

---

# *Los residuos industriales como reactivos para el secuestro de CO<sub>2</sub>*

Lourdes Yurramendi\*, Susana Caballero, Carmen del Río.  
TECNALIA, Mikeletegi Pasealekua 2, San Sebastián 20009, España.

---

*Industrial waste as reagents for CO<sub>2</sub> sequestration*

*Els residus industrials com a reactius per al segrest de CO<sub>2</sub>*

*Recibido: 6 de septiembre de 2010; revisado: 9 de marzo de 2011; aceptado: 15 de marzo de 2011*

## RESUMEN

La carbonatación mineral es una interesante vía para el secuestro de dióxido de carbono de una forma permanente y segura. Esta tecnología aplicada a los residuos industriales es una alternativa que podría contribuir a la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar la viabilidad del almacenamiento del dióxido de carbono mediante el tratamiento del gas con diferentes fuentes de residuos. El método desarrollado es el denominado "carbonatación directa gas-sólido" que consiste en la captación de dióxido de carbono mediante su reacción con el residuo en condiciones de tiempo y temperatura controladas. A tal fin, se ha llevado a cabo el diseño y puesta a punto de un sistema experimental a nivel de laboratorio para la captura de CO<sub>2</sub> gas mediante residuos. La evaluación del proceso se ha realizado mediante la aplicación de diferentes metodologías de análisis cuantitativo y estructural. El estudio se ha aplicado a diversas tipologías de residuos tales como las cenizas de incineración de residuos sólidos urbanos, las escorias blancas de acería de horno de arco eléctrico, las escorias negras de acería de horno de arco eléctrico y las escorias de procesos Waelz.

**Palabras clave:** captura de CO<sub>2</sub>, carbonatación, residuos industriales.

## SUMMARY

Mineral carbonation is considered as a permanent and secure route for carbon dioxide sequestration. The application of the technology to industrial wastes is an alternative that could contribute to the decrease of CO<sub>2</sub> emissions into the atmosphere. The aim of the present work is to study the viability of CO<sub>2</sub> storage by the treatment of the gas with different residues. The developed method called "direct gas-solid carbonation" is based on the uptake of CO<sub>2</sub> by its reaction with the waste under controlled conditions of time and temperature. The design and implementation of an experimental system for the capture of CO<sub>2</sub>

gas by wastes has been carried out at laboratory level. The evaluation of the process has been made through the application of different methodologies for quantitative and structural analysis. The study has been applied to various typologies of residues such as air pollution control ashes from municipal solid waste incineration, the steel slags of electric arc furnace steelworks and the slags obtained from Waelz process.

**Keywords:** carbonation, CO<sub>2</sub> capture, industrial wastes.

## RESUM

La carbonatació mineral és una interessant via per al segrest de diòxid de carboni d'una forma permanent i segura. Aquesta tecnologia aplicada als residus industrials és una alternativa que podria contribuir a la disminució de les emissions de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera. L'objectiu d'aquest treball consisteix a estudiar la viabilitat de l'emmagatzematge del diòxid de carboni mitjançant el tractament del gas amb diferents fonts de residus. El mètode desenvolupat és el denominat "carbonatació directa gas-sòlid" que consisteix en la captació de diòxid de carboni mitjançant la seva reacció amb el residu en condicions de temps i temperatura controlades. Per aconseguir-ho, s'ha dut a terme el disseny i s'ha posat a punt un sistema experimental a nivell de laboratori per la captura de CO<sub>2</sub> gas, mitjançant residus. L'avaluació del procés s'ha realitzat mitjançant l'aplicació de diferents metodologies d'anàlisi quantitatiu i estructural. L'estudi s'ha aplicat a diverses tipologies de residus com ara les cendres d'incineració de residus sòlids urbans, les escòries blanques d'acereria de forn d'arc elèctric, les escòries negres d'acereria de forn d'arc elèctric i les escòries de processos Waelz.

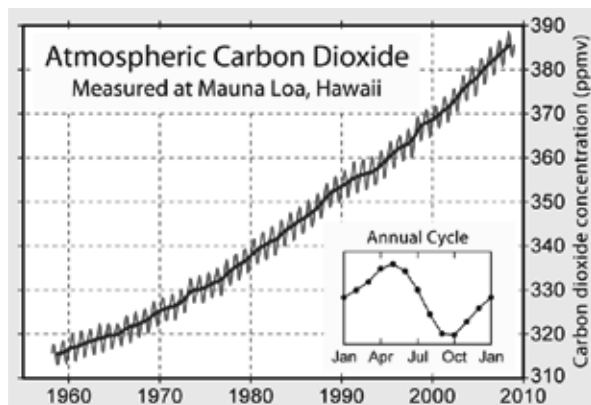
**Paraules clau:** captura de CO<sub>2</sub>, carbonatació, residus industrials

---

\*Autor para la correspondencia:  
lourdes.yurramendi@tecnalia.com

## 1. INTRODUCCIÓN

El aumento de la actividad humana en los últimos tiempos ha generado un incremento de las emisiones de los gases de efecto invernadero, entre los cuales cabe destacar el anhídrido carbónico. Para evitar que los efectos del cambio climático aumenten es necesario que se reduzcan las emisiones a la atmósfera (figura 1) y en concreto las del CO<sub>2</sub> procedentes de la actividad antropogénica (figura 2) [1].



