

MINERALIZACIÓN DE DIOXIDO DE CARBONO MEDIANTE CARBONATACIÓN DE RESIDUOS TÉRMICOS.

Lourdes Yurramendi-Sarasola, Doctora en Ciencias Químicas.
Susana Caballero-Román, Licenciada en Ciencias Químicas.

TECNALIA, Unidad de Medioambiente, Paseo Mikeletegi 2, Parque Tecnológico -20009 San Sebastián.
Tfno: +34 943 003700. lourdes.yurramendi@tecnalia.com

Recibido: 19/mar/2012 -- Aceptado: 9/may/2012 - DOI: <http://www.dx.doi.org/10.6036/ES1003>

MINERALIZATION OF CARBON DIOXIDE BY CARBONATION OF THERMAL RESIDUES.

ABSTRACT:

Greenhouse gases are emitted to the atmosphere through natural processes and human activities. The increase in emissions has forced the international community towards the adoption of actions focused on their reduction. Carbon dioxide sequestration by carbonation is one of the alternatives under development in order to achieve that objective.

In carbonation processes diverse reagents can be used, as mineral deposits and industrial wastes. During the present research it was proved that Air Pollution Control (APC) wastes, one of the thermal residues generated in Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) plants, due to their chemical properties and composition, are a source of alkaline material required for the potential sequestration of the CO₂ emitted by the industrial activities.

An accelerated carbonation process was investigated for APC ashes. Samples from different MSWI plants were treated by gas/solid carbonation at different temperatures and carbon dioxide concentrations. The residues were characterized before and after the treatment with the purpose of knowing their chemical composition, their acid neutralization capacity, mineralogical phases, thermal decomposition and leaching behaviour. The treated samples were analyzed by different methodologies to obtain information about the carbonation degree during the treatment.

The results obtained allow concluding that CO₂ absorption using APC wastes should be considered as an effective alternative in terms of safety carbon dioxide storage and a technology that can contribute to the mitigation of carbon dioxide emissions.

Key words: Accelerated carbonation, thermal residues, APC, mineralization, carbon dioxide, greenhouse gases.

RESUMEN:

Los gases de efecto invernadero se emiten a la atmósfera a partir de procesos de origen natural y de la actividad humana. El aumento de las emisiones ha obligado a la comunidad internacional a la adopción de acciones centradas en su reducción. El secuestro de dióxido de carbono mediante carbonatación es una de las alternativas en desarrollo que permiten alcanzar este objetivo.

En los procesos de carbonatación se pueden utilizar diversos reactivos tales como los depósitos minerales y los residuos industriales. En este trabajo ha sido probado que las cenizas de incineración APC (de sus siglas en inglés, *Air Pollution Control*), uno de los residuos térmicos generados en las plantas de incineración de residuos sólidos urbanos, constituyen una fuente de material alcalino requerido para el potencial secuestro del CO₂ emitido por la actividad industrial.

Se ha estudiado un proceso de carbonatación acelerada para las cenizas APC. Muestras obtenidas de diversas plantas de incineración de residuos sólidos urbanos fueron tratadas con el método denominado "carbonatación directa gas/sólido", a diferentes temperaturas y concentraciones de dióxido de carbono. Los residuos fueron caracterizados antes y después del tratamiento con el propósito de conocer su composición química, su capacidad de neutralización ácida y su comportamiento de lixiviación. Las muestras tratadas fueron analizadas mediante diferentes metodologías con el fin de obtener información sobre el grado de carbonatación alcanzado durante el proceso.

Los resultados obtenidos permiten concluir que la absorción de CO₂ mediante los residuos térmicos APC debería considerarse como una alternativa eficaz en términos de un almacenamiento seguro de dióxido de carbono y también como una tecnología que puede contribuir a la mitigación de las emisiones de dióxido de carbono

Palabras clave: Carbonatación acelerada, cenizas de incineración, dióxido de carbono, mineralización, gases efecto invernadero, residuos térmicos.

1. INTRODUCCIÓN

El actual estilo de vida da lugar a elevadas cantidades de residuos sólidos. En Europa se generan más de 200 millones de toneladas al año de residuos sólidos municipales y aproximadamente el 18% de los mismos se tratan en plantas incineradoras de residuos sólidos urbanos (RSU) [1].

En el proceso de la combustión de los RSU, se producen normalmente dos categorías de residuos sólidos: la escoria de incineración y las cenizas volantes. La escoria de incineración, el material sólido que se deposita y se extrae por la parte inferior de la parrilla del horno, representa un 20-30% del peso del material entrante en el horno. Las cenizas volantes constituyen el material que se encuentra suspendido en la atmósfera del horno, el cual es transportado por el gas de combustión y se recupera en el electrofiltro o en el filtro de mangas. El proceso de limpieza o “clean-up” de los gases de combustión produce un residuo sólido pulverulento llamado residuo del control de la contaminación de aire (del inglés, Air Pollution Control APC), compuesto mayoritariamente por cenizas volantes, cal/bicarbonato y carbono. En general, la cantidad de residuos APC producida es aproximadamente de un 2 a un 5% en peso respecto de los residuos introducidos en la incineradora [1].

