



REVISTA TÉCNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- SCOPUS
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci
- Revencyt
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

UNIVERSIDAD DEL ZULIA



Quiébranos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia

Patrimonio del Estado Zulia e
interés Cultural desde 2001

Fecha de Construcción:
1954-1958

Diseño: Arquitecto Carlos Raúl
Villanueva, con elementos
novedosos de adaptación
climática.

Policromía de la obra: Artista
Zuliano Víctor Valera.

Natural and accelerated mineral carbonation by petroleum coke fly ashes: Potential evaluation of their physical pre-treatment

A. González^{1*} , G. Curaqueo² , N. Moreno³ , X. Querol³ , R. Navia⁴ 

¹Departamento Procesos Industriales, Universidad Católica de Temuco P.O. Box 15D., Temuco, Chile.

²Departamento de Ciencias Agropecuarias y Acuícolas. Universidad Católica de Temuco. P.O. Box 15D. Temuco, Chile.

³Departamento de Geociencias, IDAEA-CSIC, C/Jordi Girona, 18-26, E-08034 Barcelona, España

⁴Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Frontera, P.O. Box 54-D, Temuco, Chile

*Autor contacto: agonzalez@uct.cl

<https://doi.org/10.22209/rt.ve2019a03>

Recepción: 20/06/2019 | Aceptación: 03/11/2019 | Publicación: 01/12/2019

Abstract

Humanity is in a fight against time regarding the increase of CO₂ emissions and its consequences. One of the technologies to reduce emissions is through mineral carbonation. Mineral carbonation by natural conditions is a slow process. Therefore, the operational variables are modified to increase the capture and also the speed of the process. Alkaline materials such as fly ash have been successfully used for this process. In this work, it is proposed fly ashes from petroleum coke combustion for the natural and accelerated capture of CO₂ with and without physical pre-treatments such as stirring, grinding and sieving. Natural carbonation proved to be slow, while accelerated carbonation proved an effective process, capturing up to 20.6%. By incorporating the stirring and sieving as physical pre-treatments, the CO₂ capture is increased up to 18%, showing that the fly ash could be a potential material for mineral carbonation in aqueous medium.

Keywords: CO₂ capture; mineral carbonation; petroleum coke fly ashes

Carbonatación mineral natural y acelerada mediante cenizas volantes de coque de petróleo: Evaluación potencial de su pre-tratamiento físico.

Resumen

La humanidad se encuentra en una lucha contra el tiempo respecto al aumento de las emisiones de CO₂ y sus consecuencias. Una de las tecnologías para reducir las emisiones es a través de la carbonatación mineral. Debido a que naturalmente la velocidad del proceso es lenta, se modifican las variables operacionales para incrementar la captura y a su vez la velocidad del proceso. Materiales alcalinos como las cenizas volantes han sido exitosamente utilizados para este proceso. En este trabajo, se trabajó con cenizas volantes de la combustión de coque de petróleo para la captura natural y acelerada de CO₂ con y sin pre-tratamientos físicos como agitación, molienda y tamizado. La carbonatación natural resultó ser lenta, mientras que la acelerada resultó ser efectiva, logrando capturar hasta un 20,6%. Al incorporar la agitación y tamizado como pre-tratamientos físicos, se incrementa la captura de CO₂ hasta un 18%, mostrando que la ceniza pudiera ser un potencial material para la carbonatación mineral en medio acuosa.

Palabras clave: captura de CO₂; carbonatación mineral; cenizas volantes de coque de petróleo.

Introducción

Acorde al Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), la crisis climática ha alcanzado tal dimensión, que ya no basta intentar contrarrestarla en sólo un sector productivo para ralentizar el calentamiento global e intentar dejarlo dentro de unos límites manejables [1]. Aproximadamente la mitad de las emisiones antropogénicas de CO_2 entre 1750 y 2011 se han producido en los últimos 40 años, siendo el sector de la energía responsable por el 24% de ellas [2]. A pesar de la situación, el Consejo Mundial de la Energía, plantea que la demanda de energía continuará creciendo a una velocidad anual de 1,6% para el 2030 y por ende las emisiones de CO_2 también, lo que representa una seria amenaza para el medio ambiente y el ser humano [3].

