)
Natural	> 100
Molida Centrifugo	> 100
Molida Spex	20
Molida Emax	16

Tabla 3 - Tamaños de cristalito para las muestras de dolomita, obtenidos mediante el cálculo de Scherrer.

La Figura 5-10 muestra la distribución de tamaño de partícula de cada muestra. A diferencia de como ocurría con la caliza, la molienda no crea partículas de mayor tamaño que las que había inicialmente, y los tres molinos producen distribuciones de tamaño muy similares, con un tamaño medio de 2  $\mu\text{m}$  frente a los 24  $\mu\text{m}$  de la dolomita fresca. El tamaño de partículas tras la molienda es comparable al de la caliza.

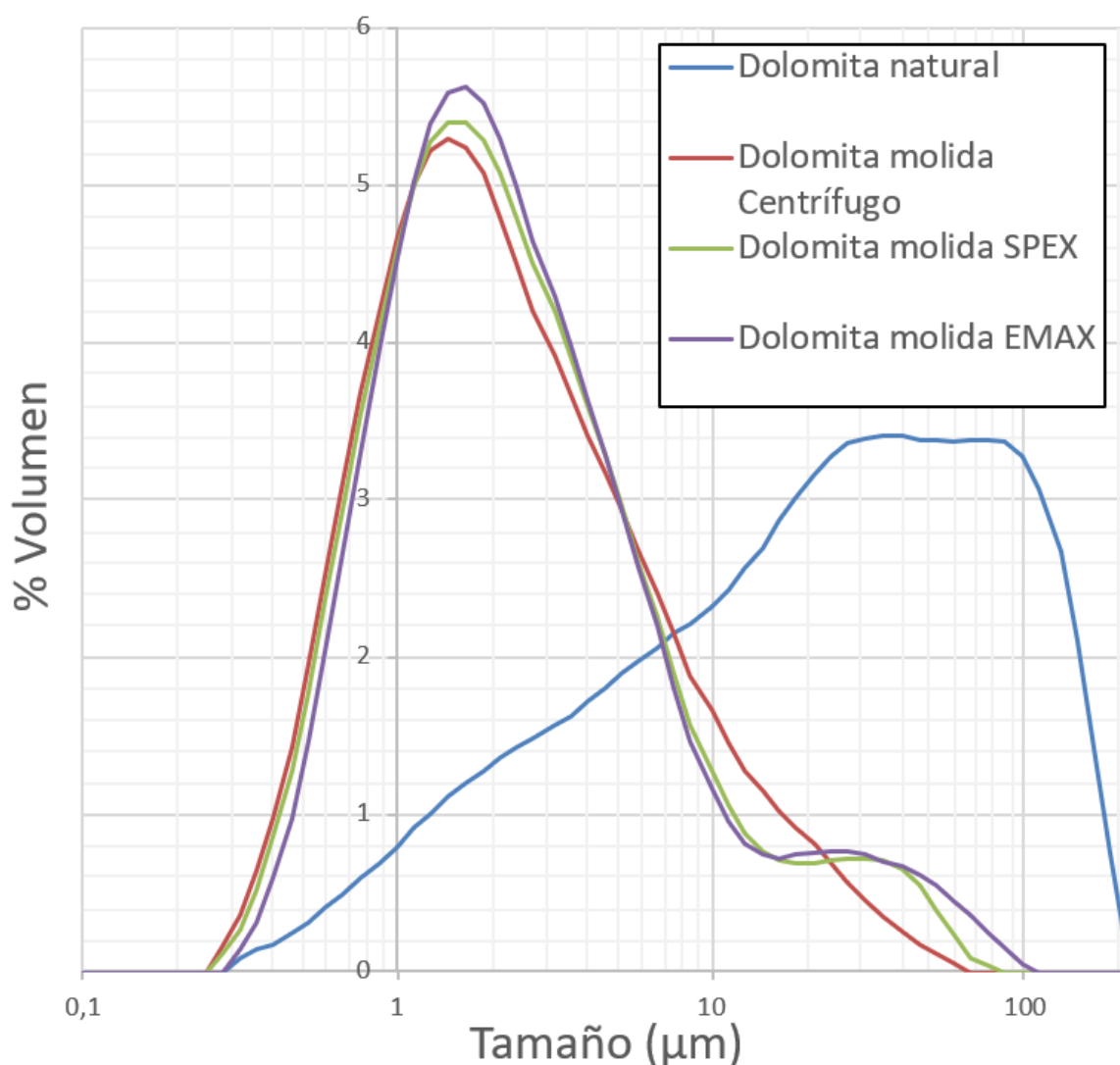


Figura 5-10 – Distribución de tamaño de partícula para las muestras de dolomita fresca y moliendas. El tipo de molino empleado en estas últimas se detalla en inset.