Los datos de composición química revelan que los componentes principales de la ceniza APC son compuestos de calcio y cloro, llegando a representar más del 58% de la masa total. Otros componentes son Si, Al, Na, K, Fe, Mg, azufre y compuestos de carbono. También presentan metales pesados como As, Ba, Cr, Cd, Cu, Hg, Pb, Ni y Zn que son susceptibles de liberarse al entorno en su deposición. Los residuos APC tienen valores de pH natural en el rango de 11 a 12,5 debido al exceso de cal y pueden mantener niveles de pH alcalinos en relaciones L/S de 2000 l/kg [1]. Estos residuos están clasificados como residuos peligrosos según el Catálogo Europeo de Residuos, y su eliminación debe realizarse en conformidad con la normativa vigente. La principal preocupación ambiental en relación con la utilización y la eliminación de los residuos APC, es la posible emisión de metales pesados, contaminantes orgánicos, polvo y sales.

Por otra parte, las emisiones de Europa, con 4 gigatoneladas (GT) de CO₂ emitidas por año, representan el 14% de las 27 GT de dióxido de carbono emitido a la atmósfera en un año en todo el mundo. Otros países con niveles de emisión importantes son China y los Estados Unidos de América, con cifras de 6,2 y 5,8 GT de CO₂ emitidas respectivamente. El aumento de las emisiones ha obligado a la comunidad internacional a tomar medidas con el fin de cambiar esta tendencia. El compromiso adoptado por los países europeos para el año 2020 es reducir un 20% el porcentaje de las emisiones producidas en 1990. Entre las diversas acciones, el secuestro de dióxido de carbono por carbonatación es una alternativa que debería ser tomada en cuenta. En este proceso, el gas reacciona con compuestos minerales, generando carbonatos, que son productos inertes con un potencial valor comercial. El proceso de carbonatación mineral es una opción segura que permite el aislamiento a largo plazo de dióxido de carbono sin monitorización. En la carbonatación mineral pueden utilizarse diversos reactivos entre los que destacan los depósitos minerales y los residuos industriales.

Las propiedades químicas y la composición de los residuos APC, es decir, su alto contenido de calcio reactivo, hacen de ellos una fuente de material alcalino apropiada para el secuestro del CO₂ emitido por las plantas industriales. El objetivo del presente trabajo es evaluar la capacidad de las cenizas APC para secuestrar el dióxido de carbono por medio de un proceso de mineralización gas/sólido. Así mismo, se ha estudiado el comportamiento medioambiental, en términos de lixiviación, después del tratamiento de carbonatación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El dispositivo empleado para realizar los ensayos de carbonatación gas-sólido se configuró con un horno alimentado con CO₂, cuyo objetivo es crear una atmosfera de dióxido de carbono en el interior de la cámara, con un controlador electrónico de temperatura y un analizador de gases en continuo (Figura 1).

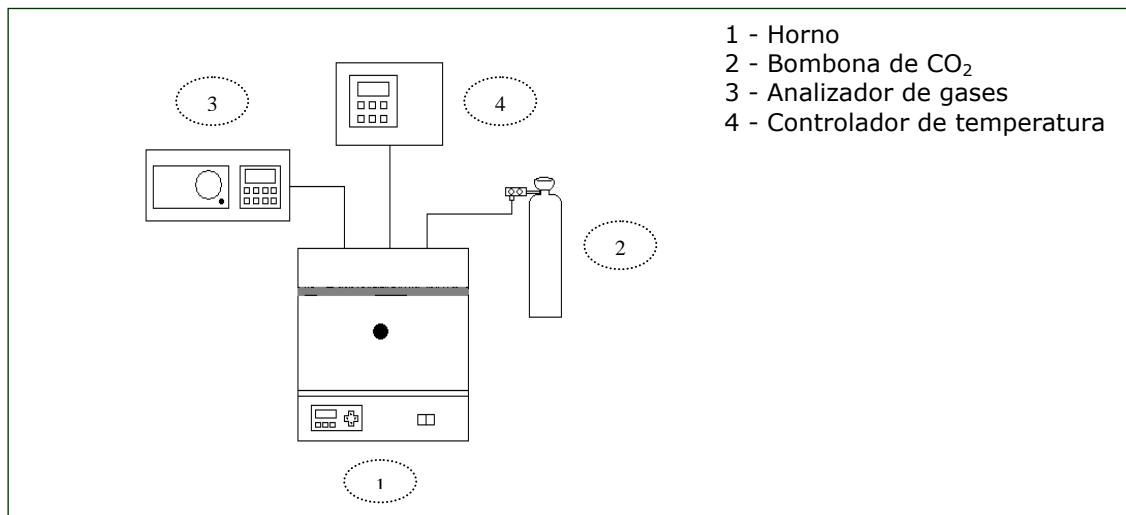


Figura 1: Diseño del dispositivo carbonatación

El residuo APC se introdujo en el horno en diferentes condiciones de temperatura y de concentración de CO₂, y fue sometido a diferentes tiempos de residencia dentro del horno. Para evaluar el proceso de carbonatación a lo largo del tiempo, así como para conocer las condiciones operativas óptimas, las muestras tratadas fueron extraídas y caracterizadas mediante la determinación de su ganancia en peso. El proceso de carbonatación supone la absorción de dióxido de carbono, por lo que es previsible un aumento de masa en el residuo, proporcional a su grado de carbonatación.