Dentro del paquete de medidas para mitigar las emisiones de CO_2 , se encuentra la carbonatación mineral, la cual consiste en la fijación del CO_2 en una matriz alcalina en forma de carbonatos inorgánicos [3, 4]. Este proceso ocurre de forma natural con ayuda de minerales (ejemplo: silicatos), que contienen metales alcalinos y/o alcalino-térreos. Sin embargo, este proceso es lento, por lo que la reacción debe ser acelerada de forma considerable a fin de convertirla en un método de almacenamiento viable para el CO_2 captado procedente de fuentes antropogénicas [4]. La investigación en el ámbito de la carbonatación mineral se centra, por tanto, en la identificación de vías para el proceso que puedan alcanzar velocidades de reacción que sean viables para fines industriales y lograr que la reacción tenga una mejor eficiencia energética.

La carbonatación depende de características físicas del material como la distribución del tamaño de partícula, área superficial específica y porosidad. Además depende de variables de operación como la temperatura, presión, relación sólido-líquido, concentración de CO_2 y agitación del medio [4-12]. Varios investigadores reportan que la reacción de carbonatación sigue un modelo cinético de primer orden [7, 10-12]. Inicialmente, la reacción es rápida siendo controlada por la cinética de la disolución de la concentración del CO_2 . A medida que se producen los carbonatos, estos comienzan a recubrir la capa superficial del mineral, bloqueando los poros del material, limitando la difusión del CO_2 y de esta forma reduciendo la velocidad de reacción [7]. A causa de ello la conversión de la reacción sólo alcanza entre el 70 y el 80% [6].

Además de las fuentes naturales utilizadas para la carbonatación mineral, se ha observado que residuos provenientes del proceso de combustión presentan altos contenidos de elementos alcalinos y alcalino-térreos. No obstante, varios autores plantean que es interesante estudiar el incremento de la disponibilidad de los elementos mediante la implementación de pre-tratamientos físicos, que pudieran posteriormente favorecer el proceso de carbonatación como el tamizado, molienda y sonicación [1, 4, 6].

Entre estos residuos, las cenizas volantes (CV) son un polvo fino compuesto por diversos elementos. Las CV actualmente se generan en el orden de alrededor 800 M ton/a [13-14]. Estos residuos generalmente son dispuestos en vertederos o rellenos sanitarios industriales, provocando altos costos de almacenamiento temporal, transporte y disposición final. Existen variados estudios en esta temática desde el año 2000, que muestran a las cenizas volantes provenientes de la combustión de carbón, capaces de fijar el gas como carbonatos [4, 7-9].

En el escenario chileno, una pequeña fracción de la matriz energética proviene de la combustión de coque de petróleo. Las CV provenientes de la combustión de coque de petróleo han sido reportadas por González et al. [15] Estas presentan un alto contenido de Ca (>40%) en forma de diversos minerales como portlandita, anhidrita, entre otros. Debido a ello, este trabajo tiene como objetivo estudiar la carbonatación mineral tanto natural como acelerada (sin y con pre-tratamiento físicos), mediante las cenizas volantes de coque de petróleo.

Materiales y Métodos

Materiales

Una muestra de cenizas de coque de petróleo de un sistema de combustión de lecho fluidizado con circulación fue seleccionada como material de estudio (CVC). La ceniza proviene de una planta de la Región del Bío Bío, Chile.

Adicional, la CVC fue llevada a un impactador en cascada con el objetivo de separar las fracciones más finas y detectar contenidos de Ca más altos. Este instrumento es utilizado para clasificar el material particulado de acuerdo a su tamaño de partícula (Figura 1). En este estudio se obtuvieron 7 fracciones menores de $65 \mu\text{m}$ (0,4, 1, 2, 4, 9, 17 and $53 \mu\text{m}$).

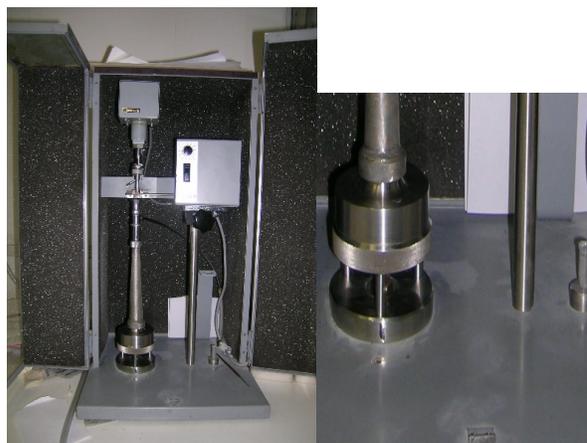


Figura 1. Equipo de impactador en cascada

Caracterización de la ceniza de coque de petróleo

La muestra CVC y sus 7 fracciones fueron caracterizadas desde el punto de vista mineralógico (difracción de rayos-X: DRX), químico (digestión ácida de las muestras como procedimiento propuesto por Querol et al. [16] y morfológico mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a un detector de energía dispersiva (SEM-EDX).

