



Junio 2018, Departamento de Física de la Materia Condensada

Doble Grado en Física e Ingeniería de Materiales

Trabajo Fin de Grado

**Revalorización de residuos industriales
mediante secuestro mineral de CO₂
- El caso particular del fosfoyeso -**

Livia Palencias San Segundo

Tutores:

Prof. D. Luis María Esquivias Fedriani

Prof. D. Víctor Morales Flórez

Tabla de contenido

Resumen	3
1 Introducción y objetivo	4
1.1 El cambio climático: efectos y causas.....	4
1.2 Estrategias para mitigar los efectos del cambio climático	7
1.3 Objetivo del trabajo.....	8
2 Estado del arte de la captura y el secuestro de CO₂	9
2.1 Tecnologías de captura de CO ₂	9
2.2 Métodos de secuestro de CO ₂	11
2.2.1 Secuestro geológico de CO ₂	12
2.2.2 Secuestro oceánico de CO ₂	12
2.2.3 Secuestro mineral.....	13
3 Técnicas de secuestro mineral de CO₂ mediante carbonatación	14
3.1 Carbonatación mineral directa	16
3.1.1 Carbonatación gas sólido	16
3.1.2 Carbonatación acuosa	17
3.2 Carbonatación mineral indirecta.....	17
3.2.1 Extracción con ácido clorhídrico (HCl) y con sal fundida (MgCl ₂ ·3.5H ₂ O).....	18
3.2.2 Extracción con otros ácidos.....	18
3.2.3 Biolixiviación.....	18
3.2.4 Extracción con compuestos de amonio	19
3.2.5 Extracción con sosa cáustica (NaOH)	20
3.3 Carbonatación mineral como método de revalorización de residuos industriales ..	20

4	Revalorización del residuo de la industria de fertilizantes: el fosfoyeso	22
4.1	La industria de los fertilizantes fosfatados.....	22
4.2	Opciones de revalorización del fosfoyeso.....	24
5	Uso del fosfoyeso para secuestro mineral de CO₂ como método de revalorización del residuo de la industria de los fertilizantes	26
5.1	Carbonatación mineral directa del fosfoyeso	26
5.2	Carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso con complejos de amonio.....	27
5.3	Carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso con sosa cáustica	28
6	Parte experimental: Comparación de dos procedimientos de carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso con sosa cáustica.....	30
6.1	Objetivos y metodología.....	30
6.2	Comparación del procedimiento experimental	31
6.3	Resultados obtenidos mediante el procedimiento del lecho de Ca(OH) ₂	34
6.4	Comparación de los resultados experimentales de los dos procedimientos de carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso con sosa cáustica.....	40
7	Conclusiones.....	43
	Agradecimientos.....	45
	Bibliografía.....	46

Resumen

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado es proponer una solución a dos grandes problemas en la actualidad: el incremento de las emisiones de CO₂, responsables del cambio climático, y la problemática de la gestión adecuada de residuos, cuyo objetivo principal debe ser la revalorización de los mismos.

El cambio climático es un problema mundial con gran repercusión en nuestra sociedad. Su causa principal es el incremento antropogénico de la concentración de gases de efecto invernadero. Como vía de transición para reducir las emisiones de estos gases, en especial del CO₂, se han propuesto tres estrategias: el uso de fuentes de energía renovable, la captura y almacenamiento de CO₂ y el desarrollo de un combustible alternativo para vehículos.

En este trabajo se abordan, en primer lugar, los procesos de captura y almacenamiento de CO₂. Estos consisten en la separación del CO₂ del resto de los gases efluentes en las distintas industrias (captura) y su posterior almacenamiento (o secuestro) haciendo uso de diversas tecnologías. En este estudio se realiza especial énfasis en el análisis del almacenamiento mediante secuestro mineral de CO₂, proceso mediante el cual se obtienen carbonatos a través de la reacción del CO₂ con un mineral.

El secuestro mineral de CO₂ puede realizarse también con residuos ricos en calcio o magnesio, lo que se presenta como un método de revalorización de residuos industriales. Se detalla el caso particular del secuestro mineral de CO₂ con fosfoyeso, residuo rico en calcio de la industria de los fertilizantes. Para ello, se examinan las vías de secuestro mineral de CO₂ con fosfoyeso desarrolladas hasta la actualidad: carbonatación mineral directa y carbonatación mineral indirecta con complejos de amonio o con sosa cáustica.

La carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso con sosa cáustica puede llevarse a cabo con dos procedimientos distintos: mediante burbujeo de CO₂ o mediante la realización de un lecho. Tras la ejecución experimental de un lecho de portlandita, obtenida a partir de la reacción del fosfoyeso con sosa cáustica, se concluye que este procedimiento de secuestro mineral de CO₂ es más ventajoso y eficiente.

