



Proceso de Captura y almacenamiento de dióxido de carbono



Romina Agüero García

Universidad de 'La Sapienza' Roma

Ingeniería Química

12/7/2012

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. El efecto invernadero	1
1.2. Técnicas y aspectos legislativos para evitar el cambio climático	5
1.3. Principales industrias productoras de dióxido de carbono	12
1.4. El acero y su proceso productivo	14
1.4.1. Fabricación en horno eléctrico	15
1.4.2. Fabricación en horno de oxígeno básico	19
1.4.3. Contaminantes obtenidos en el proceso de fabricación del acero	20
1.4.4. Análisis del ciclo de vida del acero	23
1.4.4.1. Planteamiento de los objetivos	26
1.4.4.2. Evaluación de los sistemas de gestión	27
1.4.4.3. Evaluación del impacto del ciclo de vida	34
1.4.4.4. Interpretación de los datos e informe final	37
1.5. El acero y la energía	38
2. PROCESO DE CARBONATACIÓN	39
2.1. Mecanismo de carbonatación	39
2.2. La carbonatación acelerada	45
2.3. Tipología de la alimentación	46
2.3.1. Silicatos naturales	46
2.3.2. Materiales de desecho	48
2.3.2.1. Escorias de la producción de acero	48
2.3.2.2. Cemento	49
2.3.2.3. Desechos de asbestos	50
2.3.2.4. Desechos de níquel	51
2.3.2.5. Lodo rojo	52
2.3.2.6. Cenizas	52
2.3.2.7. Cenizas de la incineración de desechos municipales	52
2.3.2.8. Cenizas de carbón	54
2.3.2.9. Cenizas de esquistos de fuel	54
2.4. Consumo energético	55
2.5. Costes	55

2.5.1. Coste total del dióxido de carbono evitado	56
2.5.2. Costes de transporte	56
2.5.3. Costes futuros	58
3. MATERIAL Y MÉTODO	60
3.1. Caracterización de los materiales	60
3.2. Medida del carbono	63
3.3. Prueba de carbonatación	64
3.4. Instrumentación	66
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
4.1. Caracterización elemental de las escorias	72
4.2. Residuos C&D	74
4.3. Cinética de carbonatación	78
4.4. Concentración de calcio y magnesio en el líquido del proceso	86
4.5. Análisis de la transformación mineralógica	89
4.6. Comparación de la prueba de carbonatación de residuos C&D	93
4.7. Comparación de los resultados de todas las pruebas realizadas	93
4.8. Comparación de los diversos espectros para las pruebas a 4 y 24 horas	94
5. CONCLUSIONES	98
6. BIBLIOGRAFÍA	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Concentración de gases de efecto invernadero	2
Figura 2. Concentración atmosférica de CO ₂ a lo largo de los años	3
Figura 3. Emisiones producidas por los diferentes países	4
Figura 4. Variación de la temperatura en la Tierra	5
Figura 5. Esquema del proceso de pre-combustión	7
Figura 6. Esquema del proceso de post-combustión	7
Figure 7. Esquema del proceso de oxy-combustión	8
Figura 8. Estado de desarrollo de cada una de las subtecnologías dentro de la energía de captura y almacenamiento de CO ₂	9
Figura 9. Representación esquemática de los sistemas de captación y almacenamiento del dióxido de carbono	10
Figura 10. Diagrama esquemático de los posibles sistemas CCS	11
Figura 11. Comparación de las industrias más contaminantes	13
Figura 12. Áreas industriales en el mundo	13
Figura 13. Producción mundial de acero	15
Figura 14. Fabricación de acero en un horno eléctrico	19
Figura 15. Proceso de producción del acero	20
Figura 16. Residuos producidos en la industria del acero	22
Figura 17. Estructura del ACV	23
Figura 18. Emisiones de GEI en procesos industriales	24
Figura 19. Ventajas medioambientales del reciclado	25
Figura 20. Esquema de trabajo	26

Figura 21. Diagrama SIG considerado	27
Figura 22. Reciclaje de acero en cada país	29
Figura 23. Diagrama de flujo de la producción de acero	30
Figura 24. Distribución del O ₂ en las reacciones según los elementos químicos del horno	31
Figura 25. Distribución del aporte de energía de las reacciones según los elementos del horno	31
Figura 26. Distribución de la energía de las reacciones (39.78 Gcal) entre los componentes de la carga	32
Figura 27. Distribución de la energía total (91.22 Gcal) en función de los productos obtenidos en el horno	32
Figura 28. Perfil medioambiental del acero	33
Figura 29. Filtro de mangas	36
Figura 30. Difusión del CO ₂ en la partícula	39
Figura 31. Esquema de los parámetros que influyen en la reacción	40
Figura 32. Influencia del tiempo de reacción en función de la	41
Figura 33. Dióxido de carbono capturado según las rpm	43
Figura 34. CO ₂ capturado en función de la relación líquido-sólido	44
Figura 35. Carbonatación directa e indirecta	45
Figura 36. Diagrama de producción de carbonato cálcico a partir de desechos de cemento	50
Figura 37. Secuestro del CO ₂ a partir de residuos de bauxita	53
Figura 38. Costos de transporte para gaseoductos terrestres y marítimos en UScy	57
Figura 39. Costes del transporte de dióxido de carbono relacionados con la distancia	58
Figura 40. Elementos susceptibles para determinarse mediante EAA, líneas de absorción más intensas y llamas recomendadas	62
Figura 41. Reactor decarbonatación	67

Figura 42. Termómetro	67
Figure 43. Bombonas de Nitrógeno y CO ₂	68
Figura 44. Centrifuga	68
Figura 45. Medidor del pH	68
Figura 46. Horno para el secado del sólido	69
Figura 47. Baño de agua	70
Figura 48. Reactor de Tor Vergata	70
Figura 49. Cantidad de dióxido de carbono capturado para cada escoria a 4 horas	72
Figura 50. Contenido de macroelementos en las distintas escorias	73
Figura 51. Contenido de microelementos en las distintas escorias	74
Figura 52. Contenido de macroelementos en las distintas escorias	75
Figura 53. Contenido de microelementos en las distintas escorias	76
Figura 54. Contenido de calcio y magnesio de las diferentes variedades de cemento	77
Figura 55. Carbonato contenido en las diferentes variedades de cemento	77
Figura 56. Caracterización de los macroelementos de cada una de las variedades de cemento	79
Figura 57. Caracterización de los microelementos de cada una de las variedades de cemento	79
Figura 58. Gráfica del carbono capturado para MDV	80
Figura 59. Rendimiento de MDV	81
Figura 60. Gráfica del carbono capturado I ACC1mac	81
Figura 61. Rendimiento de I ACC1 mac	82
Figura 62. Grafica del carbono capturado MC	83
Figura 63. Rendimiento de MC	84
Figura 64. Comparación de escorias	85

Figura 65. Pruebas en semiseco	86
Figura 66. Comparativa de las pruebas de carbonatación para MC	87
Figura 67. Comparativa de las pruebas de carbonatación para MC	88
Figura 68. Cantidad de calcio y magnesio de MDV	88
Figura 69. Cantidad de calcio y magnesio de I ACC 1 mac	89
Figura 70. Cantidad de calcio y magnesio de MC	90
Figura 71. Espectro de las pruebas realizadas con MDV	91
Figura 72. Espectro de las pruebas realizadas con I ACC 1 mac	92
Figura 73. Espectro de las pruebas realizadas con MC	92
Figura 74. Espectro comparativo para MDV	95
Figura 75. Espectro comparativo para I ACC1 mac	96
Figura 76. Espectro comparativo de MC	96

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Métodos de almacenamiento de CO ₂	6
Tabla 2. Principales reacciones químicas del afino	17
Tabla 3. Recuperación de envases de acero domestico por comunidades autónomas	28
Tabla 4. Estimación de costes de transporte	30
Tabla 5. Estimación del gasto de energía	33
Tabla 6. Resumen de costos de adquisición y operación para el control del material particulado	34
Tabla 7. Costes actualizados	35
Tabla 8. Costes de operación y mantenimiento del lavador de gases	35
Tabla 9. Costes asociados a la adsorción con carbón activo	37
Tabla 10. Valores aproximados de costes de captura y almacenamiento de CO ₂	58
Tabla 11. Pruebas realizadas en el laboratorio y condiciones de las mismas	66
Tabla 12. Tipos de escorias y residuos de C&D empleados y siglas correspondientes a cada uno de ellos	71
Tabla 13. Valores del carbono capturado para los diferentes tipos de escorias	82
Tabla 14. Resultado de las pruebas realizadas con residuos C&D	93
Tabla 15. Reaultados de todas las pruebas de carbonatación	94

1. INTRODUCCIÓN

A continuación se va a realizar una breve introducción para situar el trabajo en un contexto adecuado. Por ello se procederá a la descripción de algunos aspectos relacionados con el clima, las emisiones de CO₂ y, algunas de las principales industrias productoras de dichas emisiones como puede ser la de producción de acero.

1.1 El efecto invernadero

El término efecto invernadero se emplea debido a la similitud existente con el proceso que ocurre en el interior de los invernaderos. Esto se debe a que dentro de un invernadero la temperatura es mucho más alta que en el exterior debido a que entra más energía de la que sale. En el caso de la Tierra, son los gases atmosféricos los que constituyen el 'invernadero' reteniendo la energía y haciendo que la temperatura de la misma aumente de forma considerable [53].

La energía procedente del sol que llega a la parte superior de la atmósfera está formada por radiación ultravioleta, luz visible y radiación infrarroja. Cuando esta energía se aproxima a la superficie de la Tierra es absorbida por el ozono, el vapor de agua y otros componentes de modo que, en realidad, llega un 49% de la radiación infrarroja, un 42% de la luz visible y un 9% de radiación ultravioleta. Esto significa que parte de la energía vuelve al espacio [2].

Según la cantidad de radiación infrarroja que emite la Tierra, se conoce que la temperatura en la misma debe de estar en torno a los -18°C, pero esto no es así. Actualmente, dicha temperatura presenta un valor de 15°C debido a la diferencia entre la energía que hay en la Tierra y la que se refleja, que es aquella que vuelve al espacio lentamente y es capturada por la nube de gases atmosféricos como el CO₂, NO_x y CH₄. Otros gases que se encuentran en una proporción más pequeña en la atmósfera y que también contribuyen al efecto invernadero son los PFC y HFC (que se pueden encontrar en aerosoles y extintores) y el SF₆, que se trata de un gas aislante. [10].

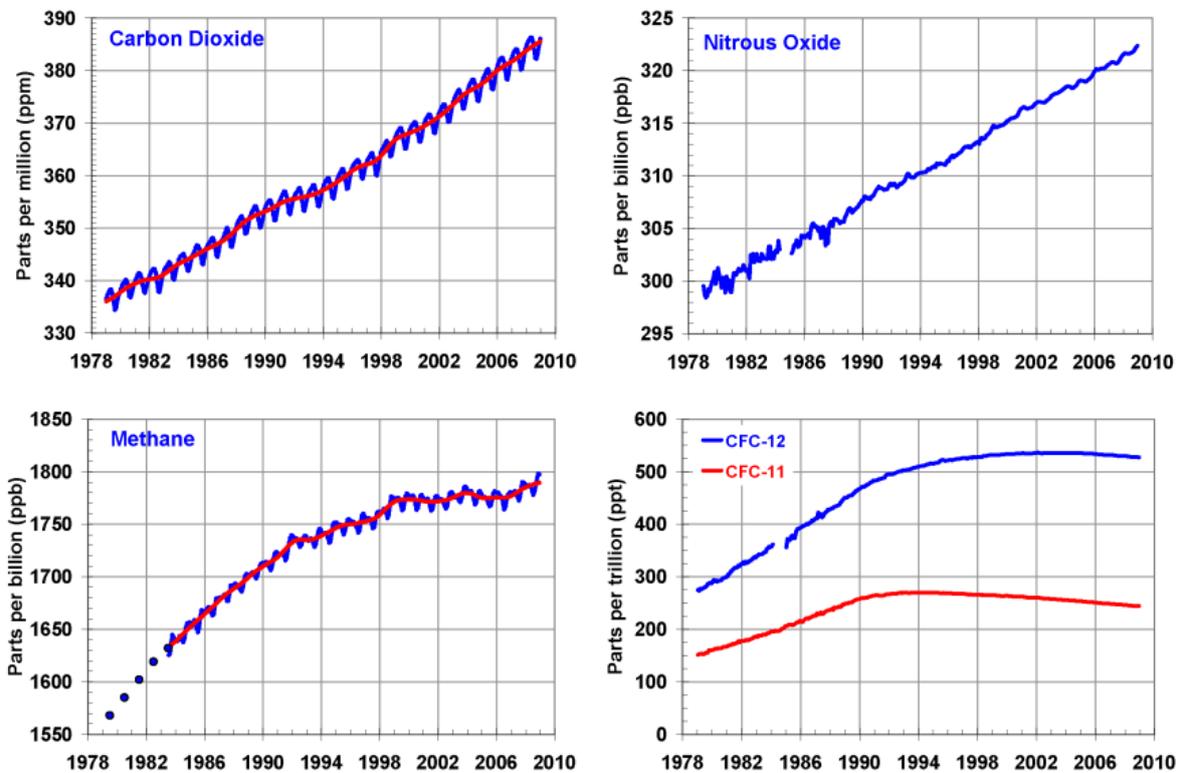


Figura 1. Concentración de gases de efecto invernadero (tomado de la web: <http://www.naturamedioambiental.com/2010/09/reduciendo-las-emisiones-de-gases-de.html>)

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los gases principales que contribuyen al desarrollo del efecto invernadero es el dióxido de carbono (como se puede observar en la Figura 1). Sus emisiones han aumentado significativamente en los últimos años pasando de 280 ppm en el año 1790 a 389 ppm en el 2010. Esto se debe particularmente a dos tipos de fenómenos: el uso de combustibles fósiles como fuente de energía y la deforestación, que provoca una disminución de la producción de oxígeno y un menor consumo de CO_2 en el proceso de fotosíntesis [1]. Existen también causas o procesos naturales que hacen aumentar la cantidad de dióxido de carbono existente en la atmósfera. Entre éstas se pueden destacar las erupciones volcánicas, donde se producen unas 250 millones de toneladas de CO_2 anuales, el cambio en la órbita de traslación y del ángulo de rotación de la Tierra (que provoca una variación de la energía del Sol que incide sobre la Tierra) y la variación de la composición de la atmósfera. [8] El problema del efecto invernadero, se incrementa aún mas sabiendo que la duración media del CO_2 en el ambiente es de unos cien años. Además, las reacciones

que se producen en el ambiente son discontinuas y sus efectos no se pueden observar de una forma inmediata, sino con el paso de los años lo que agrava aún más los impactos en el medio.

Todos estos fenómenos contribuyen al incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero de una forma acelerada, haciendo que los niveles del principal contaminante atmosférico (el dióxido de carbono) sufran un crecimiento exponencial como se puede ver en la siguiente figura:

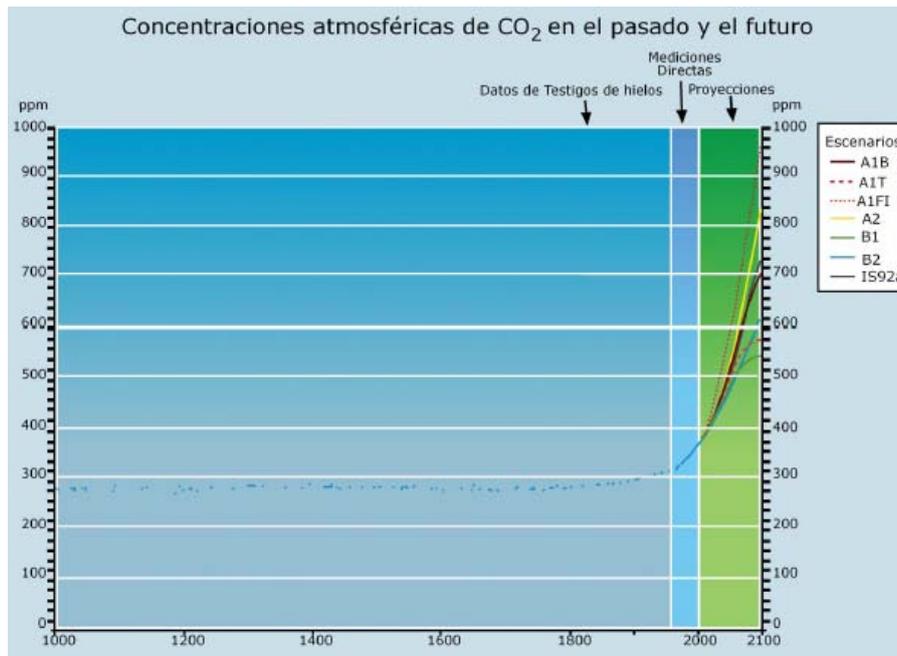


Figura 2. Concentración atmosférica de CO₂ a lo largo de los años (tomado de: <http://dsostenible.com.ar/situacion-inter/clima/prg2001e.html>)

La Figura 2 presenta los valores de las emisiones de dióxido de carbono desde el año 1000 hasta la actualidad, haciendo incluso una predicción futura hasta el año 2100. Como se puede observar, a partir de la primera revolución industrial (finales del siglo XVIII y principios del XIX) las emisiones de este gas comienzan a incrementarse de forma acentuada, periodo que se corresponde con la zona señalada en azul claro. Finalmente, la zona verde resulta ser la más crítica pronosticando también las futuras emisiones en los próximos cien años. Por tanto, de continuar así, en el año 2100 la cantidad de carbono emitido a la atmosfera podría alcanzar los 1000 ppm.

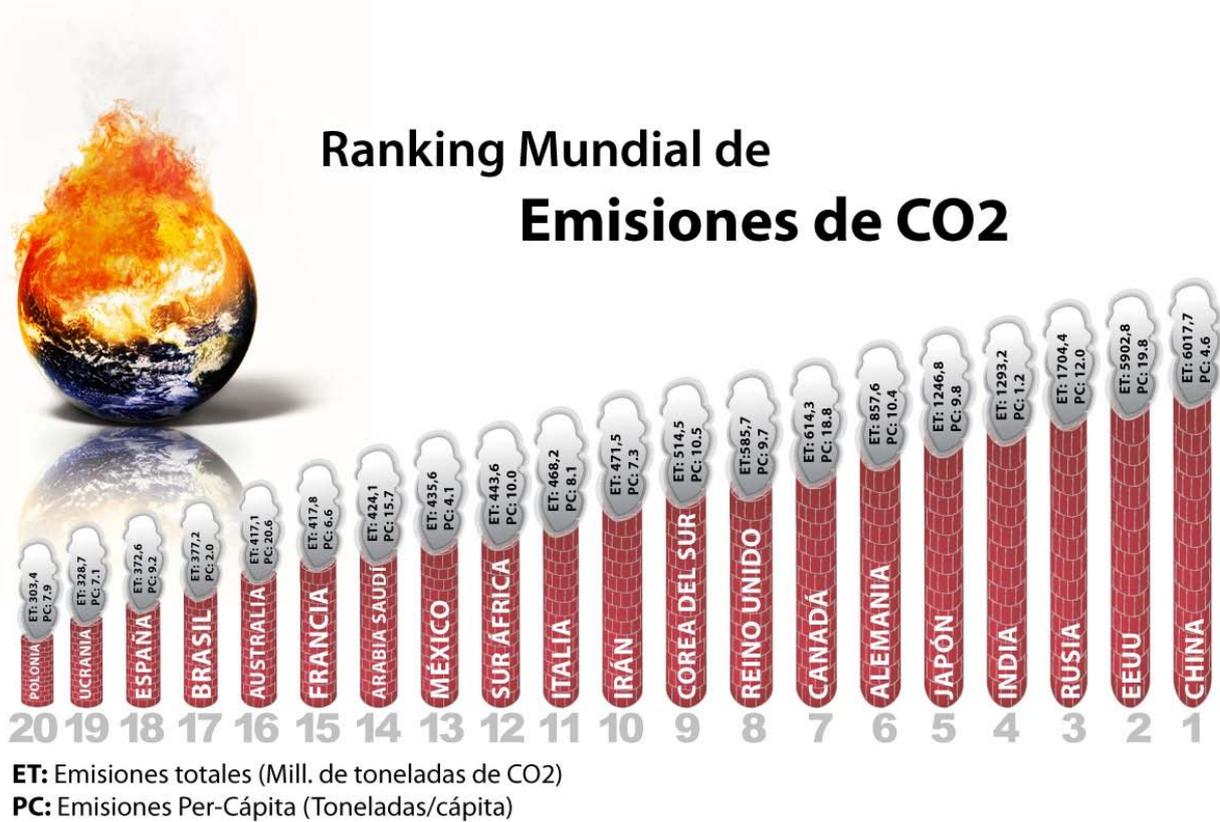


Figura 3. Emisiones producidas por los diferentes países (tomado de la web:

<http://www.expoknews.com/2009/09/23/ranking-de-emisiones-de-co2-en-el-mundo/>)

Tanto China como Estados Unidos son los dos países principales emisores de dióxido de carbono, pudiendo concentrar entre ambos el 40% de las emisiones totales. Por ello, debido a sus erróneos procedimientos que les han llevado a tales magnitudes, ambos se han comprometido a descender drásticamente su contaminación para el año 2020 [52].

Todos estos datos de emisiones tienen como consecuencia el cambio climático global que está sufriendo la Tierra desde hace años. La evidencia de ello se refleja, fundamentalmente, en el aumento de la temperatura del aire y de los océanos y en la fusión de los glaciares y, como consecuencia, en el aumento del nivel del mar [2]. También se puede apreciar en las inundaciones de los terrenos costeros y ciudades, temperaturas intensas, extinciones de animales y plantas, aparición de enfermedades tropicales, etc.

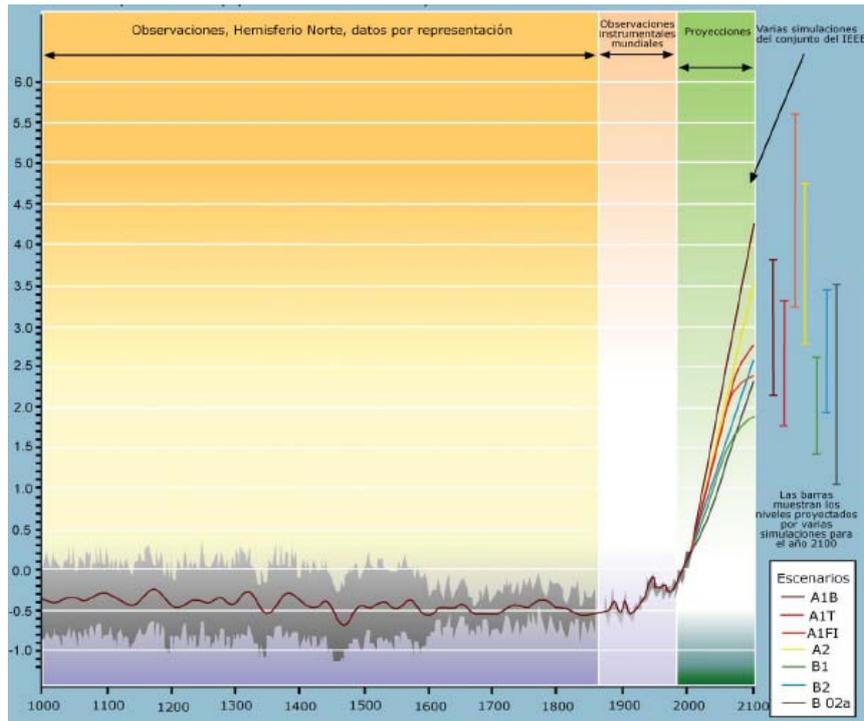


Figura 4. Variación de la temperatura en la Tierra (tomado de: <http://dsostenible.com.ar/situacion-inter/clima/prg2001e.html>)

En la figura 4 se puede observar la variación de temperatura que ha sufrido la Tierra en el transcurso del tiempo. La línea recta representa una media de las variaciones, mientras que la zona gris es el límite de confianza del 95% de los datos anuales. Para el periodo comprendido entre 1860 y 2000 se pueden apreciar las observaciones de las variaciones anuales y mundiales. Desde el 2000 al 2100, viene reflejada una predicción futura para siete escenarios diversos que son empleados por el IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Es en esta zona donde se puede apreciar que se lleva a cabo el aumento más drástico [8]. En general, se puede resumir que la temperatura global ha aumentado 0.8°C en los 100 últimos años y la mayor parte de este aumento ha tenido lugar en la última treintena.

1.2. Técnicas y aspectos legislativos para evitar el cambio climático

Para contrarrestar el cambio climático global, algunos gobiernos mundiales han adoptado una serie de medidas tratando así de disminuir la cantidad de emisiones de gases a la atmósfera. La estrategia empleada incluye la reducción del consumo de energía y un uso eficiente de la misma, la disminución del empleo de combustibles fósiles como fuente de energía, el aumento del uso de las

energía renovables, el empleo de la absorción biológica de dióxido de carbono (se encuentra en estudio) y la adopción de un sistema de captura y almacenamiento de anhídrido carbónico (CCS) [1]. En la siguiente tabla se pueden observar los diversos métodos de captura y secuestro del gas.

Tabla 1. Métodos de almacenamiento de CO₂ (tomado de [1]).

CO ₂ storage method	Advantages	Disadvantages	Cost ^a (US\$/t CO ₂ stored) [16]
Geologic sequestration	<ul style="list-style-type: none"> • Feasible on a large scale • Substantial storage capacity known • Extensive experience • Low cost 	<ul style="list-style-type: none"> • Monitoring necessary • Leakage possible 	0.5e 8.0 (storage) 0.1e 0.3 (monitoring)
Ocean carbon sequestration	<ul style="list-style-type: none"> • Large storage capacity 	<ul style="list-style-type: none"> • Temporary storage • Potential harmful effects on aquatic microbes and biota 	6e 31 (pipeline) 12e 16 (tanker)
Industrial use	<ul style="list-style-type: none"> • CO₂ incorporated into valuable products 	<ul style="list-style-type: none"> • Limited storage capacity • Storage time short 	e
Mineral carbon sequestration	<ul style="list-style-type: none"> • Only known form of permanent storage • Minerals required available in quantities capable of binding all fossil-fuel bound carbon • Carbonation products environmentally benign 	<ul style="list-style-type: none"> • Energy intensive • High cost 	50e 100

La tecnología CCS puede limitar las emisiones procedentes de la actividad humana, capturando el anhídrido carbónico y almacenándolo de una forma definitiva. Las opciones existentes para dicho almacenamiento pueden ser diversas: almacenamiento geológico, marino o mineral [7]. El proceso presenta tres pasos que se describen a continuación:

- Se captura el dióxido de carbono separándolo de la corriente gaseosa. Actualmente los métodos de captura existentes son la pre-combustión, la post-combustión y la oxi-combustión [7].

La pre-combustión se basa en la gasificación del combustible con oxígeno para formar gas de síntesis (H₂ y CO), de modo que la combustión de este gas no produzca CO₂ pero sí vapor de agua. Posteriormente, al monóxido de carbono se le hace reaccionar con dicho vapor de agua para dar lugar a la producción de hidrógeno y dióxido de carbono. De la mezcla formada, el CO₂ se separa mediante un proceso de absorción y se prepara para su transporte.

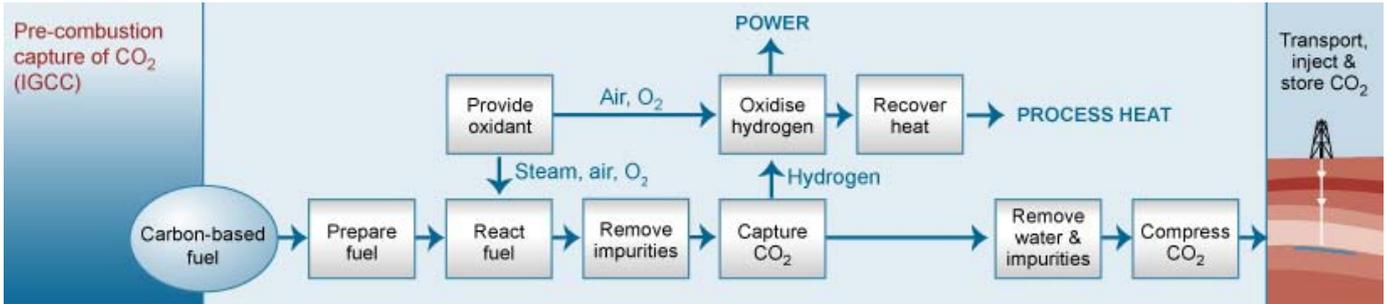


Figura 5. Esquema del proceso de pre-combustión (tomado de la web: <http://www.geos.ed.ac.uk/scs/capture/precombustion.html>)

La post-combustión separa el CO₂ de los gases obtenidos en el proceso de combustión. La extracción se suele realizar a baja presión a partir del gas de expulsión, que presenta un contenido en dióxido de carbono comprendido entre el 2 y 25%. Para ello se pueden emplear procesos físicos de captura de CO₂, pero en general, se suelen usar disolventes químicos debido a que son menos dependientes de la presión parcial (que resulta ser baja en los gases de escape). Sin embargo, estos disolventes requieren mayor energía para su regeneración. Dentro de ellos, se emplean frecuentemente aminas ya que es el proceso más desarrollado, aunque su contenido en oxígeno resulta corrosivo. También la reactividad de éstas con los dióxidos de azufre y nitrógeno hacen que vaya perdiendo su eficacia siendo necesaria su reposición o eliminación de dichos gases [53].

Principalmente el proceso de post-combustión consiste en hacer pasar los gases por una columna de absorción donde el disolvente reacciona con el CO₂ enlazándolo químicamente. Una vez hecho esto, dicho disolvente se lleva a otro compartimento donde se calienta para proceder a la separación del dióxido de carbono y a la regeneración del propio disolvente [53].

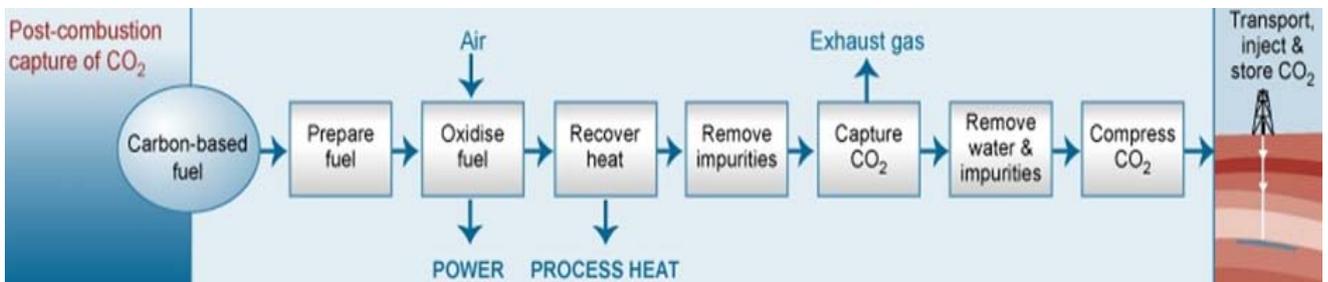


Figura 6. Esquema del proceso de post-combustión (tomado de la web: <http://www.geos.ed.ac.uk/scs/capture/precombustion.html>)

En el caso de la oxi-combustión el combustible se quema con oxígeno puro en lugar de aire para evitar que el CO₂ se separe del nitrógeno atmosférico en los gases de escape. Una ventaja de esta técnica es facilitar el ‘retrofitting’ de las instalaciones, que consiste en el acondicionamiento de las plantas añadiendo la posibilidad de capturar CO₂[53].

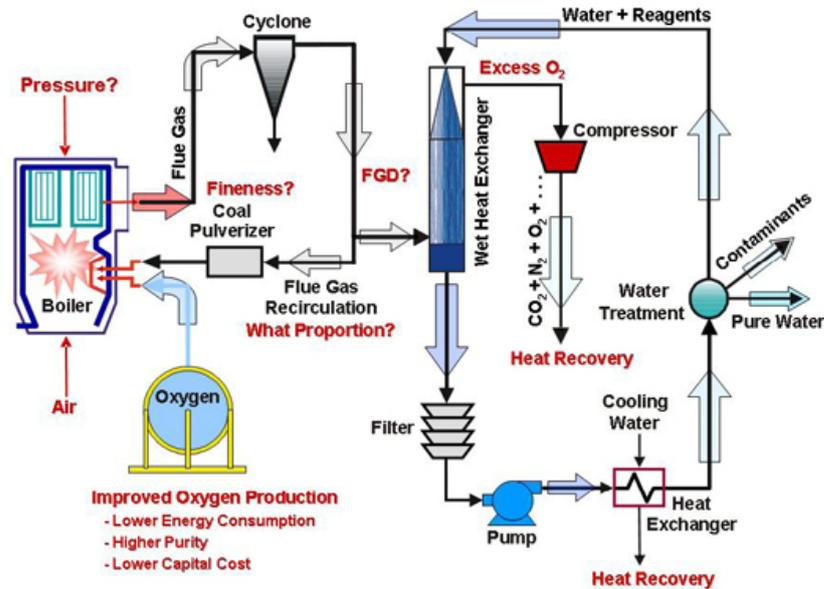


Figure 7. Esquema del proceso de oxi-combustión (tomado de la web:

<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/co2/oxy-combustion/chem-looping.html>)

A continuación se muestran el estado de desarrollo e implantación en el que se encuentran los diversos procedimientos de captura de dióxido de carbono. Como se aprecia en la siguiente figura la tecnología más empleada es la pre-combustión. Por otra parte, la post-combustión se puede considerar en un estado pionero pero no se ha detectado ninguna gran instalación productiva que aporte datos sobre su proceso tecnológico. Y finalmente se tiene la oxi-combustión, que también es empleada en buena parte de los procesos [53].