Como se dijo en la Sección 4.2.2.1, es interesante estudiar la conversión de  $\text{CaO}$  además de la efectiva. En la dolomita ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ), tras la calcinación, tenemos una mezcla de  $\text{CaO} + \text{MgO}$ . Si a la hora de calcular la conversión tenemos en cuenta solo el peso del  $\text{CaO}$  obtenemos la Figura 5-11, que compara el comportamiento multicíclico de la caliza y dolomita

y nos hace ver que la presencia de MgO tiene un gran efecto de mitigación sobre la desactivación.

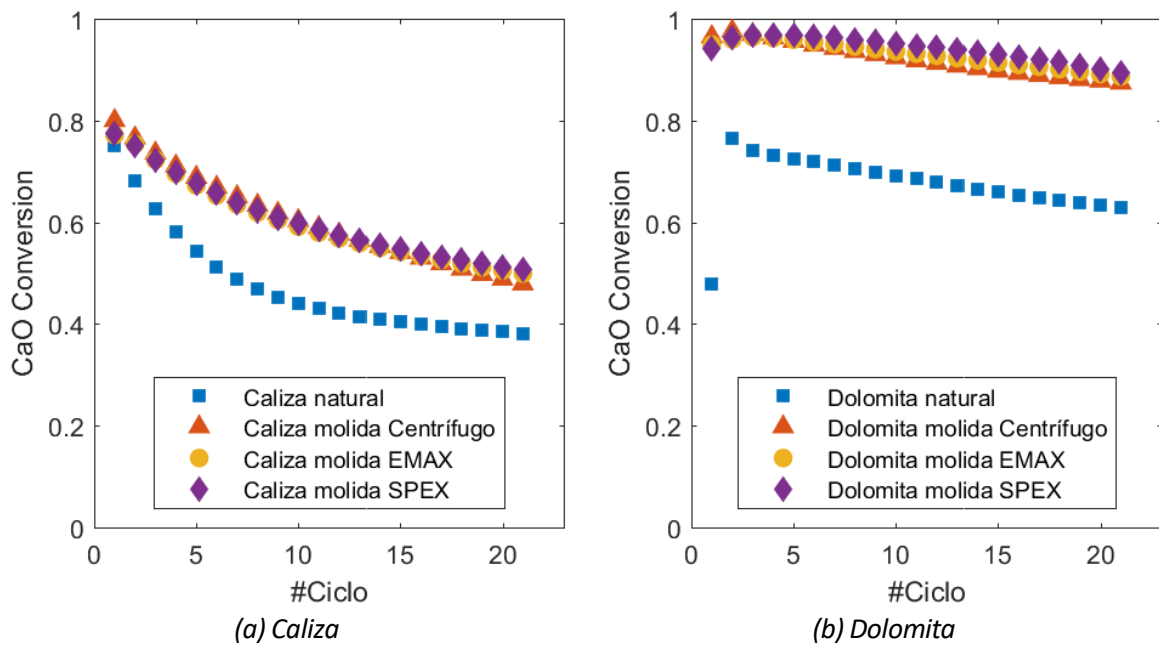


Figura 5-11 – Conversión de CaO para (a) caliza y (b) dolomita.

Una explicación para esto es que los granos de MgO previenen la agregación de partículas de CaO, lo cual ayuda a evitar el pore-plugging, que es la principal causa de desactivación [11] [12].