Para la evaluación de la influencia de la temperatura, se mantuvo constante la concentración de dióxido de carbono (> 95%) y se llevaron a cabo las pruebas a diferentes temperaturas comprendidas entre 300°C y 700°C. La influencia de la concentración de CO₂ fue estudiada manteniendo la temperatura constante de los ensayos a 400°C y trabajando con diferentes concentraciones de dióxido de carbono comprendidas entre 5% y < 90%.

Para algunas de las muestras más representativas, se determinó el contenido de carbonato mediante las técnicas de calcimetría y termogravimetría. En la calcimetría se aplicó el ensayo NLT-116/91 [2] basado en la norma UNE 103200:93, según el cual el material es puesto en contacto con un volumen de una solución de HCl en una cámara cerrada y el dióxido de carbono generado por la reacción de los carbonatos con el ácido es medido por volumetría. En el análisis termogravimétrico (TGA) se prestó especial atención a la pérdida de masa producida en el intervalo de temperatura comprendido entre 575°C y 820°C, donde tiene lugar la descomposición de los carbonatos formados: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$.

Con el fin de evaluar las características de las muestras antes y después del proceso de mineralización realizado bajo condiciones operativas óptimas, se llevaron a cabo diferentes tipologías de ensayos: análisis químico de los componentes mayoritarios y minoritarios mediante Espectrometría de Emisión Atómica (ICP-AES), determinación de

la Capacidad de Neutralización Ácida (CNA), estudio mineralógico mediante Difracción de Rayos-X (DRX) en combinación con la técnica de Microscopía de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X (SEM/EDX), análisis termogravimétrico (TGA) y estudio del comportamiento de lixiviación de acuerdo al test descrito en la norma EN 12457-4 (L/S=10), analizándose los aniones y metales disueltos en el eluato obtenido [3].

La Capacidad de Neutralización Ácida (CNA), aplicada a las cenizas APC no carbonatadas, fue utilizada como una herramienta que permite estimar el potencial de captación de dióxido de carbono del residuo. En base a la cantidad de ácido requerida para llegar a un pH determinado (de acuerdo con la ecuación 1), se puede calcular la capacidad teórica de captación de CO₂ del residuo [4].

$$CNA_{pHx} = \frac{A_{pHx}}{(1000 \times M)} \times N_{pHx}$$

Ecuación 1: Ecuación para la determinación de CNA

Donde: CNA pHX, es la capacidad de neutralización ácida a un pH=X, (mol H⁺/kg); A pHX, es la cantidad de ácido necesaria para llegar a un pH=X, (ml); N pHX, es la normalidad del ácido seleccionado para la valoración (mol/l); y M, es el peso de la muestra (Kg).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del residuo APC antes de la carbonatación

La caracterización microestructural y mineralógica del APC inicial mediante la técnica de Microscopía de Barrido SEM/EDX mostró los resultados cualitativos representados en la figura 2, siendo el calcio y el cloro los componentes principales de las cenizas APC. La figura 3 muestra los resultados XRD obtenidos frente a los patrones de los compuestos identificados.