**Figura 1:** Evolución de las emisiones atmosféricas del dióxido de carbono

Fuentes naturales de CO <sub>2</sub>	Respiración, descomposición de materia orgánica, incendios forestales naturales
Fuentes antropogénicas de CO <sub>2</sub>	Quema de combustibles fósiles, cambios en uso de suelos (principalmente deforestación), quema de biomasa, manufactura de cemento
Sumideros de CO <sub>2</sub>	Absorción por las aguas oceánicas, y organismos marinos terrestres, especialmente bosques y fitoplancton.

**Figura 2:** Fuentes y sumideros de CO<sub>2</sub>

Con el propósito de prevenir que las emisiones de anhídrido carbónico alcancen la atmósfera, una vez capturado y separado, el CO<sub>2</sub> puede utilizarse parcialmente con fines comerciales o puede ser almacenado, aislándolo así de la atmósfera y por lo tanto reduciendo su concentración en la misma. Puesto que las emisiones de CO<sub>2</sub> son superiores a las cantidades requeridas en el mercado, la alternativa es el almacenamiento del gas en formaciones geológicas, en las profundidades del océano, en ecosistemas naturales y en carbonatos minerales. El objetivo principal entonces, es desarrollar almacenamientos efectivos, que no supongan ningún impacto para el medio. Las formaciones geológicas y el océano tienen altas capacidades de almacenamiento, pero no se conocen todavía los posibles efectos ambientales que pudieran causar a largo plazo. El almacenamiento en ecosistemas naturales no supone ningún riesgo para la salud y el medio ambiente, pero su capacidad de captura es tremendamente lenta. Por lo tanto, la alternativa del almacenamiento en carbonatos minerales representa una opción interesante.

La carbonatación mineral o mineralización es la reacción directa o indirecta del CO<sub>2</sub> con un compuesto mineral, convirtiéndose en parte del mismo. Se trata de una reacción sólido-gas por la cual se forman carbonatos tales

como calcita (CaCO<sub>3</sub>), dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), magnesita (MgCO<sub>3</sub>), etc. Los productos así formados son inertes y termodinámicamente estables, además de poseer un cierto valor como subproducto. Por lo tanto, la mineralización puede considerarse una opción segura que permite secuestrar el anhídrido carbónico de la atmósfera a largo plazo y sin necesidad de monitorización. En la carbonatación mineral se pueden usar diversos reactivos, entre los que destacan los depósitos minerales y los residuos industriales. Ésta última opción de carbonatación presenta las ventajas adicionales de la utilización de materiales residuales disponibles en cantidades importantes y de que, una vez carbonatados, los residuos mejoran su comportamiento medioambiental.

El artículo estudia una solución que permite resolver las dos problemáticas descritas a un tiempo. La utilización de materiales residuales como "reactivos" para la mineralización del dióxido de carbono, los convierte en materiales carbonatados inertes con una notable mejora en su comportamiento medioambiental. Además el tratamiento con CO<sub>2</sub> permite la captura del gas y su almacenamiento de forma estable y segura, contribuyendo a la mitigación del efecto invernadero.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Tipología de residuos ensayados

La selección de los residuos objeto de estudio se realizó teniendo en cuenta dos criterios fundamentales, por un lado las características químicas y de composición de los residuos, y por otro lado su abundancia o disponibilidad en el medio industrial. Los residuos seleccionados son sólidos, de naturaleza inorgánica y con carácter alcalino por su elevado contenido en calcio. Se han contemplado en el presente estudio los siguientes: los residuos generados en el tratamiento de gases de los procesos de incineración de residuos sólidos urbanos (en la terminología inglesa Air Pollution Control Wastes -APCW-); las escorias de acería que se generan en los procesos siderúrgicos de horno de arco eléctrico (las denominadas escorias negras y escorias blancas) y la escoria obtenida del proceso Waelz. En los siguientes párrafos se describen brevemente cada una de las tipologías de residuos mencionadas.

En Europa se generan más de 200 millones de toneladas por año de residuos sólidos urbanos (RSU) y aproximadamente un 18% de los mismos es tratado en plantas de incineración [2]. En el proceso de combustión de los RSU, se generan dos tipos de residuos: las escorias y las cenizas volantes. Una fracción de las cenizas volantes es capturada por los equipos de control y depuración de los gases. Ésta fracción, junto al residuo sólido proveniente de la limpieza de los gases generados, constituyen los residuos denominados APCW. Estos materiales se caracterizan por tener en su composición un elevado contenido de calcio y de sales cloradas. A nivel europeo la generación de estos residuos térmicos es de 1.260 kilotoneladas/año [3].

La industria europea del acero produjo en 2007 del entorno de 118 millones de toneladas de acero. Uno de los procesos productivos de acero más importante es la fabricación del acero en horno de arco eléctrico. Las etapas básicas del proceso son la fusión de las chatarras por una

corriente eléctrica, y el afino posterior del baño fundido, generándose como residuos las escorias negras y blancas. Una y otra son la capa sobrenadante que se produce por combinación de las impurezas del metal fundido en el proceso de fusión de la chatarra y durante la operación de afino del acero fundido, respectivamente. Ambas escorias se separan de la carga líquida por diferencia de densidades. Las escorias se caracterizan por ser sub-productos con altos contenidos de calcio, sílice, hierro y magnesio. La producción anual de escorias de acería de acero común o especial en España se sitúa en alrededor de 2 millones de toneladas [4].