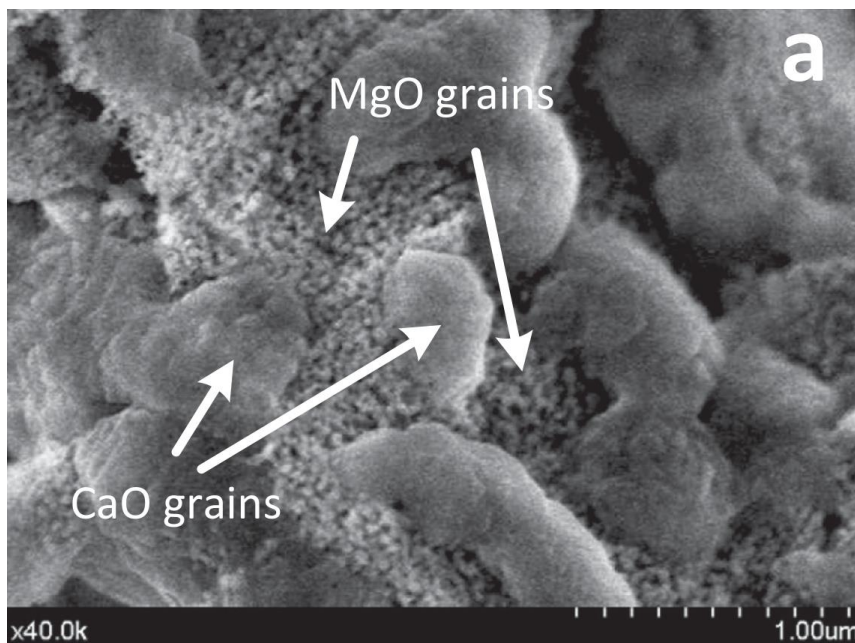


Figura 5-12 – Fotografía SEM de una muestra de dolomita tras ser sometida a 20 ciclos de calcinación/carbonatación en condiciones de Cal-CSP [8].

### 5.2.1. Mezcla de caliza y MgO

Los resultados anteriores nos indican que el MgO presente en la muestra tras la calcinación de la dolomita tiene un efecto positivo sobre la conversión multicíclica del CaO [11] [12]. Al mismo tiempo, al usar dolomita tenemos una proporción de 1 mol de material inerte (MgO) por cada mol de material útil (CaO), lo cual puede tener un impacto relevante en los costes de aplicación de la tecnología. Cabe preguntarse si podemos obtener unos resultados similares empleando menor cantidad de MgO. Para ello se ha realizado un último estudio con una mezcla de caliza y MgO, con un 80% y un 20% molar respectivamente.