Carbonatación mineral natural sin pre-tratamiento físico.

Primeramente se montó un ensayo con el objetivo de analizar la carbonatación mineral natural de CVC, la cual fue previamente secada a 105 °C. El ensayo se realizó bajo condiciones medio ambientales y relaciones sólido/líquido de 25 y 50 (g/L) en triplicado, midiendo la temperatura y humedad relativa. El contenido de C inorgánico (%C) en CVC fue determinado mediante un analizador de carbono orgánico (TOC-VCPH Shimadzu) acoplado a un módulo SSM-5000A. El porcentaje de CO₂ capturado fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\%CO_2 = \%C \frac{MM(CO_2)}{MM(C)} \quad (1)$$

Donde MM expresa la masa molecular del CO₂ (MM(CO₂)) y del C (MM (C)) con unidades de g/mol.

Carbonatación mineral acelerada en medio acuosa sin pre-tratamiento físico.

Los experimentos se realizaron con las CVC secas a 105 °C. Estas fueron mezcladas con H₂O libre de CO₂ de grado analítico, a distintas relaciones sólido/líquido (6, 8, 12, 25 y 50 g/L) para luego ser tratadas con CO₂ puro a un flujo volumétrico constante de 0,5 ml/min. Se probarán distintas temperaturas, siendo los valores máximos de 90°C. El % de CO₂ fijado en CVC fue determinado a través de la ecuación 1.

Carbonatación mineral acelerada en medio acuosa sin pre-tratamiento físico.

Los pre-tratamientos que se analizaron fueron el tamizado (T), la molienda (M) y la interacción de ambos. Los experimentos en batch se realizaron con CVC secas a 105°C. El proceso de tamizado (T) se realizó acorde a los resultados del impactador en cascada, favoreciendo la fracción que tuviera un alto contenido de Ca y una fracción másica ≥ 50%. El proceso de la molienda (M) se realizó con un molino (Retsch PM 100) con bolas de 2 cm y de cerámica, con una duración de 30 min. En caso de la sonicación (S) se aplicó una potencia de 300 W a la CVC durante 30 min.

Los ensayos de carbonatación se realizaron

bajo las mismas condiciones de carbonatación sin pre-tratamiento físico. Adicional, se evaluó el parámetro de agitación a 150 rpm. El % de CO₂ fijado en CVC fue determinado a través de la metodología propuesta en la carbonatación mineral sin pre-tratamiento físico.

Resultados y Discusión

Caracterización de la ceniza volante de coque de petróleo y sus fracciones

En Tabla 1 se muestra la composición química de CVC y sus fracciones correspondientes. Los contenidos de los elementos mayoritarios están en concordancia con resultados previos [15]. Entre los óxidos mayoritarios se encontraron CaO (44, 8%) and SO₃ (29,7%). En las fracciones se detectó hasta un 66% de CaO en la fracción más fina, correspondiendo a 0,4 μm, sugiriendo una alta reactividad de CVC en el medio acuoso respecto al CO₂.

Tabla 1. Caracterización química de CVC y sus fracciones, y distribución de partícula de las fracciones <65 μm. Expresado los valores en %m/m.

Muestras	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Distribución
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	tamaño de partícula (%)
<0,4 μm	66	20	nd	0,4	0,7	0,1	0,2
0,4-1,0 μm	57	23	0,7	0,4	0,7	0,1	0,8
1,0-2,0 μm	42	22	0,5	0,3	0,5	0,2	3,1
2,0-4,0 μm	58	32	0,9	0,4	0,6	0,3	7,5
4,0-9,0 μm	40	26	0,4	0,3	0,4	0,2	11,7
9,0-17 μm	36	26	0,4	0,1	0,4	0,04	5,8
17-53 μm	44	19	0,1	0,1	0,4	0,01	70,9
CVC	44,8	29,7	0,2	0,2	0,4	0,3	100

La composición química de CVC es claramente diferente a cenizas volantes provenientes de la combustión de carbón en sistemas de parrilla, pero muestra algunas similitudes con cenizas volantes de combustión de carbón en sistemas de lecho fluidizado [17-18].