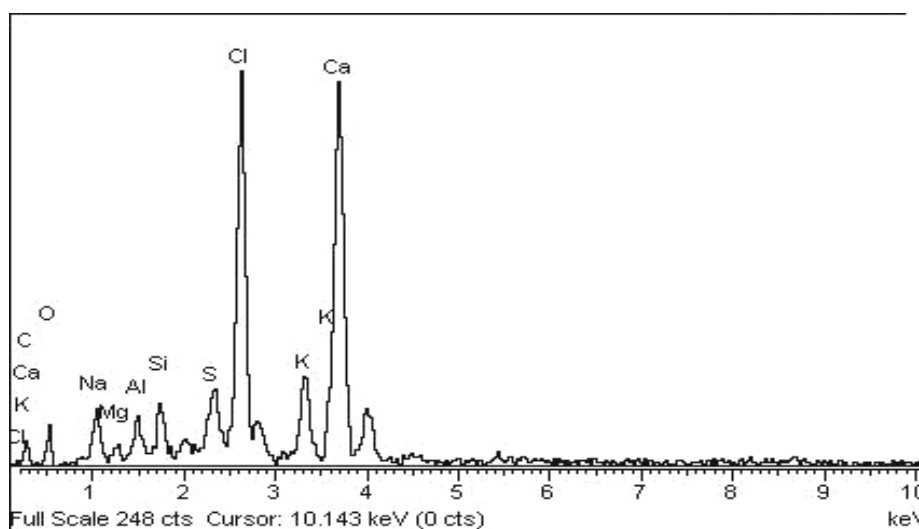


Figura 2: Espectro SEM/EDX del APC inicial

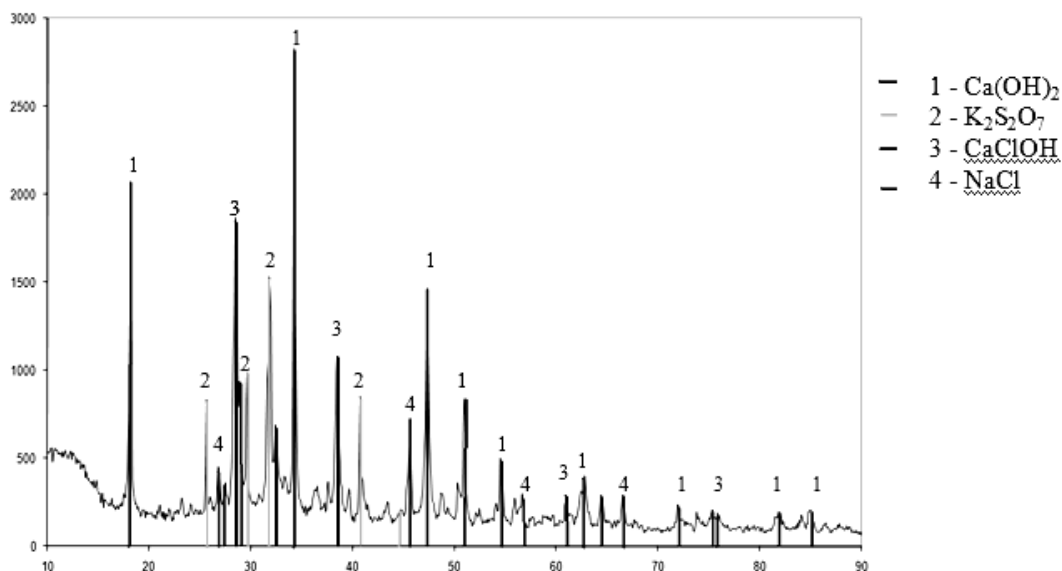


Figura 3: Difractograma del APC no carbonatado

Los resultados de los análisis químicos de los principales componentes del residuo APC inicial figuran en la tabla 1, donde se observa un contenido de calcio total del 33% y un alto contenido de sales cloradas (cloruros 15%).

Componentes mayoritarios	Concentración (%)
Ca total	33
Cloruros	15
SO3	7,6
SiO2	6,3
Na2O	4,3
K2O	4,0
Al2O3	3,6
C total	2,7
MgO	1,1
P2O5	0,85
Fe2O3	0,83
TiO2	0,67

Tabla 1: Componentes mayoritarios del residuo APC

El análisis de los componentes minoritarios (Tabla 2), indica que los metales cinc y plomo destacan como los contaminantes más relevantes, con un contenido de 7924 mg/Kg y 1888 mg/Kg, respectivamente.

Componentes minoritarios	Concentración (mg/Kg)
Zn	7924

Pb	1888
Cu	361
Ba	227
Cr	87
Cd	78
Ni	34
As	<10
Hg	<5

Tabla 2: Componentes minoritarios del residuo APC

En cuanto al comportamiento de lixiviación, los contenidos más elevados de metales pesados corresponden al plomo y al cinc, con 490 y 55 mg por kilogramo de residuo respectivamente. La concentración de plomo supera el valor límite para la admisión de residuos en vertederos para residuos peligrosos con arreglo a la legislación europea [5], la concentración de cinc, aunque inferior a los valores límite, también es apreciable (Tabla 3).

Parámetros	Eluato del APC inicial	Eluato del APC carbonatado	Criterios de aceptación	
			Vertedero para residuos peligrosos	Vertedero para residuos no peligrosos
pH	12,2	11,3	-	-
TDS (mg/Kg)	332.500	227.282	100.000	6.000
Ba (mg/Kg)	4,6	3,4	300	100
Cu (mg/Kg)	2,9	<0,5	100	50
Cd (mg/Kg)	<0,5	<0,5	5	1
Cr (mg/Kg)	4,3	2,9	70	10
Mo (mg/Kg)	3,4	2,7	30	10
Pb (mg/Kg)	490	2,7	50	10
Zn (mg/Kg)	55	0,66	200	50

Tabla 3: Cifras de lixiviación EN 12457-4 frente a los criterios de regulación

El comportamiento de la CNA de las cenizas APC se muestra en la figura 4. En la curva de valoración obtenida para el residuo no tratado se aprecia una meseta entre el pH 11 y el pH 12,2, asociada a un elevado consumo de protones, lo cual significa que presenta una fuerte capacidad tamponadora de ácido justificada por la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y de otras especies químicas de propiedades similares [1] [6]. Estos resultados están en consonancia con los encontrados en el estudio DRX realizado. Después de la disolución del hidróxido de calcio, el pH se redujo a 3,8 unidades con la adición de 10,7 mol H^+/Kg de ácido. En base al dato de la CNA total del residuo no tratado, se ha calculado la capacidad teórica de captación de CO_2 del residuo, resultando ser de 235 g CO_2/Kg .