El proceso de reciclado del polvo que se genera en la depuración de los humos originados en la fabricación de acero de horno de arco eléctrico, está basado en la recuperación de cinc y de plomo, mediante un proceso de oxidación-reducción a una temperatura de 1200 °C en un horno rotatorio de Waelz. Como producto de este proceso se obtiene el óxido de Waelz que posteriormente es empleado como materia prima para la industria del cinc. Como subproducto, se obtiene una escoria, cuyos componentes principales son óxido de hierro, cal y sílice, y que se conoce como escoria Waelz. En 2008 se reciclaron en España un total de 475.870 toneladas de polvos residuales procedentes de la fabricación de acero común [5]. Teniendo en cuenta que una tonelada de polvo de acería genera 700 kilogramos de escoria, la producción de escoria de Waelz puede cifrarse en el entorno de las 330 toneladas anuales.

## 2.2. Caracterización de residuos

Como fase previa al tratamiento de los residuos, se procedió a un detallado análisis de las muestras de residuos con los siguientes objetivos:

### 2.2.1. Disponer de una previsión en cuanto a la capacidad teórica de carbonatación de los residuos

Para valorar la capacidad potencial de carbonatación o captura de CO<sub>2</sub> de los residuos seleccionados se recurrió a la determinación de la capacidad de neutralización ácida (CNA). El procedimiento empleado se basa en el método "Preliminary determination of the acid/base consumption", anexo B.2. "Titration procedure to estimate the magnitude of ANC and BNC" [6]. El procedimiento se resume en la valoración con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) de una porción de muestra representativa, con el objetivo de acidificarla hasta un pH de 4, consiguiendo una relación final L/S de 10 l/kg. Se registra el consumo de ácido y los valores correspondientes de pH obtenidos. Para su cálculo se aplica la ecuación 1.

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

**Ecuación 1:** Ecuación para determinación de CNA

Donde:

ANC<sub>pHx</sub>, es la capacidad de neutralización ácida, expresada en moles de ácido por Kg de muestra seca (mol/kg) a un pH= x;

A<sub>pHx</sub>, es la cantidad de ácido necesaria, expresada en ml, para alcanzar un pH= x para una muestra de peso M (Kg); y N<sub>pHx</sub>, es la normalidad elegida del ácido, expresada en mol/l.

El número de protones que intervienen en el proceso de disolución del CO<sub>2</sub> varía según el rango de pH. Tomando como punto de partida conservador la equivalencia de 2 mol eq. H<sup>+</sup> para 1 mol CO<sub>2</sub>, según describen W.J.J. Huijgen y R.N.J. Comans [7], se puede calcular la capacidad teórica de absorción de CO<sub>2</sub> a partir del CNA obtenido.

### 2.2.2. Establecer los grados de carbonatación conseguidos tras los tratamientos

Se han utilizado dos formas de evaluar el grado de carbonatación del material, y por lo tanto, su capacidad de almacenamiento de CO<sub>2</sub>:

-Gravimetría. Todas las muestras tratadas fueron caracterizadas a través de su ganancia de peso. El proceso de carbonatación supone la absorción de CO<sub>2</sub>, por lo que es previsible un aumento de masa en el residuo, proporcional a su grado de carbonatación. Determinando el incremento de masa tras el ensayo, se puede calcular el porcentaje de ganancia de peso respecto de la muestra original de una manera sencilla y rápida. Teniendo en cuenta la naturaleza de las muestras, y haciendo la presunción de que en el proceso todo el dióxido de carbono que reacciona se transforma en carbonato cálcico, se puede calcular de una forma aproximada el grado de avance de la reacción y, en cualquier caso, los valores obtenidos pueden utilizarse para establecer comparativas entre los diferentes ensayos realizados. Para evaluar el proceso a lo largo del tiempo, se introducen cantidades pesadas con exactitud del residuo en diferentes recipientes (crisoles de porcelana), los cuales se van extrayendo a diferentes intervalos de tiempo, procediéndose a su pesada tras enfriamiento.

-Análisis termogravimétrico (TGA). A partir del registro continuo de la variación de masa de una muestra sometida a un gradiente de temperatura en una termobalanza, se obtiene información cuantitativa de sus transformaciones, concretamente de la pérdida de peso correspondiente a la reacción de descomposición CaCO<sub>3</sub>(s) → CaO(s) + CO<sub>2</sub>(g) en el intervalo de temperatura comprendido entre 575 °C y 820 °C. Esta técnica se seleccionó como la metodología para obtener los datos finales en la evaluación del grado de carbonatación del residuo.

### 2.2.3. Evaluar los cambios en la naturaleza de las muestras tras los tratamientos

Para ello se consideró necesario poseer un conocimiento de la composición química y de los compuestos existentes en las muestras de residuos, antes y después de la carbonatación. Los análisis y ensayos realizados se describen a continuación:

-Caracterización química, a través de la determinación de los parámetros que se detallan: carbono y azufre, mediante analizador elemental; cloruros, bromuros y sulfatos, se determinan en el eluato mediante Cromatografía Iónica con Detector de Conductividad del eluato acuoso; fluoruros, fusión alcalina y determinación mediante Electrodo de Ion Selectivo; sulfuros, pretratamiento de la muestra y cuantificación de los sulfuros mediante método iodométrico; elementos mayoritarios (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Ti), disolución de la muestra por medio de una fusión alcalina con metaborato de litio y análisis directo en la disolución obtenida del contenido de metales mediante Espectrometría de Emisión con Fuente de Plasma (ICP-AES), los resultados se expresan como óxidos [8]; elementos traza (As, Ba Cd, Cr, Cu, Hg Pb, Ni, Zn), digestión ácida

de la muestra ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ) y posterior el análisis mediante ICP-AES.

-Caracterización estructural, mediante estudio por Difracción de Rayos X (DRX), que proporciona información detallada de las fases mineralógicas y permite evaluar las alteraciones de la muestra tras los tratamientos.