La caracterización mineralógica (Figura 2) indicó que CVC está predominantemente compuesta por fases cristalinas de Ca como anhidrita (CaSO₄), portlandita (Ca(OH)₂), Cal (CaO). Un comportamiento similar se detecta en sus fracciones. A pesar, que la fracción más fina presenta el mayor contenido de Ca, se observa que éste elemento se encuentra en ésta fracción en forma de anhidrita, por lo que no se espera una gran reactividad de la misma. También, se detectan entre las fases cristalinas minoritarias calcita (CaCO₃) y cuarzo (SiO₂), lo que indica que CVC ha sufrido una carbonatación mineral natural.

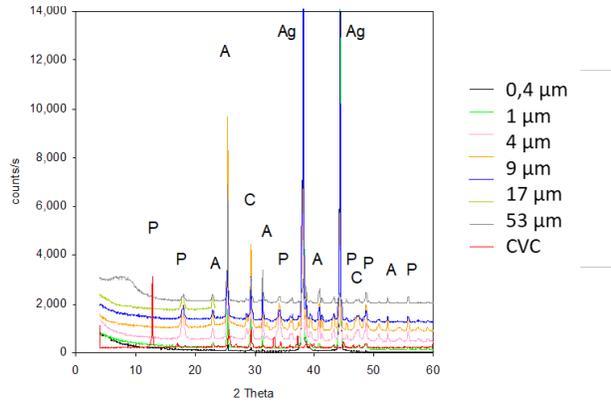


Figura 2. DRX de las fracciones de CVC y CVC. Ag: corresponde a filtro de Ag que soporta la fracción, P: portlandita, C: calcita and A: anhidrita

Respecto a la morfología, CVC está compuesta por partículas irregulares, con un gran número de partículas esponji-formes, correspondiendo a inquemados. Se detectan también partículas con bordes angulares y filosos. En las fracciones, se observan un aumento de las partículas esféricas y esferoidales con la presencia de Al y Si, lo que indicaría la posible presencia de aluminosilicatos. En todas las fracciones se detecta Ca y una variada presencia de partículas.

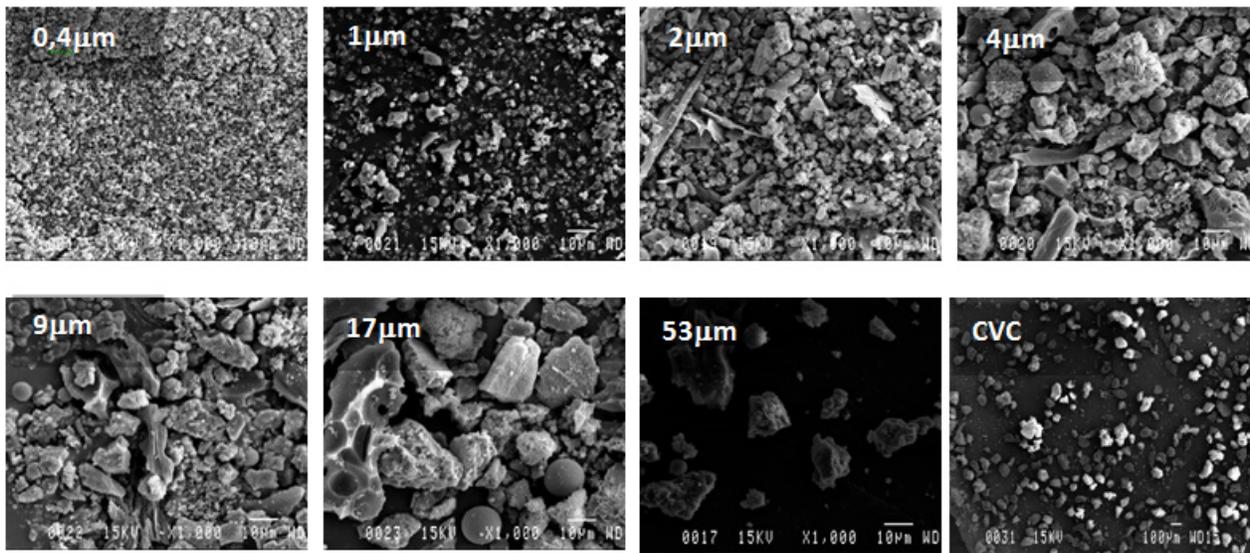


Figura 3. SEM-EDX de las fracciones de CVC y CVC

Resultados de carbonatación mineral natural

El ensayo indicó que CVC presenta una baja afinidad hacia el CO₂ atmosférico, implicando la necesidad