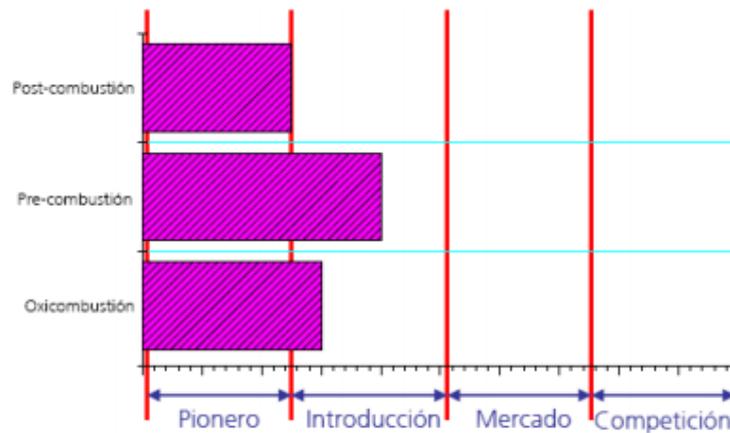


Figura 8. Estado de desarrollo de cada una de las subtecnologías dentro de la energía de captura y almacenamiento de CO₂ (tomado de [54]).

- Se transporta el dióxido de carbono al lugar de almacenamiento. Para ello, el gas se comprime reduciendo de esta manera su volumen y manteniendo la presión necesaria que requiere el proceso. Es importante controlar las pérdidas de carga que pueda sufrir el gas desde el punto de captura hasta el de inyección. Una vez realizada la compresión el transporte se puede realizar de diversas formas, empleando camiones para pequeños proyectos y gaseoductos o tuberías en procesos industriales a gran escala [7].
- Se almacena el anhídrido carbónico, generalmente, en formaciones geológicas. Este proceso es el más complejo de los que componen el confinamiento del dióxido de carbono. La selección del emplazamiento es una labor vital, que requiere el estudio detallado de numerosos parámetros que definen la idoneidad o la no utilización del lugar escogido. Los lugares más destacados para llevar a cabo el almacenamiento son, entre otros [7]: yacimientos de petróleo agotados, yacimientos de gas exhaustos, capas de carbón no explotables con posibilidades de recuperación de metano, formaciones profundas de agua salada, formaciones de pizarras bituminosas con altos contenidos en materia orgánica, áreas geotérmicas de baja entalpía y yacimientos salinos susceptibles de disolución.

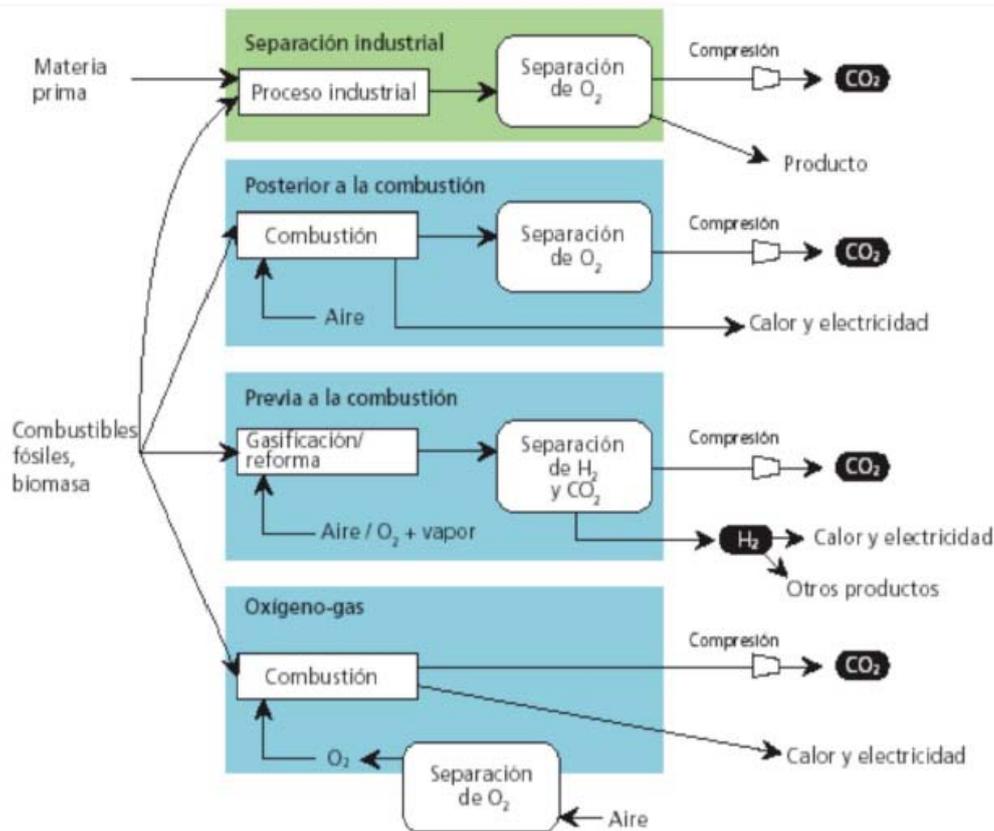


Figura 9. Representación esquemática de los sistemas de captación y almacenamiento del dióxido de carbono (tomado de [7]).

Los principales métodos técnicos de almacenamiento son los siguientes:

- Almacenamiento geológico: en formaciones geológicas como ya se ha comentado anteriormente.
- Almacenamiento oceánico: liberación directa en la columna de agua oceánica o en el fondo oceánico.
- Fijación industrial de dióxido de carbono en carbonatos inorgánicos.

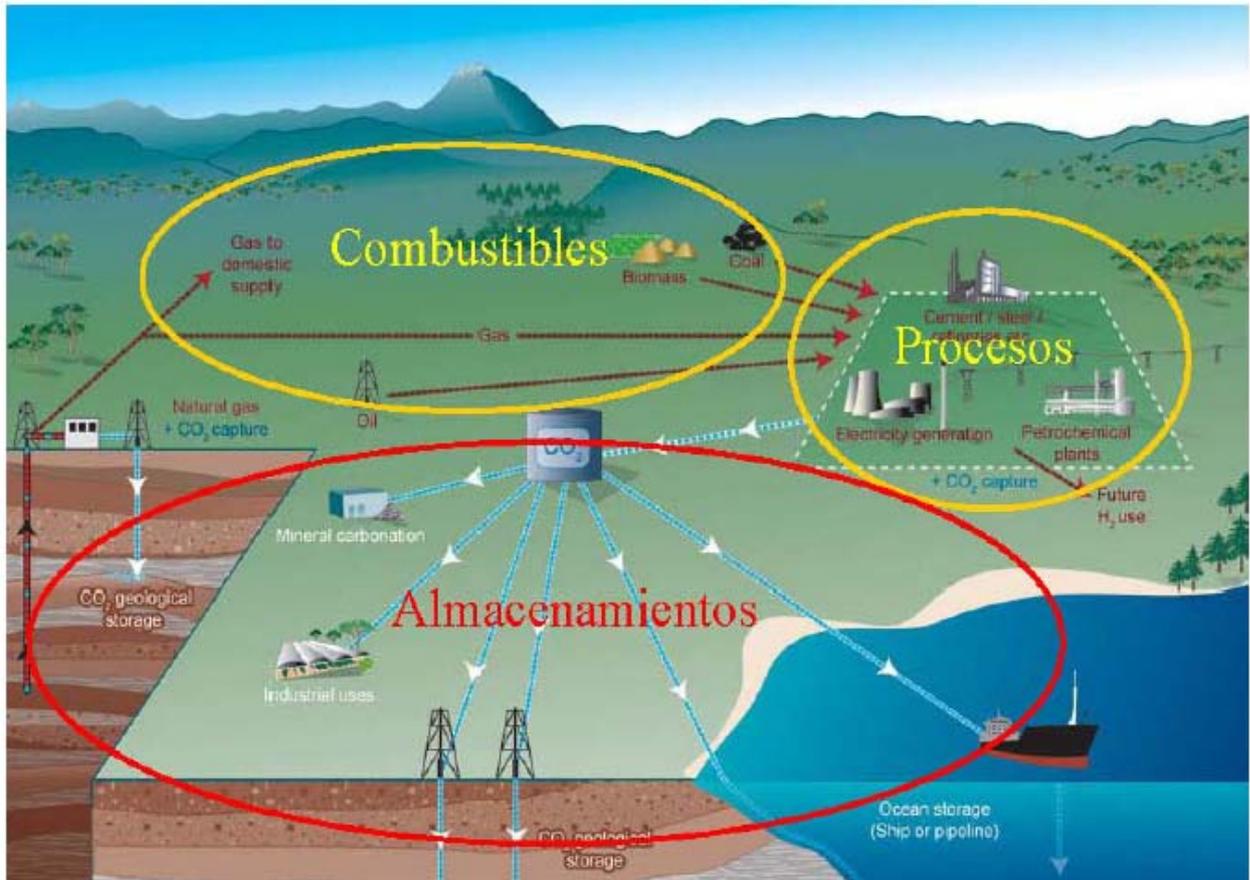


Figura 10. Diagrama esquemático de los posibles sistemas CCS (tomado de [7]).

El desafío de la captura y almacenamiento de dióxido de carbono es acelerar el proceso de carbonatación y examinar el calor de reacción necesario empleando la mínima energía posible y evitando la pérdida de material. Sin embargo, en el caso de la carbonatación siempre se requiere un aporte de energía, lo que produce un encarecimiento del proceso. Esto hace que la aplicación industrial no sea posible en la actualidad [1].

La tecnología de la captura de anhídrido carbónico se basa principalmente en un proceso de erosión de la roca, donde el ácido carbónico generado debido a la disolución de CO₂ en el agua de lluvia, es neutralizado con minerales alcalinos para formar los correspondientes carbonatos minerales. El producto obtenido se presenta en estado sólido y no existe posibilidad de liberar el dióxido de carbono capturado una vez que se ha llevado a cabo el proceso [1].

En comparación con otras técnicas, la captura mineral de CO₂ presenta una serie de ventajas. Primero, se trata de un proceso químico donde todos los productos son estables termodinámicamente. Además, el almacenamiento es definitivo y seguro, el consumo de energía y coste no es demasiado elevado y se puede limitar la naturaleza exotérmica de la reacción de carbonatación. Pero también

existe una desventaja debido a que para llevar a cabo el proceso se necesita una elevada cantidad de material que contenga una proporción adecuada de calcio y magnesio para realizar la captura de CO₂ en una escala global [11].

Es importante destacar que las investigaciones en este campo han concluido que el itinerario acuoso es el mejor para el desarrollo óptimo del proceso debido a las condiciones técnicas y económicas que presenta [11].

1.3. Principales industrias productoras de dióxido de carbono

La industria pesada es, por definición, la más contaminante de todas. Se entiende como tal aquella que emplea grandes cantidades de productos brutos para ser transformados y poder ser utilizados como materia prima por otros sectores industriales. Los principales sectores que se pueden encontrar dentro de ésta son la industria metalúrgica y la industria química [18].

- *Industria metalúrgica:* se trata del sector industrial que incluye actividades relacionadas con el procesamiento de metales para la fabricación de piezas, máquinas y herramientas que se necesitan en otros sectores económicos. Dentro de este tipo de industria se encuentra la de producción de acero, que se describirá más en detalle con posterioridad [25].
Este tipo de industrias permite también tener asociadas otras formas de rendimiento como la producción de energía eléctrica en altos hornos o la obtención de cemento. Son las conocidas como plantas de cogeneración generadoras de gran cantidad de contaminantes [26].
- *Industria química:* tiene como finalidad transformar las materias primas en productos elaborados de forma masiva. Existen diversos tipos dependiendo del producto que se fabrique siendo necesarias en todas ellas unas elevadas cantidades de energía y de materias primas [19]. Por ello, el proceso productivo puede llegar a ser muy complejo, proporcionando así un gran valor añadido al producto final obtenido y su localización no depende tanto de la proximidad de los recursos como en el caso de la metalúrgica. Gran cantidad de sustancias de desecho son liberadas al medio contaminando aguas y terrenos y su impacto ambiental, en muchas ocasiones se desconoce [26].

En la siguiente figura se pueden observar las principales industrias contaminantes donde, una de las más destacadas es la del acero con un 27%, seguida de los minerales no metálicos, también con un 27% y la industria química con un 17% [30].

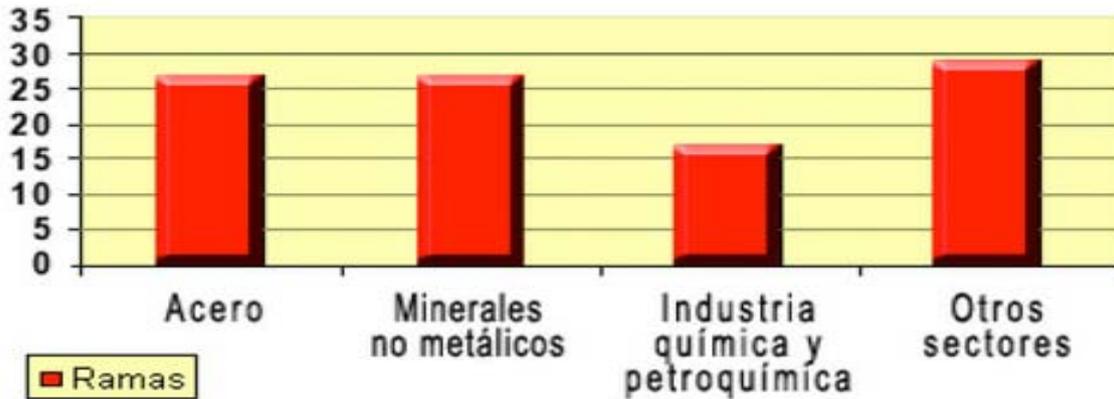


Figura 11. Comparación de las industrias más contaminantes (tomado de la web: <http://www.energiaadebate.com/Articulos/septiembre2007/bazan17sep2007.htm>)

En cuanto a las áreas industriales más destacadas en el mundo:



Figura 12. Áreas industriales en el mundo (tomado de la web: http://alexcarmar.blogspot.it/2011/02/principales-zonas-industriales-del_02.html)

Se puede observar que destacan tres zonas principales, una en América del Norte y dos en Europa. Esto se debe a la elevada productividad y actividad industrial desarrollada en algunos países occidentales [30]. También se puede contemplar la gran actividad industrial asiática, siendo ellos

junto con EE.UU los principales causantes del aumento de las emisiones de gases contaminantes a la atmosfera en los últimos años.

1.4.El acero y su proceso productivo

Como se ha mencionado anteriormente, una de las industrias más contaminantes es la productora de acero (siderúrgica). Tiene especial interés debido a que de ella se extraen las escorias que se emplean en el proceso de carbonatación para la captura y almacenamiento del dióxido de carbono, por lo que a continuación se va a describir el proceso productivo del mismo así como la obtención de los materiales residuales más destacados.

El acero es una aleación de hierro y carbono con una proporción que oscila entre 0.03 y 2%. En ocasiones se pueden añadir otros elementos específicos tales como Cr o Ni con propósitos determinados. Sus propiedades físicas dependen fundamentalmente de la cantidad de carbono que posean y de su distribución. Antes del tratamiento térmico al que son sometidos, generalmente están formados por tres sustancias, ferrita, perlita y cementita. La ferrita, blanda y dúctil, es hierro con pequeñas cantidades de carbono y otros elementos en disolución. La cementita se trata también de un compuesto de hierro con un 7% de carbono, siendo de gran dureza y muy quebradiza. Y, finalmente, la perlita es una mezcla de ferrita y cementita con una composición específica y una estructura característica, teniendo propiedades físicas intermedias entre sus dos componentes. La resistencia y dureza de un acero que no ha sido térmicamente tratado, depende de las proporciones que presente de estos tres ingredientes [20].

La producción mundial de esta aleación se ha ido incrementando con los años hasta llegar a principios del 2011 a las 1259 millones de toneladas. Los principales países productores son China, Japón, EE.UU, Rusia, India y Corea del Sur, que en conjunto llegan a obtener el 70% de todo el acero producido mundialmente [28].



Figura 13. Producción mundial de acero (tomado de [28]).

En cuanto al proceso productivo, el acero se puede obtener a partir de dos materias primas fundamentales:

- El arrabio, que se obtiene de minerales en instalaciones dotadas de un alto horno
- Las chatarras, tanto férricas como inoxidable

Para llevar a cabo la fabricación de acero a partir de arrabio, se emplea un convertidor de oxígeno, mientras que si se parte de la chatarra, se emplea únicamente un horno de arco eléctrico (proceso electro-siderúrgico). En este tipo de procesos se puede utilizar casi el 100% de la chatarra metálica como materia prima, convirtiéndose en un proceso mucho más favorable desde el punto de vista ecológico [21].

El acero es uno de los materiales más antiguos empleados por la Humanidad. Su proceso de fabricación ha ido evolucionando desde los pequeños hornos artesanales empleados para producir aleaciones a partir del calentamiento de masa mineral o vegetal, pasando por hornos de crisol abierto y hornos Bessemer, hasta llegar a los empleados en la actualidad, como el horno de oxígeno básico o el horno de arco eléctrico [22].

1.4.1. Fabricación en horno eléctrico

Su obtención se basa, fundamentalmente, en la fusión de chatarras por medio de una corriente eléctrica. En este proceso, la materia prima principal es la chatarra, la cual es sometida a una serie de

controles e inspecciones para llegar a obtener como producto el mejor acero posible. La calidad de ésta depende de tres factores:

- Su facilidad para ser cargada en el horno
- Su comportamiento en fusión
- Su composición, siendo fundamental la presencia de elementos residuales que sean difíciles de eliminar en el horneado.

El horno consiste en un recipiente cilíndrico de chapa gruesa forrado de material refractario que alberga el baño de acero líquido y escoria. El resto, está formado por paneles refrigerados por agua. La bóveda suele ser desplazable para permitir una mejor carga de la materia prima a través de unas cestas [22].

Las condiciones de refinado en este tipo de hornos se pueden regular de forma más estricta por lo que son empleados para la obtención de aceros inoxidable y aceros aleados. Presentan unos electrodos conectados a un transformador que proporcionan unas condiciones de voltaje e intensidad adecuadas para hacer saltar el arco, en función de la fase de operación del horno.

Es importante destacar uno de los orificios que contienen en la bóveda ya que es por donde se captan los gases producidos en la combustión, que posteriormente serán sometidos a diversos tratamientos para la reducción de su impacto ambiental [22].

El horno va asentado sobre una estructura oscilante que permite bascular para poder extraer la escoria y llevar a cabo el vaciado del baño. En el proceso productivo se pueden distinguir principalmente dos fases:

- *Fase de fusión:* una vez introducida la chatarra en el horno y los agentes reactivos y escorificantes (como la cal) se desplaza la bóveda hasta cerrar el horno y los electrodos se separan una distancia adecuada, hasta fundir completamente los materiales cargados. El proceso se repite sucesivamente hasta completar la carga del horno, constituyendo así una colada de acero.
- *Fase de afino:* se lleva a cabo en dos etapas. La primera se realiza en el propio horno y la segunda en un horno de cuchara. En el primer afino se analiza la composición del baño fundido y se procede a la eliminación de las impurezas existentes como pueden ser el silicio, magnesio, fósforo, etc ajustando la composición química mediante la adicción de

ferroaleaciones que contengan los elementos necesarios para ello como el cromo, níquel, molibdeno, vanadio o titanio.

El acero obtenido se vacía en una cuchara de colada, revestida con un material refractario que hace la función de cuba de un segundo horno de afino en el que termina de ajustarse la composición del acero y se le da la temperatura adecuada para la siguiente fase del proceso de fabricación.

Tabla 2. Principales reacciones químicas del afino (tomado de [21]).

Elemento	Forma de eliminación	Reacción química
Carbono	Al combinarse con el oxígeno se quema dando lugar a CO y CO ₂ gaseoso que se elimina a través de los humos.	$2 C + O_2 \rightarrow 2 CO$ $2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$
Manganeso	Se oxida y pasa a la escoria. Combinado con sílice da lugar a silicatos.	$2 Mn + O_2 \rightarrow 2 MnO$ $MnO + SiO_2 \rightarrow \text{silicatos}$
Silicio	Se oxida y pasa a la escoria. Forma silicatos	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ $SiO_2 + \text{óxidos} \rightarrow \text{silicatos}$
Fósforo	En una primera fase se oxida y pasa a la escoria. En presencia de carbono y altas temperaturas puede revertir al baño. Para fijarlo a la escoria se añade cal formándose fosfato de calcio.	$4 P + 5 O_2 \rightarrow 2 P_2O_5$ $P_2O_5 + 5 C \rightarrow 2 P + 5 CO$ $2 P + 5 FeO + 3 CaO \rightarrow P_2O_5 \cdot 3 CaO + 5 Fe$
Azufre	Su eliminación debe realizarse mediante el aporte de cal, pasando a la escoria en forma de sulfuro de calcio. La presencia de manganeso favorece la desulfuración.	$S + Fe + CaO \rightarrow FeO + SCa$ $S + Fe + MnO \rightarrow SMn + FeO$ $S + Fe + Mn \rightarrow SMn + Fe$

Una vez finalizado el afino se transporta la colada hasta una artesa receptora y así sucesivamente hasta obtener los tres tipos de coladas: colada continua, colada de lingotes y colada convencional. La colada continua es un proceso siderúrgico en el que el acero se vierte directamente sobre un molde de fondo desplazable, cuya sección transversal tiene la forma geométrica del semiproducto que se desea fabricar. Recibe este nombre debido a que se vierte sin parar hasta que se acaba el contenido de la cuchara y es importante mencionar que los costes son escasos debido al bajo consumo de energía que conlleva. En cuanto a la colada de lingotes, se forma vertiendo el acero en unas lingoteras que tienen una forma determinada dando lugar al producto final una vez enfriado y solidificado. Finalmente, la colada convencional sigue el mismo procedimiento que las anteriores pero no necesita de tratamientos posteriores para su procesamiento [21].

Una vez obtenidas las coladas, tanto la continua como la de lingotes requieren un tratamiento para obtener el producto final. Es entonces cuando aparece la fase de laminado donde se las hace pasar entre dos rodillos o cilindros, que giran a la misma velocidad, para reducir susección transversal mediante la presión ejercida por éstos. En este proceso se aprovecha la ductilidad del acero, es decir, su capacidad para deformarse al aumentar la temperatura. Esto provoca que la laminación se realice a temperaturas comprendidas entre 1250°C al inicio del proceso y 800°C al final del mismo [21].

Esta elevación de la temperatura al comienzo de la fase de laminado se consigue mediante hornos de recalentamiento hasta obtener un valor óptimo que permita a los subproductos obtenidos (las coladas solidificadas) ser introducidos en el tren de laminación. Generalmente estos hornos son de gas y se pueden distinguir tres zonas: precalentamiento, calentamiento y homogeneización. Es importante destacar que la atmósfera en el interior del horno es oxidante para evitar la formación de cascarilla en su interior y que presentan una capacidad aproximada de 60 t/h [55].

El tren de laminación está formado principalmente por rodillos que van reduciendo la sección de la colada obtenida de forma que a medida que esto sucede, va aumentando la longitud del producto transformado y, por tanto, la velocidad de laminación.

Una vez que se han obtenido las barras laminadas, se depositan en una gran placa o lecho de enfriamiento y de ahí serán trasladadas a las líneas de corte a medida, empaquetado y almacenamiento. Es importante tener en cuenta que durante el proceso de laminación se controlan los parámetros que determinan la calidad del producto final como la temperatura inicial de cada una de las coladas, el grado de deformación de cada pasada (para evitar que una deformación excesiva de lugar a posteriores roturas o agrietamientos), el grado de reducción final y el sistema de enfriamiento [21].

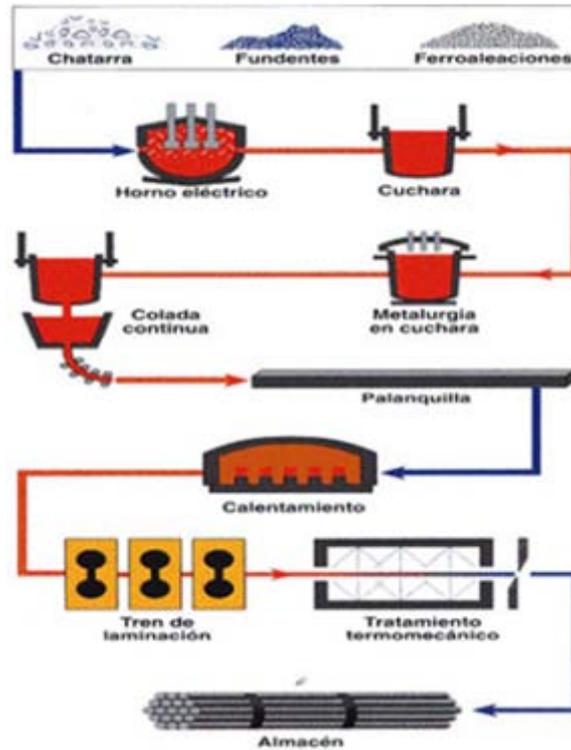


Figura 14. Fabricación de acero en un horno eléctrico (tomado de [21]).

1.4.2. Fabricación en horno de oxígeno básico

Se trata de un horno con forma de pera capaz de producir elevadas cantidades de acero. Para llevar a cabo el proceso el horno debe inclinarse desde su posición inicial para ser cargado con chatarra y con hierro derretido y así poder llevar a cabo el posterior pre-tratamiento. Éste consiste en tratar de reducir la carga del metal de azufre, silicio y fósforo evitando así que aparezcan impurezas en el producto final.

Una vez la alimentación se encuentra en el contenedor se inyecta oxígeno al 99% dentro del acero y del hierro y se quema el carbono haciendo que éste se disuelva en el acero para formar monóxido de carbono y dióxido de carbono, lo que provoca que la temperatura ascienda a 1700°C. Cuando se funde, el metal reduce su contenido de carbono y ayuda a la eliminación de los elementos químicos indeseados [23].

Posteriormente, se mezcla cal viva o dolomita para formar un tipo de residuo que absorbe las impurezas en el proceso de fabricación del acero. Una vez hecho esto el recipiente se vuelca y el acero se vierte en un cazo gigante para su posterior refinado en un horno. En esta etapa se

adicionarán algunos elementos a la aleación para otorgar al acero diversas propiedades que se deseen.

La carga y descarga del horno se realiza por la parte superior por lo que se encuentra montado sobre unos ejes rotatorios que permiten llevar a cabo el procedimiento. Cuando se completa una horneada de acero el oxígeno se corta retirando la lanza por donde se le da paso y se inclina el horno hacia el lado opuesto del vaciado para la recogida de las escorias. Este proceso es capaz de refinar 250 toneladas de acero en un periodo de 30 a 50 minutos dando lugar a un producto final de elevada calidad, lo que hace que, hoy en día sea el más empleado [56].

1.4.3. Contaminantes obtenidos en el proceso de fabricación de acero

Un pequeño resumen del proceso productivo del acero así como las escorias obtenidas y los contaminantes, se puede observar en la siguiente figura:

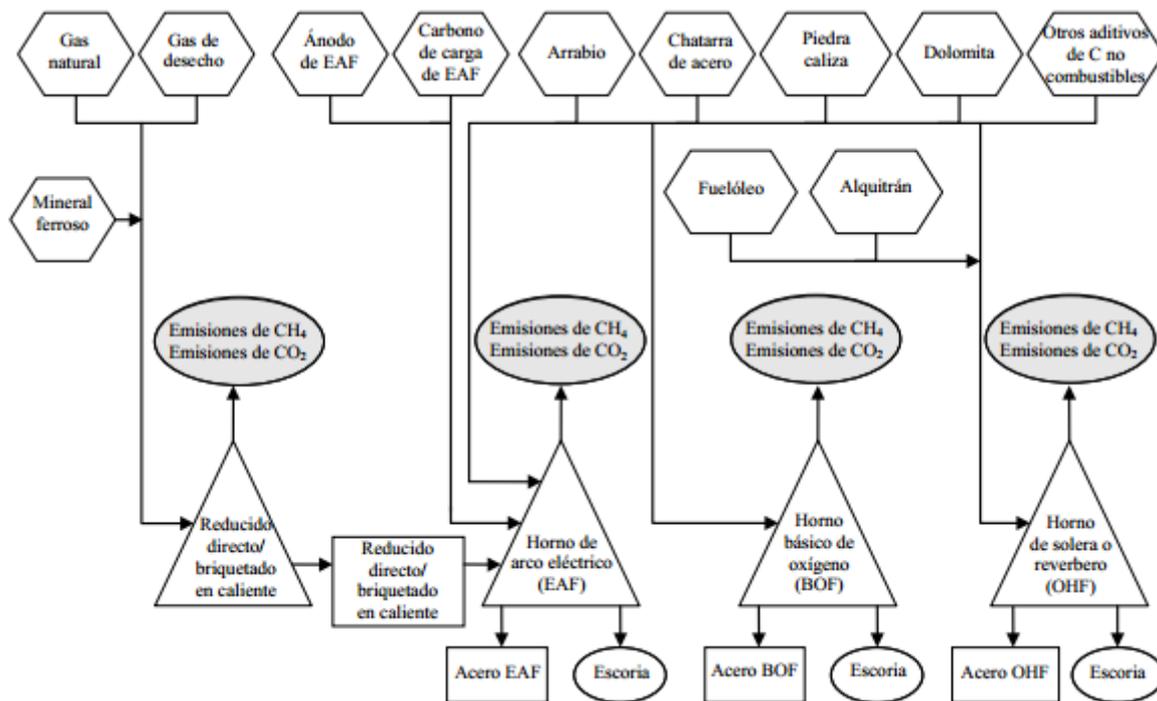


Figura 15. Proceso de producción del acero (tomado de [27]).

Como se puede observar, los principales gases contaminantes obtenidos son el metano y dióxido de carbono, que aparecen en cada una de las etapas de procesamiento. Pero se forman también muchas

más sustancias que resultan nocivas tanto para el medioambiente como para la salud humana. Algunos de los contaminantes atmosféricos más importantes se enuncian a continuación [29]:

- *Sílice*: es la causante de una enfermedad conocida como silicosis que afecta al tracto respiratorio. Su exposición se ha reducido considerablemente gracias a los revestimientos empleados en los hornos y a su automatización.
- *Amianto*: se empleaba como agente térmico e insonorizante pero su uso se ha reducido considerablemente en los últimos años debido a su elevada toxicidad, causando graves lesiones sobre la salud humana.
- *Metales pesados*: en las emisiones generadas en el proceso productivo aparecen algunos metales pesados como plomo, zinc, níquel y manganeso en forma de vapores o partículas.
- *Nieblas de ácido*: generalmente se forman en las áreas de decapado (eliminación de una capa de metal de la superficie del acero) y suelen contener ácido hidroc্লórico y ácido sulfúrico.
- *Compuestos de azufre*: la principal fuente de emisiones de azufre se crea en los hornos al emplear combustibles fósiles o escorias que contienen este elemento.
- *Nieblas de aceite*: se generan en el proceso de laminación en frío, siendo también peligrosas para la salud debido a su acción en las mucosas, el tracto respiratorio o en la piel.
- *Producción de hidrocarburos aromáticos policíclicos*: generalmente aparecen en todos los procesos de combustión y se emiten directamente a la atmósfera.
- *Óxidos de nitrógeno*: se producen en los procesos de combustión. Reaccionan con el oxígeno y con los compuestos orgánicos volátiles en presencia de radiación UV, dando lugar a la formación de ozono. También se combinan con el agua formando ácido nítrico, que a su vez puede reaccionar con el amoníaco para producir nitrato de amonio.
- *Partículas*: son la forma más visible de contaminación y constituyen una mezcla compleja de sustancias orgánicas e inorgánicas. Pueden contener hierro, carbón, coque y caliza y pasan al aire con gran facilidad. Para su reducción algunas productoras de acero han instalado unos precipitadores electrostáticos que limpian los gases residuales mediante una inyección de oxígeno, pero es un método que resulta costoso. Otros empleados pueden ser el empleo de depuradores de humedad, precipitadores de polvos o ciclones.

