

II CONFERENCIA INTERNACIONAL 'Gestión de Residuos en América Latina, GRAL 2011'

“OBTENCIÓN DE NEGRO DE HUMO A PARTIR DE RESIDUOS DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN”

María Cecilia Prada, Sol Beatriz Serna, Juan M. Marín, Gloria Restrepo

Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, Sede de Investigación Universitaria, cra. 53 # 61 - 30 Medellín, Colombia
ceciprada@yahoo.com; solq@une.net.co; miguel253@gmail.com;
gloma@udea.edu.co

RESUMEN

Las cenizas y escorias de la combustión del carbón son consideradas como una de las grandes problemáticas en la generación de residuos sólidos; pues es un proceso que se utiliza ampliamente en los sistemas industriales. Las cenizas y escorias conservan características de gran interés, lo que posibilita su utilización como materia prima en diversidad de procesos.

El objetivo de este trabajo es desarrollar e implementar procesos físicoquímicos que permiten obtener un pigmento negro a partir de cenizas y escorias de las calderas del Valle de Aburrá, que se caracteriza y evalúa en la coloración tanto de plásticos como pinturas, comparando su color, resistencia, poder cubriente y durabilidad, con un contratipo comercial evaluar. Al convertir estos residuos en productos de interés, se da una oportunidad no sólo económica sino de disminución del impacto ambiental causado en su generación y disposición final.

El tamaño del pigmento obtenido está en un rango de 2.065-45 μm y presenta una coloración y poder cubriente mayor que el comercial. Los estudios de durabilidad mostraron gran estabilidad en medios agresivos y muy baja corrosión, lo que técnicamente posibilita su empleo como anticorrosivo.

PALABRAS CLAVES: carbón, cenizas y escorias, pigmento negro, combustión, residuos sólidos, valorización.

INTRODUCCIÓN

Las cenizas volantes y escorias resultado de los procesos de combustión del carbón a altas temperaturas, son consideradas como una de las grandes problemáticas en la generación de residuos sólidos; dado que el carbón es el principal combustible tanto en las grandes termoeléctricas como en los sistemas de combustión convencionales de las diferentes industrias. A nivel mundial, diariamente se generan enormes cantidades de estos, pues la combustión de 1 tonelada métrica de carbón genera un promedio de 80 a 250 Kg de residuos dependiendo del tipo de carbón utilizado (PROGRES, 2002).

Se prevé que el consumo de energía aumentará 40% entre 2010 y 2030 debido al aumento de la población, de 6.8 billones a 9.0 billones, y será suministrada en su mayoría, más del 70 % por combustibles fósiles. Además el petróleo de fácil

II CONFERENCIA INTERNACIONAL 'Gestión de Residuos en América Latina, GRAL 2011'

extracción según BP Statistical Review of World Energy, ya se agotó (World CTL 2010 Conference), donde el carbón sigue siendo el combustible de mayor crecimiento en el mundo por sexto año consecutivo, siendo China el mayor consumidor del mundo con un 43% del consumo total (BP Statistical Review of World Energy, 2009). A nivel nacional se estableció que el consumo promedio de carbón en los diez últimos años ha crecido un 6.8% (Simposio Energía y Fronteras Tecnológicas, 2010) y por consiguiente ha crecido la generación de residuos de combustión.

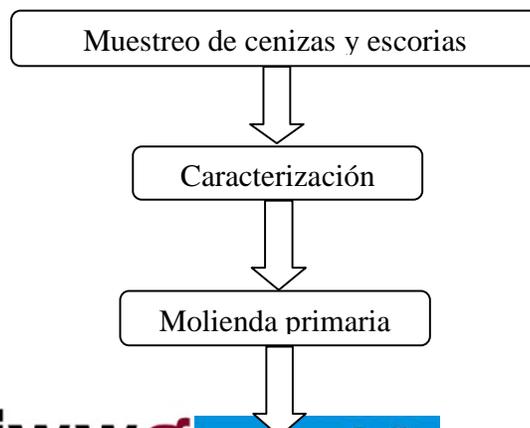
En el ámbito local, el grupo de empresas del Norte del Valle del Aburrá signatarias del convenio de "Producción más limpia", ha identificado como una de las principales problemáticas en sus empresas, la generación y disposición de cenizas y escorias, asociadas a las calderas en las plantas de producción.