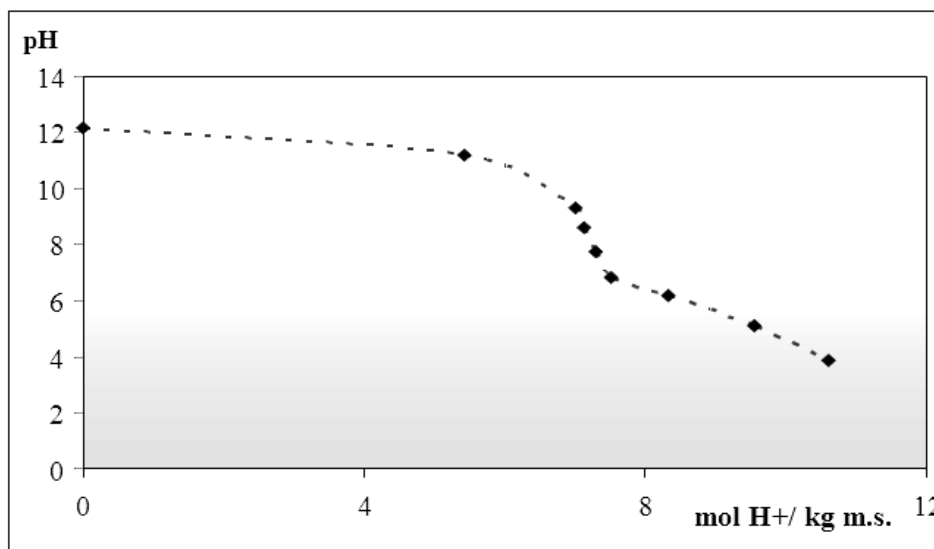


Figura 4: Curva del ensayo CNA para el residuo APC

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta determinación el residuo APC se presenta como un firme candidato para la captura de CO₂.

3.2. Estudio de las condiciones operativas

Los resultados presentados en la Figura 5 (porcentaje de aumento de peso expresado como carbonato de calcio frente a tiempos de reacción, para diferentes temperaturas) muestran que la temperatura óptima para la carbonatación del APC se encuentra en el intervalo de 400°C y 600°C. En ese intervalo de temperatura, la carbonatación del residuo se consigue muy rápidamente y, a continuación, se mantiene constante. A temperatura superior, los resultados obtenidos son muy inferiores: el grado de carbonatación disminuye con el tiempo, debido a la reversibilidad del proceso de carbonatación y a la competencia de otras reacciones.

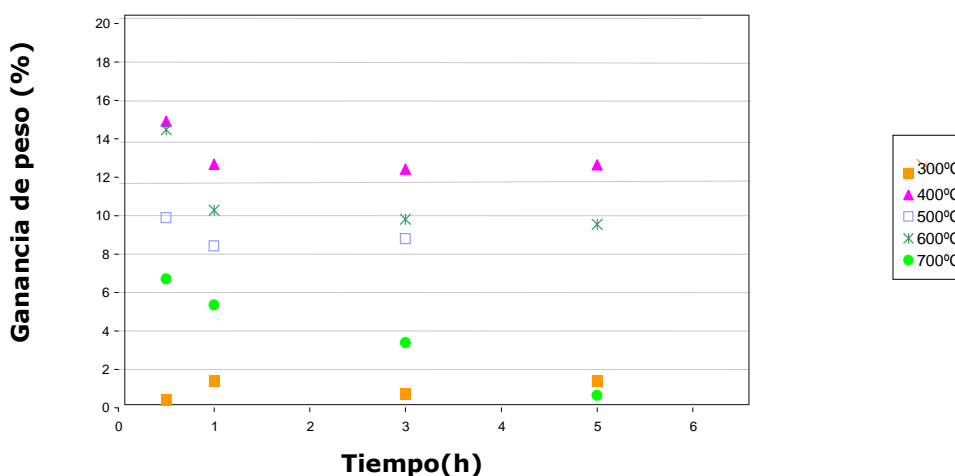


Figura 5: Influencia de la temperatura en el proceso de carbonatación

Los resultados de las pruebas realizadas con diferentes concentraciones de CO₂, a una temperatura constante de 400°C, se ilustran en la Figura 6 (porcentaje de aumento de peso expresado como carbonato de calcio, frente a las concentraciones de CO₂, para diferentes tiempos de reacción). La cinética de la reacción es rápida, por lo que las medidas se realizaron hasta un tiempo máximo de 30 minutos. La concentración de dióxido de carbono en el intervalo bajo estudio no ha influido en el grado de carbonatación final alcanzado, el cual es similar para tiempos de reacción superiores a 15 minutos.