### 2.3. Descripción del proceso y equipamiento

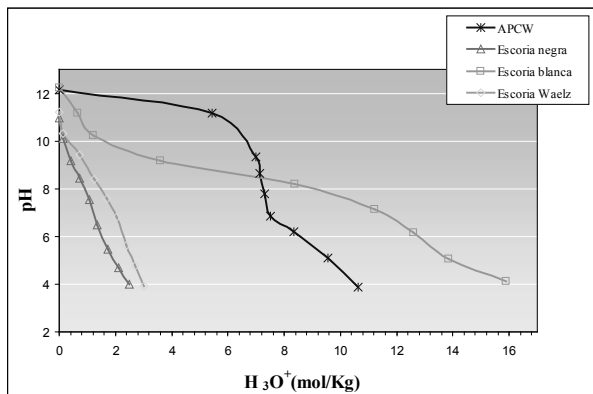
El residuo objeto de carbonatación se introdujo en un horno de mufla en unas determinadas condiciones de temperatura, concentración de  $\text{CO}_2$  y tiempo de residencia. El dispositivo empleado para la realización de los ensayos de carbonatación gas-sólido está constituido por los siguientes elementos: un horno mufla, donde se introducen las muestras de residuo y se realizan los ensayos, y una bombona de  $\text{CO}_2$  con controlador de presión y regulador de flujo para crear atmósfera de dióxido de carbono en el interior del horno-mufla. Se incorporó un analizador de gases que permite disponer de un control en continuo de la concentración de  $\text{CO}_2$  en el interior del horno y un controlador electrónico de temperatura, para comprobar la temperatura real, dentro del horno-mufla. Tras unos ensayos preliminares se seleccionaron las condiciones operativas más favorables. Con una concentración de  $\text{CO}_2$  superior al 90%, se fijó la temperatura del ensayo a  $400^\circ\text{C}$ , y se procedió a la evaluación de los resultados obtenidos en tiempos de residencia comprendidos entre 5 minutos y 18 horas.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización inicial de los residuos

#### 3.1.1. Evaluación del potencial de carbonatación de los residuos

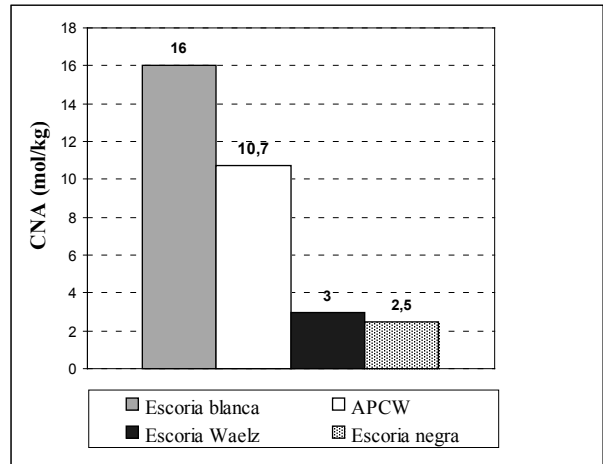
A continuación se muestran a modo comparativo (figura 4) las curvas de valoración obtenidas en el ensayo de la capacidad de neutralización ácida aplicado a las cuatro tipologías de residuos:



**Figura 4:** Comportamiento de la capacidad de neutralización ácida de los residuos

A la vista de las curvas de valoración obtenidas en el ensayo del CNA se aprecia una diferencia notable en el comportamiento de los residuos. Así, las cenizas de incineración y la escoria blanca muestran una mayor capacidad

de tamponación (la muestra de APCW en valores de pH entorno a 12 y la muestra de escoria blanca en valores de pH comprendidos entre 8 y 10), como se aprecia en las mesetas horizontales formadas que se asocian a un mayor consumo de protones. Sin embargo, la escoria negra y la escoria Waelz muestran un descenso brusco del pH en las curvas. En la figura 5 se representan de forma gráfica los valores de CNA a pH de 4 ( $\text{CNA}_4$ ) para cada residuo.



**Figura 5:** Comparativa de valores de  $\text{CNA}_4$  de los residuos

A partir de los valores de  $\text{CNA}_4$  se obtiene una previsión del grado de carbonatación de los residuos seleccionados según se refleja en la tabla 1.

Parámetro	Tipología de residuo			
	Escoria blanca	APCW	Escoria Waelz	Escoria negra
$\text{CNA}_4$ (mol/Kg)	16	10,7	3,0	2,5
Capacidad de absorción de $\text{CO}_2$ (g $\text{CO}_2$ /kg residuo)	352	235	66	55

**Tabla 1:** Capacidad potencial de absorción de  $\text{CO}_2$  de los residuos

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta determinación, la escoria blanca y el APCW se presentan como los residuos con mayor potencial de carbonatación.

#### 3.1.2. Composición y estructura de los residuos previo tratamiento

En la tabla 2 se presentan de una forma resumida los resultados obtenidos de la caracterización química de los residuos objeto de estudio.