Los residuos de combustión de carbón aún contienen elevados porcentajes de material sílico-aluminoso, el cual es primordialmente no cristalino o vítreo (Espinosa et al., 2003) y presentan gran heterogeneidad ya que sus propiedades están ligadas al tipo de carbón que lo origina (Morales y Marín, 2004). Aun con su extremada variabilidad estos materiales conservan características de gran interés, lo cual hace posible su utilización como materia prima en una gran diversidad de procesos (Sudha and Dinesh, 2006; Kreusch et al., 2007).

La posibilidad de procesar las cenizas volantes y escorias para convertirlas en productos de interés para aplicaciones específicas (valorización) es algo ampliamente reseñado en la literatura especializada (Iyer and Scott, 2001; Saradhi et al. 2005; Zhao, 2007; Antiohos, 2007), ya que representa una oportunidad no sólo económica sino de disminución del impacto ambiental causado en la generación y disposición final de estos residuos.

METODOLOGÍA

La metodología que se llevó a cabo, está esquematizada en la Figura 1. Las escorias y cenizas volantes fueron recolectadas de tres empresas de Medellín (ver Tabla 1), teniendo como consideración principal que todas provenían de calderas pirotubulares de lecho fijo. Este tipo de calderas es muy común en las pequeñas y medianas industrias del Valle de aburrá debido a su económica, ya que la alimentación del carbón es adaptable a las condiciones de operación.



II CONFERENCIA INTERNACIONAL 'Gestión de Residuos en América Latina, GRAL 2011'

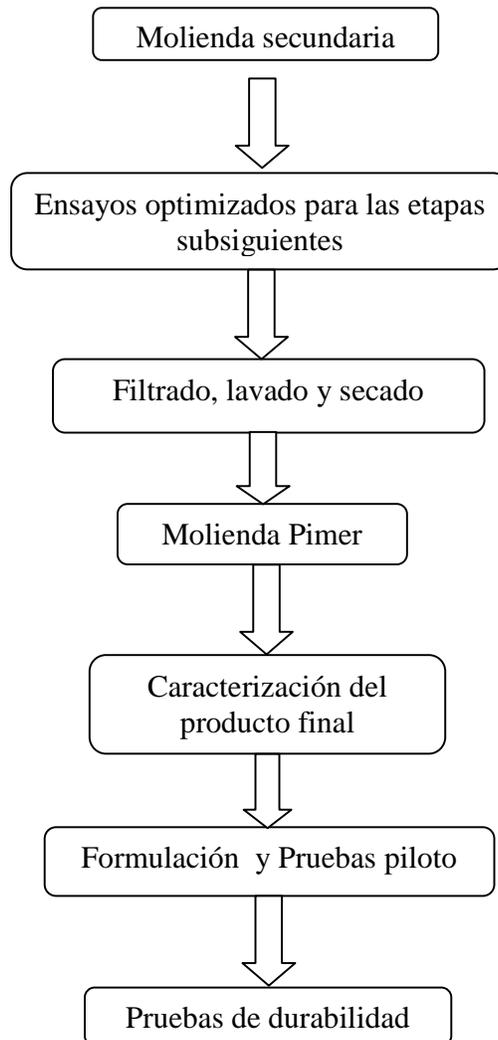


Figura 1. Esquema de la metodología.

Tabla 1. Empresas visitadas para obtención de materias primas.

Empresa	Dirección
Nubiola Colombia Pigmentos S.A	Cll 7 # 23 C-10 Planta Girardota
Frigopor Ltda	Cll 72 #67-26
Lavandería	Cll 29ª#58-65

II CONFERENCIA INTERNACIONAL 'Gestión de Residuos en América Latina, GRAL 2011'

Se tomó una muestra representativa de aproximadamente 30kg de cenizas y escorias de cada empresa; previamente mezclada, cuarteada y almacenada para su posterior caracterización.