En cuanto a los contaminantes de las aguas residuales [29]:

- *Sólidos en suspensión:* contienen principalmente óxidos de hierro procedentes de la formación de la cascarilla. También están formados por carbón, lodos biológicos, hidróxidos metálicos y otros sólidos.
- *Metales pesados:* las aguas del proceso de fabricación de acero pueden contener zinc y manganeso mientras que los vertidos procedentes de las áreas de laminación en frío y revestimientos presentan un contenido en zinc, cadmio, aluminio, cobre y plomo. El principal problema de estos contaminantes reside en que no se degradan y, además, combinados con otros (como amoníaco, compuestos orgánicos, aceites, cianuros, disolventes y ácidos) aumentan fuertemente su toxicidad.
- *Aceites y grasas:* las aguas residuales contienen, en ocasiones, aceites y grasas que, generalmente, son insolubles. Sin embargo pueden emulsionarse con detergentes o por agitación y ser empleados en el proceso de laminación en frío. Algunos de estos compuestos oleaginosos aromáticos son tóxicos o contienen sustancias tóxicas como PCB, plomo o metales pesados.
- *Residuos sólidos:* es posible reutilizar la mayoría de los residuos sólidos obtenidos en el proceso de producción. Las escorias producidas así como el propio acero son completamente reciclables.

En la siguiente figura se pueden observar la cantidad de residuos generados en una industria de producción de acero situada en Japón:

	Generación (A) (1.000 toneladas)	Tierras (B) (1.000 toneladas)	Reutilización (A-B/A) %
Escoria			
Altos hornos	24.717	712	97,1
Convertidores	9.236	1.663	82,0
Hornos eléctricos de arco	2.203	753	65,8
Subtotal	36.156	3.128	91,3
Polvo	4.763	238	95,0
Lodos	519	204	60,7
Aceites residuales	81		
Total	41.519	3.570	91,4

Fuente: IISI 1992.

Figura 16. Residuos producidos en la industria del acero (tomado de [29]).

Como se puede observar en la figura 16, el residuo que más se forma son las escorias. Presentan un elevado porcentaje de reutilización lo que se traduce en una reducción importante de los costes de aquellos procesos que las emplean como materias primas (como el caso de la carbonatación acelerada) así como los costes en tratamientos posteriores para evitar el impacto medioambiental que generarían en caso de desecharlas. El polvo también presenta un elevado porcentaje de reutilización mientras que los lodos y aceites son desechados con más facilidad.

1.4.4. Análisis del ciclo de vida del acero

El ACV es una técnica para determinar los aspectos ambientales e impactos potenciales asociados a un producto realizando un inventario de las entradas y salidas relevantes del sistema, evaluando los impactos ambientales ligados a esas entradas y salidas e interpretando los resultados de las fases de inventario e impacto en relación con los objetivos del estudio [31].

Se puede realizar un análisis del ciclo de vida para cualquier proceso, servicio o actividad considerando todas y cada una de las etapas que constituyen su vida útil. La estructura a seguir se representa como una casa con cuatro habitaciones donde se establecen las correspondientes normas que son: ISO14040, ISO14041, ISO14042 e ISO14043 [32]. En la norma ISO14040, se establecen los fundamentos de la Evaluación del Ciclo de Vida, es decir, el marco metodológico, y se explica de forma breve cada una de las fases, la preparación del informe y la revisión crítica. Las tres normas restantes detallan cada una de las fases del ACV: definición de la meta, alcance y análisis del inventario, evaluación del impacto del ciclo de vida e interpretación de los datos, respectivamente [57].

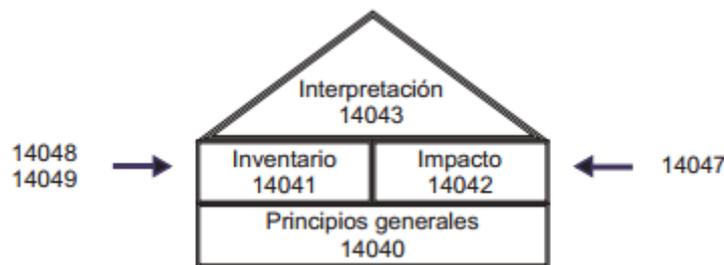


Figura 17. Estructura del ACV (tomado de [32]).

Cerca del 43% de la producción mundial de acero es reciclada en forma de chatarra, y este proceso se puede llevar a cabo un número de veces indefinidas sin que el material pierda su calidad. Además,

dicho material presenta unas propiedades idóneas para su reciclado, por lo que se debe incidir en este campo de trabajo para conseguir aumentar su propagación [35].

Con el paso de los años la actividad industrial ha ido aumentando de manera exponencial y con ellos también las emisiones producidas como se puede observar a continuación para el caso concreto del acero y el cemento (productos relacionados directa o indirectamente con el proceso de carbonatación acelerada) [39]:

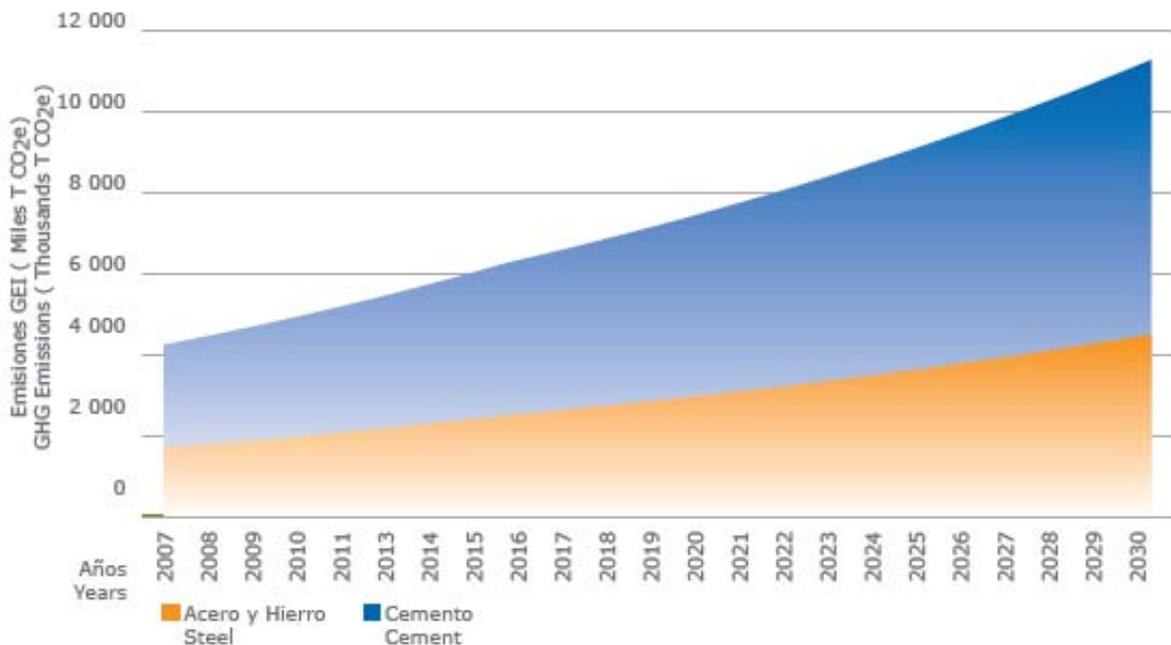


Figura 18. Emisiones de GEI en procesos industriales (tomado de [39]).

En la figura 18 también se detalla una proyección futura de las emisiones, en la cual se deduce que se van a seguir incrementando de manera significativa. Por ello, es necesario impulsar el reciclado de productos contribuyendo no sólo al ahorro energético sino también a la reducción de las emisiones de GEI (Gases de Efecto Invernadero). Un ejemplo de ello se puede observar en la siguiente figura, donde se ve con claridad como gracias a los procesos de reciclado el nivel de CO₂ emitido a la atmósfera ha sufrido un descenso importante [36].

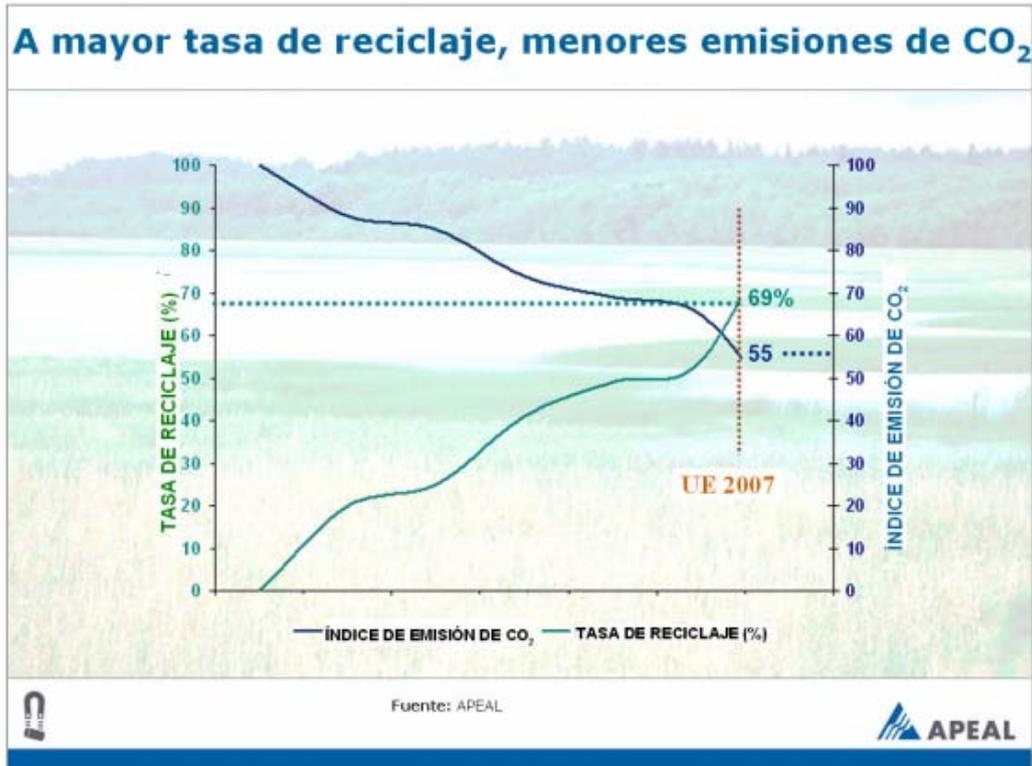


Figura 19. Ventajas medioambientales del reciclado (tomada de [37]).

Las propiedades metálicas que presenta el acero resultan muy ventajosas para llevar a cabo una separación física tanto en flujos de desecho como en plantas de construcción o demolición, usando imanes para separar el metal del resto de residuos [21].

Además, la escoria generada en el proceso de producción de acero también puede ser reciclada, siendo usada como cemento o áridos en la construcción de carreteras y muros. Esta utilización resulta enormemente beneficiosa, no solo por la reducción del impacto ambiental que conlleva (disminución de las emisiones de CO₂ por la calcinación del material calcáreo) sino también por la menor cantidad de residuo generado. Se estima que por la creación de una tonelada de escoria se ahorran entre 3 y 5 GJ de energía, evitándose la cocción de 1000 kg de calcárea, lo que genera entre 900 y 1200 kg de CO₂[21].

A continuación se va a desarrollar más detenidamente el análisis de ciclo de vida de la producción de acero siguiendo las etapas que se detallan en la siguiente figura [34]. Es importante destacar que los datos que se ofrecen a continuación son basados especialmente en la industria siderúrgica española y a nivel europeo.

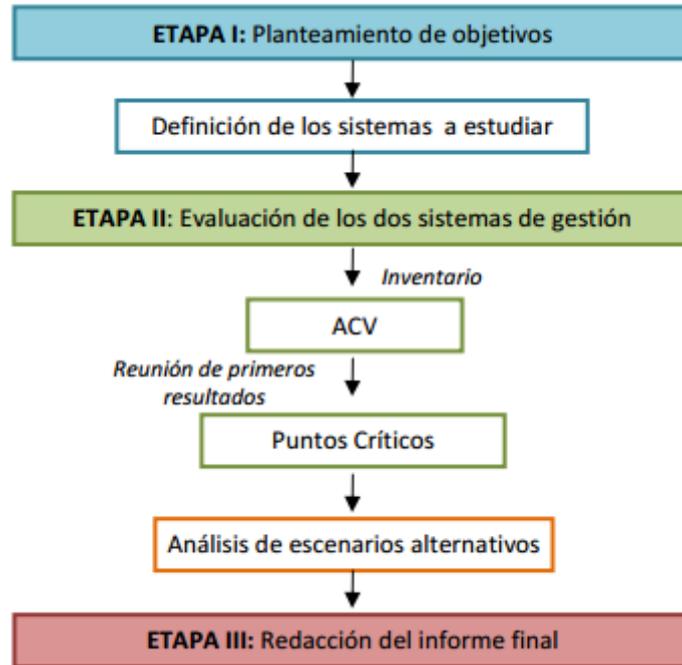


Figura 20. Esquema de trabajo (tomado de la web:

http://retorna.org/mm/file/Documentacion/febrero2011_estudiocompletoACV.pdf).

1.4.4.1. Planteamiento de los objetivos

Se definen los objetivos del estudio así como el alcance del mismo. Posteriormente, se establecen las hipótesis y consideraciones a tener en cuenta en función de la complejidad del mismo.

El objetivo principal del estudio es la valoración del impacto ambiental del proceso así como las posibles reducciones de la contaminación producida por el mismo [34]. En esta fase, se emplea como herramienta el SIG (Sistema de Información Geográfica) cuyo objetivo fundamental es almacenar, modelar, analizar y desplegar la información geográficamente referida. Para el caso del acero un ejemplo de ellos se puede observar en la figura siguiente:

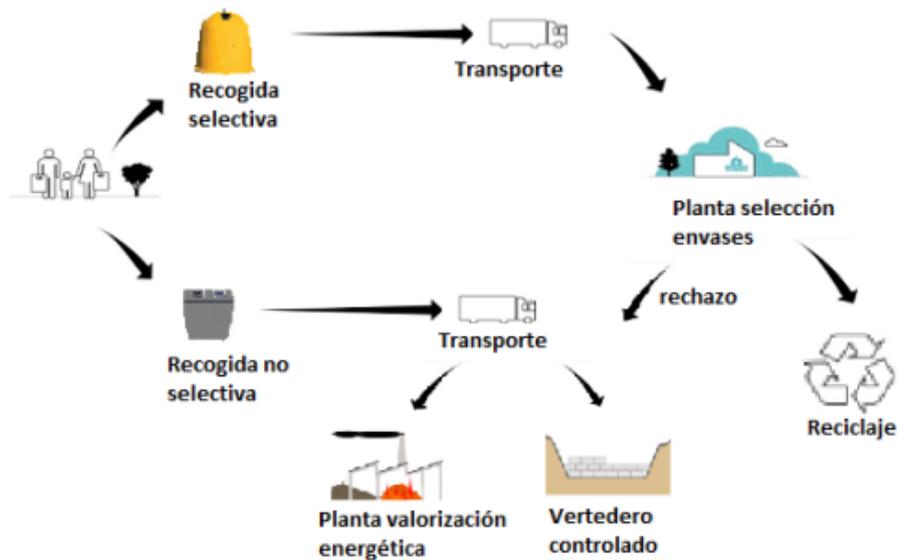


Figura 21. Diagrama SIG considerado (tomado de la web:

http://retorna.org/mm/file/Documentacion/febrero2011_estudiocompletoACV.pdf).

El ciclo empieza una vez el acero se ha desechado. En este punto se puede llevar a cabo su recogida no sólo como forma de chatarra (que sería no selectiva ya que contiene diversos elementos residuales) sino también en los contenedores de envases, formadas muchas de ellas por dicho material. Una vez realizado esto pasan por una etapa de transporte hasta llegar a las plantas de tratamiento adecuadas. En el caso de la selectiva, el acero se lleva a una planta donde se separa de aquellos materiales residuales que puedan resultar perjudiciales para su reciclado, y los desechos serán enviados al vertedero correspondiente. Sin embargo, las materias obtenidas en la recogida no selectiva se transportan hacia otra planta donde se realizará también una selección adecuada para llevar a cabo el proceso.

1.4.4.2. Evaluación de los sistemas de gestión:

Se lleva a cabo el inventario de los sistemas de gestión a partir del cual se realizara el ACV del mismo.

- La producción de acero bruto en España para el año 2012 está siendo de 1.24 Mt (millones de toneladas) [36].

- Se han reciclado 2.1 Mt de chatarra férrica [36].
- El reciclaje a partir de envases recuperados (hojalata) es de un 77% siendo equivalente a 225.891 toneladas, de las cuales un 42% proceden de instalaciones de tratamiento de residuos, el 28.5% de los contenedores de recogida y el 14% de las plantas incineradoras [38].

En la siguiente figura se tiene la recuperación de envases de acero en cada una de las comunidades autónomas españolas:

Tabla 3. Recuperación de envases de acero domestico por comunidades autónomas (tomado de [38]).

RECUPERACIÓN DE ENVASES DE ACERO DOMÉSTICOS POR COMUNIDADES AUTÓNOMAS											
Evolución 2000 / 2010 - datos en toneladas											
CC.AA.	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
ANDALUCÍA	10.220	13.881	14.511	20.996	25.150	29.318	32.779	31.755	29.934	29.513	29.452
ARAGÓN	233	561	936	2.489	3.653	4.291	4.783	4.871	5.416	8.402	7.965
ASTURIAS	226	267	333	535	555	783	934	1.084	1.223	1.181	1.222
BALEARES	2.769	2.354	3.173	3.431	6.176	5.252	5.916	5.208	6.151	5.468	9.403
CANARIAS			79	56	472	1.749	1.493	2.121	2.652	2.336	2.758
CANTABRIA	31	229	1.424	3.203	3.310	3.709	3.773	3.288	4.422	4.312	4.259
CASTILLA-LA MANCHA	962	1.358	1.888	3.766	5.266	7.144	9.658	10.579	9.693	9.634	9.096
CASTILLA Y LEÓN	505	1.442	3.571	4.350	5.087	8.132	11.102	11.177	9.569	10.605	11.146
CATALUÑA	18.773	22.023	29.546	35.249	37.315	39.717	36.983	39.223	44.411	46.094	44.038
CEUTA											
EXTREMADURA		458	2.126	2.674	2.649	3.862	7.157	7.592	7.724	10.867	9.069
GALICIA	1.146	4.642	6.556	9.174	10.084	11.020	11.919	14.335	15.244	14.376	13.649
MADRID	27.014	34.222	29.710	31.870	31.608	38.102	39.788	39.403	40.431	37.422	34.154
MELILLA	95	2.807	2.471	1.592	768	1.494	1.966	2.098	1.590	1.485	1.067
MURCIA	5.433	6.500	8.809	13.884	23.331	7.714	7.713	9.076	9.156	9.082	8.398
NAVARRA	1.839	2.349	2.059	2.143	2.070	2.384	2.331	2.039	2.534	2.484	2.997
PAIS VASCO	1.535	1.885	3.152	3.880	4.866	9.943	10.848	13.930	12.644	11.014	9.211
LA RIOJA	158		278	318	342	519	1.024	1.814	2.165	2.205	2.208
C. VALENCIANA	17.555	25.608	27.727	32.331	32.938	35.702	33.652	25.306	27.598	24.294	25.799
TOTAL	88.494	120.586	138.349	171.941	195.640	210.835	223.819	224.899	232.557	230.774	225.891
TASA DE RECICLADO	32.1%	43.3%	51.2%	57.6%	63.6%	67.9%	69.2%	69.8%	73.2%	76.5%	76.7%

Como se aprecia en la tabla 3, el reciclado de envases ha ido aumentando a medida de los años lo que significa que existe una concienciación generalizada a cerca de la reutilización y procesado de los productos ya usados, y de la correspondiente mejora que ello implica para el medio ambiente [38].

En cuanto a datos a nivel europeo es destacable:

- Se han reciclado 2.5 Mt de latas y envases de acero, lo que supone un 70%, que ha evitado la emisión de 3.9 millones de toneladas de CO₂.

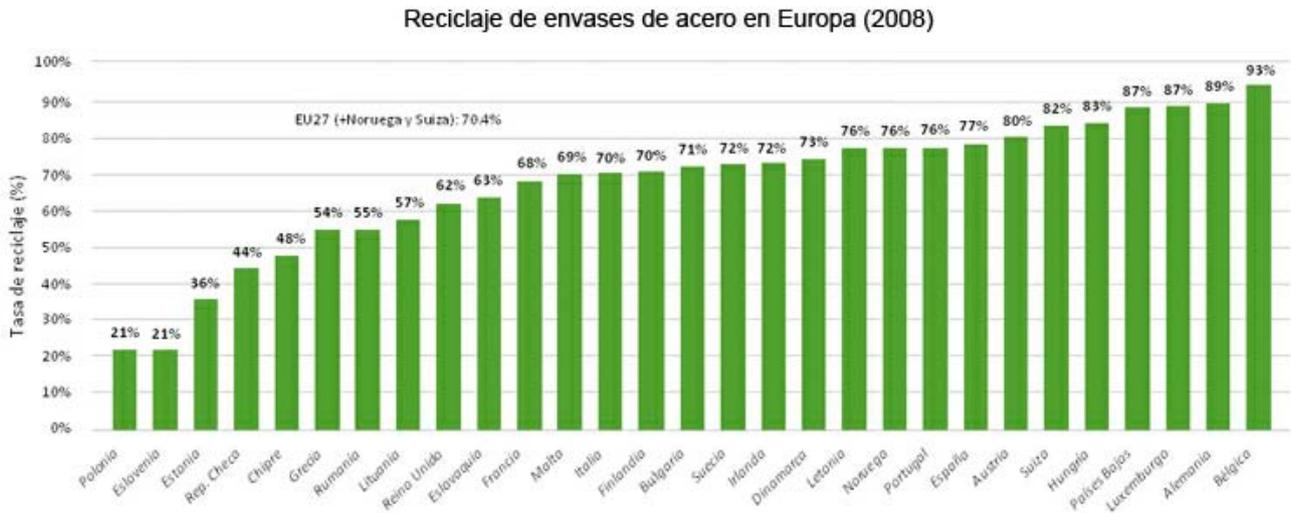


Figura 22. Reciclaje de acero en cada país (tomado de [38]).

Como se puede observar, Bélgica es el primer país europeo en reciclado del acero, seguido de cerca por Alemania y Luxemburgo.

Para definir con mayor precisión las entradas y salidas del proceso se expondrá a continuación el diagrama de flujo;



Figura 23. Diagrama de flujo de la producción de acero (tomado de la web:

http://www.siame.gov.co/siame/documentos/documentacion/mdl/HTML/16_LB_APDR.htm).

Como se puede observar las principales entradas están formadas por las materias primas (minería y chatarra) y la energía necesaria para llevar a cabo el proceso. Las primeras, requieren de un servicio de transporte adecuado hasta llegar a las plantas de tratamiento por lo que es importante tener en cuenta la fabricación de los contenedores necesarios debido a que también supone un gasto de material y energía dentro del tratamiento de recuperación. En la siguiente tabla se muestra el volumen medio de un contenedor empleado para el transporte de chatarra así como su precio. En el caso de los camiones se ha estudiado el consumo medio de tres de las marcas más significativas, obteniendo el coste de transporte por cada cien kilómetros (el precio del carburante es un dato del correspondiente en la actualidad en España).

Tabla 4. Estimación de costes de transporte.

Contenedores	Volumen (m ³)	Precio (€)
	13,77	3190
Camiones	Consumo (L/100km)	Precio (€)
DAF	41	53,3
SCANIA	39	50,7
MERCEDES	55	71,5

En cuanto a la energía empleada se pueden destacar los siguientes datos:

- *Balance energético en el horno:* la energía existente dentro del horno aportada de manera física por los elementos de carga es, principalmente, la referida al arrabio con un valor de 51.44 GJ. Los demás materiales no aportan energía a la colada, debido a que se encuentran a temperatura ambiente. La necesaria para calentar, fundir y sobrecalentar el arrabio sólido, chatarra, oxígeno y adicciones restantes proviene de las reacciones que se producen durante la oxidación de los componentes, especialmente C, Fe, Mn, Si o P [40].
- *Energía de las reacciones:* en las siguientes figuras se puede observar el consumo de oxígeno por cada uno de los elementos con los que reacciona. Sin embargo, todo aquel que no ha reaccionado y se encuentra en exceso, hará lo correspondiente con el CO dando lugar a la formación de dióxido de carbono más calor adicional.

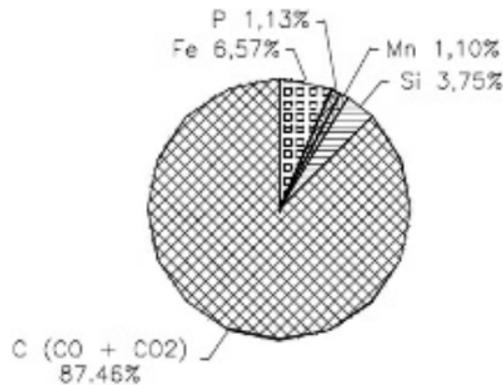


Figura 24. Distribución del O₂ en las reacciones según los elementos químicos del horno (tomado de [40]).

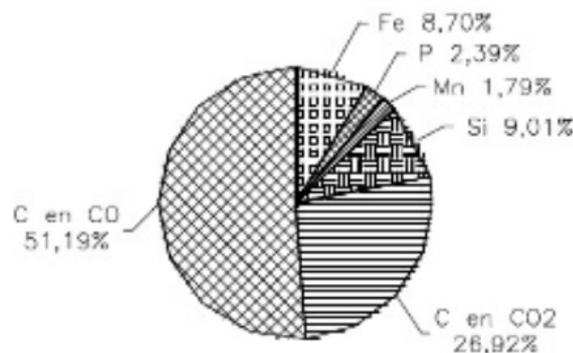


Figura 25. Distribución del aporte de energía de las reacciones según los elementos del horno (tomado de [40]).

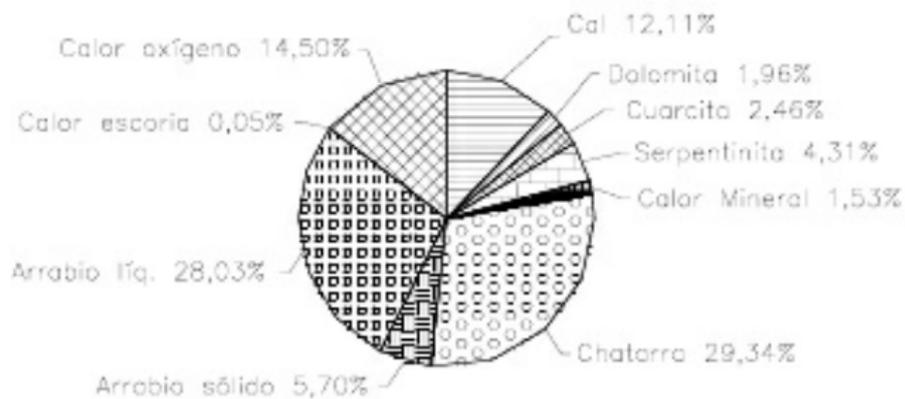


Figura 26. Distribución de la energía de las reacciones (39.78 Gcal) entre los componentes de la carga (tomado de [40]).

Al producirse las reacciones de oxidación de los elementos químicos se produce un total de 39.78 Gcal (como se puede ver en la figura 25). Considerando que todos los componentes alcanzan la temperatura de equilibrio, solo 39.15 Gcal se distribuyen entre ellos (como muestra la figura 26). Las 0.63 Gcal restantes son usadas para sobrecalentar los humos generados por las reacciones.

- *Energía total dentro del convertidor:* la energía correspondiente al arrabio (51.44 Gcal) mas la de las reacciones químicas (38.79 Gcal) constituyen la energía total obtenida dentro del horno (91.22 Gcal) como se puede observar en la siguiente figura:

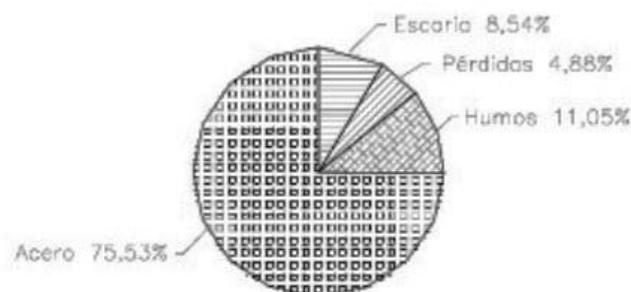


Figura 27. Distribución de la energía total (91.22 Gcal) en función de los productos obtenidos en el horno (tomado de [40]).

También hay que tener en cuenta la energía correspondiente a la salida de humos del horno que tendrá un valor de 32.9 Gcal en el momento de su liberación a la atmosfera.

Conociendo el precio del kwh en España (0.142138 €/kwh) se ha realizado una estimación de los gastos en energía que genera el proceso de fabricación, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 5. Estimación del gasto de energía

	Energía (GJ)	Energía (kWh)	Precio (€)
Horno	51,44	14288,89	2031,85
Reacciones	39,78	11050	1570,63
Total	91,22	25338,89	3601,62
Humos	32,9	9138,89	1298,98

En cuanto a las salidas, se pueden considerar como tales los desechos y emisiones producidas durante el proceso de obtención de acero, siendo las ms significativas las enunciadas en la siguiente figura:

<u>Energía</u>	19	MJ / kg producto
<u>Materias primas</u>		
Ganga de hierro	1500	kg / t producto
Piedra caliza	225	kg / t producto
Carbón (en forma de coque)	750	kg / t producto
<u>Emisiones</u>		
Escoria	145	kg / t producto
Escoria granulada	230	kg / t producto
Agua residual	150000	l / t producto
Emisiones gaseosas (incluyendo dióxido de carbono, óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno)	2	t / t producto
[DESCGLOSE] :		
Dióxido de carbono (CO ₂)	1,950	t / t producto
Óxido de nitrógeno (NO _x)	0,003	t / t producto
Óxido de sulfúrico (SO ₂)	0,004	t / t producto
Metano (CH ₄)	0,626	kg / t producto
Componentes orgánicos volátiles (COV _{tot})	0,234	kg / t producto
Polvo	15,000	kg / t producto
Metales pesados (Pb,Cd,Hg,As,Cr,Cu,Ni,Se,Zn,V)	0,037	kg / t producto

Figura 28. Perfil medioambiental del acero (tomado de [21]).

Como se puede observar, el polvo es el producido en mayor cantidad, seguidos por el dióxido de carbono. Otro dato significativo es la cantidad de agua residual generada por lo que el proceso de tratamiento posterior debe centrarse principalmente en la depuración de dichas aguas residuales y en la eliminación de las partículas de polvo [21].

1.4.4.3. Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida

A partir del ACV inicial, y una vez determinados los puntos críticos, se plantean diferentes escenarios alternativos que traten de minimizar la cantidad de residuos generados.

En el proceso de combustión se obtienen una serie de sustancias entre las que destacan los gases ácidos (que contienen HCL, HF, SOx y NOx), los compuestos orgánicos, las partículas y los metales pesados. Para cada uno de ellos se llevan a cabo una serie de tratamientos, con el fin de minimizar su impacto una vez salen del horno [42].

- Los gases ácidos se deben combatir por vía seca, a base de inyectar reactivos o por vía húmeda. En el caso de la vía seca se pueden emplear precipitadores electrostáticos donde el gas circula a baja velocidad en un recinto que ioniza el aire, mientras un mecanismo de limpieza hace caer el polvo al fondo de la tolva. También se pueden emplear filtros de mangas, cuya eficacia resulta de un 99%, filtros cerámicos lo cuales trabajan a una temperatura de 900°C siendo resistentes a la acción de gases ácidos, o los ciclones.

Los costes asociados a cada uno de estos equipos se pueden observar en la siguiente Tabla [45]:

Tabla 6. Resumen de costos de adquisición y operación para el control del material particulado (tomado de [45]).

Tipo de Equipo	Capital \$/ [m ³ /s]	Ope. y mant.. \$/ [m ³ /s]	Anualizado \$/ [m ³ /s]	Costo efectividad \$/Ton
Precipitador Electrostático	30.000 – 640.000	8.500 – 95.000	10.000 - 125.000	45 – 950
Filtro de Mangas	11.000 – 320.000	6.400 – 45.000	8.500 – 105.000	40 - 370
Scrubbers	5.000 – 59.000	5.300 – 250.000	7.000 – 260.000	65 – 2.300

En la tabla anterior se tienen los costes de los diferentes equipos correspondientes al año 1994. Por ello se ha llevado a cabo una actualización de los mismos al año actual resultando los valores siguientes:

Tabla 7. Costes actualizados.