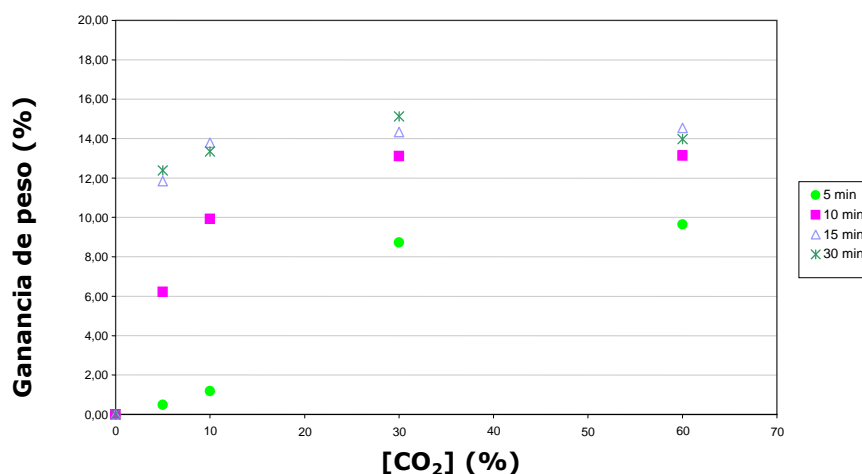


Figura 6: Influencia de la concentración de CO₂ en el proceso de carbonatación.

3.3. Caracterización del residuo APC carbonatado

La caracterización microestructural de las muestras APC mediante la técnica de SEM/EDX está representada en las figuras 7 y 8, que revelan notables diferencias en el tamaño y la morfología de las partículas de las muestras no carbonatadas y carbonatadas.

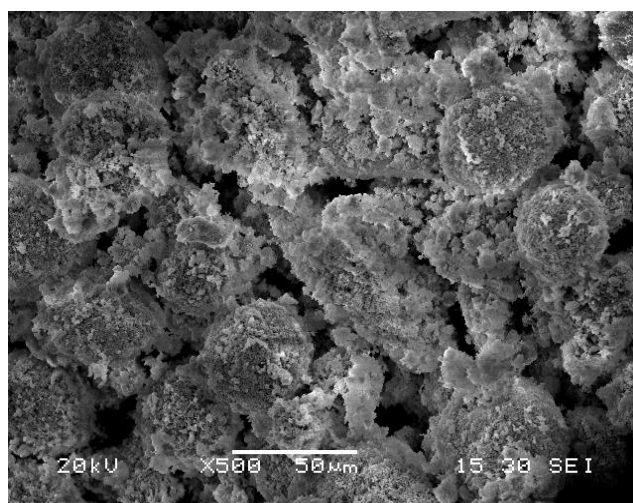


Figura 7: Micrografía SEM del APC inicial

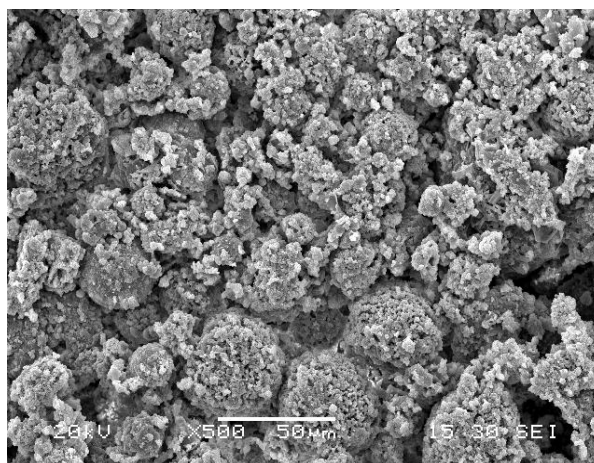


Figura 8: Micrografía SEM del APC carbonatado

El estudio mineralógico DRX del residuo carbonatado confirma la conversión de hidróxido de calcio en carbonato de calcio, como se deriva del contraste entre las Figura 3 y 9.