Caracterizada ya la muestra inicial, se procedió a establecer las rutas, mecanismos y operaciones que se requerían para llevar a cabo los objetivos de la investigación. En primera instancia se observó que las materias primas no eran homogéneas, existían terrones muy grandes (superiores a 0,0254 m) como también polvos muy finos. Por lo tanto, después de analizar que se requería un tamaño de partícula inferior a malla 500 (11 μ m), se definió un circuito de molienda en tres fases para ser puesto a prueba: Molienda primaria (molino de rodillos), Molienda secundaria o fina (molino de bolas), Molienda terciaria o ultrafina (molino de perlas). Por último, el pigmento finamente molido es filtrado, lavado y secado y posteriormente es remolido (molino Pimer). Para cada una de las etapas de la molienda se determinaron las variables fundamentales relacionadas con la reducción de tamaño y se identificaron cuáles de estos parámetros se podían modificar y cuáles permanecerían fijos. Se realizaron ensayos previos para acotar el espacio muestral.

El pigmento finalmente obtenido es sometido nuevamente a las diferentes pruebas de caracterización, verificando especialmente su grado de finura a través de un análisis granulométrico de tamaño de partícula, antes de evaluarlo en la coloración de plásticos y pinturas, comparando su color, resistencia, poder cubriente y durabilidad, con un contratipo comercial.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA INICIAL

Para la preparación de la muestra inicial se estableció que ésta debería estar conformada con igual cantidad de cenizas volantes y escorias de cada empresa; esto debido a que en la práctica los porcentajes de inquemados de estos residuos pueden variar y por tanto es difícil lograr una materia prima homogénea.

CARACTERIZACION DE CENIZAS, ESCORIAS Y PRODUCTOS DE MOLIENDA

Para determinar la composición y las propiedades fisicoquímicas de las materias primas y del producto (terminado el ciclo de moliendas) se usaron diversas técnicas de caracterización tales como Análisis de tamaño y distribución de partícula, Microscopia Electrónica de Barrido SEM, Área Superficial por el método BET, Espectroscopia UV-visible UV-Vis, Difracción de Rayos X-XRD y Análisis Térmico Gravimétrico y Diferencial. Estos métodos permitieron la evaluación de las propiedades mecánicas, superficiales, morfológicas, texturales, térmicas, ópticas y de composición mineralógica de las cenizas. Además se usó un analizador de tamaño de partícula que permite analizar partículas que están entre 0,1 micras y 1000 micras de tamaño.

II CONFERENCIA INTERNACIONAL 'Gestión de Residuos en América Latina, GRAL 2011'

ACONDICIONAMIENTO DE TAMAÑO

Se logró gracias al circuito de molienda implementado: **Molienda Primaria:** consistió en hacer pasar la muestra inicial por un molino de rodillos, pues su granulometría así lo requería. **Molienda Secundaria:** llamada también fina, se llevó a cabo en un molino de bolas, el cual es un dispositivo cilíndrico cargado con cuerpos molidores, en este caso bolas de acero. La trituración se efectúa por impacto al caer estos objetos sobre las partículas que se desea triturar. **Molienda ultrafina:** En esta última etapa de reducción de tamaño utilizamos dos operaciones: la primera fue la molienda mediante perlas de zirconio, en la que el molino no es más que un recipiente cilíndrico cargado con las perlas, el material y un volumen de agua determinado. Lo importante de la operación consiste en aprovechar la velocidad que obtiene el fluido por parte del impulsor para que las partículas que en este caso son muy pequeñas, colisionen con las perlas; logrando una reducción de tamaño significativo. Este tipo de molienda nos representó un factor adicional y la posibilidad de solubilizar sales que son indeseables en el producto final. La segunda operación consistió en la utilización de un molino de cuchillas (Pimer), que permite desaglomerar y reducir aún más el tamaño de las partículas del sólido; pero esta reducción de tamaño se hizo después del proceso de Filtrado, lavado y secado.

FILTRACION, LAVADO Y SECADO

Esta etapa fue muy importante en el proceso, ya que permitió recuperar el material finamente molido como una torta de filtración. Esta torta se lavó con agua a 60 °C para remover las sales solubles que son indeseables, pues el pigmento debe tener baja conductividad para la formulación de pinturas. El secado se realizó en la estufa a una temperatura de 90°C durante 15 horas.

FORMULACIÓN Y PRUEBAS

Finalmente se obtuvo un pigmento muy fino, el cual se sometió a las siguientes pruebas y formulaciones:

- Pruebas para pigmentar plásticos: Se realizaron pruebas con polietileno de alta densidad para inyección de plástico. Las placas de plástico coloreadas se compararon con placas inyectadas utilizando igual formulación con un pigmento comercial, mediante pruebas de color, resistencia a la temperatura y poder cubriente.
- Pruebas para pinturas: de manera similar, se realizaron pruebas con una formulación comercial (agua+cargas+tensoactivos+pigmento) para comparar los dos pigmentos, respecto a los análisis de color, resistencia a la temperatura y poder cubriente.