	Capital			Operación y mantenimiento		
	\$/ (m3/seg)	€/ (m3/año)	Valor actualizado (año2012)	\$/ (m3/seg)	€/ (m3/año)	Valor actualizado (año2012)
Precipitador electrostático	335000	266391	444073,8	51750	41151	68598
Filtro de mangas	165500	131605	2193085	25700	20436	34066
Scrubbers	32000	25446	42418	127650	101506	169210
	Anualizado			Costo efectividad		
	\$/ (m3/seg)	€/ (m3/año)	Valor actualizado (año2012)	\$/ (m3/seg)	€/ (m3/año)	Valor actualizado (año2012)
Precipitador electrostático	67500	53675	89476	497,5	395	658
Filtro de mangas	56750	45127	75226	205	163	271
Scrubbers	133500	106158	176965	1182,5	940	1567

Los costes de capitales y operación pueden ser más altos debido al requerimiento de materiales no corrosivos, al mayor consumo de agua y al costo de del tratamiento y disposición del efluente húmedo.

Otra de las técnicas a emplear es el lavado de gases. Resulta ser el sistema más usado. El gas, que circula a baja velocidad, atraviesa a contraflujo una serie de bandejas que portan un líquido de lavado. Su eficacia no es demasiado alta pero los gastos de inversión y consumo son perfectamente asumibles [42].

Tabla 8. Costes de operación y mantenimiento del lavador de gases (tomado de [45]).

Lavador de gases	(\$/Yr)	(€/yr)
Costes anuales de electricidad	19500	15506
Costes de reemplazo del filtro	115000	91447
Mano de obra del reemplazo	3900	3101
Mantenimiento	46800	37215
Eliminacion del filtro	2000	1590
Total costes	187200	148859

En cuanto a la depuración en semiseco, se requiere de una lechada de cal que se inyecta directamente sobre el reactor. Posteriormente el agua se evapora y la cal resultante se

combina con los ácidos presentes. La sal o sales formadas son recuperadas en el filtro de mangas o en el precipitador electrostático. Se trata de una alternativa que se está implantando gradualmente debido a que no genera penachos ni aguas residuales [42].

Existen también una serie de tratamientos específicos tanto para los SO_x como para los NO_x, lo que lleva implícito también una serie de costes adicionales.

- Los compuestos orgánicos donde destacan las dioxinas y furanos, compuestos de clorobenceno y los poliaromáticos, son consecuencia de la combustión por lo que es necesario prestar especial atención al proceso desarrollado dentro del horno, a la cámara de oxidación, a la post-combustión y al enfriamiento de la corriente gaseosa. En el caso de que aparezcan compuestos orgánicos volátiles existen diversos tratamientos que pueden ser aplicados como: incineración térmica, incineración catalítica, adsorción, lavado de gases y filtros percoladores (por tratamiento biológico para la eliminación de olores).
- Las partículas se pueden clasificar en inquemados o escorias. Los primeros pueden proceder del propio residuo o de un proceso defectuoso de combustión mientras que las escorias son consecuencia de la fracción inorgánica presente en el residuo.

El polvo se elimina por procesos físicos convencionales como ciclones o cámaras de decantación mientras que las partículas presentes en el humo de combustión, si presentan un tamaño comprendido entre 0.001 y 0.1 mm, se eliminan por los procesos de depuración de gases mencionados anteriormente. Si por el contrario, son de 1µmm se deben emplear precipitadores electrostáticos. También pueden usarse filtros de mangas, capaces de soportar la corrosión y la aparición de posibles focos de ignición. Como desventajas hay que destacar que precisan de operación de mantenimiento e inspecciones periódicas debido a las posibles fugas por la aparición de poros o agujeros en las mangas.

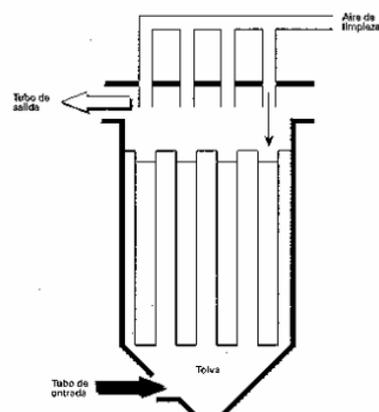


Figura 29. Filtro de mangas (tomado de [42]).

Los costes de los aparatos mencionados son los mismos que en el apartado anterior y, como se ha podido comprobar, los filtros de mangas resultan ser los más rentables.

- Los metales pesados se tratan de eliminar, generalmente, por adsorción o empleando filtros de mangas o electrostáticos. La adsorción es un fenómeno que tiene lugar en la superficie de un cuerpo (adsorbente) y consiste en separar dos fases: una sólida (o en ocasiones líquida) de una fluida. Generalmente se tiene un lecho de carbón activo en forma de láminas donde las impurezas quedan atrapadas y dan lugar a fuertes enlaces con uno o más componentes de la mezcla, llevándose a cabo así su separación [42]. Esta tecnología presenta una eficacia del 95 al 99%. A continuación se muestra una estimación de costes del proceso [49]:

Tabla 9. Costes asociados a la adsorción con carbón activo.

Costes carbon activo (€/kg)	Inversión (€)	Costo de tratamiento (€/m ³)
0,78-4,38	52321,6	0,52

Para los cálculos de la inversión necesaria se ha empleado la siguiente correlación, siendo Q en caudal tratado en (m³/d), que en este caso toma el valor de 150 m³/ton. Si se supone que en un día se produce una tonelada de acero en caudal quedará como 150 m³/día.

[1]

Los costes del carbón activo dependen de la calidad del mismo por lo que varía en el rango establecido en la tabla 9 [49].

1.4.4.4. Interpretación de los datos e informe final

Todo el trabajo realizado se plasma en un informe final donde se plantearan las soluciones y sugerencias establecidas durante todo el estudio para reducir los impactos ambientales creados por el proceso.

Es importante tener en cuenta todas y cada una de las técnicas descritas a la vez que los costes que llevan implícitos, y realizar una valoración tanto de la eficacia de las mismas como de la inversión necesaria.

El ahorro energético llevado a cabo en la aplicación de estas técnicas se sitúa en torno a un 30 o 40%, por lo que la inversión realizada en los equipos y procedimientos requeridos, a largo plazo puede resultar totalmente amortizada.

Como se puede observar en el apartado anterior, para el tratamiento de gases ácidos, atendiendo a una valoración económica, los filtros de mangas son los aparatos más rentables. Sin embargo, los más empleados en la industria son los lavadores de gases cuyo consumo y costes son perfectamente asumibles. En el caso de las partículas finas sí que se puede optar por los filtros de mangas ya que presentan una elevada eficiencia en este campo y unos gastos aceptables.

La adsorción de metales pesados en las aguas residuales mediante el empleo de lechos de carbón activo, es la actividad más rentable y eficaz, lo que proporciona la mejor opción para la remoción de estos contaminantes hídricos.

Como conclusión, se puede destacar que con el empleo de los tratamientos de eliminación de contaminantes se consigue un ahorro energético importante además de un aporte económico debido a que algunos subproductos obtenidos en dichos procesos pueden ser reutilizados o vendidos. Esto lleva implícito un claro beneficio no sólo para el medio ambiente (y el ser humano) sino también para la industria.

1.5. El acero y la energía

La conservación de la energía del proceso de producción de acero es un paso importante debido no solo al ahorro en costes que supone, sino también por las mejoras medioambientales que ello conlleva. La cantidad de energía consumida varía dependiendo del proceso elegido y de la mezcla de chatarra y mineral de hierro usadas como alimentación. En el año 1988, el consumo de las plantas estadounidenses alimentadas con chatarra se encontraba en torno a 21.1 GJ, mientras que las japonesas consumían un 25% menos. Con el paso del tiempo, el coste de la energía, al igual que el de las materias primas, se ha ido incrementando por lo que se han tenido que desarrollar nuevas tecnologías capaces de ahorrar la mayor cantidad de energía posible [29].

Los gases de baja energía, como los subproductos gaseosos producidos por los altos hornos y los hornos de coque, se recuperan, se limpian y se reutilizan como combustible. De esta forma, se reduce considerablemente el consumo de coque y, como consecuencia, el consumo total de energía. Y, todo ello se traduce, en menores emisiones de gases contaminantes a la atmósfera [29].

2. PROCESO DE CARBONATACIÓN

El secuestro de dióxido de carbono mediante la carbonatación mineral es un proceso que sucede espontáneamente en la naturaleza, dando lugar a la formación de productos con una elevada estabilidad química. Se trata de un proceso exotérmico producido por la disolución del anhídrido carbónico en el agua de lluvia, la cual presenta elementos alcalinos como el sodio, calcio, potasio y magnesio, que reaccionan dando lugar a la formación de carbonatos. Esto ha permitido llevar a cabo la reducción de la cantidad de CO_2 presente en la Tierra hace millones de años. Un dato destacable puede ser, que cerca del 1.8% del carbono existente en el mundo se encuentra en forma de carbonato [1].

2.1. Mecanismo de carbonatación.

La carbonatación consiste en la difusión controlada del CO_2 en la superficie de la partícula sólida, donde tendrá lugar la reacción ya que contiene disueltos los iones de calcio. Esto provocará la precipitación del carbonato de cálcico que se va formando a medida que transcurre la reacción.

En la siguiente figura se puede observar el proceso. La zona gris oscura se corresponde con la de reacción, donde el dióxido de carbono entra en contacto con los iones para dar lugar a la formación del producto [4].

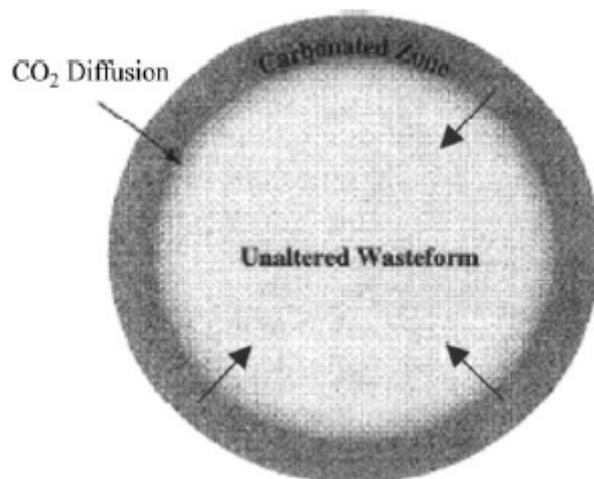


Figura 30. Difusión del CO_2 en la partícula (tomado de [4]).

La secuencia del mecanismo a seguir es la siguiente:

1. Difusión del CO_2 en el aire.
2. Permeación del CO_2 a través del sólido.
3. Paso del CO_2 (s) a CO_2 (ac). Este proceso se ve favorecido por un área superficial elevada.
4. Hidratación del CO_2 (ac) dando lugar a HCO_3 . Este es un paso lento.
5. Ionización del HCO_3 a H^+ , HCO_3^- y CO_3^{2-} . Esto ocurre de forma instantánea haciendo que el pH caiga tres unidades, generalmente de 11 a 8.
6. Aparición de los iones Ca^{+2} .
7. Nucleación del CaCO_3 . Se ve favorecida por elevadas temperaturas y la presencia del material fino.
8. Precipitación de la fase sólida. Se puede encontrar también variedades amorfas de carbonato.
9. Segunda carbonatación. Las formaciones de gel dan lugar a más carbonato que precipita.

Existen diversos factores que influyen en el proceso de carbonatación y deben ser considerados. En el siguiente esquema se representan algunos de los más importantes:

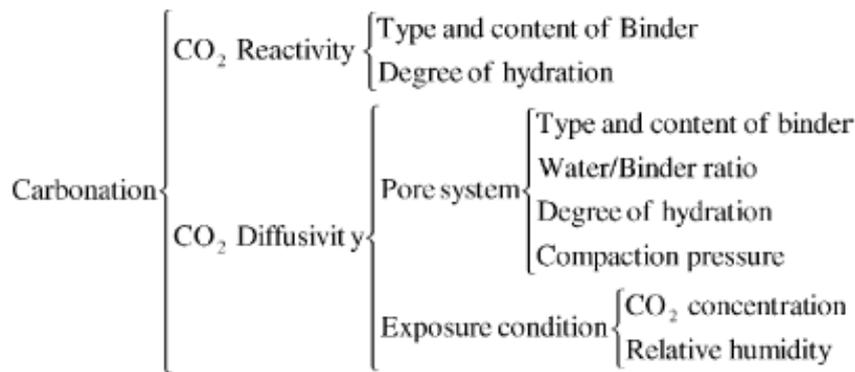


Figura 31. Esquema de los parámetros que influyen en la reacción (tomado de [4]).

No sólo los parámetros observados anteriormente son importantes para el desarrollo adecuado del proceso sino también el empleo de unas cantidades idóneas de reactivos. Atendiendo a la parte sólida, el elemento fundamental es el calcio, pero también puede existir la presencia de otros como Mg, Pb, Cd o Ni, que ralentizan el proceso incrementando la permeabilidad y la distribución del tamaño de poro, lo que causa una disminución de la capacidad alcalina del sólido empleado [4]. Otros elementos que pueden influir de forma negativa en la carbonatación son los orgánicos y los aniones, afectando directamente al coeficiente de difusión del CO_2 [4].

En cuanto a la fase líquida, es necesaria la presencia de agua para promover el desarrollo de la reacción, pero una cantidad excesiva de ésta produce un bloqueo de los poros del sólido. El agua, promueve la hidratación y disolución del CO_2 e influye en la cantidad de producto creado.

Otras variables fundamentales que influyen en el transcurso de la reacción son: tiempo de reacción, presión de CO_2 , temperatura, velocidad de agitación y relación líquido-sólido. Este tipo de variables se modifican individualmente consiguiendo fluctuaciones en la conversión desde 20% al 80% [13].

- *Tiempo de reacción:* en los dos primeros minutos de reacción el 40% del Ca se carbonata, mientras que a partir de la media hora lo hace un 13% extra. Para observar la influencia del tiempo de reacción se mantienen constantes las condiciones de presión (10 bares), temperatura (100°C) y relación líquido-sólido (L/S=5). Sin embargo, la agitación se establece en 500 rpm y en 375 rpm haciendo así una comparativa entre ambas.

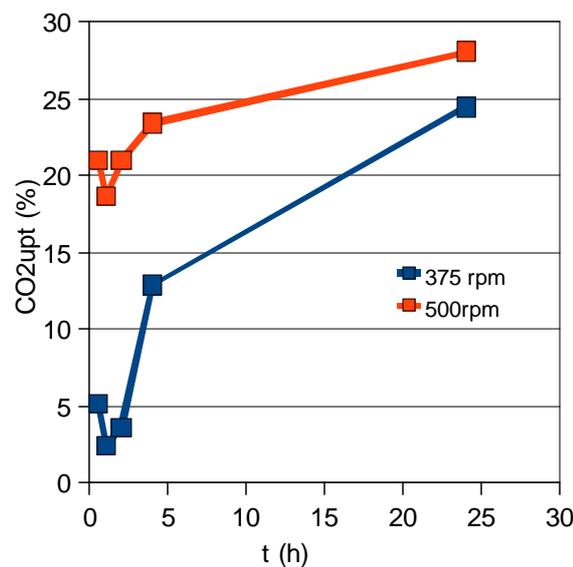


Figura 32. Influencia del tiempo de reacción en función de la agitación (tomado de la Tesis de Alessio)

Como se puede observar en ambas curvas, la mayor captura de CO_2 se lleva a cabo a tiempos elevados. Para períodos cortos el rendimiento del proceso es mucho más bajo, siendo destacables los valores obtenidos para el caso de 375 rpm. Para el caso de 500 rpm el proceso se desarrolla de una forma más favorable pero a tiempos bajos también se obtienen valores poco significativos.

Por tanto, observando la figura anterior se puede concluir que a tiempos cortos se obtienen porcentajes de captura de CO_2 aceptables debido a la carbonatación de una gran fracción de

calcio, mientras que a tiempos de reacción elevados el rendimiento adquiere su máximo valor ya que el proceso llega a su fin.

- *Temperatura:* se pueden destacar dos fenómenos. A elevadas temperaturas la lixiviación se produce de forma rápida, pero la solubilidad del dióxido de carbono decrece. Si las temperaturas son superiores a 200°C la conversión se reduce de forma importante. Los límites de solubilidad del CO₂ son los encargados de limitar la temperatura. La conversión del calcio obtenida entre 50 y 150°C muestra que este rango de temperaturas es el adecuado para el desarrollo del proceso.
- *Presión del CO₂ y velocidad de agitación:* ambos parámetros tienen una influencia muy limitada en la reacción por encima del valor del umbral específico (500 rpm y 10 bares). Por debajo de este umbral, la conversión de Ca disminuye considerablemente debido a la escasa presencia del CO₂ disuelto y a una mezcla inadecuada. Es necesaria la aplicación de una agitación para mejorar el contacto entre las partículas y el dióxido de carbono. La rotación que provoca el imán dentro del reactor genera un vórtice que permite al gas difundirse en su interior, mejorando así el contacto entre fases. El cambio de la velocidad de giro de dicho imán hace que el vórtice aumente considerablemente, especialmente en el paso de 375 a 1000 rpm.

Con la finalidad de estudiar la influencia de la agitación en el proceso se han realizado una serie de pruebas en las mismas condiciones de temperatura (100°C), presión (10 bares) y tiempo de realización (1 hora). Para un intervalo de 375 a 1000 rpm se tienen como resultados:

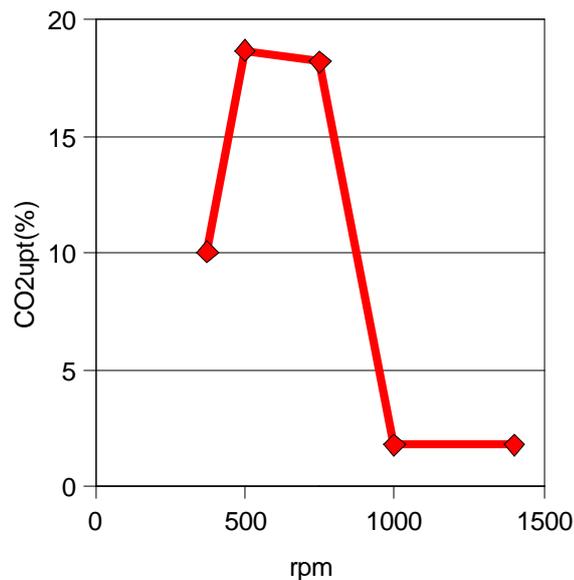


Figura 33. Dióxido de carbono capturado según las rpm (tomado de la Tesis de Alessio).

Como se puede observar el mejor resultado obtenido se corresponde con 500 rpm, con una captura de CO₂ del 18.67%, mientras que a partir de 1000 el rendimiento del proceso desciende considerablemente. Esto puede deberse a que la agitación es tan elevada que se genera un vórtice excesivamente grande lo que hace que las partículas se peguen a la pared de teflón dificultando así el contacto con el CO₂.

Para el caso de 750 rpm, los valores obtenidos son inferiores lo que puede venir explicado por la dificultad de controlar la velocidad de rotación. Esto da lugar a que no siempre se mantenga la agitación adecuada dentro del reactor provocando perturbaciones en los valores obtenidos al final de la prueba.

- *Relación liquido-sólido:* una disminución de la relación líquido-sólido produce un aumento en la conversión, debido a una mayor iteración iónica y, por consiguiente, un aumento en la solubilidad del calcio. Se establece que el ratio (líquido/sólido) adecuado está comprendido entre 2 y 4, ya que a valores más pequeños se produce una peor agitación, la presencia de CO₂ es más escasa y la velocidad de transferencia del líquido al sólido es menor.

Para estudiar la influencia del parámetro se han llevado a cabo una serie de estudios en las condiciones establecidas anteriormente de temperatura (100°C), presión (10 bares) y tiempo de reacción (1 hora), cuyos resultados se pueden observar en la gráfica siguiente:

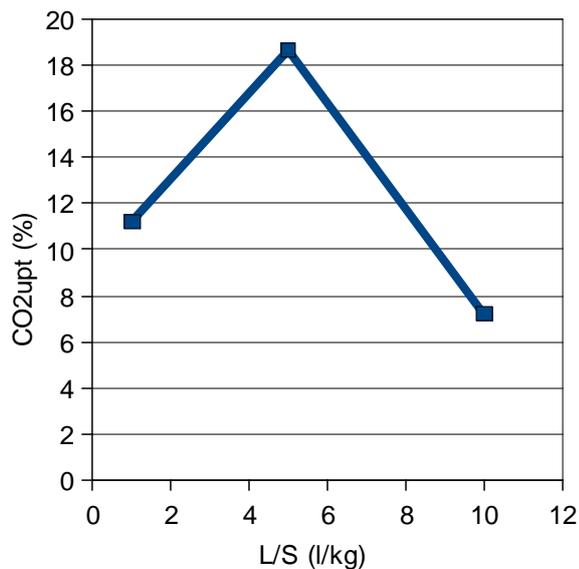


Figura 34. CO₂ capturado en función de la relación líquido-sólido (tomado de la Tesis de Alessio).

En la figura se puede observar que el valor de la relación líquido-sólido más aceptable para llevar a cabo el proceso de carbonatación es 5. Tanto para relaciones más bajas como para relaciones más altas el proceso no sigue una proyección positiva sino que aporta resultados peores a la prueba. Esto se debe a que un exceso de agua puede causar un taponamiento de los poros de la partícula impidiendo que el dióxido de carbono entre en contacto la misma y ralentizando la reacción. Mientras tanto, un defecto de agua causaría una disminución de la cinética de reacción por lo que, se puede concluir que la cantidad de líquido exacta que lleva a cabo el desarrollo del proceso de forma adecuada es 5.

- *Humedad:* para el desarrollo de la reacción de carbonatación de forma favorable, es necesario reducir el grado de humedad del material. Esto se debe a que las partículas pueden adherirse formando otras de mayor tamaño lo que provoca una disminución del área superficial y, por tanto, un peor contacto entre los reactivos. Por ello, el material se mantiene en el horno a una temperatura de 105°C antes de cada una de las pruebas evitando así la aparición de agua. Este tratamiento produce una modificación de las características físicas iniciales (es decir, de la granulometría), sin perjudicar en ningún momento a las características químicas.

2.2. La carbonatación acelerada

Para que el fenómeno de la carbonatación sea un instrumento de reducción del anhídrido carbónico válido, es necesario acelerar el proceso de algún modo. Uno de ellos, es hacer reaccionar el gas ex situ, con silicatos naturales como olivina o serpentino, con residuos industriales como escorias de la producción de acero o con residuos de la demolición de edificios o procedentes de la incineración de los residuos sólidos urbanos.

En el desarrollo del proceso de captura y almacenamiento del CO_2 se ha estudiado de dos formas diversas: una se basa en un proceso directo gas-sólido, mientras que la otra es un proceso indirecto que contempla el empleo de varias fases.

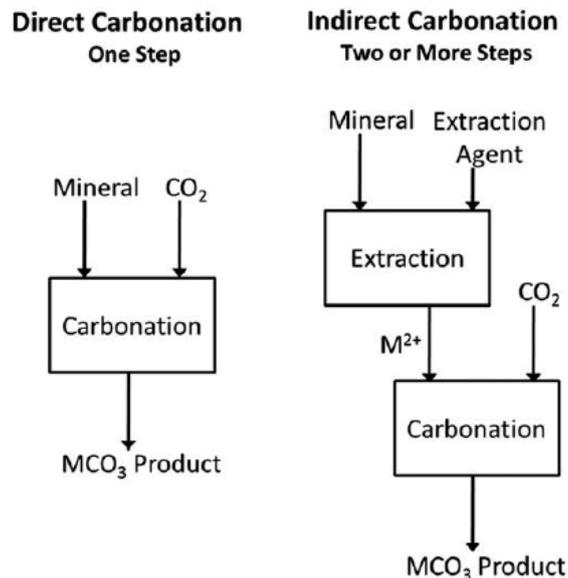


Figura 35. Carbonatación directa e indirecta (tomado de [1]).

La carbonatación directa gas-sólido se obtiene haciendo reaccionar una corriente gaseosa que contiene anhídrido carbónico con un sólido alcalino. El proceso se puede llevar a cabo de forma seca o húmeda, y es destacable que, añadiendo agua la cinética de la reacción puede aumentar sensiblemente [1].

La carbonatación indirecta prevé la extracción inicial de componentes reactivos como calcio y magnesio (Ca^{+2} y Mg^{+2}). Posteriormente, éstos se ponen en contacto con el CO_2 y reaccionarán formando carbonatos. Una ventaja que se puede obtener de este tipo de carbonatación es la formación de carbonatos más puros, debido a que impurezas como el hierro o la sílice se eliminan en la fase de precipitación [1].

La reacción química simplificada del proceso de carbonatación viene descrita mediante la ecuación [1]:

[2]

Como se puede observar, en la reacción produce calor (118 kJ/mol para el óxido de magnesio y 179 kJ/mol para el óxido de calcio), por lo que, claramente, el proceso es exotérmico.

Es importante resaltar que la reacción de carbonatación se ve favorecida a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas elevadas (900°C para el carbonato de calcio y 300°C para el de magnesio) será la reacción opuesta la destacada, es decir, la calcinación [12].

2.3. Tipología de la alimentación

Como alimentación para la carbonatación acelerada vienen empleados sobretodo en escorias derivadas de la producción del acero, residuos de la demolición, cenizas volátiles y silicatos naturales como la serpentina, olivino o la wollastonita.

2.3.1. Silicatos naturales

Como se ha dicho anteriormente, los minerales que pueden ser utilizados en el proceso de carbonatación acelerada son la serpentina, el olivino y la wollastonita (además de otros que contienen calcio y también son importantes) principalmente, debido a su contenido en cantidades abundantes de metales alcalinotérreos como el calcio o el magnesio, y a la baja presencia de carbonatos.

Las reacciones más importantes para este tipo de minerales son:

- Olivino:

[3]

- Serpentino:

[4]

- Wollastonita:

[5]

En el caso de minerales que contienen calcio las reacciones más importantes son las siguientes:

- Portlandite:

[6]

- Silicati di calcio:

[7]

- Ettringite:

[8]

Para aumentar la velocidad de la reacción de carbonatación se pueden modificar algunas de las condiciones ya sea aumentando la temperatura y la presión o empleando agentes químicos que agilicen el proceso (como por ejemplo agentes extractivos). Otro de los parámetros que influyen de forma importante en la cinética de la reacción es la granulometría de las partículas. Reduciendo la dimensión de las mismas través de la molienda, se incrementa su superficie específica, lo que da lugar a una mayor velocidad de reacción [12].

En cuanto a los minerales que contienen magnesio, el serpentino es un silicato muy extendido en la naturaleza, pero para utilizarse como materia prima en un proceso de carbonatación acelerada necesita un pre-tratamiento muy costoso, como por ejemplo la activación térmica a una temperatura comprendida entre 600 a 650°C, con la finalidad de eliminar grupos hidróxidos y aumentar la superficie específica haciendo que la reacción sea más rápida. En el caso del olivino, requiere también un pre-tratamiento y la separación magnética del hierro, para evitar la formación de estratos de hematite que ralentizan la cinética de la carbonatación. Es posible activar la superficie del mineral empleando sustancias como ácidos, vapores o agua en condiciones supercríticas, de modo que se aumenta la superficie específica de los minerales.

En general, todos los pre-tratamientos empleados en la adecuación de los minerales para que sean empleados como alimentación, incrementan considerablemente los costes del proceso.

2.3.2. Materiales de desecho

Se trata de materiales alcalinos con una elevada cantidad de óxido de calcio y magnesio. Su gran reactividad hace que no requieran ningún tipo de pre-tratamiento particular para obtener la conversión de calcio adecuada. Otras ventajas que presentan pueden ser su elevada disponibilidad, por lo que permiten disminuir los costes de forma considerable, el hecho de no consumir recursos naturales en su empleo (como en el caso de los minerales naturales) o el escaso impacto ambiental que provocan [3].

La capacidad de secuestro del CO_2 de este tipo de materiales depende, principalmente, del contenido en calcio y magnesio, y de la fase en que ambos elementos se encuentren debido a que será determinante para el desarrollo de la reacción [1]. Desde un punto de vista energético, su elevada reactividad requiere unas condiciones operativas menos intensas que en el caso de los minerales naturales. De esta forma, los factores principales que influyen en la cinética del proceso son la composición mineralógica de los residuos y la dimensión granulométrica de la partícula (al disminuir ésta aumenta la superficie reactiva del material y como consecuencia la velocidad de reacción) [3].

2.3.2.1. Escorias de la producción de acero

La producción de acero da lugar a cantidades elevadas de emisiones de dióxido de carbono y a la formación de residuos (escorias). Éstas presentan una composición variable (aunque procedan de la misma fábrica de acero) donde destacan principalmente: calcio, magnesio, hierro y aluminio. Obviamente, el más importante de todos ellos para la reacción de carbonatación es el calcio, que presenta una mayor reactividad si se encuentra en forma de dióxido de calcio (CaO) o de cal hidratada (Ca(OH)_2), mientras que si aparece en forma de silicato, la reacción se ralentiza. En condiciones de presión y temperatura ambientales, la reacción transcurre de forma lenta, pero su velocidad puede ser incrementada aumentando ambos parámetros.

Las fases principales de la reacción son dos: la disolución y la precipitación. Inicialmente el calcio presente en la escoria es lixiviado de la matriz sólida donde está contenido y pasa a la solución. Posteriormente, reacciona con el anhídrido carbónico presente en el sistema, formando el carbonato

correspondiente. Una fase limitante de la reacción puede ser la formación de una capa de precipitado alrededor de la partícula que impide una posterior lixiviación del calcio. Para evitar este fenómeno se pueden emplear diversos agentes de extracción como HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{Na}(\text{OH})$, CH_3COOH o NH_4Cl [1].

2.3.2.2. Cemento

Generalmente el cemento está compuesto por caliza, alúmina, sílice y óxido de hierro. Estos materiales son combinados y calcinados en un horno a unos 1400°C para producir una escoria. Posteriormente, ésta es enfriada y comprimida y se combina con yeso. Una vez se tiene la mezcla, se muele junto con el yeso y otro añadido para la producción de cemento. La química del proceso se basa, fundamentalmente, en la descomposición del carbonato de calcio a unos 900°C para formar óxido de calcio (CaO , cal) y liberar dióxido de carbono en estado gaseoso (calcinación).

La industria cementera es una de las mayores contaminantes, llegando a emitir en torno a un 5% del CO_2 global. La mitad de este anhídrido carbónico es generado durante el proceso de calcinación y el resto en la oxidación de los combustibles fósiles [1].

La industria cementera produce también polvo de escoria de cemento (CKD). Algunos datos confirman que por cada 100 t de cemento producido se obtienen entre 10 y 20 de dicha escoria. Está compuesta por materiales que no se han llegado a calcinar y restos de materias primas, obtenidas en la etapa de precalentamiento y en los sistemas de horneado. Otro producto similar es el residuo de cemento creado a partir del reciclado del mismo. Se puede obtener, principalmente, de la demolición de edificios donde es pulverizado y clasificado para dar lugar al producto que se desea [1].

Tanto el CKD como el residuo de cemento tienen el potencial suficiente para ser empleados como materia prima para el secuestro del CO_2 . Esto se debe a que ambos presentan una elevada cantidad de CaO (20-60%), son obtenidos en grandes cantidades y tienen una elevada reactividad. Además, no solo dan lugar a la captura de CO_2 y al reciclado de cementos sino que producen una mejora en la salud de los seres humanos, debido a la elevada contaminación que proporcionan los depósitos de CKD [1].

Diversos estudios han demostrado que el CO_2 capturado empleando como reactivo el CKD es de un 11.5% a temperatura ambiente y 3 bares de presión (durante 3 días), mientras que se reduce a un 9%

a temperatura ambiente y 2 bares (durante 3 días) lo que muestra la clara influencia de la presión en el proceso de carbonatación [1].

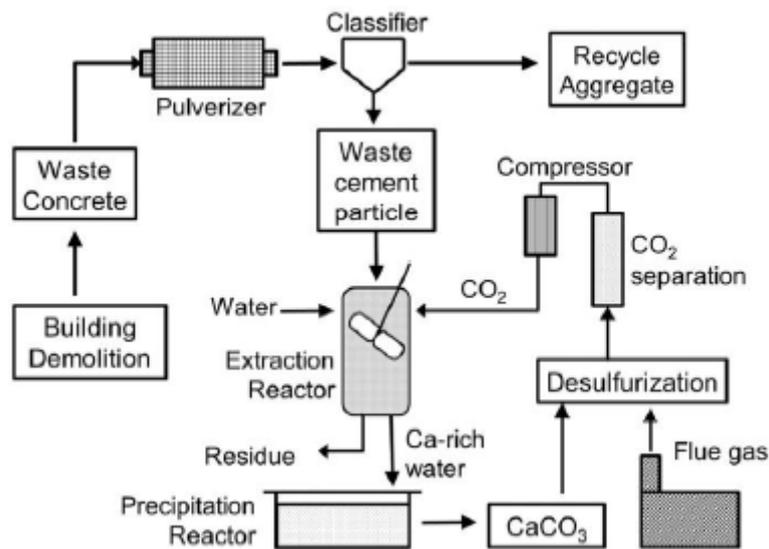


Figura 36. Diagrama de producción de carbonato cálcico a partir de desechos de cemento (tomado de [1]).