de emplear el proceso de carbonatación acelerado. La captura del CO₂ en las tres cenizas volantes fluctuó entre 1 y 1,2% para la relación S/L=25 y entre 0,9 y 1,1% para la relación S/L=50, siendo estos resultados finales similares. Sin embargo de este ensayo se logró visualizar que la carbonatación mineral por medio de CVC ocurre en la misma medida y con similar velocidad para ambas relaciones S/L. No obstante, se debe recalcar que CVC captura naturalmente hasta un 87% de lo que captura Ca(OH)₂.

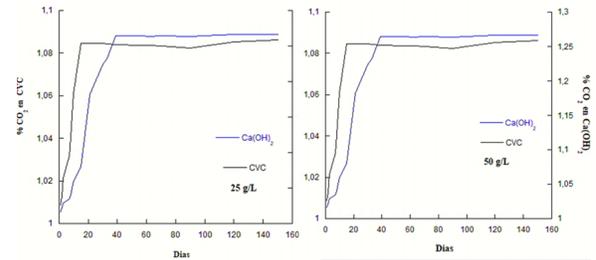


Figura 4. Carbonatación mineral natural de CVC y una muestra modelo (Ca(OH)₂) para dos relaciones S/L

Resultados de carbonatación mineral acelerada en medio acuoso

Desde el punto de vista visual, la ceniza sufrió un cambio de coloración desde su típico color gris a un predominio del color blanco, posiblemente atribuido a la formación del carbonato de calcio. La medición de pH

realizada antes y después de la carbonatación en medio acuosa indicó igualmente un cambio, siendo el pH inicial alrededor de 12,5 y disminuyendo entre 10,6 y 9,6, luego del tiempo de reacción fijado para la carbonatación.

En todos los ensayos realizados, en los primeros 10 minutos (Figura 5a), se captura más de un 10% de CO_2 por parte de CVC, lo que indica que la mitad de la captura de CO_2 ocurre en este intervalo de tiempo.

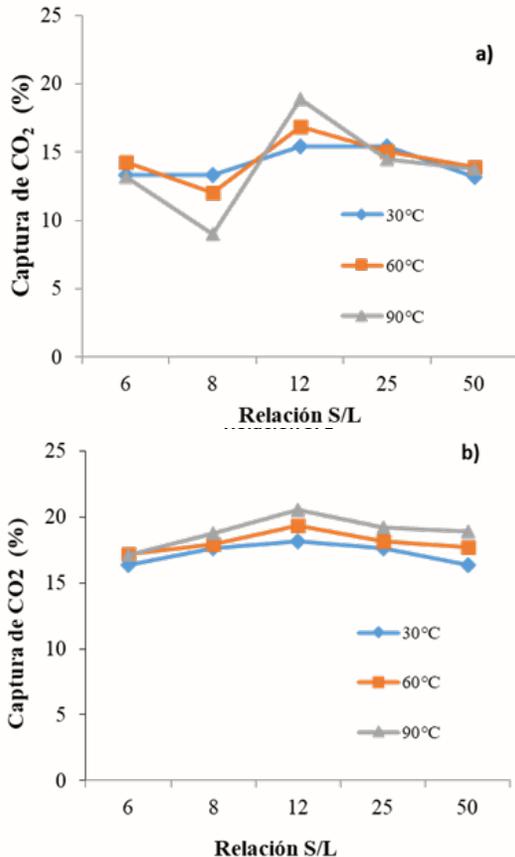


Figura 5. Carbonatación mineral acelerada en medio acuoso de CVC para 10 min (a) y 120 min (b) de reacción.