II CONFERENCIA INTERNACIONAL 'Gestión de Residuos en América Latina, GRAL 2011'

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se obtuvieron grandes cambios en las propiedades fisicoquímicas de los residuos de combustión luego de haber sido sometidos al proceso implementado durante el estudio, alcanzándose el objetivo principal del proyecto.

Cambio en las propiedades con la reducción de tamaño.

A lo largo del proceso de reducción de tamaño, se estimaron algunas propiedades relacionadas directamente con el tamaño de partícula como son: área superficial, densidad aparente aireada, densidad aparente empacada, % de porosidad y % de compresibilidad. Ver Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de algunas propiedades de los productos del molino de bolas.

PROPIEDAD	30 MIN		60 MIN		90 MIN		PIGMENTO PFA	
	A	P	A	P	A	P	A	P
Densidad (g/ml)	0,713	1,066	0,656	0,975	0,607	0,916	0,439	0,647
Promedio	0,889		0,816		0,761		0,543	
Compresibilidad (%)	33,14		32,65		33,73		32,16	
Porosidad (%)	20,02		19,67		20,44		19,32	
Área superficial (m ² /g)	175,3162		179,0084		180,7582		181,3390	

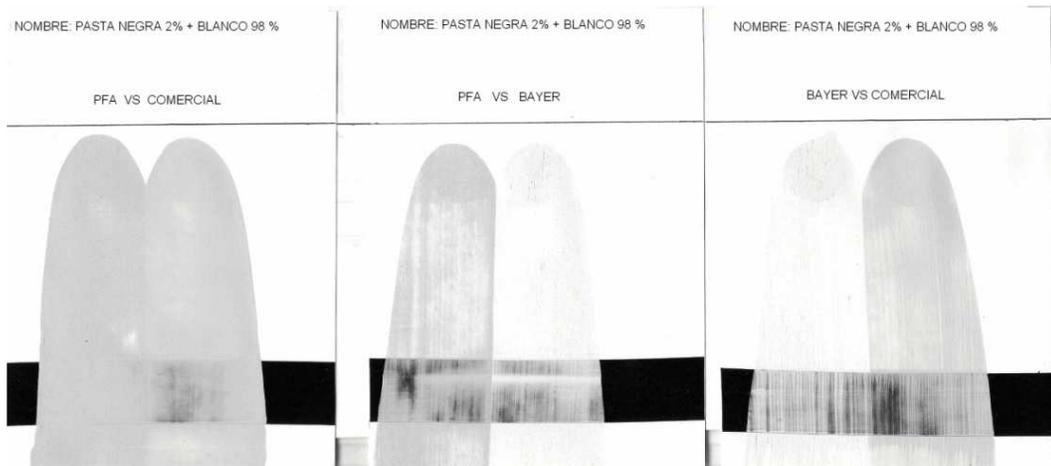
Ensayos de poder de coloración y de poder cubriente.

Se diseñaron probetas de aplicación para la pintura; modificando el porcentaje en peso del pigmento negro para observar el poder de coloración. Ver Figura 2. Aquí se logró identificar:

- El poder de coloración está directamente relacionado con la cantidad de pigmento adicionado, mientras el poder cubriente depende de varios factores como son la formulación, la aplicación y el tipo de superficie en la que se aplica la pintura.
- El pigmento PFA, logra unos excelentes resultados de pigmentación para el rango de DTP (27-1 μ m), pues el contratipo comercial presenta un poder cubriente inferior.

II CONFERENCIA INTERNACIONAL 'Gestión de Residuos en América Latina, GRAL 2011'

Figura 2. Comparación entre de PFA, Bayer y Pintura comercial con formulación Pasta negra 2% + Pintura Blanca 98%:



- En la prueba con el blanco se lograron resultados muy importantes, ya que con tan solo el 2 % en peso, nuestro pigmento logró colorear el blanco mucho más que sus similares comerciales.

Evaluación en plásticos.