**Tabla 2:** Caracterización química de los residuos

Parámetro	APCW	Escoria negra	Escoria blanca	Escoria Waelz
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,60	8,43	3,55	3,13
Ca total (%)	33,2	18,6	40,1	13,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<0,05	2,54	0,05	0,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,83	32,6	1,62	FeO - 48,3
K <sub>2</sub> O (%)	3,95	<0,1	<0,1	<0,1
MgO (%)	1,10	7,69	7,95	4,65
MnO (%)	<0,05	5,57	0,36	4,14
Na <sub>2</sub> O (%)	4,30	0,16	<0,1	<0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,85	0,49	<0,1	0,23
SiO <sub>2</sub> (%)	6,30	15,0	23,5	8,72
TiO <sub>2</sub> (%)	0,67	0,64	0,26	0,18
Azufre (%)	3,0	0,17	2,0	0,68
Carbono (%)	2,7	0,13	0,44	0,05
Cloruros (%)	15,0	0,09	-	0,15
Fluoruros (%)	-	0,75	1,40*	-
Sulfuros (%)	-	0,17	0,05*	<0,05
As (mg/kg)	<10	<10	<10	<10
Ba (mg/kg)	227	807	-	-
Cd (mg/kg)	78	27	<10	15
Cu (mg/kg)	361	127	<10	2.900
Hg (mg/kg)	<5	<5	<5	<5
Pb (mg/kg)	1.888	30	84*	12.330
Ni (mg/kg)	34	39	80*	430
Zn (mg/kg)	7924	89	596*	25.333

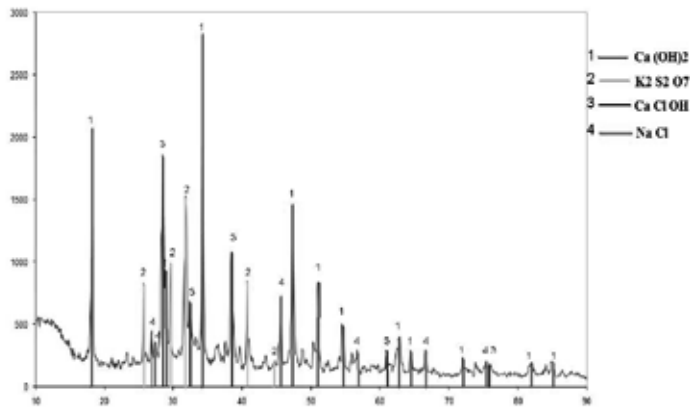
\* Dato extraído de bibliografía [4]

Los principales compuestos cristalinos detectados en los residuos originales, identificados mediante análisis por difracción de rayos X, se describen en la tabla 3.

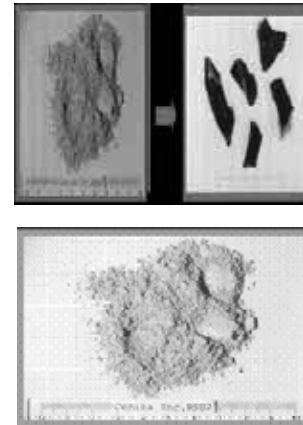
**Tabla 3:** Principales compuestos mineralógicos

APCW	Escoria negra	Escoria blanca	Escoria Waelz
Portlandita Ca(OH) <sub>2</sub> ; Pirosulfato de potasio K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Cloruro básico de calcio CaClOH; Halita ClNa;	Silicato dicálcico Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; Gehlenita Ca <sub>2</sub> Al(Al,Si) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Wustita FeO; Bredigita Ca <sub>1,7</sub> Mg <sub>0,3</sub> SiO <sub>4</sub> ;	Silicato dicálcico Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; Akermanita Ca <sub>2</sub> Mg(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ; Hatrurita Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> ;	Wustita FeO; Larnita Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ; Maghemita Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Espinela (Zn,Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ;

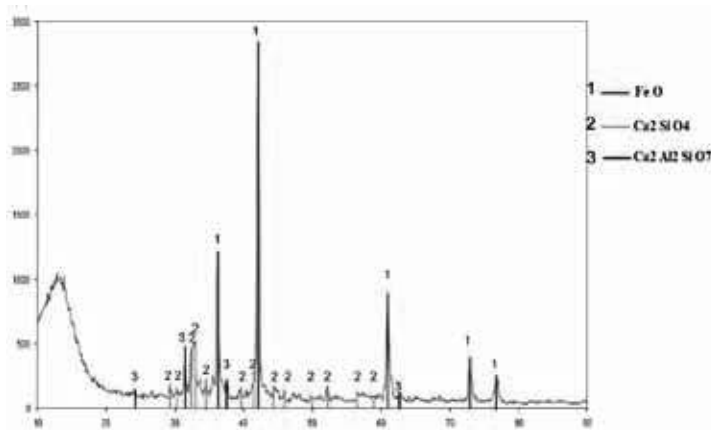
En las figuras 6 a 9 se muestran los difractogramas obtenidos en cada caso, así como una fotografía (fotografías 1 a 4) de cada residuo que permite visualizar su aspecto.



**Figura 6:** Difractograma del residuo APCW



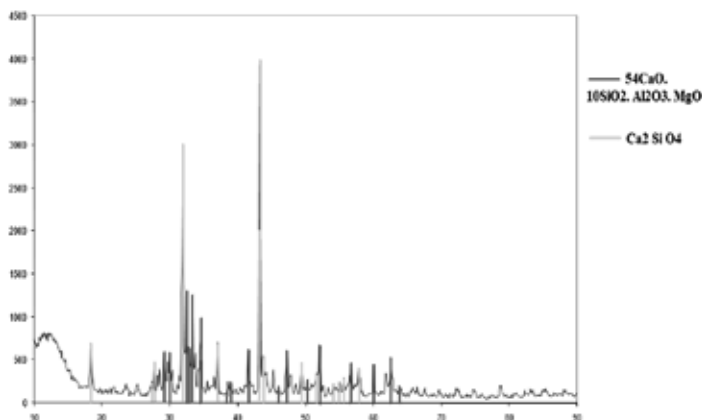
**Fotografía 1:** Ceniza de incineración (APCW)