2.3.2.3. Desechos de asbestos

El amianto (asbestos) es un producto mineral de gran durabilidad y reducido coste. Se encuentra en formaciones rocosas alrededor del mundo donde destacan como principales productores Rusia, Canadá, Australia y Sudáfrica. Está formado por un conjunto de fibras mineralógicas que pertenecen a dos grupos: las serpentinas y los anfíbios [14].

‘Chrysotile’ es el principal grupo de asbestos empleado para la construcción y aislamiento de materiales. También es el mineral más activo en el grupo de las serpentinas. La producción mundial de asbestos se sitúa en 40 Mt, y por cada tonelada de éstos se generan 20 t de desechos [1].

Dicho chrysotile es ideal para el proceso de carbonatación no sólo por su contenido en MgO (alrededor del 40%) sino también por su pequeño tamaño de partícula. De esta forma, los desechos de minería son reducidos en todo el mundo destacando países como Rusia, Canadá, Kazakhstan o Zimbabwe [1].

Diversos estudios realizados han demostrado que la captura de carbono producida empleando esta alimentación presenta efectos insignificantes sobre la captura global de CO₂. Quizás a unas elevadas

temperaturas y presiones el proceso pueda mejorar siendo tan favorable como el resultante de emplear materiales de desechos minerales [1].

2.3.2.4. Desechos de Níquel

El níquel es encontrado en depósitos de sulfuro y en la laterita. Actualmente existe un elevado número de éstos que se encuentran agotados, y los nuevos son escasos. Por ello, la producción de níquel a partir de lateritas se ha ido incrementando hasta convertirse en la principal fuente. Pero la desventaja que presenta es, que comprende un proceso más complicado para su obtención que en el caso de los sulfuros, lo que se traduce en costes más elevados. Es destacable que algunas fuentes de níquel contienen restos de chrysotile, por lo que la carbonatación de éstos puede reducir el impacto ambiental generado por los desechos [1].

La captura de CO₂ empleando esta alimentación es limitada. El magnesio extraído se debe carbonatar en un proceso multietapa donde se producen precipitados de sílice, óxidos de hierro e hidromagnesita. Los ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico son los más eficaces consiguiendo extraer el 100% del magnesio a una temperatura de 70°C. La carbonatación de este elemento da lugar a una conversión superior al 94%, produciendo hidromagnesita con una pureza comprendida entre el 93% y 99%. Desafortunadamente, los costes del proceso se consideran elevados por lo que no resulta demasiado rentable económicamente.

Por otra parte se han realizado diversos estudios para la obtención de beneficios a partir de la venta de los derivados de carbón producidos en el proceso. Se asume que el coste del carbón es de \$200/t mientras que los de operación son de \$74/t donde se incluye incluyen: minería, procesado, transporte, captura del CO₂, secuestro, disposición y monitorización. Sin embargo, se puede considerar que los costes de minería y monitorización son despreciables. De esta forma, teniendo en cuenta una planta de producción de unas 681000 t de CO₂/ yr con una eficiencia de secuestro del 80%, los costes capitales se estiman en torno a \$66 millones. En un periodo de vida de 29 años, el VAN del proyecto es estimado en \$68.4 millones con un plazo de recuperación de 4 años. Todo esto demuestra que, para unas condiciones determinadas (como se puede observar en el ejemplo descrito) el empleo de desechos de níquel como alimentación puede ser favorable.

2.3.2.5. Lodo rojo

El proceso Bayer es el primero empleado para producir alúmina a partir de bauxita. Dicho proceso envuelve la digestión de la bauxita en un líquido caustico de hidróxido de sodio y calcio, resultando dos corrientes de proceso: una de licor de procesamiento de alúmina y otra de productos de residuo denominada lodo rojo. Ésta última corriente presenta una elevada alcalinidad ($\text{pH} \approx 13$) y consiste en Fe_2O_3 (30-60%), Al_2O_3 (10-20%), SiO_2 (3-50%), Na_2O (10-20%), CaO (2-8%) y TiO_2 ($\approx 10\%$). Actualmente, se generan entre 1 y 1.5 t de alúmina por cada 70 millones de t de lodo rojo. El almacenamiento de este lodo es un verdadero problema medioambiental debido a su naturaleza cáustica, que supone un riesgo para la vida de los organismos [1].

El CO_2 es utilizado para neutralizar el lodo rojo lo que provoca una disminución de su toxicidad. Generalmente este lodo se emplea para eliminar nitrógeno y fósforo de las aguas residuales, como un aditivo fertilizante, en ladrillos o en la fabricación de azulejos [1].

El proceso de carbonatación del lodo rojo se realiza en condiciones ambientales y dura, aproximadamente, una hora. La capacidad de captura de este material se sitúa en torno al 5%, lo que se traduce en unas 3.5 Mt de CO_2 /anuales, siendo el 0.01% de las emisiones de CO_2 globales producidas por la combustión de combustibles fósiles [1].

2.3.2.6. Cenizas

Los productos industriales generan cenizas residuales que contienen CaO en cantidades variadas. La captura de carbono de las cenizas es baja comparada con la capacidad de captura que presentan otros residuos alcalinos, y depende del contenido en óxido de calcio que contengan. Presentan un tamaño de partícula adecuado, por lo que no requieren trituración, y son producidas en elevados volúmenes próximas a las fuentes de emisión del CO_2 [1].

2.3.2.7. Cenizas de la incineración de desechos municipales

El incremento de la cantidad de residuos municipales está produciendo un verdadero impacto ambiental. La incineración es la opción más empleada, especialmente en aquellos lugares donde no es posible reciclar o reutilizar. Pero la quema de estos desechos también genera una serie de residuos sólidos y una corriente gaseosa que contiene en torno a un 12% en vol/vol CO_2 . La corriente sólida

consiste en dos, principalmente: las cenizas residuales por cola (80%) y las partículas de control de la contaminación del aire (20%). Ambas corrientes presentan una riqueza en CaO. La que se obtiene por fondos es una mezcla entre metales, escoria, algunos materiales no combustibles y restos orgánicos no quemados. Por otro lado, las partículas obtenidas del aire son una mezcla de cenizas, cal y carbón. Los restos de cenizas son considerados un residuo peligroso debido a su elevada concentración de metales pesados, sales solubles y compuestos clorados. Mientras estos residuos requieren tratamiento, los obtenidos por los fondos del incinerador pueden ser reutilizados. Ejemplos de ello pueden ser su empleo como pavimento, material secundario en la construcción de edificios, barreras contra el viento, construcción de terraplenes, etc [1].

La carbonatación de los residuos generados en la incineración puede dar lugar a la inmovilización de los metales pesados y al secuestro del CO₂. El elevado contenido en CaO y su pequeño tamaño de partícula hacen que el proceso se pueda llevar a cabo de una manera favorable. La capacidad de captura del carbono no es excesivamente elevada pero se puede realizar a temperatura ambiente y presiones moderadas, lo que produce menores costes.

Es necesaria la presencia de agua para promover la reacción con el CO₂, pero, sin embargo, una cantidad excesiva puede provocar el colapso de los poros y, por tanto, la parada de la reacción. El ratio óptimo entre líquido-sólido se encuentra establecido en 0.3. Es importante mencionar que la carbonatación no sólo reduce el pH sino que también disminuye la lixiviación de metales pesados y otros compuestos.

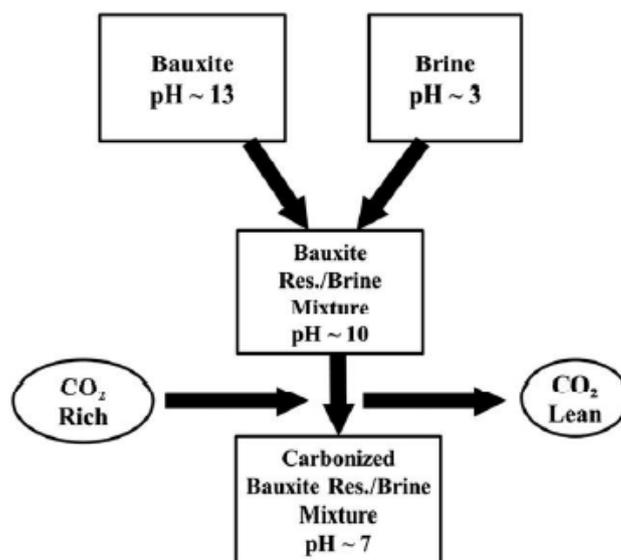


Figura 37. Secuestro del CO₂ a partir de residuos de bauxita (tomado de [1]).

2.3.2.8. Cenizas de carbón

Las plantas que generan en torno a un 4% de electricidad producen, generalmente, unas 12.000 millones de toneladas de CO₂ y 600 millones de toneladas de cenizas voladoras. La cantidad de carbón quemada y la cantidad de cenizas producidas se va incrementando a medida que lo hacen las necesidades energéticas, de manera que ha llegado a constituir un grave problema medioambiental [1].

Las cenizas producidas en la quema de carbón presentan una elevada toxicidad debido al contenido de contaminantes como gas combustible (fuel gas) por lo que se estudia la posibilidad de darles una reutilización. Debido a que contienen cal libre y son originadas próximas a las fuentes de emisión de CO₂, pueden ser una fuente mineral de secuestro de este gas [1].

Las investigaciones de carbonatación empleando estas cenizas como alimentación se han enfocado, principalmente, en la ruta acuosa directa en condiciones suaves empleando agua o salmuera. Asumiendo una capacidad de secuestro promedio de un 5%, las cenizas de carbón pueden ser usadas para secuestrar un 0.25% de las emisiones de CO₂ que se generan en las plantas de producción de energía [1].

2.3.2.9. Cenizas de esquistos de fuel

Se trata de rocas metamórficas formadas a partir de arcillas y lodos, junto con pizarras y filitas que constituyen las rocas intermedias. Los depósitos mundiales de petróleo donde se pueden encontrar este tipo de rocas se estiman en 2.8 trillones de barriles y se pueden destacar como principales países Australia, China y EE.UU. La combustión de estas rocas conduce a elevadas emisiones de carbono, gas natural y, a la producción de cenizas (entre el 45% y 48% del carbón se convierte en ceniza). Estas cenizas presentan una elevada naturaleza alcalina, hidrocarburos aromáticos policíclicos no quemados, metales pesados y fenoles. Al igual que se ha comentado anteriormente, estas cenizas presentan también un tamaño de partícula adecuado y se generan en zonas próximas a la producción de emisiones de CO₂. Sin embargo, comparándolo con otros residuos ya mencionados, presentan mucho mayor contenido en cal por lo que proporcionan una capacidad de secuestro del dióxido de carbono más elevada. Actualmente, se ha estudiado la carbonatación acuosa directa a temperatura y presión ambientales y con un flujo continuo al reactor. El carbonato producido contenía entre un 17% y 20% de CO₂ y las investigaciones han concluido que las cenizas procedentes de SC Narva

Power Plants en Estonia pueden ser capaces de llegar a capturar entre 1 o 1.2 millones de toneladas de CO₂ anualmente. Se requiere seguir estudiando las condiciones del proceso y avanzando en la investigación para poder extrapolar los resultados al resto de cenizas producidas en el resto del mundo [1].

2.4. Consumo energético

En general, el empleo de sustancias minerales presenta costes más elevados que el uso de materiales de desecho debido a la necesidad de realizar un pre-tratamiento. Estos costes están constituidos por el equipamiento técnico y los beneficios medioambientales y pueden ser limitados si se usa la naturaleza exotérmica de la reacción [13].

La energía obtenida en el proceso puede ser aprovechada adecuadamente produciendo así una serie de beneficios. Lo mismo puede suceder con los subproductos como el cromo, níquel o manganeso, que pueden ser vendidos o reutilizados dando lugar al ahorro correspondiente. Por tanto, los costes más destacables a tener en cuenta son los que están relacionados con el CO₂, tanto en su transporte como en su almacenamiento [13].

En el caso de la ruta acuosa, la evaluación económica se basa en el flujo continuo al reactor. El consumo de energía total, en el que se incluye la molienda y calefacción, es superior a la cantidad de energía producida por la propia reacción. Los costes detallados a continuación fueron calculados en siete regiones de EEUU donde existe una fuerte presencia de CO₂. En el mejor caso, fueron 45 €/ton de CO₂ secuestrado, para el olivino, 53 €/ton para la wollastonita y 65€/ton para la serpentina [13].

2.5. Costes

Algunos estudios estiman que sólo los costes de captura y compresión se sitúan en torno a 25 UDS/Tm y 50 USD/Tm mientras que los de pre-combustión y post-combustión resultan ser más bajos, siendo un poco más elevados los correspondientes a la oxi-combustión.

En el caso de los costes de transporte, son particulares para cada caso dependiendo del medio utilizado (tuberías, botellas comprimidas en camiones, barcos...). Para las tuberías, considerando 1 m de diámetro los costes se establecen en 0.75 millones USD/km, aproximadamente. Esto representa entre un 10 y 15% del total de los costes de la tecnología CCS.

Los costes de almacenamiento en cavidades geológicas dependen de diversos factores como la profundidad por debajo de la tierra, la localización, etc por lo que presentan una variabilidad que oscila entre 2 USD/Tm y 30 USD/Tm. Generalizando se puede considerar que los costes totales de transporte y almacenamiento pueden rondar los 10 USD/Tm de CO₂.

2.5.1. Coste total del dióxido de carbono evitado

El coste total tiene en cuenta tanto la captura como la compresión, transporte y almacenamiento. Es importante destacar que el coste total del dióxido de carbono evitado es superior a los costes anteriores debido a que se tiene en cuenta la cantidad extra de energía, y por tanto, el CO₂ emitido adicionalmente para realizar las actividades de captura, transporte y almacenamiento. Esta diferencia se hará menor cuanto más aumente la eficiencia energética de los procesos de captura de dióxido de carbono. Estos costes se estiman actualmente en torno a 40 USD/ Tm y 90 Usd/ Tm [7].

Por otra parte, el coste capital de nuevas plantas de IGCC sin y con captura de dióxido de carbono se ha situado en 2070 y 2970 €/kW, respectivamente. En cuanto al correspondiente a la generación de electricidad sin y con captura del CO₂, con una tasa de descuento del 10%, se ha situado en 0.084 y 0.114 €/kWh. Basándose en la diferencia entre las plantas IGCC sin y con captura de dióxido de carbono, el coste de evitar emisiones de anhídrido carbónico se ha establecido en los 48 €/Tm de CO₂.

2.5.2. Costes de transporte

Este tipo de costes depende en gran medida de la cantidad transportada y de la distancia. Para el caso de los gaseoductos, resulta significativo el hecho de que estén en el mar o en tierra, en zonas congestionadas o en una ruta de montaña, en ríos o en terrenos congelados. Todo esto podría duplicar el costo del transporte por unidad de longitud, que sería mucho mayor para el caso de zonas habitadas. Es importante mencionar que el costo adicional de recompresión (sobre todo para aquellos gaseoductos que recorren largas distancias) se cuenta como parte de los costos de transporte, que suelen ser relativamente bajos [7].

Los siguientes gráficos indican los gastos para una distancia de 250 km en unidades de moneda americanas (dólares estadounidenses) que generalmente suelen ser de 1 a 8 US\$ por tonelada de CO₂.

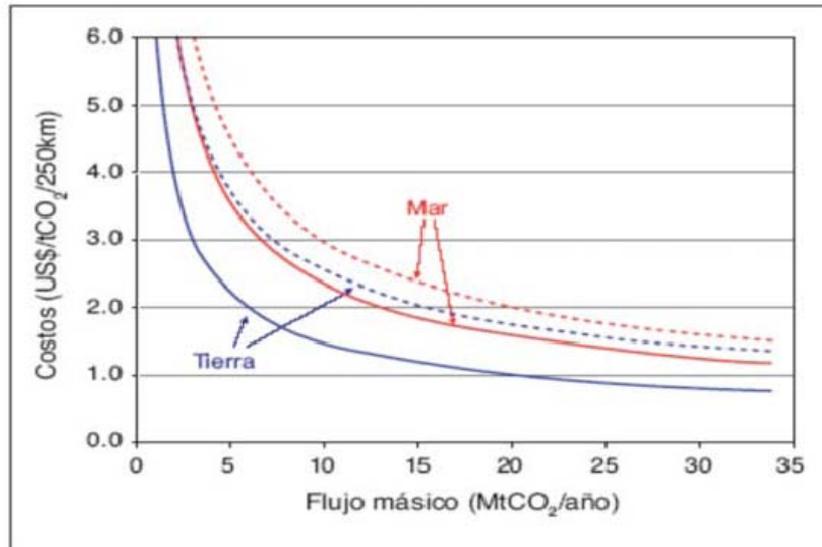


Figura 38. Costos de transporte para gaseoductos terrestres y marítimos en US\$ (tomado de [7]).

Como se puede observar el coste también depende de la cantidad de flujo de dióxido de carbono transportado.

En el transporte en barco el volumen del mismo así como las características de los sistemas de carga y descarga son algunos de los factores determinantes para el costo final en los que se incluyen también los gastos asociados de compresión y licuefacción. Para distancias superiores a 1000 km la opción del barco es la más factible resultando también mas económica que en el caso de los gaseoductos.

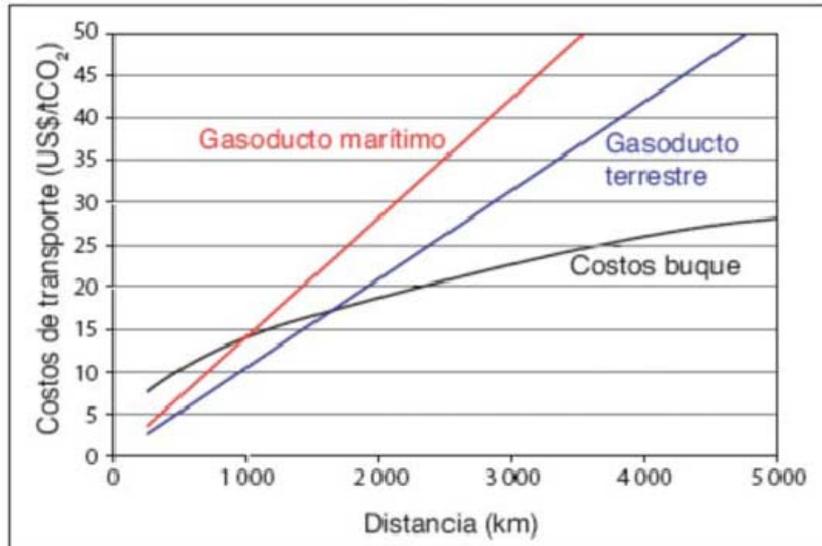


Figura 39. Costes del transporte de dióxido de carbono relacionados con la distancia (tomado de [7]).

En la figura se puede observar que para distancias superiores a los 1000 km el medio de transporte más rentable es el barco ya que sus costes son mucho más asumibles que para el resto. Sin embargo, para distancias inferiores cualquiera de los diferentes medios de transporte presenta unos costes similares, empleando aquel que mas interese a la empresa que lo lleve a cabo.

2.5.3. Costes futuros

Los costes futuros de emisión de dióxido de carbono dependerán de las tecnologías de captura, transporte y almacenamiento que resulten más efectivas, del tamaño de los mercados de CCS, de los precios de los combustibles...La IEA estima que para el año 2030 el coste de CCS será de unos 35 USD/Tm y los costes adicionales de producción de electricidad variarán entre 0.01 USD/kWh y 0.03 USD/kWh [54].

Tabla 10. Valores aproximados de costes de captura y almacenamiento de CO₂(tomado de [54]).

	2008	2030
Costes de captura	25 - 50 USD/Tm CO ₂	-
Transporte y almacenamiento	10 USD/Tm CO ₂	-
Costes totales CCS	40 - 90 USD/Tm CO₂	35 USD/Tm CO₂
Incremento costes eléctricos	0.02 - 0.04 USD/kWh	0.01 - 0.03 USD/kWh

A partir de estos resultados, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) considera que es necesario introducir un incentivo de 50 USD/Tm de CO₂ para poder propiciar la introducción de la tecnología CCS en el sector energético. Sin embargo, la evolución de los precios de los derechos de emisión de CO₂ en el mercado muestra que se trata de una tecnología que se encuentra lejos de ser aplicada para la generación de energía eléctrica.

3. MATERIAL Y MÉTODO

A continuación se va a describir el procedimiento y la instrumentación empleada en el proceso de experimentación. El desarrollo del trabajo ha estado centrado en la valoración de la cantidad de anhídrido carbónico secuestrado por parte de escorias industriales (particularmente las producidas en el proceso de obtención del acero), con la finalidad de determinar cuál de ellas es más idónea para llevar a cabo el proceso de carbonatación acelerada.

3.1. Caracterización de los materiales

La caracterización de los materiales utilizados se ha efectuado utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica en las muestras solubilizadas mediante fusión alcalina. Esta técnica convierte los elementos presentes en la muestra en sales orgánicas. Los principales que se pueden encontrar son: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, halógenos y fósforo.

En cuanto a la espectroscopia atómica, se basa en el uso de átomos en estado vapor que se activan mediante el empleo de energía electromagnética o energía térmica, midiendo la energía absorbida o emitida al pasar a un estado activado o, por el contrario, volver de él [15].

Se pueden destacar tres técnicas:

- Espectroscopía de emisión atómica (EEA).
- Espectroscopía de absorción atómica (EAA).

Espectroscopía de emisión atómica: se basa en medir la intensidad de una línea de emisión específica del elemento que se desea determinar. Cuanto mayor sea la intensidad de dicha línea, mayor será su concentración. En los instrumentos de EEA, la llama es la encargada de atomizar y excitar los componentes de las muestras. Éstos emiten radiación electromagnética a diferentes longitudes de onda que son separadas en el monocromador y la línea de interés llega al detector, al amplificador y, por último, al sistema de lectura. Pero las bajas temperaturas alcanzadas en ocasiones por las llamas, limitan su utilización en elementos de fácil excitación, o que presentan bajos potenciales de ionización como en el caso de los metales alcalinos o alcalinotérreos.

Espectroscopía de absorción atómica: tiene como fundamento la absorción de una radiación con una longitud de onda determinada. Dicha radiación es absorbida de forma selectiva con átomos que presenten niveles energéticos cuya diferencia de energía corresponda en valor a la energía de los

fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer que relaciona este poder radiante con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbentes [16].

Los componentes instrumentales de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica son bastante parecidos a los que conforman un fotómetro o espectrofotómetro de llama, excepto que en EAA se requiere de una fuente de radiación necesaria para excitar los átomos.

El EAA es el método más empleado hoy en día para determinar la presencia de elementos metálicos y metaloides, ya que se puede aplicar a una gran cantidad de muestras y presenta costes relativamente bajos. Principalmente la técnica consiste en aspirar a través de un capilar la muestra en forma líquida y conducirla al nebulizador donde se desintegra y forma pequeñas gotas de líquido. Dichas gotas son conducidas a la llama dando lugar a la formación de átomos, que absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara, la cual estará en función de la concentración. La señal de la lámpara, una vez ha pasado a través de la llama llega a un monocromador, que tiene como finalidad la discriminación de todas las señales que acompañan a la línea de interés [16]. Posteriormente, esta señal de radiación electromagnética llega a un detector y pasa a un amplificador, y de ahí, finalmente, a un sistema de lectura. En la Figura 19 se muestran los elementos que se pueden determinar mediante esta técnica así como las radiaciones más intensas. Otro dato que aporta dicha figura es el tipo de llama a emplear para cada uno de ellos, siendo la simbología de éstas:

- 0 → no requiere llama
- 1 → llama aire-acetileno
- 1+ → llama aire-acetileno, rica en combustible
- 2 → llama aire-propano
- 3 → llama acetileno-óxido nítrico

- Se introducen las muestras en la estufa a una temperatura de 400°C y se espera que llegue a 1050°C.
- Una vez alcanzada la temperatura deseada, las muestras deben permanecer allí dos horas.
- Transcurrido este tiempo, se extraen de la estufa y se introducen en un baño de agua fría donde solidifican.
- Posteriormente, se introducen en una solución de HNO₃ (10%) en el interior de un Becker de 80 ml.
- En cada uno de los recipientes se introduce un imán para facilitar la disolución del material sólido.
- Todos los recipientes se sitúan sobre una placa térmica que hace que el imán gire y permite que la temperatura de las muestras llegue a 60°C.
- Cuando todo el componente sólido se encuentra disuelto, se procede a la extracción del recipiente de platino, lavándolo con HNO₃ (10%) para evitar la pérdida de material.
- Las muestras se deben dejar sedimentar unas 12 horas.
- Una vez pasado este tiempo, la solución contenida en cada uno de los Becker es filtrada, añadiendo HNO₃ (10%) hasta llegar a 200 ml.

3.2. Medida del carbono

La determinación del carbono inorgánico presente en la escoria y en el material carbonatado necesario para la evaluación de la cantidad de dióxido de carbono secuestrado, se efectúa utilizando el módulo SSM-5000 de un analizador Shimadzu TOC. Este carbono inorgánico (IC) medido se refiere al contenido en el CO₂ disuelto en el agua y encontrado en los carbonatos.

Para efectuar dicha medida se utilizan unos recipientes de porcelana. Se introducen unos 10 minutos en HCl con el fin de eliminar posibles trazas de carbonato y posteriormente se lavan con agua desionizada y se llevan a un horno que se encuentra a 100°C para su secado. Una vez finalizado este pre-tratamiento, se pesan 0.05 g de muestra en cada uno de los recipientes y se introduce en el analizador donde la temperatura llegara hasta los 200°C. En éste, el material se acidifica mediante la adición de 5 ml de ácido fosfórico. La reacción química que se produce hace que el carbonato libere el dióxido de carbono, el cual es enviado mediante un gas de transporte a un sistema de rayos infrarrojos no dispersivo (NDIR). Dicho sistema recoge la concentración de carbono inorgánico presente y proporciona el valor porcentual correspondiente.

3.3. Prueba de carbonatación

La prueba de carbonatación se realiza empleando como alimentación escorias de la producción de acero o cemento. Cada una de ellas se efectúa a una temperatura, presión y velocidad de agitación determinadas. Siguiendo estudios precedentes, se ha demostrado que los valores de las condiciones de operación óptimos para este tipo de materiales son 10 bares de presión, 100°C de temperatura, 500 rpm de velocidad de agitación y una relación líquido-sólido de 5.

A continuación se detalla el procedimiento de trabajo a seguir en el laboratorio para llevar a cabo la reacción de carbonatación:

- Se añaden al reactor 20 g de escoria y 100 ml de agua desionizada
- Se establece el sistema de agitación y la temperatura a los valores adecuados (500 rpm y 100°C)
- Para sustituir el aire presente en el sistema, se hace pasar un flujo de nitrógeno a la presión de 1 bar durante 1 minuto con la válvula de salida abierta.
- Transcurrido el minuto, se cierra la válvula de salida, se interrumpe el flujo de nitrógeno y se espera que la temperatura llegue a 100°C.
- Una vez alcanzada la temperatura, se hace pasar un flujo de CO₂ a 1 bar por minuto para sustituir el nitrógeno presente en el sistema, teniendo, a la vez, abierta la válvula de salida.
- Posteriormente, se cierra la válvula de salida del reactor y se aumenta la presión de anhídrido carbónico hasta alcanzar un valor de 10 bares.
- El flujo de dióxido de carbono continúa durante toda la prueba de carbonatación, con la finalidad de reintegrar el gas que reacciona con la solución y mantener constante el valor de la presión.
- Al final de la prueba, se apaga el reactor y se transfiere al interior de un baño de agua fría, esperando que la temperatura y la presión descendan.
- Cuando la temperatura adquiere un valor por debajo de los 50°C se procede a la apertura del reactor y se lleva a cabo la extracción de las fases líquida y sólida.
- El componente sólido se debe introducir en el horno por un periodo de un día a 60°C.
- Finalmente, la fase líquida se centrifuga a 4000 rpm durante dos minutos, se filtra y se acidifica con HNO₃ (1:2) para evitar la precipitación de los metales.

Se han realizado también una serie de pruebas empleando otro método operativo. El reactor presenta unas dimensiones más reducidas por lo que se han empleado tres recipientes de pequeño tamaño

separados en escalera para abordar tres pruebas diversas de una misma escoria. Este proceso se realiza en semi-seco, modificando la temperatura, que en este caso será de 50°C y la relación líquido/sólido que es de 0.3. En este caso la presión se mantiene a 10 bares, al igual que el proceso de carbonatación anteriormente descrito. El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Se preparan tres recipientes para introducirlos en cada una de las diferentes alturas del reactor.
- Se pesa 1 g de material en cada uno de los recipientes.
- Se añaden 3 ml de agua y se llevan al reactor.
- Antes de introducir los recipientes en el reactor se pone en la base un pequeño tapón con agua y saturado de sal para mantener la humedad constante la humedad durante todo el proceso.
- Al igual que en el anterior procedimiento se hace pasar CO₂ a través del reactor. Primero se abre la válvula del mismo dejando pasar la corriente de dióxido de carbono, posteriormente se cierra la válvula y la salida de CO₂. Este proceso se repite durante tres veces.
- Se espera que la temperatura del reactor llegue a 50°C.
- Una vez alcanzada dicha temperatura se hace partir la prueba durante el tiempo establecido.
- Posteriormente, se extrae el reactor del baño de agua caliente que mantiene la temperatura y se procede a su apertura.
- Se toman los diferentes recipientes que contienen la muestra y se lleva a cabo su pesado.

Todas y cada una de las pruebas llevadas a cabo en el laboratorio, así como las condiciones en las que se han realizado las mismas se detallan en la tabla que se puede observar a continuación:

Tabla 11. Pruebas realizadas en el laboratorio y condiciones de las mismas.

Tipo de escoria	L/S	P (bar)	T (°C)	Duración
Mista sin hierro cribada	5	10	100	0,5
				1
				2
				4
				24
Primaria de acería molida	5	10	100	0,5
				1
				2
				4
				24
	2,5	10	100	2
Primaria de acería 2 sin hierro	5	10	100	4
				2
Secundaria de acería 2 sin hierro	5	10	100	4
Primaria de acería 2 molida	5	10	100	4
Primaria de acería 1 sin hierro	5	10	100	4
Secundaria de acería 2 molida	5	10	100	4
Secundaria de acería 1 sin hierro	5	10	100	4
Agregación mista	5	10	100	0,5
				1
				2
				4
				24
Tipo de residuo C&D	L/S	P	T	Duración
Yeso 2	5	10	100	2
Screed	0,3	10	65	2

3.4. Instrumentación

Los instrumentos empleados para llevar a cabo el proceso en el laboratorio son los que se detallan a continuación:

- Reactor a presión (Berghof BLH-800) provisto de una placa calefactora y un agitador magnético que mantienen constantes las condiciones de trabajo establecidas.



Figura 41.Reactor decarbonación.

- Termómetro para la medida de la temperatura interna del reactor.



Figura 42.Termómetro.

- Bombonas de CO₂ y Nitrogeno para mantener el flujo de anhídrido carbónico constante.



Figure 43. Bombonas de Nitrógeno y CO₂.

- Centrífuga para la separación de la fase sólida de la líquida.



Figura 44.Centrifuga

- Medidor de pH.



Figura 45.Medidor del pH.

- Horno para el secado de la parte sólida de material obtenido en el proceso de carbonatación. Se encuentra a una temperatura aproximada de 60°C.



Figura 46.Horno para el secado del sólido.

La instrumentación empleada en la fusión alcalina se detalla a continuación:

- Vaso de platino
- Horno de alta temperatura (1050°C)
- Matraces
- Embudo
- Filtro
- Varilla con la punta de platino
- Pinzas
- Guantes con resistencia al calor

En el caso de las pruebas realizadas en Tor Vergata se destacan los siguientes instrumentos:

- Baño de agua: se emplea para mantener la temperatura del reactor constante. En el agua se alcanzan los 80°C mientras que dentro del reactor se establecen unos 50°C.



Figura 47. Baño de agua.

- Reactor y rejillas de sujeción: En la siguiente figura aparece el reactor (de un tamaño inferior al empleado normalmente) con la correspondiente rejilla para la realización del proceso en semiseco y los elementos de seguridad que lleva asociado.



Figura 48. Reactor de Tor Vergata.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se representa cada uno de los resultados obtenidos en las diferentes pruebas realizadas. Mediante las diversas técnicas se puede observar y comparar la información derivada de los procesos para poder determinar el comportamiento tanto de las escorias como de los residuos de C&D.

En la siguiente tabla se encuentran descritas las diferentes variedades de materias primas empleadas así como las siglas identificativas de cada una de ellas para las diversas pruebas:

Tabla12. Tipos de escorias y residuos de C&D empleados y siglas correspondientes a cada uno de ellos.