La evaluación en plásticos fue realizada mediante la incorporación del pigmento a una matriz de polietileno, que se inyectó para la formación de las probetas. Esta evaluación se realizó tanto para el pigmento final PFA como para la contramuestra comercial. Ver Figura 3.

Figura 3. Probetas de evaluación en plásticos.



II CONFERENCIA INTERNACIONAL 'Gestión de Residuos en América Latina, GRAL 2011'

Los resultados obtenidos fueron excelentes, porque:

- No se presentaron flóculos en la matriz, es decir no se presentaron zonas con puntos de mayor coloración.
- No se presentó decoloración con el paso del tiempo.

Pruebas de durabilidad. Las probetas de PFA y las comerciales se sometieron a diferentes ambientes agresivos como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Pruebas de durabilidad.

Ambiente
Cámara salina: NaCl
Cámara húmeda: Agua clorada
Cámaras ácida: H ₂ SO ₄
Cámara básica: NaOH

- Las probetas de PFA, se vieron menos reactivas frente a condiciones agresivas, presentándose de esta manera un menor deterioro con el tiempo.

Análisis Químico. Mediante el SEM se identificó la naturaleza química de las muestras. Los análisis demostraron que el pigmento PFA contenía una cantidad apreciable de inquemados de carbón, mientras que para el contratipo, el carbonato de calcio y el hierro eran sus mayores componentes.

CONCLUSIONES

Se obtuvo un negro de humo con tamaño de partícula en el rango 2.065-45 µm; con una coloración y poder cubriente mayor que su contratipo comercial. Los estudios de durabilidad mostraron que el pigmento obtenido presenta muy baja corrosión y una gran estabilidad de coloración en medios agresivos, lo que técnicamente posibilita su empleo como anticorrosivo. Las cenizas volantes y escorias reducidas apropiadamente de tamaño pueden ser utilizadas como pigmentos (negro de humo por ejemplo) por su alto contenido de óxidos metálicos, algunos con buenas propiedades pigmentarias. Existen pocos estudios que reporten el uso de los residuos de combustión para aplicaciones en el área de recubrimientos y pinturas. Sin embargo se han reportado estudios donde se evidencia la posibilidad de desarrollar pinturas para la protección de estructuras metálicas y no metálicas y, en general, para la protección ante la corrosividad ambiental.

II CONFERENCIA INTERNACIONAL 'Gestión de Residuos en América Latina, GRAL 2011'

BIBLIOGRAFÍA

- Antiohos S.K and Tsimas S. (2007). Waste Management 27(5), 675–683
- BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, JUNE 2009. On line [www.bp.com/.../bp.../statistical_energy_review.../2009.../statistical_review_of_world_energy_full_report_2009.pdf] Consultado en Mayo 2011
- Espinosa M., Sierra C., Vargas L. (2003). Reactividad puzolánica de cenizas volantes para utilizar en morteros y hormigones de cemento Pórtland. Tesis de grado, Ingeniería Civil, Universidad Nacional.
- Iyer R.S. and Scott J.A. (2001). Resources, Conservation and Recycling 31 (3), 217–228
- Kreusch M., Ponte M.J.J.S., Ponte H.A., Kaminari N.M.S., Marino C.E.B. and Mymrina V. (2007). Resources, Conservation and Recycling 52 (2), 368–380
- Morales J. y Marín M. (2004). Cinética de las cenizas volantes como precursor de carbón activo. Tesis de grado, Ingeniería Química, Universidad Nacional.
- PROGRES. (2002). New Product From Glassy Combustion Residues, KEMA. Bruselas.
- Saradhi D., Ganesh K., Wee T. (2005). Cement and Concrete Research 35 (6), 1218– 1223
- SIMPOSIO ENERGÍA Y FRONTERAS TECNOLÓGICAS -IPSE. El carbón, Motor del Desarrollo de Colombia. Sabaneta, Julio 22 de 2010. On line [www.ipse.gov.co/index.php?option=com_docman&task...es] Consultado en Marzo 2011
- Sudha J. and Dinesh G. (2006). Bioresource Technology 97(9), 1136 – 1147
- WORLD CTL 2010 CONFERENCE – Informe de gestión - Profesor Fanor Mondragón. On line [2010.world-ctl.com/] Consultado en Junio 2011
- Zhao F., Ni W., Wang H., Liu H. (2007). Resources, Conservation and Recycling 52 (2), 303–313