1 Introducción y objetivo

1.1 El cambio climático: efectos y causas

La Tierra ha experimentado variaciones significativas en su medio ambiente en muy poco tiempo, desde la Revolución Industrial a finales del siglo XVIII hasta la actualidad, siendo notable especialmente en el suelo, el agua, la atmósfera y las zonas naturales. Estas modificaciones se han visto muy agravadas en las últimas décadas debido al gran desarrollo industrial, al importante desarrollo económico y al aumento exponencial de la población. El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, en inglés IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) es la organización internacional responsable del estudio del cambio climático y ha ratificado, entre otras variaciones, en diversos informes el calentamiento global del Planeta. En su último informe publicado en 2014, se expone que la temperatura global media de la superficie terrestre y del océano ha aumentado en 0.85 °C en el periodo de 1880 hasta 2012.¹ En la Figura 1 se observa el incremento de la temperatura superficial y del océano de forma global desde 1986 a 2005.

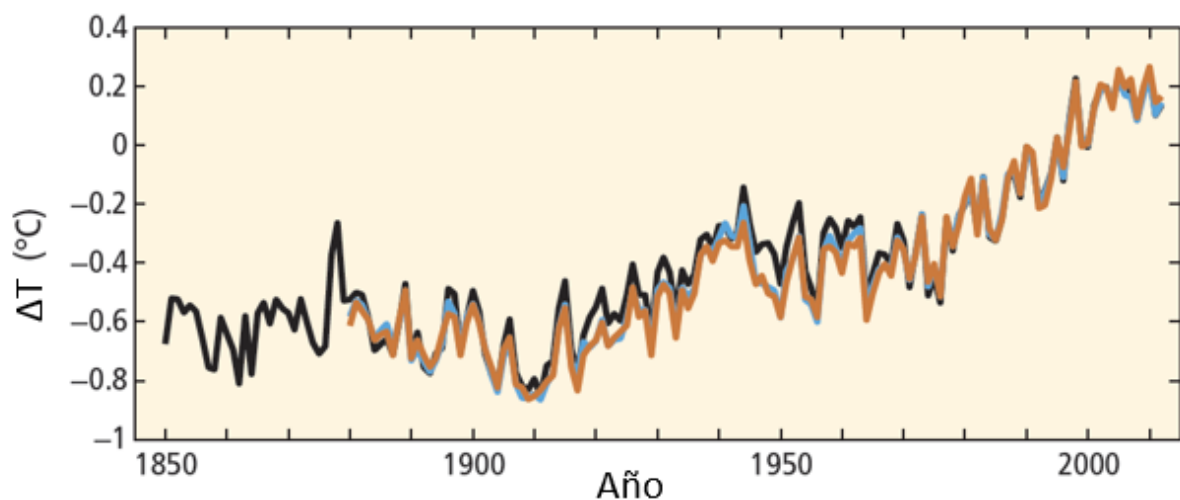


Figura 1: Representación de la variación de la media anual y global de la temperatura superficial y del océano combinadas con respecto a la media en el periodo desde 1986 a 2005, con tres series de datos diferentes (en distinto color).¹

En este último informe del IPCC se detalla que es “extremadamente probable que más de la mitad del incremento de la temperatura global observado desde 1951 hasta 2010 haya sido causado por el incremento antropogénico de la concentración de gases de efecto invernadero

junto con otras influencias antropogénicas”.¹ Se apunta por lo tanto al efecto invernadero como principal causa del cambio climático. Este modelo equipara la causa del calentamiento global a los efectos que ocurren dentro de un invernadero. Una capa de gases de efecto invernadero (GEI) deja pasar los rayos solares que radian y calientan la superficie terrestre, pero impide la salida del calor y de los rayos solares reflejados. Esto provoca un calentamiento gradual de la Tierra, que no sólo aumenta la temperatura global media de la superficie terrestre, sino que además es responsable de la subida del nivel del mar en 0.19 m en el último siglo, de la acidificación del océano en un 26% en los últimos dos siglos, de la fusión de los polos y de cambios meteorológicos fuertes, como el aumento de precipitaciones y de la frecuencia de fenómenos meteorológicos extremos.

Los principales gases de efecto invernadero son el vapor de agua, el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O), los clorofluorcarbonos (CFC), el ozono (O_3) y el hexafluoruro de azufre (SF_6). De entre estos gases, el CO_2 es considerado el principal causante del cambio climático siendo supuestamente responsable de tres cuartas partes de las emisiones de gases de efecto invernadero.² Es difícil calcular la vida media del CO_2 emitido, ya que éste cambia de medio constantemente. Según estudios científicos llevados a cabo, el gas permanecerá en la atmósfera miles de años, aunque puede también ser absorbido por la superficie del océano o del suelo.³ Los niveles de CO_2 en la atmósfera han mostrado a lo largo de la historia de la Tierra un comportamiento oscilante acorde con la variación de la temperatura terrestre en los distintos ciclos glaciares. A partir del análisis de núcleos de hielos, la NASA ha podido reconstruir los niveles de CO_2 en los tres últimos ciclos glaciares. En la Figura 2 se puede observar cómo han amentado los niveles de este gas en la atmósfera terrestre muy bruscamente en las últimas décadas. En las medidas de la concentración de CO_2 en la atmósfera del Observatorio de Mauna Loa, desde 1960 hasta la actualidad (Figura 3), se puede apreciar más de cerca este incremento de la concentración de CO_2 en la atmósfera desde aproximadamente 315 ppm en 1960, habiendo superado ya el nivel histórico más alto de CO_2 , hasta el valor de 408.26 ppm a día 14 de febrero de 2018.