Material	Sigla
Escorias	
Mista sin hierro cribada	MDV
Primaria de acería molida	I ACC 1 mac
Primaria de acería 2 sin hierro	I ACC 2 def
Secundaria de acería 2 sin hierro	II ACC 2 def
Primaria de acería 2 molida	I ACC 2 mac
Primaria de acería 1 sin hierro	I ACC 1 def
Secundaria de acería 2 molida	II ACC 2 mac
Secundaria de acería 1 sin hierro	II ACC1 def
Agregación mista	MC
Residuos C&D	
Screed	M
Yeso 1	G1
Yeso 2	G2
Hormigón	CLS
Cemento aireado	CA
Piedra natural 1	PN1
Piedra natural 2	PN2

Es importante destacar que todos y cada unos de los materiales deben pasar por un pre-tratamiento de molienda para que adquieran el tamaño de partícula adecuado, siendo éste menor de 150 µm. También se debe mencionar que todas y cada una de las pruebas se han repetido, al menos dos veces, para confirmar los resultados obtenidos en las primeras.

Los valores que presentan algunas de las escorias en las pruebas a cuatro horas resultan significativos en muchas de ellas debido a que en este tiempo, generalmente, se tiene una ligera idea del valor del dióxido de carbono que se puede llegar a capturar. Esto es porque el calcio contenido en la disolución, para este período de tiempo ha reaccionado dando lugar a carbonato. También es importante destacar que la diferencia de resultados obtenidos a 4 y 24 horas es efímera por lo que se toman como muestra los datos a cuatro horas para llevar a cabo una comparativa entre escorias:



Figura 49. Cantidad de dióxido de carbono capturado para cada escoria a 4 horas.

Como se puede observar, destacan MDV, MC y I ACC 1 mac, debido a que presentan el mayor porcentaje de anhídrido carbónico capturado siendo MC la más significativa. Otro gráfico comparativo donde se pueden comparar los diversos tipos de escorias se puede ver a continuación.

A continuación se presentan los datos de la caracterización de dichas escorias y los resultados de las pruebas realizadas.

4.1. Caracterización elemental de las escorias

Mediante la técnica de absorción atómica realizada sobre las muestras obtenidas en la fusión alcalina se determina la caracterización elemental de cada una de las escorias. Los elementos que presentan se pueden dividir en macroelementos, cuando su presencia en la escoria es superior al 1%, y microelementos cuando es inferior.

Según las mediciones realizadas para cada una de las escorias se han podido obtener los siguientes gráficos comparativos:

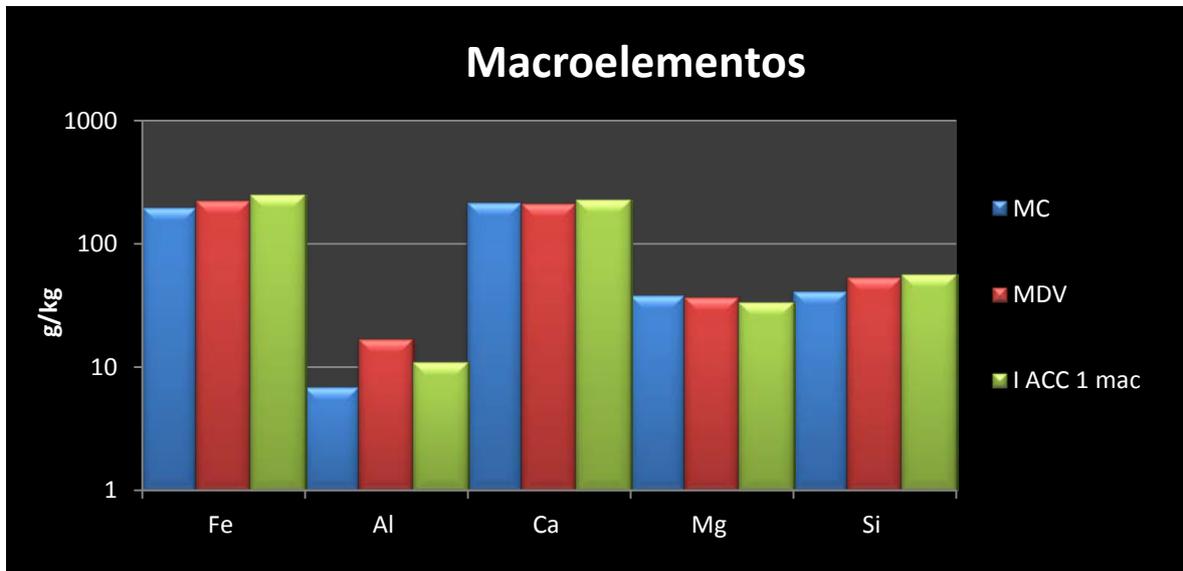


Figura 50. Contenido de macroelementos en las distintas escorias.

Como se puede observar en la figura, tanto el hierro como el calcio son los elementos más significativos en las escorias adquiriendo valores comprendidos entre 195 y 250 g/kg y 213 y 225 g/kg respectivamente. Se trata de valores esperados debido a que ya es conocido que estas escorias son ricas en calcio por su contenido en caliza, y en hierro, requerido para la fabricación del acero. Otros elementos destacables son el silicio (debido a los silicatos) el aluminio (por la alúmina) y el magnesio. Tanto la presencia de calcio como de éste último, pueden dar lugar a la obtención de carbonatos en el proceso siendo su cantidad y presencia muy relevantes.

Es destacable comentar que prácticamente todas las escorias tienen un contenido similar tanto en calcio como en magnesio por lo que su comportamiento en el proceso de carbonatación debe resultar muy parecido. La única variación significativa se obtiene en el caso del aluminio donde 'MDV' presenta la mayor cantidad.

En el caso de los microelementos los más significativos son:

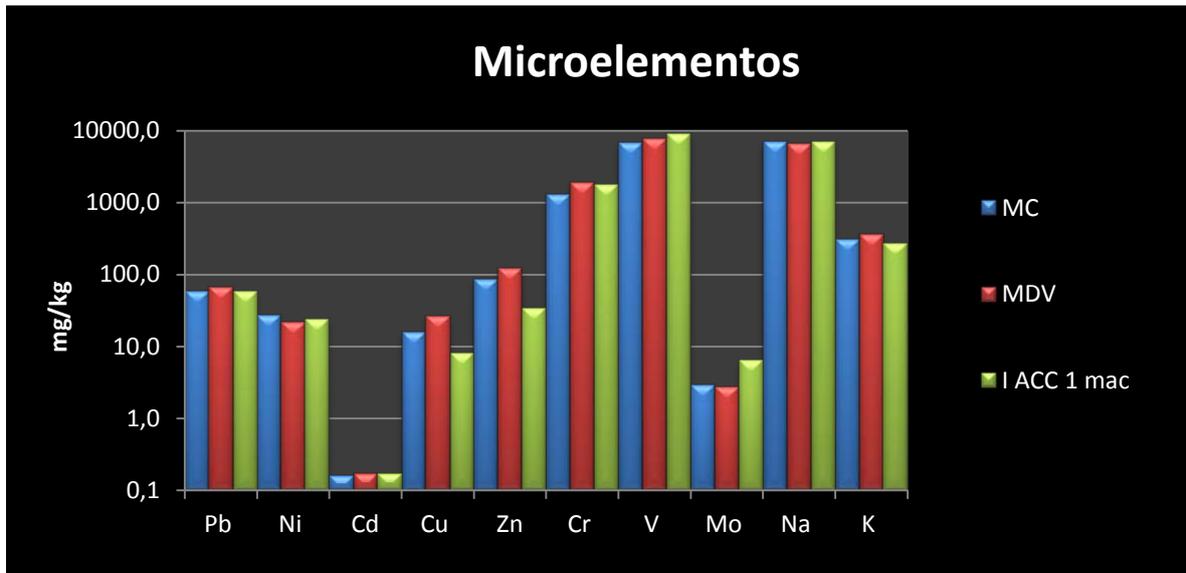


Figura 51. Contenido de microelementos en las distintas escorias.

Según la figura, los microelementos presentan una mayor diversidad siendo la composición de las escorias muy variada. Las mayores cantidades para cada una de ellas se corresponden con el sodio y el vanadio, seguidas de plomo, níquel, zinc y cobre. Sin embargo, tanto el molibdeno como el cadmio representan la menor porción.

En general, siguen líneas muy parecidas excepto para el caso de cobre, zinc y molibdeno donde sus contenidos varían más significativamente entre unas y otras.

4.2. Residuos C&D

Para decidir qué materiales de residuos de C&D deben ser caracterizados se ha realizado una comparativa entre el contenido de calcio y magnesio (ya que son los elementos más importantes para llevar a cabo el proceso) y el carbonato que presentan. De esta forma, se puede deducir cuál de ellos será más adecuado para emplearlo como materia prima en las diferentes pruebas a realizar.

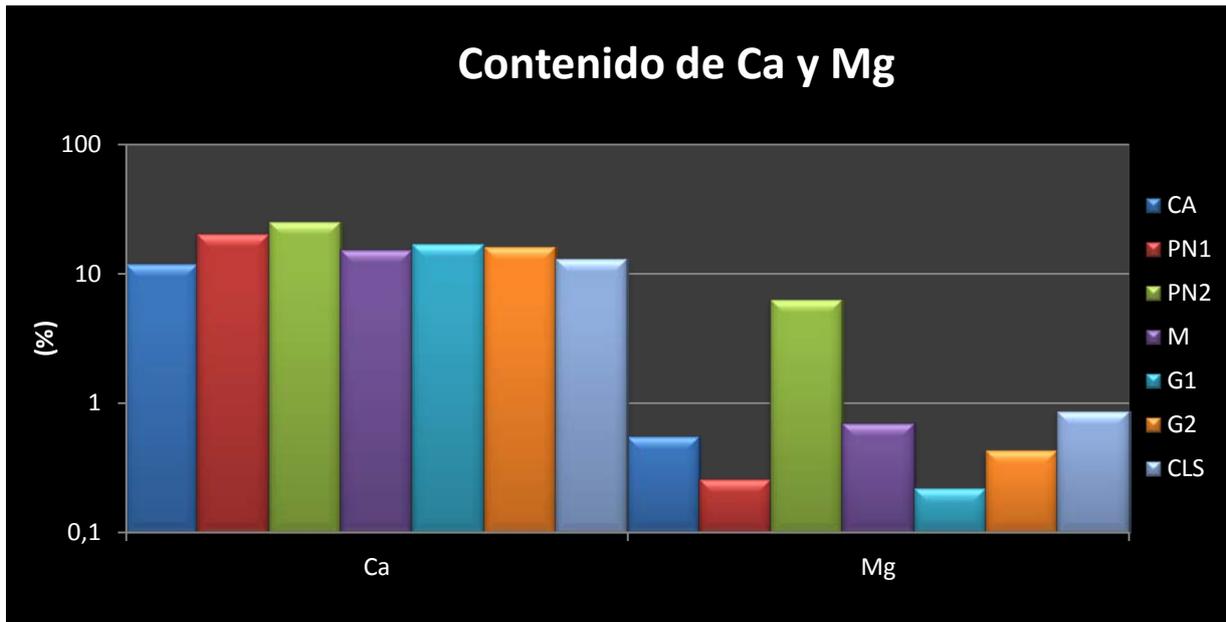


Figura 52. Contenido de calcio y magnesio de las diferentes variedades de cemento.

Como se puede observar la 'PN 2' es la que presenta un mayor contenido tanto en calcio como en magnesio. Esto no quiere decir que sea la más idónea para realizar el proceso de carbonatación ya que se requiere que el calcio se encuentre en una forma adecuada para que se produzca la reacción. En general, se puede ver que el contenido de calcio para todos los residuos de C&D es similar, mientras que el magnesio presenta una escasa presencia.

En el siguiente gráfico se puede observar la cantidad de carbonato que existe en los diferentes tipos de escoria. Es necesario realizar una comparativa entre los valores obtenidos en este gráfico como en el anterior para determinar cuánto calcio se encuentra presente en los residuos en forma de carbonato y cuánto no. Esto se debe a que si el calcio aparece en forma de carbonato en la materia prima, no reaccionará con el CO_2 debido a que el producto deseado ya se posee, por tanto es importante identificar cuánto calcio presentan las muestras y en qué forma se encuentra.

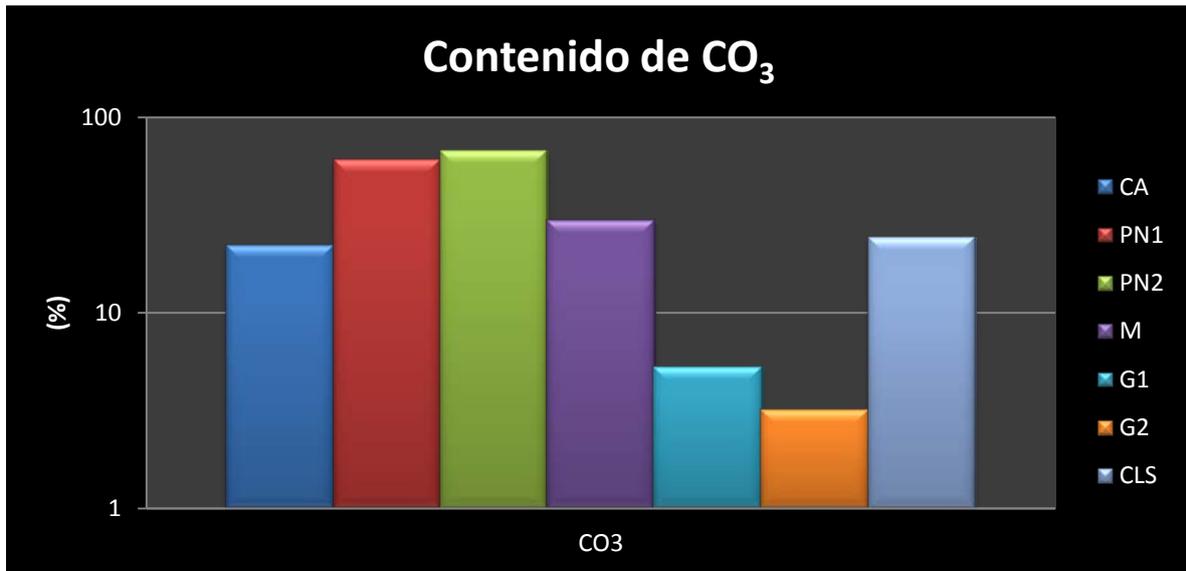


Figura 53. Carbonato contenido en las diferentes variedades de cemento.

En la figura 53 se puede observar que las tres primeras variedades (CA, PN1 y PN2) presentan elevados valores de carbonato por lo que prácticamente todo el calcio que poseen se encontrará en esta forma (sobre todo en el caso de la piedra natural, ya que principalmente están constituidas por carbonato). El M también contiene una gran cantidad de carbonato pero puede estar influenciado por la elevada presencia del magnesio por lo que éste será objeto de estudio. Para los tres últimos tipos de residuos, el contenido en carbonato es mucho menor por lo que se supone que presentarán una cantidad de calcio en disolución que puede ser idónea para la realización de las pruebas de captura de CO₂.

Por tanto, se han escogido como materias primas para llevar a cabo el proceso de carbonatación: M, G1, G2 y CLS.

La caracterizaciónelemental realizada para estas tres variedades ha dado lugar a los siguientes gráficos comparativos donde se pueden observar el contenido tanto en microelementos como en macroelementos:

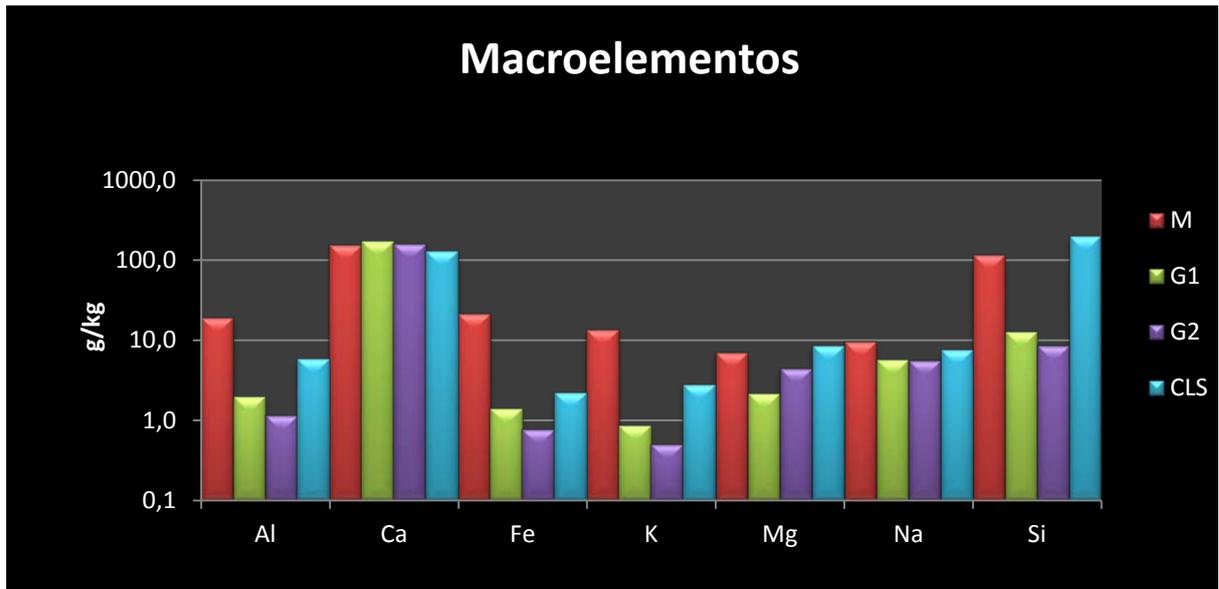


Figura 54. Caracterización de los macroelementos de cada una de las variedades de cemento.

Los distintos tipos de residuo presentan una elevada cantidad de calcio, lo que les hace idóneos para su empleo como materias primas en la carbonatación acelerada. El contenido en magnesio resulta un poco más discreto rondando los 10 g/kg y el silicio es otro de los metales que se encuentra en una cantidad importante debido a la presencia de silicatos. En general, en cuanto a los macroelementos es destacable que todas las variedades de cemento presentan un contenido similar de cada uno de ellos, por lo que no difieren demasiado y su comportamiento durante la prueba cabría esperar que fuera parecido.

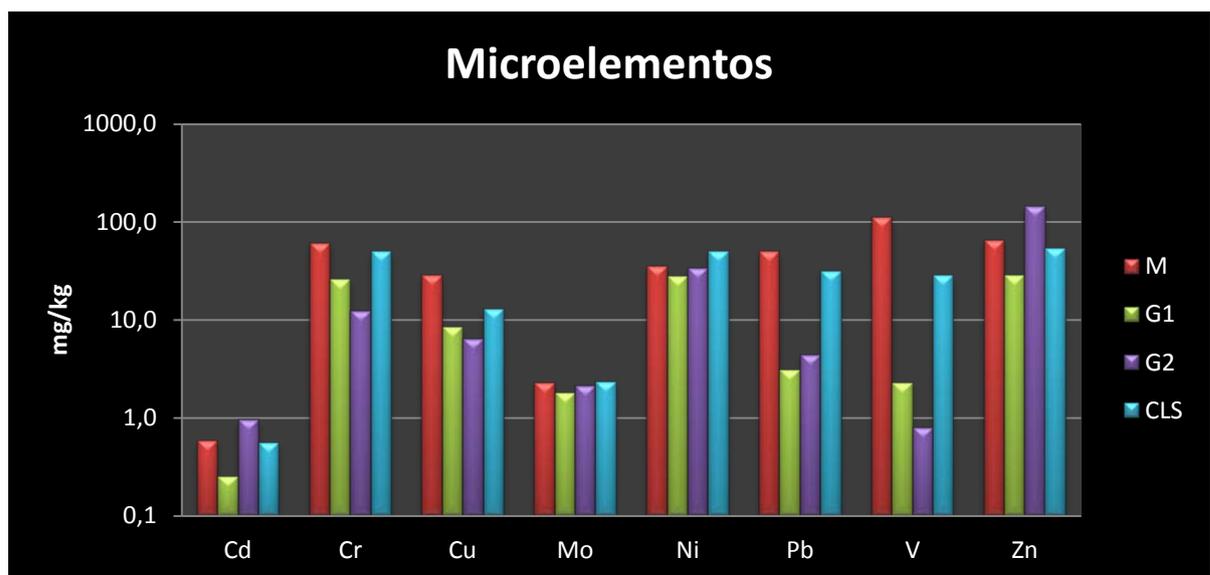


Figura 55. Caracterización de los microelementos de cada una de las variedades de residuos de C&D.

En cuanto a los microelementos, su presencia es mucho más diversa. Es destacable que el M y el CLS son los residuos con mayor contenido en microelementos mientras que los G1 y G2 presentan una menor proporción de estos. El vanadio, el zinc, el cromo y el níquel siguen siendo los principales metales encontrados tanto en las escorias como en los residuos de C&D, mientras que el cadmio es el que aparece en menor proporción.

Es importante mencionar que las pruebas a realizar con el yeso deben llevarse a cabo con el método convencional (condiciones de $T=100^{\circ}\text{C}$ y $P=10$ bares) debido a que el calcio que contiene se encuentra en una forma muy estable y si se realizasen en semi-seco no reaccionaría.

Las pruebas llevadas a cabo en el laboratorio con este tipo de residuos se han desarrollado a una temperatura de 65°C , una presión de 10 bares y una relación de líquido-sólido de 0.3. Como resultado se ha obtenido una captura de carbono de apenas un 5%. Este valor resulta escaso pero la ventaja que presentan es que la carbonatación se realiza de forma rápida, reduciendo enormemente los tiempos de captura.

4.3. Cinética de carbonatación de escorias

El objetivo fundamental de la prueba es la obtención de la cantidad del carbono capturado. Para ello, se lleva a cabo la medida del carbono inorgánico presente en la fase sólida y se aplica la siguiente correlación:

$$\text{---} \quad [9]$$

El $\text{CO}_{2\text{inicial}}$ y el $\text{CO}_{2\text{final}}$ son valores conocidos que representan el porcentaje de dióxido de carbono contenido tanto en la muestra inicial como en el carbonato obtenido en la prueba. Se calculan de la siguiente manera:

- $\text{CO}_{2\text{inicial}} = \text{IC}_{\text{inicial}} \cdot 44/12$
- $\text{CO}_{2\text{final}} = \text{IC}_{\text{final}} \cdot 44/12$

Para obtener unos resultados más fiables se realizan tres medidas consecutivas del carbono inorgánico de cada una de las muestras. Una vez obtenidos los datos pertinentes es posible también, calcular el rendimiento del proceso, que da una idea de la validez de la prueba, de la siguiente forma:

[10]

Para cada una de las tres escorias mencionadas se ha realizado el proceso de carbonatación a diferentes tiempos obteniendo como resultado una curva indicativa de la cantidad de CO₂ capturado en cada proceso.

Para el proceso slurry se obtienen los siguientes resultados:

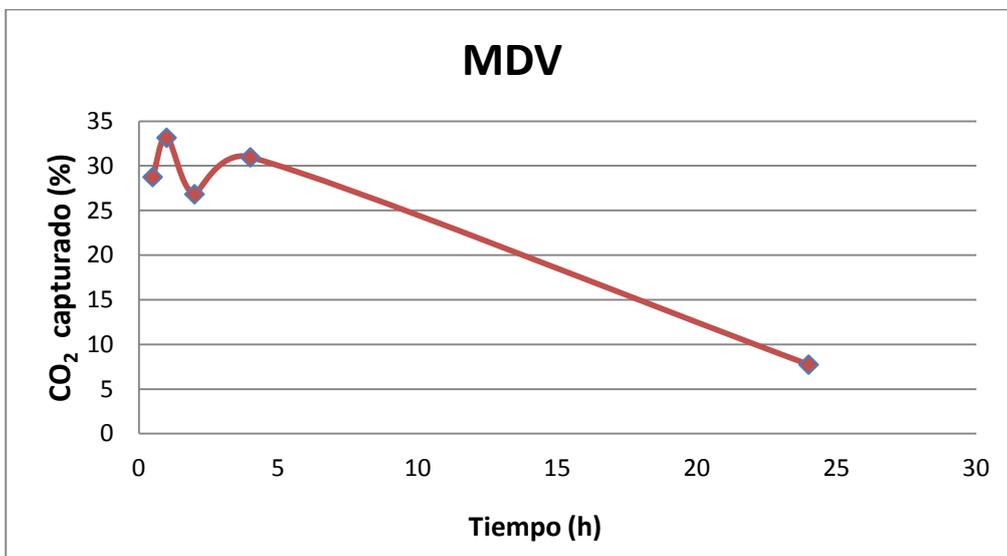


Figura 56. Gráfica del carbono capturado para MDV.

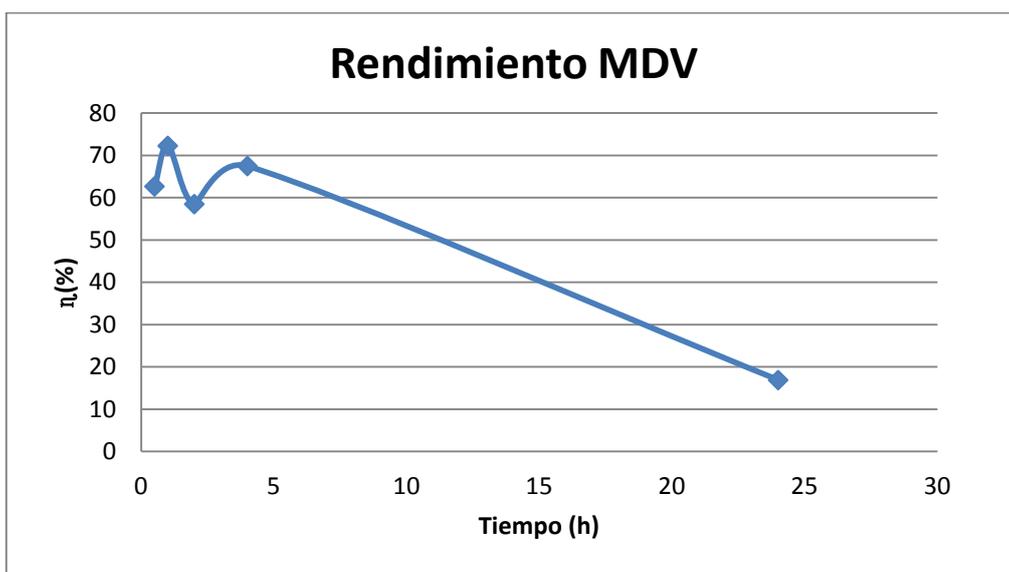


Figura57. Rendimiento de MDV.

Como se puede observar en la figura 57, esta escoria presenta resultados muy diversos a diferentes tiempos ya que a dos horas se produce un pequeño descenso del rendimiento (en tono a un 26.84%) al igual que a 24 horas (un 7.74%), siendo éste mucho más pronunciado. Esto puede deberse a que la agitación en el interior del reactor no haya sido la adecuada, haciendo que la reacción no avance, lo que implica una menor captura y formación de carbonato. Es destacable que la proporción de carbonato capturada es muy baja por lo que el calcio debería aparecer de nuevo en la disolución, pero, sin embargo no es así. Esto puede deberse a fenómenos de adhesión en la partícula que hagan que dicho elemento se quede pegado a su superficie haciendo que no sea fácilmente identificable o, a la formación de silicatos.

Por otra parte, a tiempos de media hora y una hora se obtienen unos valores de captura bastante aceptables, que oscilan entre el 28 y 33% respectivamente. En el caso de media hora, el elevado rendimiento obtenido en la prueba se puede explicar debido a que la mayoría del calcio pasa a la solución a tiempos cortos por lo que reaccionará con mayor facilidad para producir el carbonato, al igual que puede ocurrir para una hora.

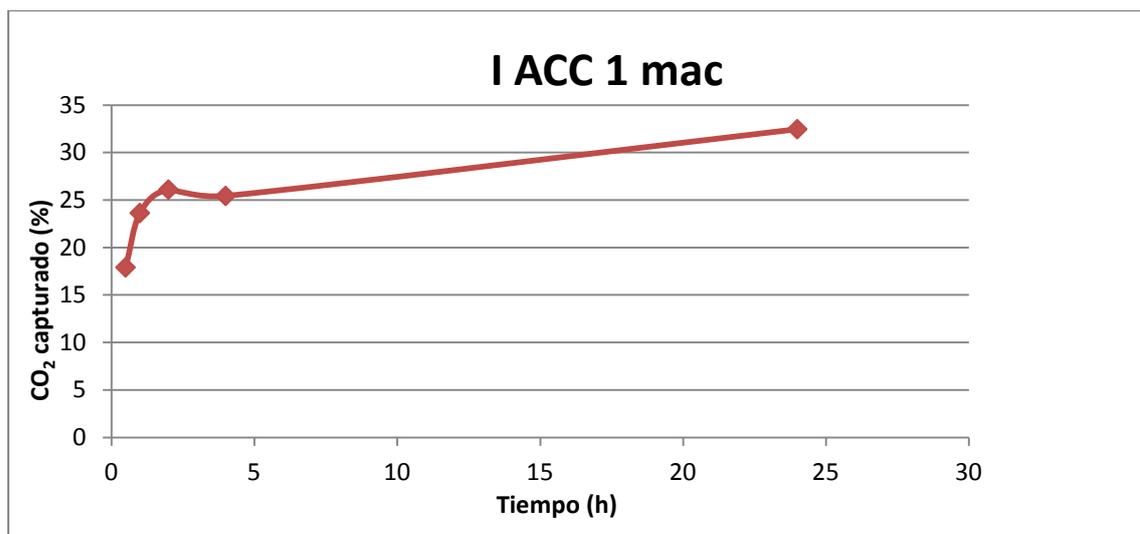


Figura 58. Gráfica del carbono capturado I ACC1 mac

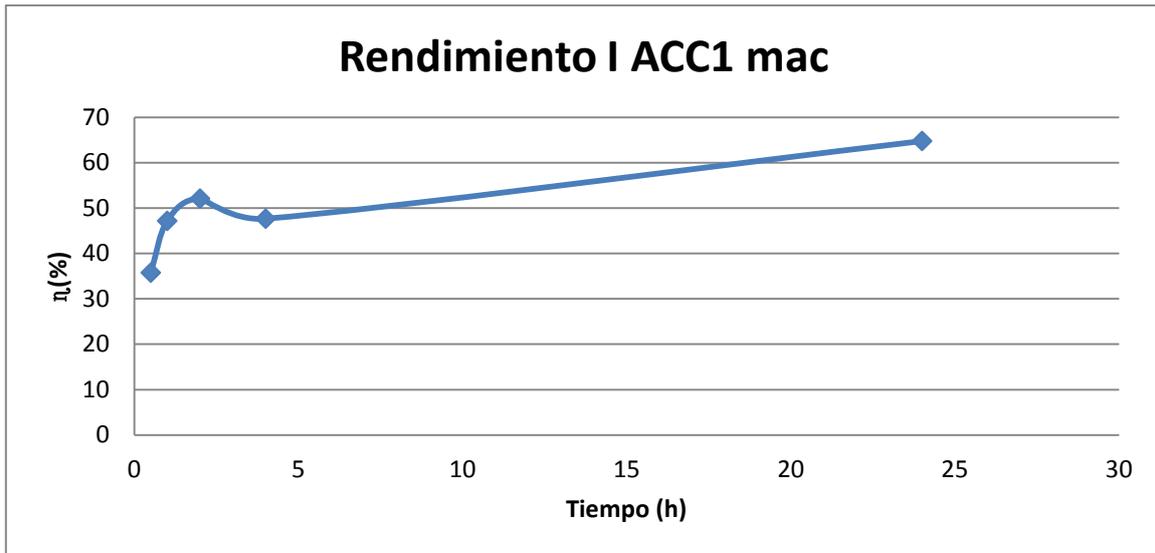


Figura 59. Rendimiento de I ACC1 mac.

En este caso, la escoria sigue una proyección más o menos esperada, siendo el rendimiento mayor a medida que aumenta el tiempo de reacción. Por tanto, la mayor cantidad de carbono capturado se obtendrá a 24 horas con un valor de 32.4%. En el paso de dos a cuatro horas el rendimiento disminuye pero no resulta importante ya que se trata de una diferencia insignificante. Principalmente se considera una consecuencia de la incertidumbre instrumental.