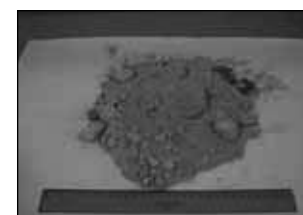
**Figura 7:** Difractograma del residuo escoria negra de acería



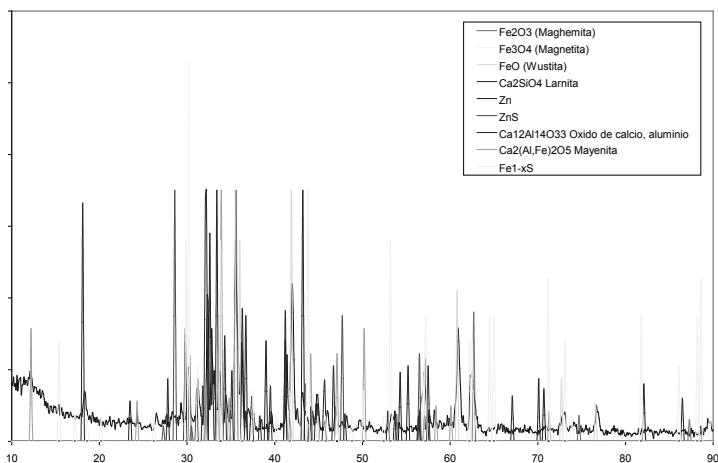
**Fotografía 2:** Escoria negra de acería



**Figura 8:** Difractograma del residuo escoria blanca de acería



**Fotografía 3:** Escoria blanca de acería



**Figura 9:** Diffractograma del residuo escoria Waelz



**Fotografía 4:** Escoria Waelz

Los residuos ricos en calcio y en particular en minerales de calcio con capacidad de solubilización, como es el caso de la Portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , presente en el residuo APCW, normalmente presentan un pH natural  $>10$  que favorece el proceso de solubilización (7). El calcio se libera de la matriz y consecuentemente es susceptible de carbonatarse de acuerdo a la reacción  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . El comportamiento del CNA de las cenizas APCW se refleja en la curva de valoración obtenida para el residuo no tratado, donde se aprecia una meseta entre pH 11 y pH 12,2, asociada a un elevado consumo de protones, lo cual significa que presenta una fuerte capacidad tampoadora de ácido justificada por la presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y de otras especies químicas de propiedades similares como el  $\text{CaClOH}$  [2] [3] [9]. Estos resultados están en consonancia con los encontrados en el estudio DRX realizado.

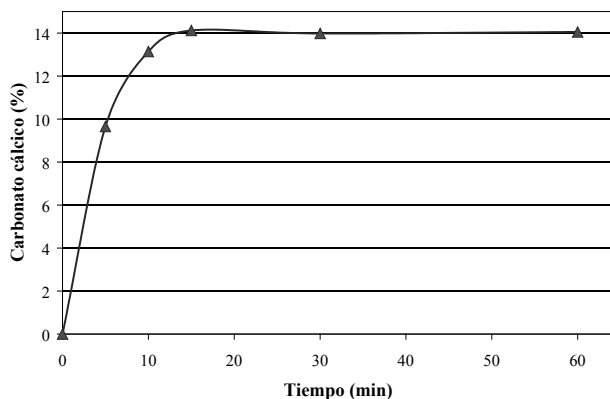
Otros minerales de calcio detectados en los residuos estudiados son los silicatos mixtos de calcio y magnesio como  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al,Si})_2\text{O}_7$ , etc. Presentan una estructura compleja y nos son tan susceptibles de solubilizar el calcio tan fácilmente como el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Estos compuestos silicatados se encuentran presentes en las escorias de acería y en la escoria de Waelz. De entre las escorias citadas, la escoria blanca de acería es el residuo con más contenido en calcio, y el que presenta una mayor alcalinidad, con un pH natural superior al de las escorias negras y las escorias Waelz. Estas características se reflejan en los resultados obtenidos en el ensayo de CNA.

De la combinación de los resultados obtenidos de la caracterización química y estructural de los residuos, así como de su comportamiento en el ensayo de CNA, se concluye que el residuo APCW, se presenta a priori como el más favorable para la carbonatación gas/sólido (10). Por lo tanto, se eligió este residuo para realizar los estudios preliminares, así como para la aplicación de las diversas técnicas en la evaluación del grado de carbonatación. Finalmente, y en las condiciones experimentales seleccionadas, se procedió a los ensayos de carbonatación del resto de tipologías de residuos.

### 3.2. Resultados obtenidos en el tratamiento

Tras los referidos ensayos preliminares para la optimización del proceso, el residuo APCW fue ensayado a una temperatura constante de  $400^\circ\text{C}$  y en una atmósfera con

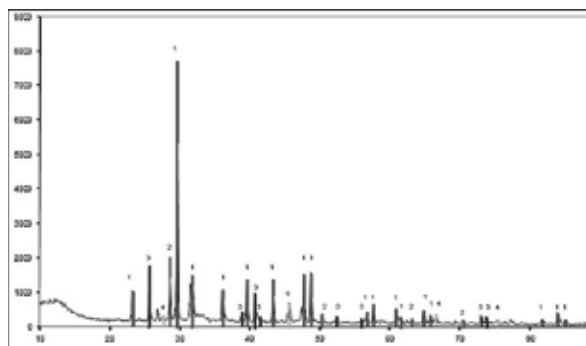
una concentración de  $\text{CO}_2 > 90\%$ . Se representó el porcentaje de ganancia en masa de la muestra tratada, expresada en carbonato cálcico, para los diferentes tiempos de tratamiento (figura 12).