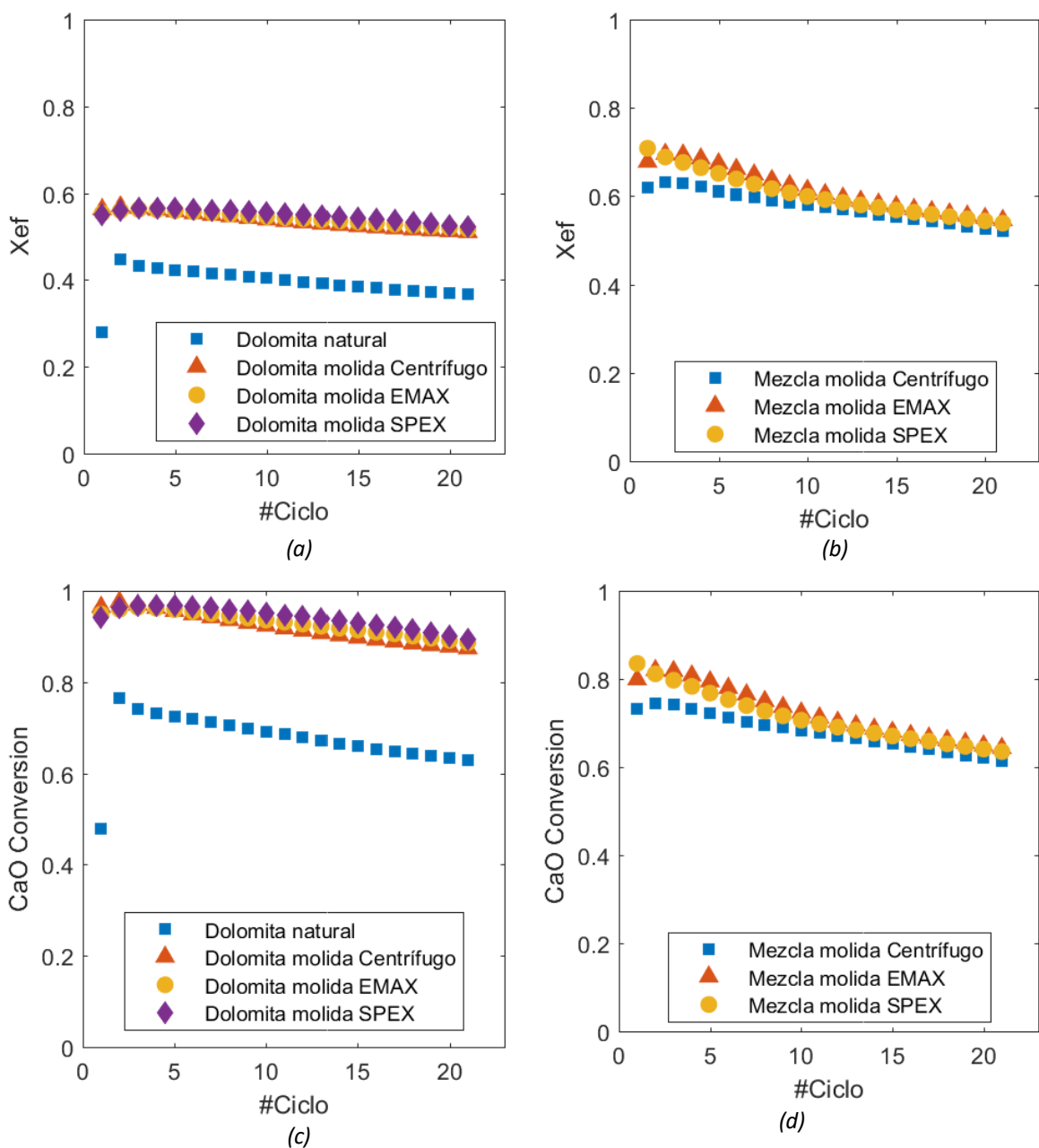


Figura 5-13 – Gráficas de conversión efectiva para la dolomita (a) y la mezcla sintética  $\text{CaCO}_3/\text{MgO}$  (b), y conversión de CaO para la dolomita (c) y la mezcla sintética (d).

En la Figura 5-13 se comparan las conversiones efectivas y de CaO de la dolomita con la de la mezcla. Vemos que durante los ciclos la mezcla sintética  $\text{CaCO}_3/\text{MgO}$  presenta una mayor actividad, siendo esta mejora más pronunciada en los primeros ciclos. El CaO tiene una mayor capacidad de captura en la dolomita, como cabría esperar, pero su mayor porcentaje de masa inerte perjudica el rendimiento efectivo. Tanto para la dolomita como para la mezcla sería interesante observar el comportamiento para un mayor número de ciclos.

## 6. CONCLUSIONES

---

El presente trabajo estudia el almacenamiento de energía mediante el proceso CaL y su principal problema: la pérdida de actividad del material empleado con el número de ciclos de carbonatación/ calcinación. Los experimentos realizados permiten extraer las siguientes conclusiones:

Realizar un pretratamiento de molienda mecánica mejora la actividad multi-cíclica del material en condiciones de almacenameinto de energía. Este resultado contrasta con el obtenido en trabajos previos realizados en condiciones de captura de CO<sub>2</sub> en lugar de CSP [9], donde al moler se perjudica la conversión de la muestra.