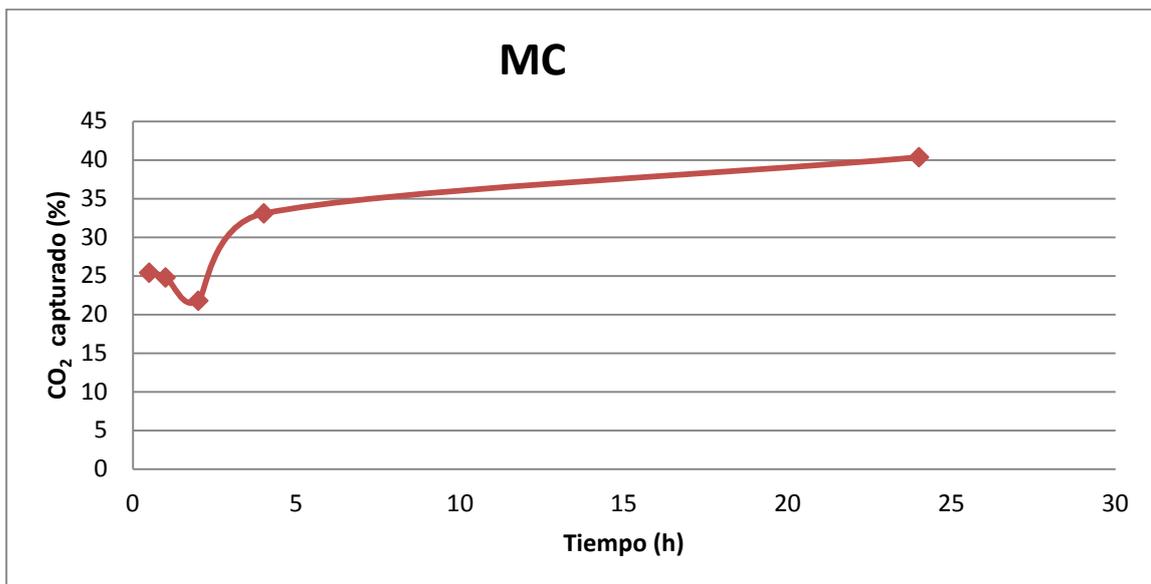


Figura 60. Grafica del carbono capturado MC

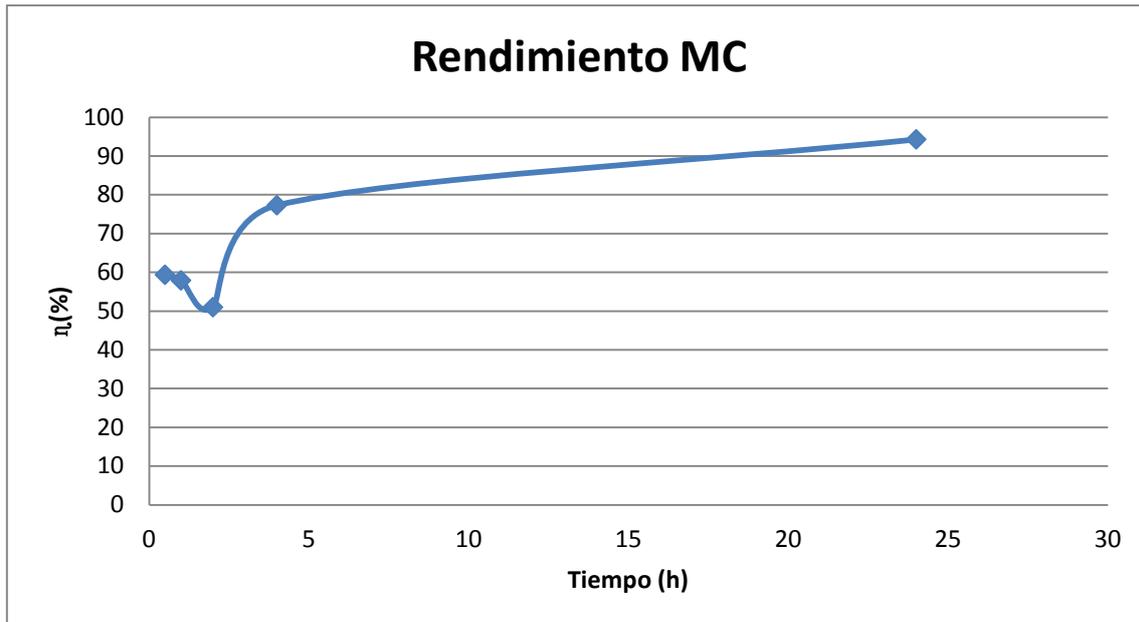


Figura 61. Rendimiento de MC.

Para esta escoria, se puede considerar que la captura de dióxido de carbono a tiempos bajos es prácticamente constante, mientras que para el resto de tiempos a los que se ha realizado la prueba ésta aumenta. A 24 horas se vuelve a demostrar que el carbono capturado alcanza el máximo valor siendo éste del 40%.

Una vez obtenidos todos los datos se ha realizado una tabla comparativa de las tres escorias para obtener una mejor visión de cada una de ellas en conjunto siendo éste:

Tabla 13. Valores del carbono capturado para los diferentes tipos de escorias.

Tiempo (h)	MDV	MC	I ACC 1 mac
0,5	28,76	25,40	17,93
1	33,16	24,78	23,65
2	26,84	21,77	26,12
4	30,97	33,08	23,89
24	7,75	40,35	32,48

La representación gráfica de la tabla anterior queda de la siguiente forma:

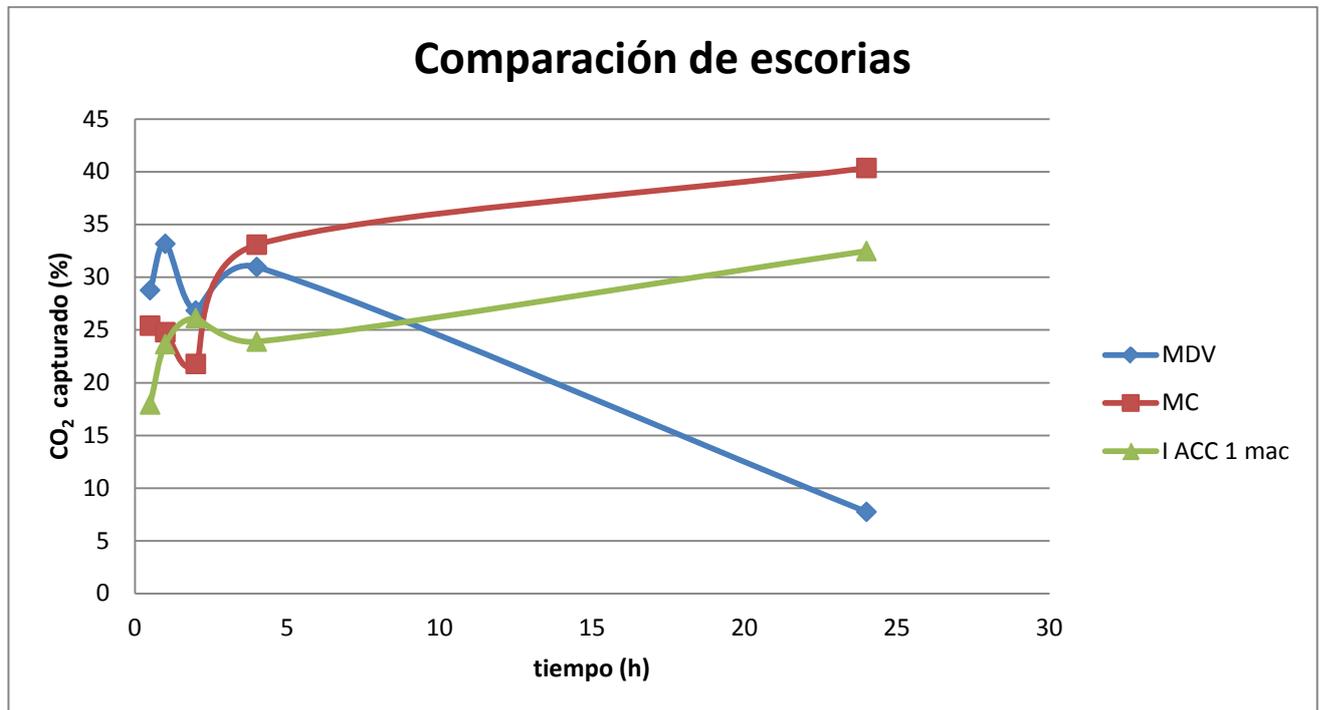


Figura 62. Comparación de escorias.

Como se puede observar, a tiempos bajos las escorias tienen un rendimiento similar, siendo el más significativo el de MDV. Su cinética es más rápida debido a la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cosa que se evidencia también en el FTIR correspondiente. A medida que se aumenta el tiempo se puede ver un descenso generalizado de la captura de CO_2 , especialmente a dos horas y, para tiempos mayores el rendimiento aumenta de nuevo hasta proporcionar los valores máximos a 24 horas, excepto para MDV donde se registra el peor valor del proceso como ya se ha mencionado anteriormente. En cuanto a las otras dos curvas siguen una proyección esperada siendo MC la escoria que mayor cantidad de dióxido de carbono es capaz de capturar.

En resumen, a tiempos pequeños los mayores rendimientos son establecidos por MDV mientras que a tiempos altos, la escoria más recomendable para llevar a cabo el proceso es MC, proporcionando un valor de carbono capturado en torno al 40%.

En cuanto a las pruebas realizadas en semiseco es destacable el cambio en las condiciones de trabajo siendo éstas: $L/S=0.3$, $T=50^\circ\text{C}$ y $P=10$ bares. La representación de la cinética correspondiente da lugar a una serie de gráficos comparativos similares a los anteriormente comentados que se pueden observar a continuación.

Para las pruebas en semiseco:

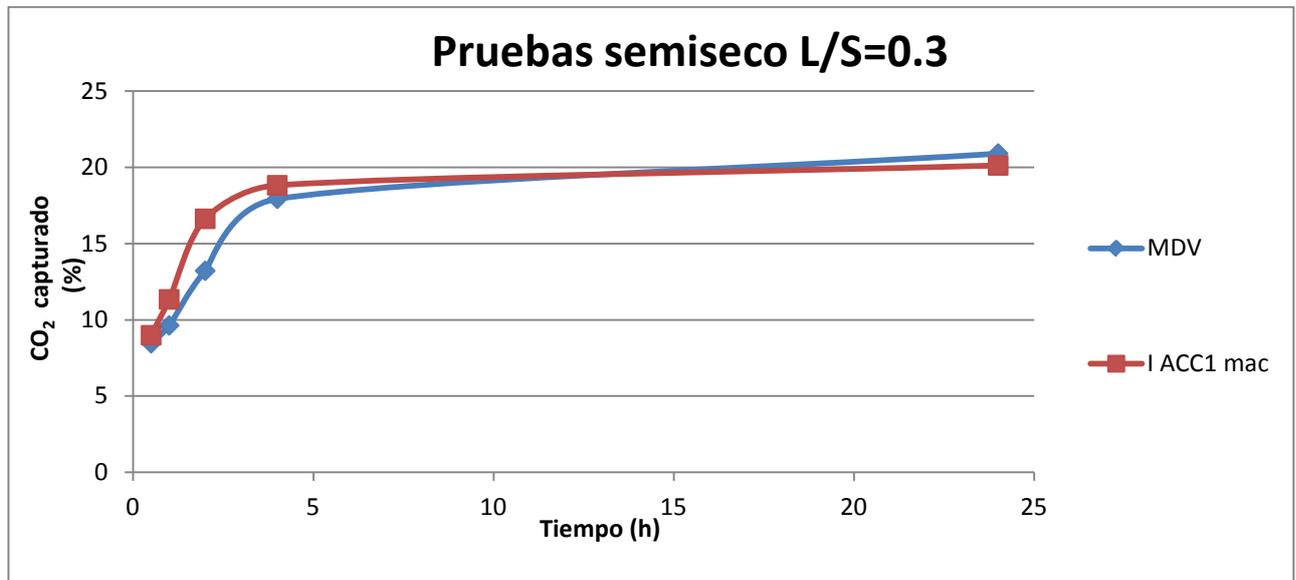


Figura 63. Pruebas en semiseco.

En este caso se puede ver que la proyección de ambas escorias es la esperada: a medida que aumenta el tiempo lo hace también la cantidad de carbono capturado por ambas. Además, como muestra la figura, tanto MC como I ACC1 mac presentan una curva muy similar por lo que el comportamiento de ambas es prácticamente el mismo, pudiéndose emplear para la realización del proceso cualquiera de las dos.

De esta curva se puede obtener también como dato que el procedimiento en semi-seco proporciona datos más regulares que en la carbonatación en slurry. Es destacable también que a tiempos pequeños no se produce ningún descenso del rendimiento, por lo que queda patente que el contacto entre los reactivos es adecuado.

Se puede realizar también una comparativa de cada una de las escorias observando cómo influyen las diferentes condiciones empleadas tanto en el proceso acuoso como en el semiseco.

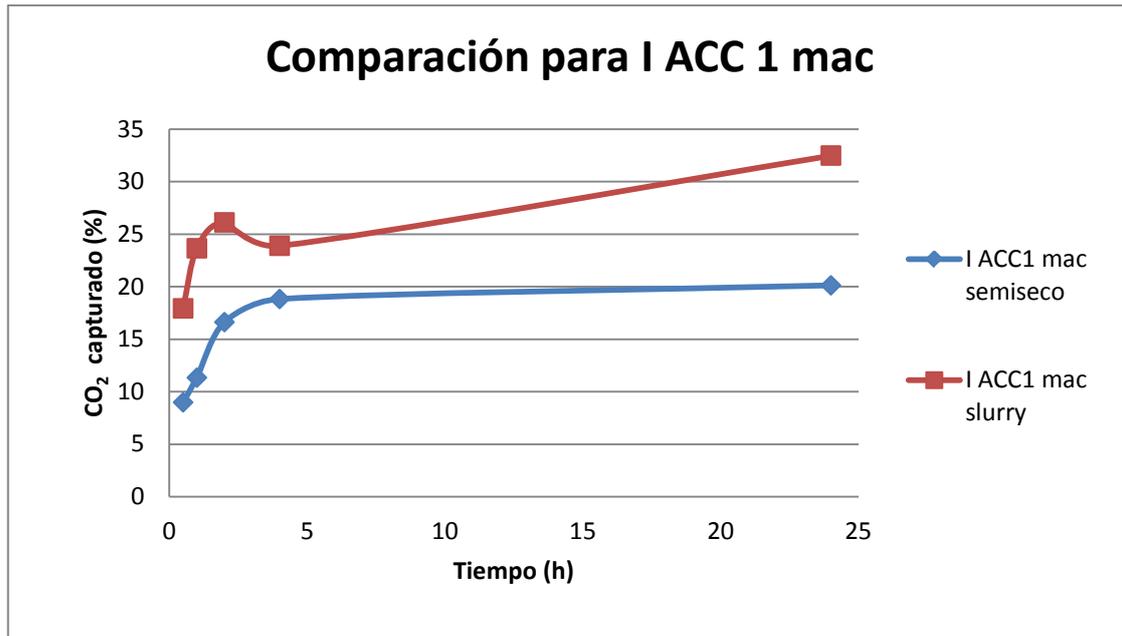


Figura 64. Comparativa de las pruebas de carbonatación para MC.

En este caso, el proceso enslurry proporciona una mejor captura del dióxido de carbono. Esto es debido a que las condiciones de operación son más favorables ya que se trabaja a una temperatura superior que para el semiseco (50°C) y la relación líquido-sólido toma un valor de 5, lo que favorece en gran medida la cinética como se ha demostrado anteriormente. Otro de los parámetros que también influye de forma significativa es la agitación llevada a cabo en el slurry, que proporciona un mejor contacto entre las fases debido a la mayor disolución de los minerales (entre los que destaca el calcio), favoreciendo claramente la reacción.

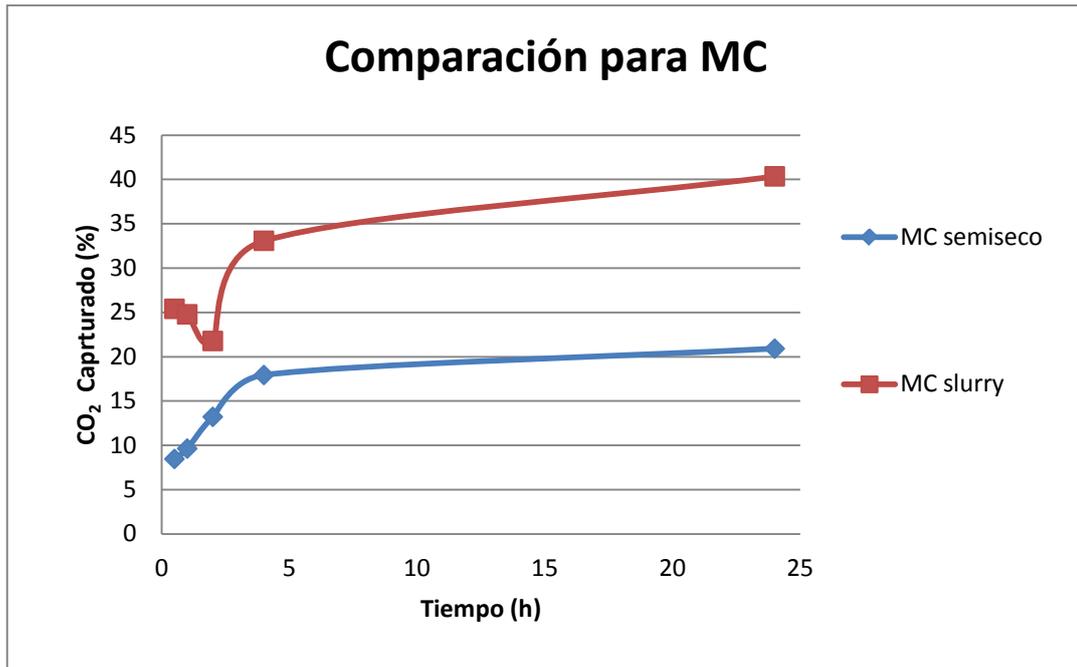


Figura 65. Comparativa de las pruebas de carbonatación para MC.

Al igual que la figura anterior, se puede apreciar que la proyección de ambas pruebas es muy similar siendo más exacta la realizada en semiseco ya que los datos obtenidos son más concretos y presenta un aumento progresivo en función del tiempo. Esto puede deberse a la menor cantidad de materia prima empleada y a la existencia de menos condiciones de trabajo que hacen que el control del proceso resulte más fácil. Sin embargo, al igual que en el anterior gráfico se puede observar que la mejor captura de dióxido de carbono viene dada por la prueba en slurry debido a las condiciones de trabajo más favorables, como se ha mencionado anteriormente.

4.4. Concentración de calcio y magnesio en el líquido de proceso

En los siguientes gráficos se pueden observar la cantidad de calcio y magnesio obtenidas en las disoluciones del líquido del proceso:

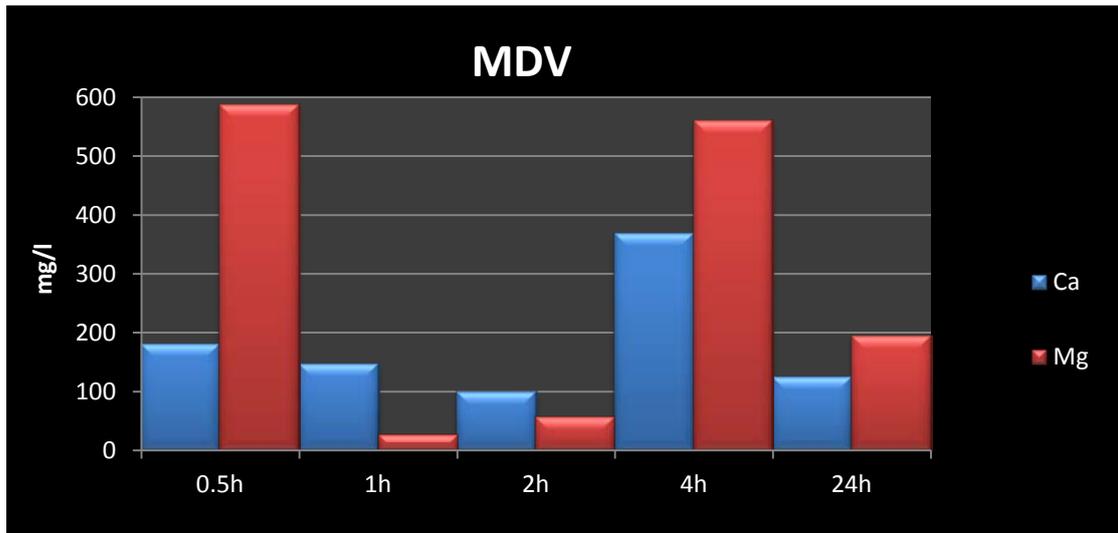


Figura 66. Cantidad de calcio y magnesio de MDV.

Como se puede observar la mayor cantidad de calcio en disolución se obtiene a media hora y a cuatro. Esto puede deberse a que a media hora el calcio todavía no ha tenido tiempo de reaccionar con el dióxido de carbono por lo que permanece en la disolución. Para cuatro horas tanto el contenido de calcio como el de magnesio son elevados por lo que se deduce que el proceso no ha finalizado, ya sea porque el tiempo no ha sido suficiente para que se lleve a cabo la reacción de forma completa o porque la agitación no ha sido la adecuada para este período establecido. En el caso particular de dos horas, se ha obtenido el menor contenido de calcio y el rendimiento de la reacción se ha correspondido con el mayor posible, con un valor de 33.16% de anhídrido carbónico capturado, como era de esperar. En el caso de 24 horas el calcio y magnesio encontrado en la disolución presentan valores bajos y el porcentaje de dióxido de carbono capturado es muy pequeño por lo que es posible que el calcio se encuentre adherido a las partículas, o que haya dado lugar a la formación de silicatos. Esto es algo totalmente inesperado por lo que este tipo de escoria presenta un comportamiento diverso a los demás.

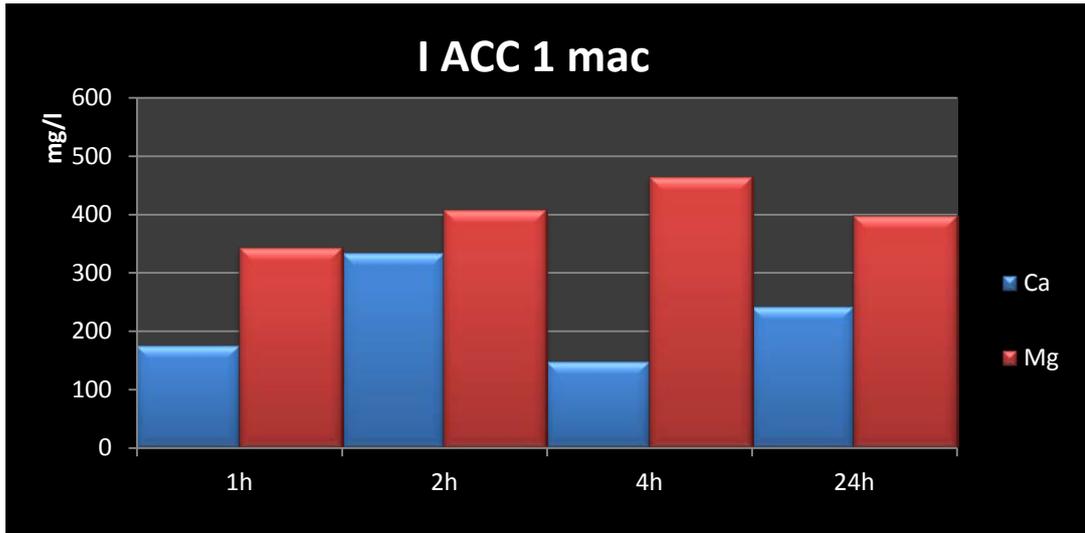


Figura 67. Cantidad de calcio y magnesio de I ACC 1 mac.

En este caso el contenido de calcio obtenido al final de cada una de las pruebas resulta similar para 1, 4 y 24 horas pero una vez más, un poco mayor para el caso de dos horas. Esto se corresponde con un aumento del valor de dióxido de carbono capturado por lo que para este periodo de tiempo ha pasado gran cantidad de calcio a la disolución. Parte de ello ha reaccionado dando lugar a carbonato y el resto ha permanecido en la misma, proporcionando los valores que se observan en la gráfica. A 24 horas, el contenido en calcio ronda los 250 mg/litro y es donde se obtiene la mayor cantidad de dióxido de carbono capturada lo que puede ser también por la presencia del magnesio, que como se puede observar presenta un valor que ronda los 400 mg/l. Por tanto, el elevado rendimiento obtenido en este período de tiempo puede deberse no sólo a la formación de carbonato cálcico sino también a la de carbonato magnésico.

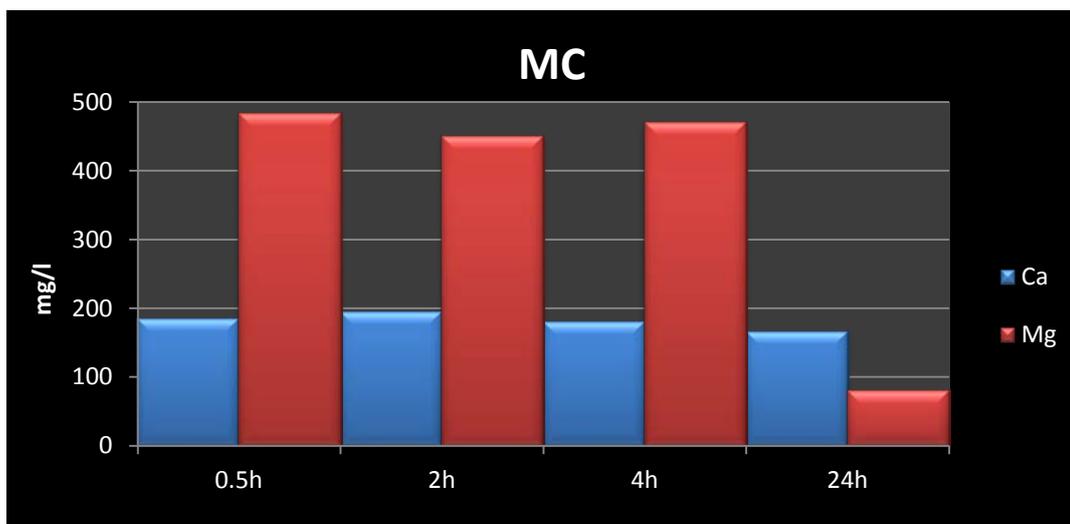


Figura 68. Cantidad de calcio y magnesio de MC.

Para esta escoria, los valores de calcio y magnesio obtenidos para los tres primeros periodos de tiempo son muy similares por lo que proporcionan un porcentaje de carbono capturado de 25.4, 21.77 y 33.78% respectivamente. El menor valor de calcio obtenido se corresponde en este caso, como es de esperar, con el mayor rendimiento del proceso que se da para el tiempo de 24 horas siendo del 40.35%.

Los valores de magnesio se mantienen prácticamente constantes hasta cuatro horas mientras que para un periodo de un día se puede observar que aparece una menor cantidad por lo que parte de ello, es posible que haya precipitado en forma de carbonato.

4.5. Análisis de la transformación mineralógica

Otra forma de caracterizar las escorias es mediante la interpretación de los espectros. Para ello, se ha realizado una gráfica comparativa de cada uno de ellos a los diferentes tiempos en los que se han llevado a cabo las diversas pruebas.

Pruebas en slurry:

En el caso de MDV se obtiene la detallada a continuación:

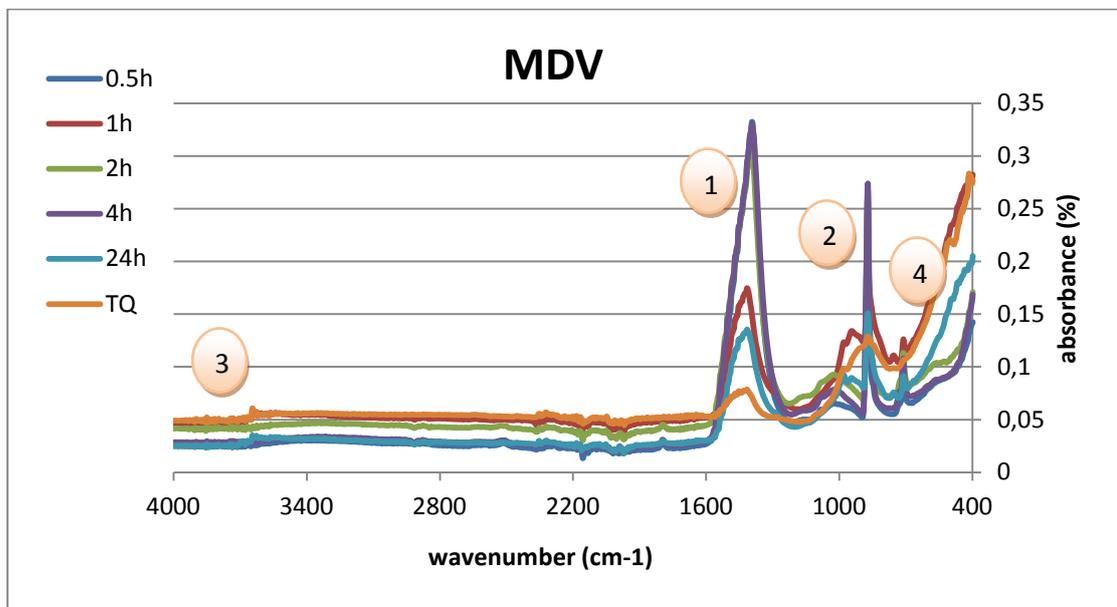


Figura 69. Espectro de las pruebas realizadas con MDV.

El pico número 1 se corresponde con la banda de carbonatos y el agua contenida en el material. Como se puede observar, la escoria tal cual es la que menor cantidad presenta (como cabe esperar) mientras que a cuatro horas se obtiene el máximo valor correspondiéndose con un buen porcentaje de dióxido de carbono capturado (30.97%). El pico 2 se corresponde con los carbonatos (870 cm^{-1}), y el 4 también está relacionado con este compuesto. Los mayores valores de éste obtenidos se presentan a una hora y a cuatro donde el pico alcanza su máximo con casi un 0.3%. El 3, sin embargo, representa la gama OH que en este material se debe a la presencia de hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que como se observa en la figura, se encuentran en la escoria tal cual ya que en las posteriores habrá reaccionado dando lugar a la formación del carbonato.

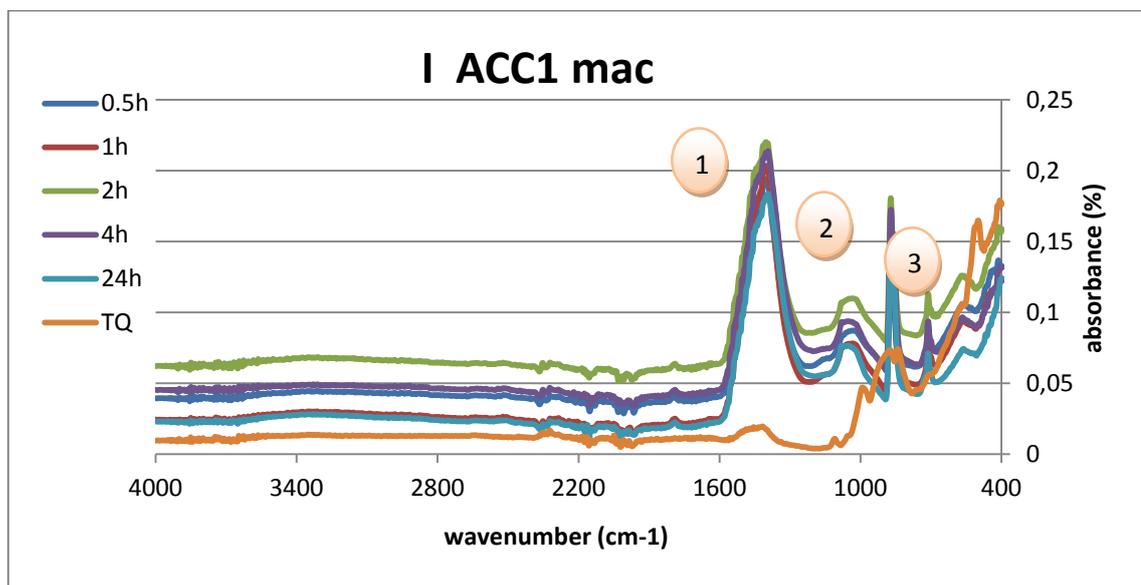


Figura 70. Espectro de las pruebas realizadas con I ACC 1 mac.

Como se puede observar el pico del carbonato junto con el agua del material (1) al igual que el de carbonato correspondiente a (870 cm^{-1}) son prácticamente inexistentes en la escoria tal cual. Sin embargo, se puede apreciar que la cantidad de carbonato obtenida en cada una de las pruebas es muy similar, siendo la mayor para 2 horas. La presencia de cal en esta escoria resulta casi inexistente por lo que el calcio se puede encontrar formando otros compuestos.