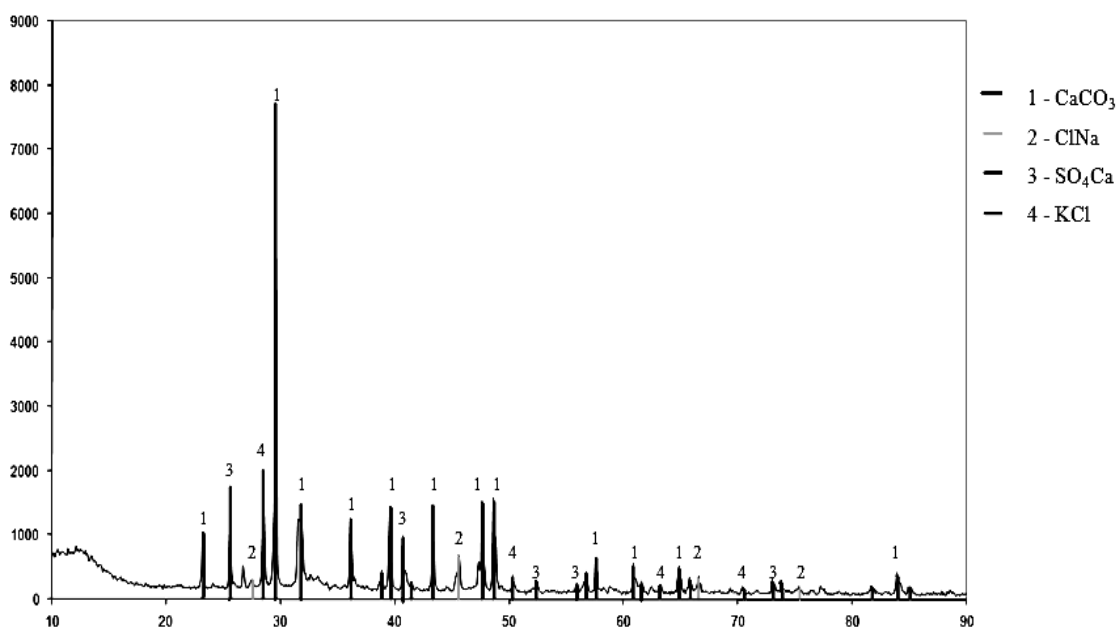


Figura 9: Difractograma del residuo APC tras el tratamiento

El análisis termogravimétrico realizado (Figura 10) da como resultado una pérdida de masa en el intervalo 575°C - 820°C coherente con la transformación de CaCO_3 en CaO y CO_2 . Tomando el dato de la masa perdida en esta transición se evalúa el grado de carbonatación del residuo, que corresponde con una absorción de dióxido de carbono de 130 gramos por kilogramo de residuo APC.

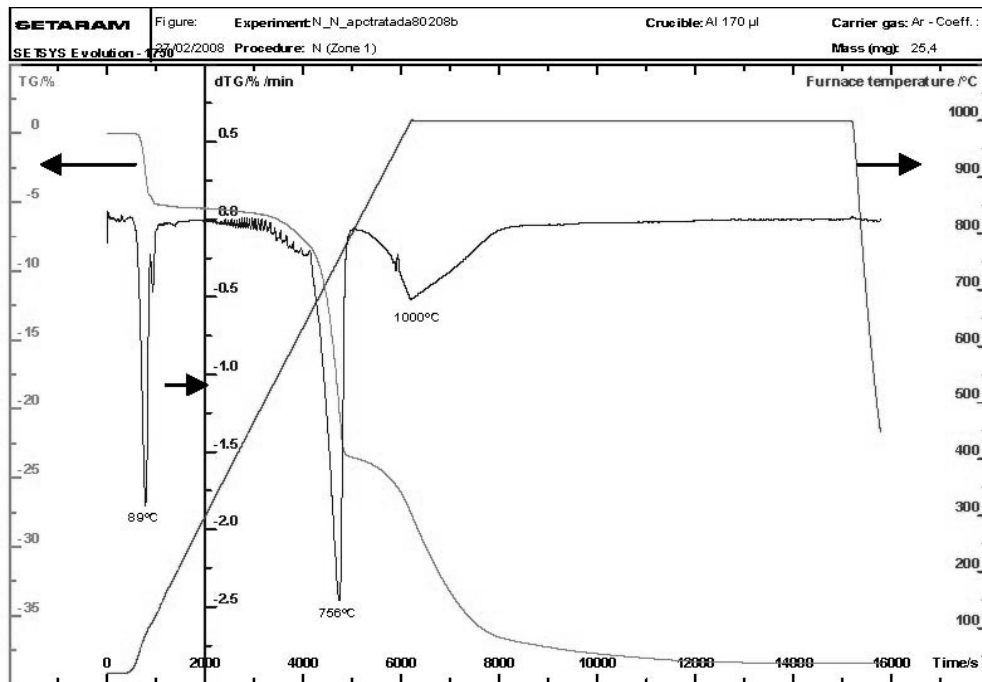


Figura 10: Termograma del residuo APC carbonatado

El proceso de carbonatación de las muestras de APC ha revelado tener una influencia positiva en el comportamiento medioambiental de las cenizas: la capacidad de lixiviación de algunos elementos como el Pb y el Zn se ha visto reducida, así como el valor de pH del eluato (Tabla 3). Este comportamiento es debido a los cambios mineralógicos del residuo y a su neutralización química.

A continuación se muestran a modo comparativo (figura 11) las curvas de valoración obtenidas en el ensayo de la capacidad de neutralización ácida aplicado al residuo APC inicial y al residuo carbonatado. Se aprecia la desaparición de la meseta del residuo inicial debido al consumo de Ca(OH)_2 como consecuencia del tratamiento de carbonatación.