En general, se espera en un proceso de carbonatación que durante un aumento de la temperatura exista un incremento en la captura de CO_2 . Sin embargo esto ocurre hasta cierta temperatura, ya que su incremento fomenta la disolución de minerales. Por otra parte, un incremento de temperatura limita el proceso de difusión del CO_2 en agua y por consiguiente del fenómeno de solvatación e hidratación del CO_2 . El rango de temperatura analizada (30-90°C) indicó que la temperatura de 30°C para las cuatro relaciones S/L presenta una velocidad de carbonatación más lenta que para el resto de las temperaturas analizadas, resultando en capturas de CO_2 más bajas a los 10 min de reacción (Figura 5a). No obstante, los valores de captura de CO_2 a los 90 min son cercanos a los valores obtenidos a las otras temperaturas (Figura 5b).

La literatura plantea que a medida que se aumenta la relación S/L, el porcentaje de captura de CO_2 debe ir aumentando [5, 10-12]. Este planteamiento se corrobora en los resultados, lo cual indica que la variable S/L no puede analizarse separadamente de la temperatura.

A partir de los resultados, se plantea que la mejor condición experimental para obtener la mayor captura de CO_2 , correspondiente a 20,6% fue a una temperatura de 90 °C, relación S/L de 12 g/L y tiempo de reacción de 2h, manteniendo el flujo de 0,5 ml/min y la presión total de 1 atm (Figura 5b).

Resultados de carbonatación mineral acelerada con pre-tratamiento físico

Acorde a los resultados del impactador, se decidió por una fracción de CVC que tuviera un tamaño de partícula $\leq 53 \mu\text{m}$, conllevando al tratamiento de tamizado (T). Los ensayos en medio acuoso fueron realizados a las condiciones experimentales más adecuadas y obtenidas en el ensayo de carbonatación sin pre-tratamiento físico.

Los resultados principales indicaron que sólo el proceso de tamizado favoreció un aumento de los rendimientos de la captura de CO_2 . De acuerdo a la figura 6, los procesos de molienda y sonicación (S) no implicaron cambios sustanciales en los % de captura de CO_2 , ni siquiera cuando ambos fueron combinados. Mientras que cuando la molienda (M) y la sonicación fueron combinadas con el tamizado, los valores de % de captura de CO_2 mejoraron, pero posiblemente sólo por la involucración del proceso de tamizado. Otro resultado importante es que la agitación conllevó en todos los casos a una mejor captura de CO_2 , observándose para CVC un incremento del 17% en la captura de CO_2 . Este comportamiento es debido posiblemente a un favorecimiento del proceso de disolución de los minerales de CVC, al facilitar un mejor contacto del CO_2 con los iones de Ca.

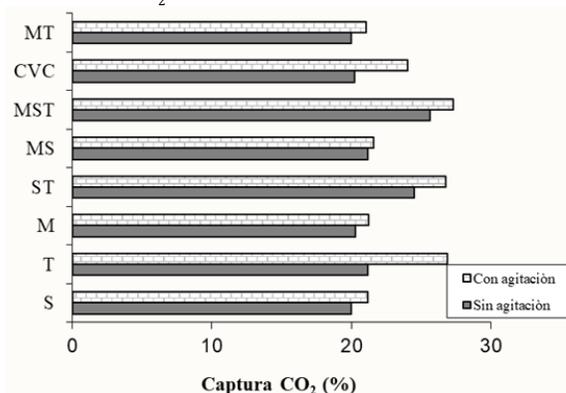


Figura 6. Carbonatación mineral acelerada en medio acuoso de CVC para 2h, 90 °C y S/L= 12 g/L al incluir diferentes tratamientos físicos como tamizado (T), molienda (M) y sonicación (S).

Los valores más altos de porcentaje de captura de CO₂ fueron alcanzados para el proceso de tamizado con agitación (T) y los procesos combinados de Molienda-Sonicación-Tamizado (MST) valores, con 26,7 y 27%, respectivamente. Este resultado representa un incremento entre el 12 y 14%, al incorporar éstos pre-tratamiento físicos. Respecto a los resultados, se propone el tamizado y la agitación como los tratamientos más efectivos para incrementar el % de captura de CO₂ en CVC.