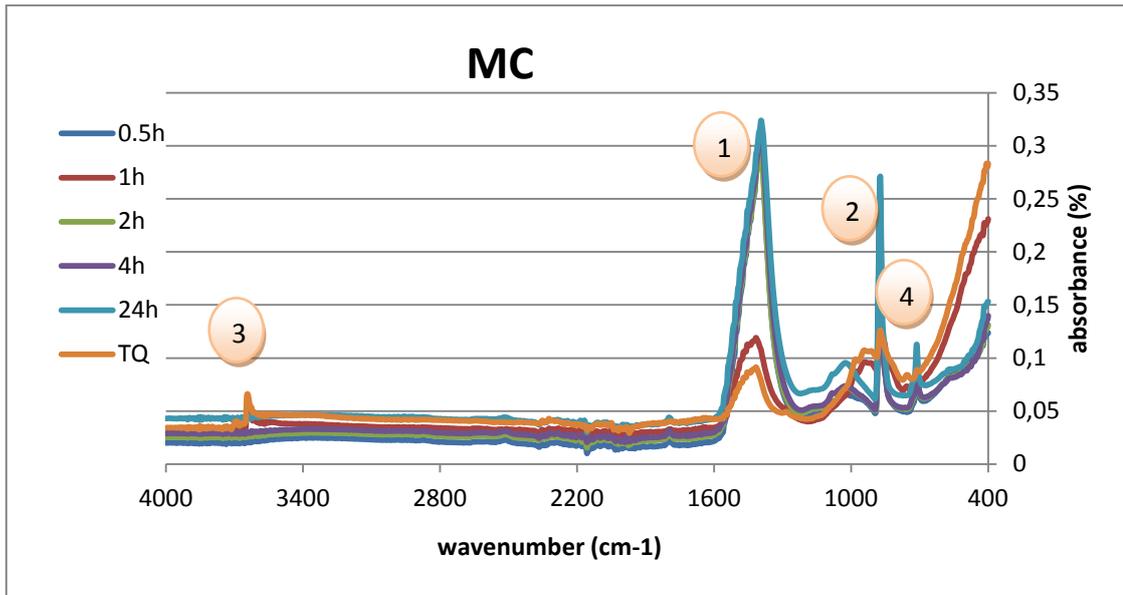


Figura 71. Espectro de las pruebas realizadas con MC.

En este caso, el pico del carbonato con agua (1) es muy acusado a 24 horas siendo mucho más discreto al tiempo de una hora. Como demuestra el pico 3 de la escoria tal cual, contiene inicialmente cal que dará lugar a la posterior transformación en carbonato cálcico. Para los tiempos correspondientes a 2, 4 y 24 horas los resultados obtenidos en la prueba de carbonatación resultan bastante aceptables mientras que para una hora, la formación de carbonato es un poco más discreta pero resulta aceptable.

Pruebas en semiseco:

En las pruebas realizadas en semiseco solo se han empleado dos tipos de escoria que son I ACC1 mac y MC. Los espectros correspondientes a los procesos llevados a cabo para cada uno de los diversos periodos de tiempo establecidos se pueden observar a continuación:

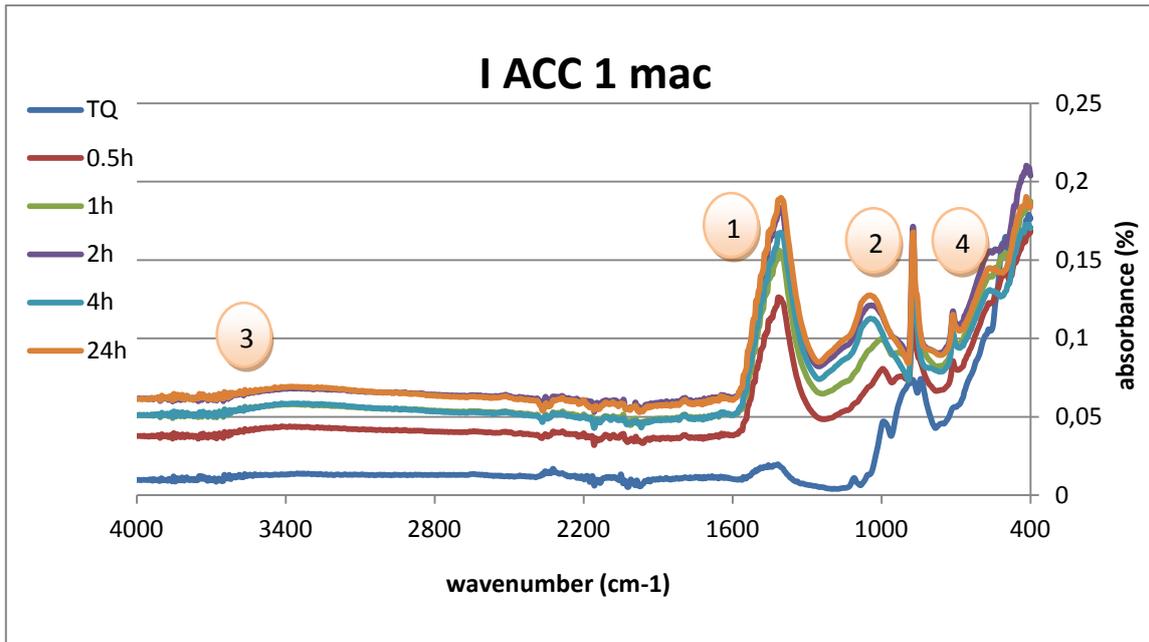


Figura 72. Espectro de las pruebas realizadas con I ACC1 mac en semiseco.

Como se puede observar en la figura 72, no se observa la presencia de hidróxido de calcio (3) en el tal cual, por lo que éste se encontrará en otra forma. Tanto la prueba a 4 horas como a 24 presentan valores de carbonato obtenido muy similares, lo que se demuestra en la figura 63 donde se puede observar que la cantidad de dióxido de carbono capturado es prácticamente la misma, 18 y 20% respectivamente. En general, la cantidad de carbonato obtenida es inferior que en el caso del proceso en slurry, debido a la diferencia de condiciones empleadas como se ha comentado previamente.

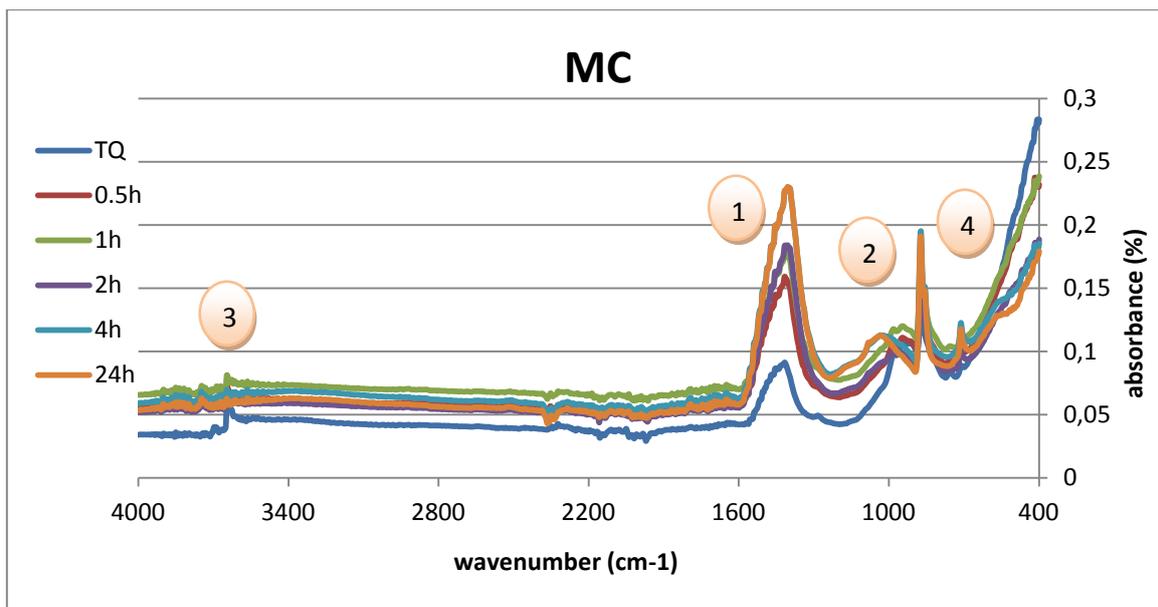


Figura 73. Espectro de las pruebas realizadas con MC en semiseco.

En este tipo de escoria, si que se aprecia la existencia de banda de hidróxido, lo que demuestra que contiene una proporción de Ca(OH)_2 . Al igual que en la anterior escoria se puede observar que tanto para 4 como para 24 horas los valores de carbonato obtenidos son muy similares correspondiéndose con un porcentaje de dióxido de carbono capturado de 18 y 20% (al igual que en el caso anterior). El comportamiento de ambas escorias para el proceso en semiseco resulta muy similar por lo que a esas condiciones de trabajo, puede ser empleada cualquiera de las dos para llevar a cabo el proceso de carbonatación acelerada.

4.6. Comparación de la prueba de carbonatación de residuos C&D

En el caso de los residuos C&D se han realizado dos pruebas, una para el yeso 2 y otra para el screed. Ambas presentan condiciones diversas como se puede observar en la tabla 11 y los resultados obtenidos se enuncian a continuación:

Tabla 14. Resultado de las pruebas realizadas con residuos C&D

Tipo de residuo C&D	CO ₂ capturado(%)
Yeso 2	1
Screed	4,37

Como se puede observar no se captura una elevada cantidad de dióxido de carbono. La única ventaja que presentan este tipo de residuos, como se ha mencionado previamente, es que llegan a su capacidad máxima de captura a tiempos de reacción cortos. Por ello, ambas pruebas realizadas han tenido lugar a dos horas ya que es un período suficiente para que este tipo de residuos capturen todo el anhídrido carbónico posible.

4.7. Comparación de los resultados de todas las pruebas realizadas

A continuación se va a realizar una comparación de todas y cada una de las pruebas llevadas a cabo en el laboratorio. Para ello los resultados se representarán en la siguiente tabla observando la cantidad de dióxido de carbono capturado por cada tipo de materia prima empleada.

Tabla 15. Resultados de todas las pruebas de carbonatación.

Tipo de materia prima	Tiempo	CO ₂ capturado
MDV	0,5	28,76
	1	33,16
	2	26,84
	4	30,97
	24	7,75
I ACC1 mac	0,5	17,93
	1	23,65
	2	26,12
	4	23,89
	24	32,48
MC	0,5	25,40
	1	24,78
	2	21,77
	4	33,08
	24	40,35
Yeso 2	2	1,00
Screed	2	4,37

Realizando una comparación entre todos y cada uno de los resultados obtenidos se puede observar que a tiempos cortos la escoria más idónea para realizar el proceso es MDV, mientras que para tiempos mayores será MC. Los resultados obtenidos con los residuos C&D en comparación con las escorias de acería son insignificantes ya que la capacidad de captación de dióxido de carbono de las escorias se demuestra que es mucho mayor. En el caso de I ACC1 mac se pueden observar también resultados elevados por lo que es una materia prima muy favorable para llevar a cabo la prueba, obteniendo valores factibles a partir de dos horas.

4.8. Comparación de los diversos espectros para las pruebas a 4 y 24 horas.

A continuación se hace una comparación más exhaustiva de la escoria tal cual y las correspondientes pruebas realizadas a 4 y 24 horas para determinar la variación que se ha producido en ambos períodos de tiempo. De esta forma se puede considerar si a 4 horas la cantidad de anhídrido carbonico es suficiente y similar a 24, o si por el contrario, se necesita un tiempo mayor para poder obtener resultados favorables. Para las escorias empleadas los espectros correspondientes serán:

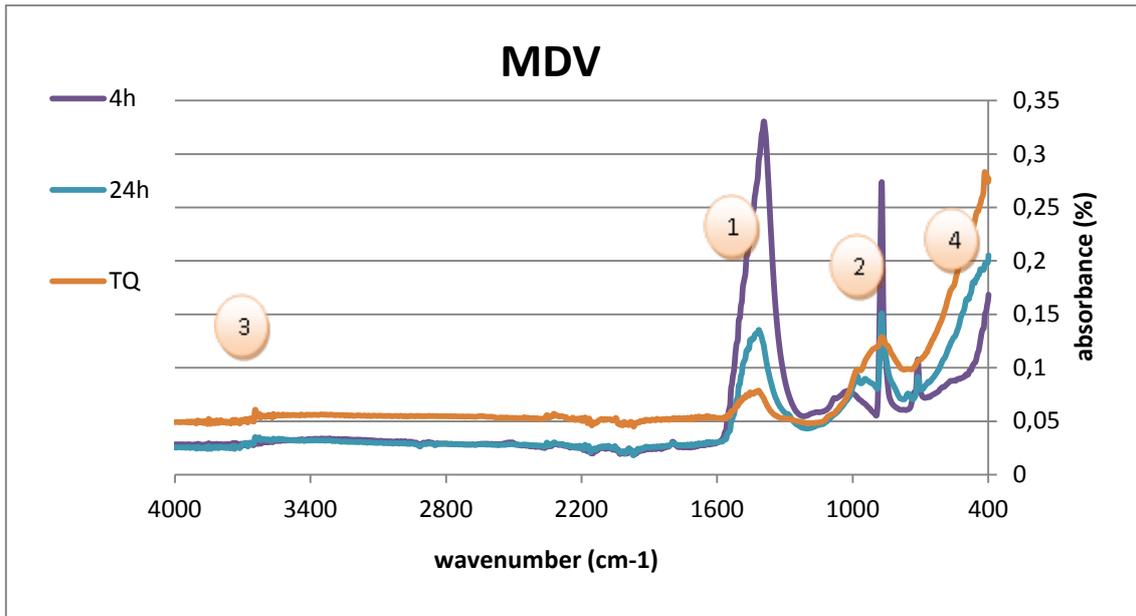


Figura 74. Espectro comparativo para MDV.

Como se puede observar, la prueba a 24 horas para este tipo de escoria no aporta buenos resultados ya que, en la banda de carbonato (en torno a 870 cm^{-1}) se obtienen valores muy bajos del mismo. Sin embargo a 4 horas los resultados son mucho mas elevados produciéndose una buena captura de dióxido de carbono (30.97%). Aquí queda claro que el calcio que se encontraba en la alimentación, a 24 horas no aparece ni en disolución ni como carbonato por lo que esto se puede únicamente explicar con las suposiciones mencionadas previamente, que se encuentre en la partícula debido a fenómenos de adhesión o que forma parte de silicatos que se hayan producido a lo largo del proceso. Esto puede verse con la aparición de dos picos en torno a 1190 cm^{-1} , que podrían demostrar la existencia de dichos silicatos. Para el período de tiempo de 4 horas la banda de hidróxido es mucho menor por lo que el calcio encontrado en la disolución habrá pasado a carbonato como demuestra el pico 1 y 2.

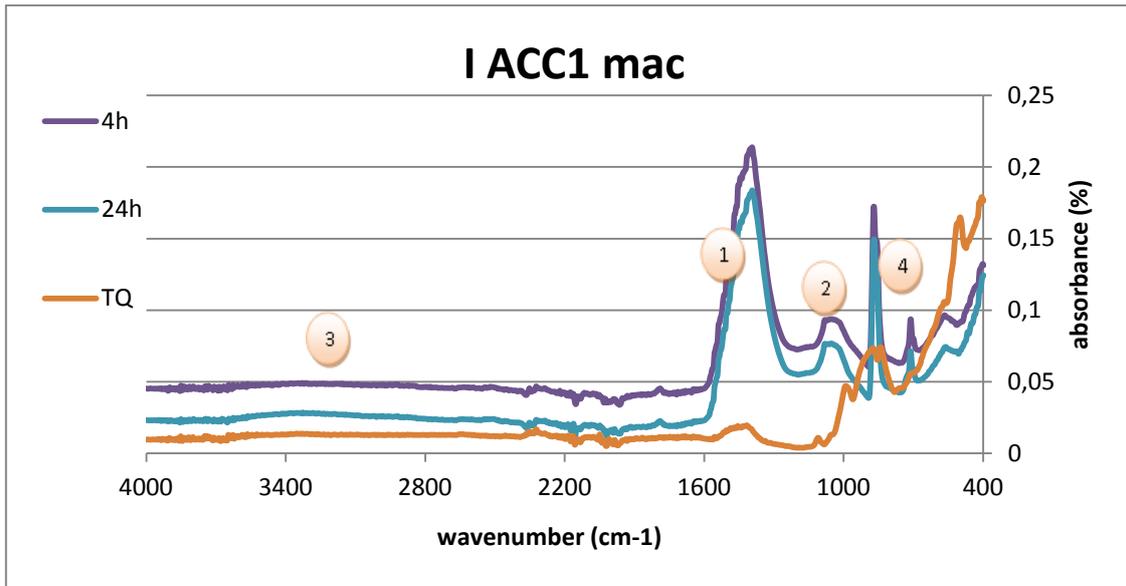


Figura 75.Espectro comparativo para I ACC1 mac.

En este caso se puede apreciar que apenas existe banda de hidróxidos como ya se ha mencionado anteriormente. Tanto la prueba a 4 como a 24 horas presentan buenos resultados (23.89 y 32.48% respectivamente) lo que demuestra que ambas pruebas dan valores aceptables de captura siendo mejor la realizada a 24 horas. Esta escoria presenta una proyección esperada y como se ve en este caso, no existen picos que puedan denotar la formación de silicatos.

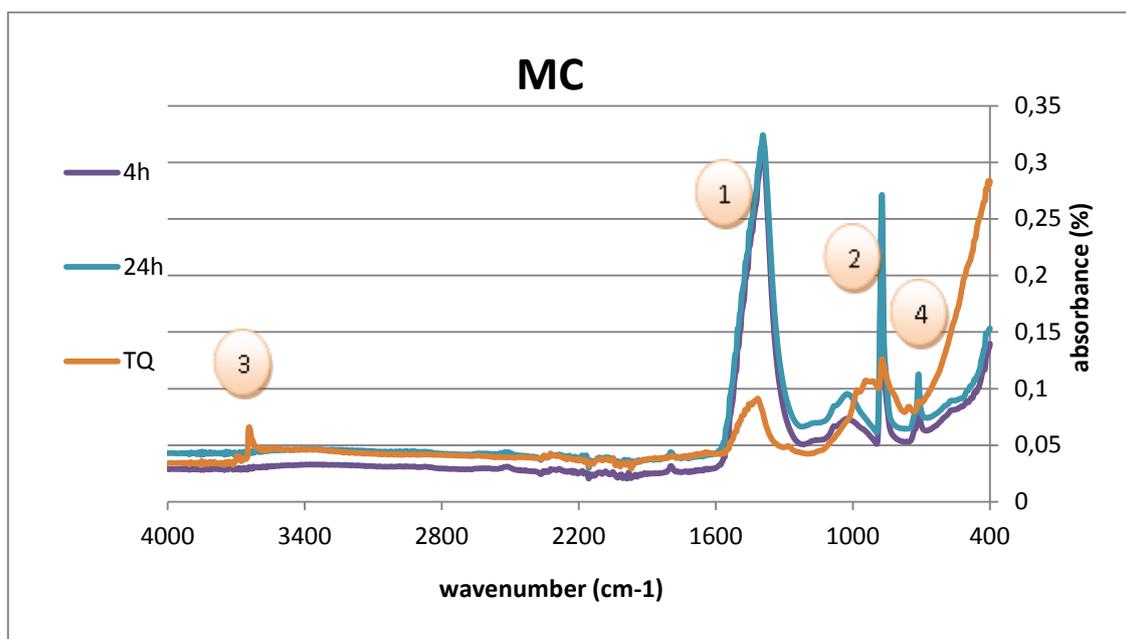


Figura 76. Espectro comparativo de MC.

En esta figura se observa que la escoria tal cual presenta un claro contenido en hidróxido cálcico. Tanto para 4 como para 24 horas la producción de carbonato es muy similar, correspondiéndose con valores de dióxido de carbono capturado de 33.08 y 40.35%, respectivamente. Esta pequeña diferencia de porcentajes se puede observar en la banda de carbonato donde para el caso de 24 horas es adquiere un valor ligeramente mayor, lo que significa que ha habido una mayor captura de dióxido de carbono, pero en general, el comportamiento en ambos períodos de tiempos es muy parecido. Es destacable también que no aparece el pico de silicato por lo que en este tipo de escorias no habrá producción de los mismos siendo el comportamiento de esta escoria el esperado.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han estudiado diversos tipos de escorias y residuos de C&D para la realización del proceso de carbonatación acelerada. Su elevado contenido en calcio en forma de cal o cal hidratada hace que sean unas materias primas idóneas para la realización de las diversas pruebas. Además, este tipo de residuos genera un ahorro importante en costes no sólo por su reutilización en estos procesos sino porque reduce enormemente el impacto ambiental que, de otra forma, sería destacable.

De las diversas pruebas llevadas a cabo se han podido destacar tres de las nueve escorias estudiadas debido a sus óptimos resultados (MC, MDV y I ACC1 mac) y cuatro variedades de residuos C&D (M, G1, G2 y CLS).

Se han realizado pruebas en slurry y en semiseco donde los valores obtenidos han diferido bastante unos de otros debido a las diferentes condiciones de operación empleadas. En el caso del proceso en slurry se realiza a una temperatura de 100°C, una presión de 10 bares, una agitación de 500 rpm y una relación líquido-sólido de 5. Para el semiseco se presenta una temperatura de 50°C, una presión de 10 bares, una relación líquido-sólido de 0.3 y no se emplea agitación.

Las pruebas realizadas en slurry para las tres variedades de escorias demuestran que a tiempos bajos de reacción los mejores resultados de carbono capturado vienen dados por MDV en torno a un 33%, mientras que a tiempos elevados la más destacada será MC con un 40%. En el caso de las pruebas en semiseco, se han empleado principalmente dos escorias que son: MDV y I ACC1 mac. Ambas presentan un comportamiento similar, por lo que los valores de carbono capturado son prácticamente iguales, llegando a ser el más alto de un 20%.

Esta diferencia de carbono capturado entre las pruebas en semiseco y en slurry se debe a las diversas condiciones empleadas ya que, como se puede observar en los resultados, las usadas para el caso slurry son mucho más óptimas proporcionando valores de carbono capturado más elevados. Sin embargo, para el caso de las pruebas en semiseco se lleva a cabo un ahorro energético marcado, principalmente, por dichas condiciones ya que carece de agitación y la temperatura empleada es menor. Otra ventaja que presentan este tipo de pruebas es la carencia de líquido de proceso lo que evita el tratamiento posterior del mismo.

En cuanto a los residuos de C&D, se ha llevado a cabo una comparativa entre el contenido inicial de calcio y de carbonato para distinguir aquellos que son idóneos para realizar el proceso. Muchos de

ellos están constituidos principalmente por carbonato cálcico por lo que no serán óptimos. En general estos residuos son adecuados para la captura de dióxido de carbono pero las pruebas realizadas en el laboratorio muestran que se producen valores bastante escasos, en torno a un 5%. Este resultado es, básicamente, el mayor que se puede obtener pero como ventaja presentan que la reacción se lleva a cabo en tiempos bajos ya que el calcio se disuelve rápidamente. Por ello, se considera que son aceptables para la realización del proceso de carbonatación acelerada, sobre todo aquellos que hayan estado menos tiempo expuestos a las condiciones climatológicas.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] **Erin R. Bobicki, QingxiaCiu, ZhengheXu, HougboZeng**, Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes, El Sevier, 2011

[2] El efecto invernadero, en línea.

Web:<http://www.portalplanetasedna.com.ar/efecto_invernadero1.htm> (5/4/2012)

[3] **AlicjaUliasz-Bocheńczyk**, Waste used for CO₂ bonding via mineral carbonation, 2007

Web: <<http://www.min-pan.krakow.pl/Wydawnictwa/GSM234/uliasz-bochenczyk.pdf>> (15/4/2012)

[4] **M. FernándezBertos,S.J.R. Simons,C.D. Hills, P.J. Carey**, A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂, El sevier, Volumen 112, 2004

[5] **F. Puertas**, Cementos y escorias activadas alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro, Materiales de construcción, Volumen 45, nº 239, 1995

[6] **Jose L. Sarachaga Esteves**, Carbonatación mineral del dióxido de carbono, en línea:

Web: <<http://josesarachaga.jimdo.com/captacion-y-almacenamiento-de-co2/carbonataci%C3%B3n/carbonataci%C3%B3n-mineral/>> (12/5/2012)

[7] **Vicente Javier Aguinaco Bravo**, Captura y almacenamiento de dióxido de carbono, Academia de Ingeniería, 2008

[8] Manual de ciudadanía ambiental, en línea

Web:<http://www.crid.or.cr/cd/CD_Cambio/pdf/spa/doc16967/doc16967-3b.pdf> (12/5/2012)

[9] Captura de CO₂. Oxicombustión:

Web:<http://www.icb.csic.es/fileadmin/grupos/CombustionGasificacion/cabecera/lineas/OXYCOM_es.pdf> (12/5/2012)

[10] Cambio climático, en línea

Web:<<http://www.formaselect.com/areas-tematicas/Medio-Ambiente/el-proceso-de-Cambio-Climatico.htm>> (10/5/2012)

[11] **Wouter J. J. Huijgen, Geert-Jan Witkamp& Rob N. J. Comans**, Mineral CO₂ sequestration and steel slag carbonation, Environmental Science and technology, 2005

[12] **Marco Mazzotti, Juan Carlos Abanades, Rodney Allam, Klaus S. Lackner, Francis Meunier, Edward Rubin, Juan Carlos Sanchez, Katsunori, Yogo, Ron Zevenhoven**, Mineral carbonatation and industrial uses carbon dioxide

Web:<http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_chapter7.pdf> (14/5/2012)

[13] **W.J.J. Huijgen& R.N.J. Comans**, Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, en línea

Web:<<http://www.ecn.nl/docs/library/report/2003/c03016.pdf>> (14/5/2012)

[14] El amianto y la salud, 2007

Web:<http://www.aspb.es/quefem/docs/Amianto_y_salud.pdf> (20/5/2012)

[15] Espectroscopia atómica, en línea

Web:<http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/lhh345a/Espectroscopiaatomica.pdf> (20/5/2012)

[16] Espectrometría de absorción atómica, en línea

Web:<http://www.ancap.com.uy/docs_concursos/ARCHIVOS/LLAMADOS%20FINALIZADOS/REF%2022_2011%20TECNICO%20LABORATORIO%20LUBRICANTES/MATERIAL%20DE%20ESTUDIO/ESPECTROMETRIA.PDF> (21/5/2012)

[17] Espectrometría de fluorescencia, en línea

Web:<http://hiq.aga.cl/International/Web/LG/CL/likeIlgspgcl.nsf/DocByAlias/anal_flour>(5/6/2012)

[18] Tipos de contaminantes: <http://elpolvorin.over-blog.es/article--que-tipo-de-industrias-son-las-mas-contaminantes-greenpeace--41012801.html> (5/6/2012)

[19] La industria química, en línea

Web:<<http://es.scribd.com/doc/7848342/Industria-Quimica>> (7/6/2012)

[20] Industria del acero, en línea

Web:<http://www.infoacero.cl/acero/que_es.htm>(7/6/2012)

[21] Proceso de fabricación de acero, en línea

Web:<<http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3319/7/55868-7.pdf>> (8/6/2012)

[22] Ecored, en línea

Web:<http://www.ecured.cu/index.php/Elaboraci%C3%B3n_del_Acero> (8/5/2012)

[23] Producción de acero, en línea

Web:<<http://www.arlam.com.mx/%C2%BFcomo-se-hace-el-acero/>> (7/6/2012)

[24] **Howard Herzog**, Carbon sequestration via mineral carbonation, MIT Laboratory for energy and the environment, 2002

[25] Industria metalúrgica, en línea

Web:<<http://www.jmIncpri.net/GLOSARIO/METALURGIA.HTM>> (8/6/2012)

[26] industrias más contaminantes, en línea:

Web:<http://www.profesorenlinea.cl/ecologiaambiente/Contaminacion_industrial.htm> (8/6/2012)

[27] **Jerry Marks y col**, Emisiones de la industria de los metales, Procesos industriales y uso de productos, Volumen 3, Capitulo 4, 2006

[28] Producción de acero, en línea

Web:<<http://www.sectoresonline.com/noticia/153987/la-produccion-mundial-de-acero-se-encamina-hacia-un-nuevo-record-en-2011.html>> (12/6/2012)

[29] Hierro y acero, en línea

Web:<<http://www.bvsde.paho.org/bvsast/e/fulltext/enciclopedia/73.pdf>> (12/6/2012)

[30] Consumo energético de la industria del acero, en línea

Web:<<http://www.energiaadebate.com/Articulos/septiembre2007/bazan17sep2007.htm>> (12/6/2012)

[31] Análisis del ciclo de vida, en línea

Web:<<http://www.mitecnologico.com/Main/AnalisisDelCicloDeVida>> (13/6/2012)

[32] **Blanca Iris Romero Rodríguez**, El análisis del ciclo de vida y la gestión ambiental, Boletín IIE, 2003

[33] Impactos ambientales de la producción de electricidad, en línea

Web:<http://www.appa.es/descargas/Resumen_Estudio_ACV.pdf> (13/6/2012)

[34] Análisis del ciclo de vida de la gestión de residuos de envases de PET, latas y bricks mediante SIG y SDDR en España, 2011, en línea

Web:<http://retorna.org/mm/file/Documentacion/febrero2011_estudiocompletoACV.pdf> (20/6/2012)

[35] Reciclado de acero, en línea

Web:<<http://sudinox.bligoo.com/content/view/174917/Reciclaje-de-Acero.html#.T-Q577U0XZ0>> (20/6/2012)

[36] Producción de acero en España, en línea

Web:<http://www.unesid.org/main.asp?id_pagina=26> (20/6/2012)

[37] Proceso de reciclado del acero,2009, en línea

Web:><http://www.unesid.org/documentos/APEAL%20RECYCLING%20PRESS%20RELEASE%20-%20ES%20-%20vF.pdf>> (22/6/2012)

[38] Reciclado de latas de acero, en línea

Web: <<http://www.ecoacero.com/pagina.php?id=37>> (22/6/2012)

[39] Programa de Gestión de economía ambiental, en línea

Web:<<http://www.energycommunity.org/documents/Aplicacion%20de%20LEAP%20en%20Chile%202010.pdf>> (20/6/2012)

[40] Datos energéticos de la producción de acero, en línea

Web:<<http://es.scribd.com/doc/57484320/balance-energia-acero>> (23/6/2012)

[41] Precio de la electricidad en España, 2012, en línea

Web:<<https://www.iberdrola.es/webibd/corporativa/iberdrola?IDPAG=ESWEBCLIHOGASEINFLEGELE>>(25/6/2012)

[42] **Xavier Elías**, Tipos de hornos, emisiones a la atmosfera y correcciones, en línea:

Web:<http://www.bvsde.paho.org/cursoa_reas/e/fulltext/Ponencias-ID55.pdf> (25/6/2012)

[43] Costes ciclones, en línea

Web:<<http://www.epa.gov/ttn/catc1/dir2/fdesppls.pdf>> (25/6/2012)

[44] Costes precipitadores electrostáticos, en línea

Web:<<http://www.epa.gov/ttn/catc/dir2/fwesppis.pdf>> (25/6/2012)

[45] Guía para el control y la prevención de la contaminación industrial

web:<<http://es.scribd.com/doc/55132100/30/Filtros-de-manga>> (26/6/2012)

[46] Costes de operación y mantenimiento de los scrubbers, en línea

Web:<<http://www.airdynamics.net/blog/?p=131>> (26/6/2012)

[47] Conversor de divisas, en línea

Web:<<http://www.xe.com/ucc/convert/?Amount=2000&From=USD&To=EUR>> (26/6/2012)

[48] Actualización de costes, 2012, en línea

Web:<<http://www.ine.es/calcula/calcula.do>> (26/6/2012)

[49] Tecnología del carbón activo, en línea

Web:<http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_01.pdf> (26/6/2012)

[50] Espectrometría de masas, en línea

Web:<<http://www.aea.gob.es/media/126618/espectrometr%C3%ADa%20de%20masas-nuevo.pdf>>
(27/6/2012)

[51] Espectrometría de masas, en línea

Web:<http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio//es_ES//investigacion/cromatografia/espectrometria_de_masas.pdf> (27/6/2012)

[52] Emisiones por países, en línea

Web:<<http://www.expoknews.com/2009/09/23/ranking-de-emisiones-de-co2-en-el-mundo/>>
(27/6/2012)

[53] Efecto invernadero, en línea

Web:<<http://www.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/10CAtm1/350CaCli.htm>> (27/6/2012)

[54] Captura y almacenamiento de carbono, en línea

Web:<http://www.energiaycambioclimatico.com/colab/export/sites/foro/resources/pdf/programa_investigacion/investigacion/101126_SET-TE_CCS.pdf>(27/6/2012)

[55] Tren de laminación del acero, en línea

Web:<<http://www.mwe-gmbh.com/span/servicios/trenes-de-laminacion-de-acero-de-calidad/>>
(29/6/2012)

[56] Hornos de oxígeno básico, en línea

Web:<<http://es.scribd.com/doc/86998233/1-Horno-basico-de-oxigeno-y-Horno-electrico>>(29/6/2012)

[57] Normas del análisis del ciclo de vida, en línea

Web:<<http://www.construsur.com.ar/module-Normas-view-nid-3405.html>> (29/6/2012)