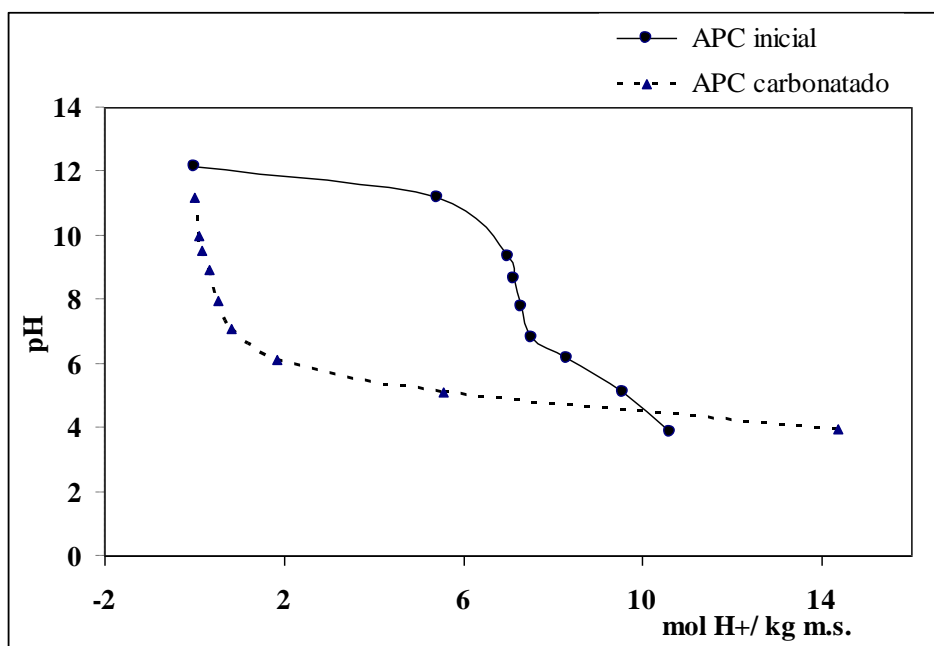


Figura 11: Comportamiento de la capacidad de neutralización ácida del residuo APC carbonatado y no carbonatado

4. CONCLUSIONES

La capacidad de almacenamiento de dióxido de carbono de las cenizas de APC, con una cifra de captación experimental de aproximadamente 130 g por kg de residuo, demuestra que la carbonatación gas/sólido es un proceso técnicamente viable. Teniendo en cuenta que la producción de residuos APC en Europa es de 1260 kilotoneladas al año [7], el potencial de almacenamiento de dióxido de carbono obtenido para el mercado europeo es de 164 KT de CO₂ al año. Por lo tanto, el proceso de mineralización del CO₂ a partir de residuos industriales alcalinos tales como las cenizas de incineración, debería ser considerado como una alternativa eficaz en cuanto al almacenamiento seguro de dióxido de carbono, y así mismo como una tecnología capaz de contribuir a la mitigación de las emisiones de CO₂.

Por otro lado, el comportamiento de las cenizas APC ante la lixiviación mejora sensiblemente, de manera que el residuo carbonatado obtenido se puede depositar en vertedero para residuos no peligrosos, en lugar de requerirse su gestión en vertedero para residuos peligrosos, conforme a los criterios de aceptación descritos en la legislación europea. Además, cabe considerar como objeto de investigación, su valorización en aplicaciones constructivas como materiales alternativos.

La diferencia observada entre la cifra de captación de dióxido de carbono obtenida por vía experimental (130 g/Kg) y el valor correspondiente a la estimación teórica planteada a partir de la determinación de la CNA (235 g /Kg), sugiere que el tratamiento de la carbonatación es susceptible de mejora en el desarrollo de futuras investigaciones mediante la introducción de modificaciones en el proceso que den lugar a un mayor rendimiento.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Astrup, T. "Characterization of leaching from waste incineration air-pollution-control residues". Ph.D. thesis. Environment and Resources DTU, Technical University of Denmark, Copenhagen, 2004.
2. CEDEX, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. Determinación del contenido de carbonatos en los suelos. NLT-116/91. Madrid: CEDEX, 1991.
3. AENOR. Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 4: Ensayo por lotes de una etapa con una relación líquido-sólido de 10 l/Kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 10 mm (con o sin reducción de tamaño). UNE-EN 12457-4. Madrid: AENOR, 2003.
4. Huijgen W.J.J., Commans R.N.J.E. "Mineral CO₂ sequestration by carbonation of industrial residues. Literature overview and selection of residue". ECN-C--05-074. Energy research Centre of the Netherlands, Diciembre, 2005.
5. Europa. Decisión del Consejo de 19 de diciembre de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE (2003/33/CE). Diario Oficial de las Comunidades Europeas, 16 de Enero de 2003, L 11/29.
6. Baciocchi R., Costa G., Poletti A., et al. "An insight into the effect of accelerated carbonation on metal release from incinerator ash". En: 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy, 1-3 October 2008. P.363- 374.
7. Baciocchi R., Poletti A., Pomo R., et al. "CO₂ sequestration by direct gas-solid carbonation of air pollution control (APC) residues". Energy & Fuels. 2006. Vol. 20, P.1933-1940.