**Figura 12:** Evolución de la carbonatación con el tiempo

Se observó que el máximo grado de carbonatación alcanzable por el residuo APCW se conseguía en la primera etapa de la reacción, manteniéndose posteriormente constante en el tiempo.

El estudio de DRX del residuo tratado (figura 13) confirmó la formación del  $\text{CaCO}_3$  por transformación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  inicial (figura 6) en contacto con el  $\text{CO}_2$ .



**Figura 13:** Diffractograma del APCW tras el tratamiento del  $\text{CO}_2$

La misma muestra tratada se analizó mediante la técnica de termogravimetría. El gráfico obtenido (figura 14) indica una pérdida de peso consistente con la transformación  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  que se produce en el intervalo de temperaturas comprendido entre 575°C y 820°C. Para la identificación exacta de la temperatura correspondiente a la descomposición del carbonato cálcico, se ha realizado una termogravimetría de una sustancia patrón de  $\text{CaCO}_3$ , obteniéndose un termograma correspondiente a la pérdida de masa, cuya curva derivada presenta un mínimo correspondiente a la descarbonatación del material a 780°C. La pérdida obtenida en el termograma del residuo ha sido comparada con la pérdida obtenida con la sustancia patrón. En el termograma obtenido del residuo APCW carbonatado se aprecia una pérdida de masa con un máximo en su curva derivada a una temperatura entorno a los 760°C. A partir de los datos obtenidos, y con el fin de contabilizar en su totalidad la pérdida de masa asociada a la descarbonatación, el intervalo de temperaturas tomado en la integración fue en ambos casos el comprendido entre 575°C y 820°C.

Tomando el dato de la masa perdida en esta transición, se determina el contenido en carbonatos del residuo, obteniéndose un resultado de 15 %. En relación a la muestra original, este valor se corresponde con una absorción de dióxido de carbono de 130 g. por Kg. de APCW.

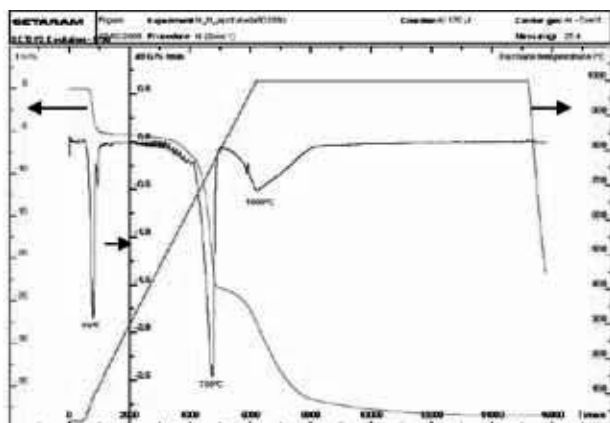


Figura 14: Termograma del residuo APCW carbonatado

La comparación entre la cifra de absorción de  $\text{CO}_2$  experimental (130 g/kg) y la cifra de estimación obtenida a partir del cálculo del CNA (235 g/kg), sugiere que el tratamiento de carbonatación podría mejorarse mediante la introducción de modificaciones en el proceso del tratamiento.

A continuación se aportan algunos datos de los resultados obtenidos en ensayos preliminares realizados con las escorias negras de acería. En la figura 15 se representan los resultados obtenidos mediante análisis gravimétrico con una temperatura de 400°C y una concentración de  $\text{CO}_2 > 90\%$ . En el eje de las abscisas se representa el tiempo de tratamiento al que fue sometida la muestra, mientras que en el eje de ordenadas figura el porcentaje de ganancia en masa de la muestra expresada como carbonato cálcico.

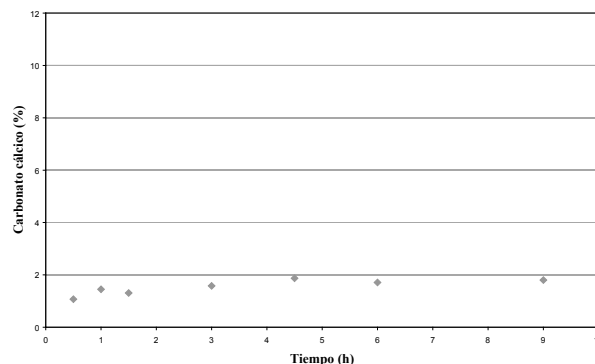


Figura 15: Carbonatación de las escorias negras de acería

En los resultados obtenidos se observa que la absorción de  $\text{CO}_2$  ha sido inferior a la lograda con las cenizas de incineración. Al igual que ocurría con los APCW, el grado de carbonatación no incrementa con el tiempo sino que el grado de conversión alcanzable por el residuo se consigue en las primeras etapas de la reacción y se mantiene constante a posteriori. En la figura 16 se muestra el difractograma de la muestra final ensayada de escoria negra.