El proceso de molienda altera la distribución de tamaño de partícula y la cristalinidad de la muestra, propiedades que a su vez afectan a la porosidad de un modo que debe ser estudiado en mayor profundidad en el futuro. La porosidad juega un papel fundamental en la actividad de la muestra, beneficiándola al aumentar su superficie por unidad de masa, lo que permite carbonataciones más rápidas, y perjudicándola mediante el mecanismo de bloqueo de poros o pore-plugging, cuya minimización debe ser el objetivo de investigaciones futuras.

El uso de dolomita en lugar de caliza supone también una mejora en la conversión efectiva. Los granos de MgO en la dolomita, que permanecen inertes durante los ciclos de carbonatación-calcinación, facilitan que el CO<sub>2</sub> penetre en el CaO por difusión dando lugar a una mayor tasa de carbonatación total, y al mismo tiempo previenen la formación de la capa de carbonato que de otro modo bloquearía los poros de la muestra. El efecto de las partículas de MgO es notable incluso en una proporción más baja respecto al material útil. En concreto, para una mezcla de caliza y MgO, con sólo un 20% molar de este último, se obtiene una mejora notable de la actividad multicíclica respecto a la dolomita. Más adelante sería interesante estudiar si este comportamiento se mantiene al realizar más ciclos, y si se puede conseguir una proporción menor de MgO que abarate costes de transporte y almacenamiento del material al contener una menor proporción de inerte.

# REFERENCIAS

---

- [1] H.L. Zhang, J. Baeyens, J. Degève, G. Cacères, Concentrated solar power plants: review and design methodology, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 22 (2013) 466–481.
- [2] A.G. Fernández, S. Ushak, H. Galleguillos, F.J. Pérez, Development of new molten salts with LiNO<sub>3</sub> and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> for energy storage in CSP plants, *Appl. Energy* 119 (2014) 131–140.
- [3] D. Barlev, R. Vidu, P. Stroeve, Innovation in concentrated solar power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 2703–2725
- [4] R. Chacartegui, A. Alovísio, C. Ortiz, J.M. Valverde, V. Verda, J.A. Becerra, Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO<sub>2</sub> power cycle, *Appl. Energy* 173 (2016) 589–605.
- [5] R. Barker, The reversibility of the reaction  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ , *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23 (1973) 733–742.
- [6] G. Flamant, D. Hernandez, C. Bonet, J.-P. Traverse, Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of CaCO<sub>3</sub>, *Sol. Energy* 24 (1980) 385–395.
- [7] J. Blamey, E.J. Anthony, J. Wang, P.S. Fennell, The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture, *Progress. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 260–279.
- [8] M. Benítez-Guerrero, B. Sarrión, A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Valverde, Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 168 (2017) 14–21.
- [9] P.E. Sanchez-Jimenez, J.M. Valverde, A. Perejón, A. de la Calle, S. Medina, L.A. Pérez-Maqueda, Influence of ball milling on CaO crystal growth during limestone and dolomite calcination: effect on CO<sub>2</sub> capture at Calcium Looping conditions, *Cryst. Growth Des.* 16 (12) (2016) 7025–7036, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01228>.
- [10] B. Sarrion, J.M. Valverde, A. Perejon, L. Perez-Maqueda, P.E. Sanchez-Jimenez, On the multicycle activity of natural limestone/dolomite for thermochemical energy storage of concentrated solar power, *Energy Technol.* (2016) 1013–1019.
- [11] M. Benítez-Guerrero, J.M. Valverde, P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, L.A. Pérez-Maqueda, Multicycle activity of natural CaCO<sub>3</sub> minerals for thermochemical energy storage in Concentrated Solar Power plants, *Solar Energy* 153 (2017) 188–199
- [12] A.Kurlov, M. Broda, D. Hosseini, S.J. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, C.R. Müller, Mechanochemically Activated, Calcium Oxide-Based, Magnesium Oxide-Stabilized Carbon Dioxide Sorbents, *ChemSusChem* 2016, 9, 2380 – 2390