Conclusiones

La carbonatación mineral acelerada resultó ser efectiva, logrando capturar hasta un 20,6%. Al incorporar la agitación y tamizado como pre-tratamientos físicos, se incrementa la captura de CO₂ hasta un 18%. Los resultados de este trabajo permitieron visualizar que las cenizas volantes de coque de petróleo son potencialmente adecuadas para fijar CO₂, aportando a disminuir la principal causa del cambio climático. Esta aplicación uso proporciona a la ceniza valor agregado y permitiría la reducción de los costos de su manejo, transporte y disposición para las centrales termo-eléctricas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a colegas pertenecientes al instituto IDAEA-CSIC (España) y al Proyecto Fondecyt de Postdoctorado 3120136 por permitir la ejecución de este trabajo.

Referencias Bibliográficas

- [1] The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) "SPECIAL REPORT: GLOBAL WARMING OF 1.5 °C". <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/spm/> accedido 10-09-2019 (2019).
- [2] The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) "El sexton ciclo de evaluación" https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/09/AC6_brochure_es.pdf accedido 1-08-2018 (2018).
- [3] H.Y. Jo, J-H. Ahn, H. Jo 2012. "Evaluation of the CO₂ sequestration capacity for coal fly ash using a flow-through column reactor under ambient conditions". *J. Hazard. Mater.* 241-242, (2012) 127-136.
- [4] The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). "IPCC special report on carbon dioxide capture and storage". https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf. Accedido 19-12-2018 (2018).
- [5] G. Costa, R. Baciocchi, A. Poletini, R. Pomi, C.D. Hills, P.J. Carey. "Current status and perspectives of accelerated carbonation process on municipal waste combustion residues". *Environ Monit Assess* 135, (2007) 55-75.
- [6] A. Rao, E.J. Anthony, L. Jia, A. Macchi (2007). "Carbonation of FBC ash using chemical treatment". *Fuel* 86, (2007) 2603-2615.
- [7] J-H. Wee. "A review on carbon dioxide capture and storage technology using coal fly ash". *Appl. Energy* 106, (2013) 143-151.
- [8] M. Olivares-Marín, M.M. Maroto-Valer. "Development of adsorbents for CO₂ capture from waste materials: a review". *Greenhouse gases, Science and Technology* 2, (2012) 20-35.
- [9] Ch. Siriruang, P.Toochinda, P. Julnipitawong, S.Tangtermsirikul. "CO₂ capture using fly ash from coal fired power plant and applications of CO₂-captured fly ash as a mineral admixture for concrete". *J. Environ. Manage* 170, (2016) 70-78.
- [10] A. Assi, S. Federici, F. Bilo, A. Zacco, L. E. Depero, E. Bontempi. "Increased sustainability of carbon dioxide mineral sequestration by a technology involving fly ash stabilization". *Materials* 12, (2019) 2714.
- [11] N. Chalermwat, R. Rattanaprapanporn, B. Chalermssinsuwan, S. Poompradub. "Natural calcium-based residues for carbon dioxide capture in a bubbling fluidized-bed reactor." *Chemical Engineering and Technology* 41, (2018) 428-435.
- [12] A. Ćwik, I. Casanova, K. Rausis, N. Koukouzas, K. Zarębska. "Carbonation of high-calcium fly ashes and its potential for carbon dioxide removal in coal fired power plants". *Journal of Cleaner Production* 202, (2018) 1026-1034.
- [13] European Coal Combustion Products (ECOBA). "CCPs". <http://www.ecoba.com/downloads.html>. Accedido 10-09-2019.
- [14] American Coal Ash Association (ACAA). "Fly ash". <https://www.aaa-usa.org/aboutcoalash/whatareccps/flyash.aspx>. Accedido 10-09-2019.
- [15] A. González, N. Moreno, R. Navia, X. Querol X. "Study of a Chilean petroleum coke fluidized bed combustion fly ash and its potential application in copper, lead and hexavalent chromium removal". *Fuel* 89, (2010) 3012-3021.
- [16] X. Querol, M.K. Whateley, J.L. Fernández-Turiel, E. Tuncali. "Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, Central

- Anatolia, Turkey". *Int J Coal Geol* 33, (1995) 255-271.
- [17] N. Moreno, X. Querol, J.M. Andres, K. Stanton, M. Towler, H. Nugteren. "Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes". *Fuel* 84, (2005) 1351-1363.
- [18] Y. Wu, E.J. Anthony, L. Jia. "Steam hydration of CFBC ash and the effect of hydration condition on reactivation". *Fuel* 83, (2004) 1357-1370.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Volumen Especial, 2019, No. 1, pp. 154 - 262 _____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en Diciembre de 2019, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
www.produccioncientificaluz.org