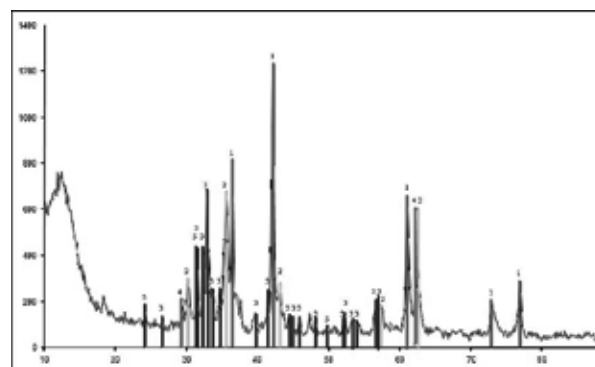


Figura 16: Difractograma de la escoria negra de acería carbonatada

Los compuestos identificados mediante DRX después del tratamiento indican la formación de otras especies no carbonatadas diferentes a las identificadas en la muestra origen (figura 7) como se puede ver en la comparativa realizada en la tabla 4. Los resultados de la DRX de la escoria negra de acería tratada confirman que no se ha formado  $\text{CaCO}_3$  en concentraciones relevantes.

Tabla 4: Compuestos identificados en las escorias negras de acería antes y después del tratamiento

Compuestos identificados en muestras original	Compuestos identificados en muestras tratada
$\text{FeO}$ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	$\text{FeO}$ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

En cuanto a los ensayos realizados con las escorias blancas de acería y con las escorias de Waelz bajo las mismas condiciones operativas descritas anteriormente, los



---

valores obtenidos representan una escasa ganancia de peso o incluso pérdida en alguno de los casos, e indican que la carbonatación de ambas tipologías de residuos no progresa adecuadamente en las condiciones de ensayo experimentadas. Dichos resultados están en consonancia con la composición mineralógica de los residuos (figuras 8 y 9), donde el Ca se encuentra formando compuestos silicatados cuya estructura es más difícil de alterar que la formada por ejemplo por el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presente en las cenizas APCW.

#### 4. CONCLUSIONES

El estudio presentado describe los resultados experimentales obtenidos en la carbonatación directa de diversos tipos de residuos industriales, en condiciones de tiempo y temperatura controladas. Se ha encontrado que la capacidad de almacenamiento de dióxido de carbono de las cenizas de incineración de RSU (APCW), es de 130g. de  $\text{CO}_2$  por Kg. de residuo. Este dato demuestra que la carbonatación gas/sólido aplicada a ésta tipología de residuo es un proceso técnicamente viable.

Por otro lado, la cifra de adsorción de  $\text{CO}_2$  conseguida, teniendo en cuenta la producción de residuos APC en Europa, representa un potencial de almacenamiento seguro en el mercado europeo de 164 Ktm de  $\text{CO}_2$  anuales. Aunque estos resultados no ofrecen una solución integral al secuestro de las emisiones de  $\text{CO}_2$ , sí permiten afirmar que determinados residuos industriales pueden ser considerados como alternativas efectivas en el proceso de mineralización para el almacenamiento seguro de las emisiones de dióxido de carbono.

La diferencia observada entre la cifra de captación experimentalmente obtenida y el valor estimado a partir de la determinación de CNA (235g/Kg), sugiere que el tratamiento de carbonatación podría mejorarse en futuros trabajos introduciendo modificaciones en el proceso que den lugar a un mayor rendimiento.

En relación a los resultados obtenidos con las escorias del proceso Waelz y con las escorias de acería, se aprecia una resistencia a su reacción con el dióxido de carbono en las condiciones experimentadas. Para estos residuos se prevé explorar otros procesos que incluyan tratamientos a presión o procesos de carbonatación gas-líquido/sólido.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  en Estructuras Geológicas. Instituto Geológico y Minero de España [en línea]. <<http://www.troposfera.org/conceptos/calentamiento-global/captura-y-almacenamiento-de-co2/>> [Consulta: 24 mayo 2010].
2. Characterization of leaching from waste incineration air-pollution-control residues. Astrup T.. Environment & Resources. Ph.D. thesis Technical University of Denmark (DTU), Copenhagen, March 2004.
3.  $\text{CO}_2$  sequestration by direct gas-solid carbonation of air pollution control (APC) residues. Baciocchi R., Polettini A., Pomo R. et al. Energy & Fuels 2006, Vol. 20, p. 1933-1940
4. Catálogo de Residuos Utilizables en Construcción. Ministerio de Medioambiente y Medio Rural y Marino. CEDEX [en línea]. <<http://www.cedexmateriales.vsf.es/view/ficha.aspx?idresiduo=217&idmenu=218>> [Consulta: 17 mayo 2010].
5. BEFESA. Unidades de negocio. Reciclaje de Residuos de Acero. 2009 BEFESA [en línea]. <[http://www.befesa.es/corp/web/es/unidades\\_de\\_negocio/reciclaje\\_de\\_residuos\\_de\\_acero/index.html](http://www.befesa.es/corp/web/es/unidades_de_negocio/reciclaje_de_residuos_de_acero/index.html)> [Consulta: 14 julio 2010].
6. Technical Specification CEN/TS 15364. Characterization of waste- Leaching behaviour tests- Acid and base neutralization capacity test. Preliminary determination of the acid/ base consumption.
7. Mineral  $\text{CO}_2$  sequestration by carbonation of industrial residues. Literature overview and selection of residue. Huijgen W.J.J. , Commans R.N.J. ECN-C-05-074. Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), Diciembre 2005.
8. ASTM D 4503-86 (1998), Standard Practice for Dissolution of Solid Waste by Lithium Metaborate Fusion.
9. High temperature gas-solid carbonation of air pollution control residues. Baciocchi R., Polettini A., and Prigiobbe V. En: 2<sup>nd</sup> International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy, 1-3 October 2008, p.211-218.
10. An insight into the effect of accelerated carbonation on metal release from incinerator ash. Baciocchi R., Costa G., Polettini A., et al. En: 2<sup>nd</sup> International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy, 1-3 October 2008, p.363-374.