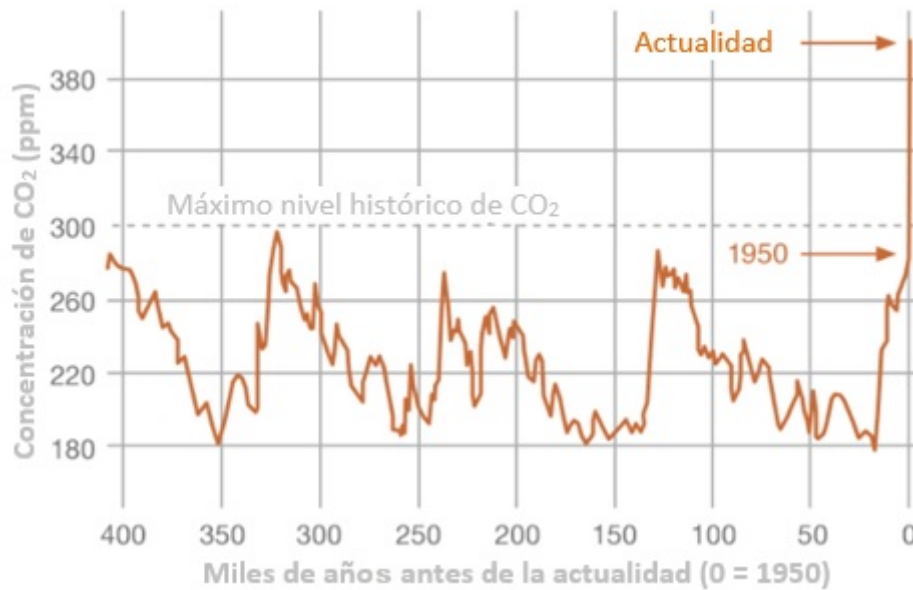


Figura 2: Medida indirecta de los niveles de CO₂ en los tres últimos ciclos glaciares (NASA).

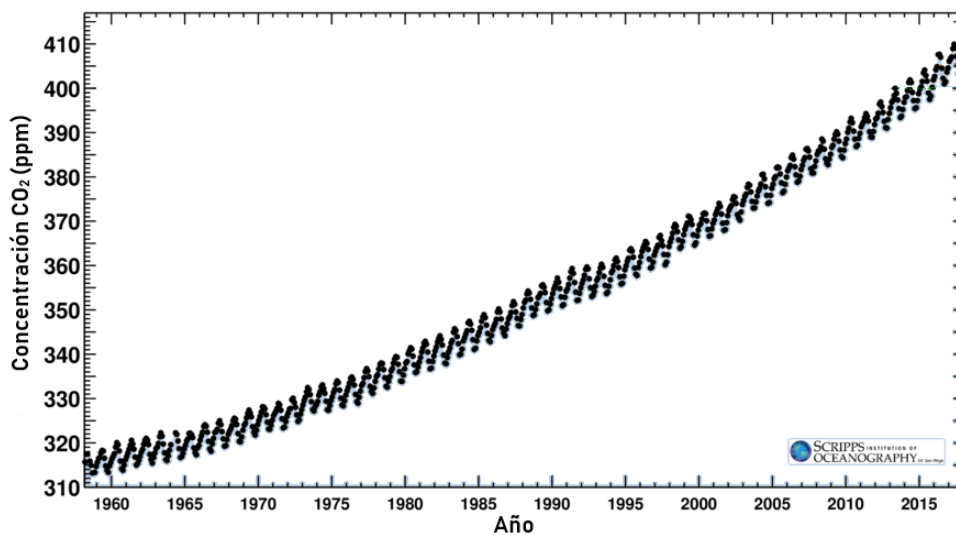


Figura 3: Medida de la concentración de CO₂ en el Observatorio de Mauna Loa desde 1960 hasta febrero de 2018 (Instituto Oceanográfico UC San Diego).

El motivo principal del aumento en las emisiones de GEI es el aumento del consumo energético y de la generación de energía a partir de combustibles fósiles: petróleo, carbón y gas. La Agencia Internacional de la Energía (IAE) señala que aproximadamente dos tercios de las emisiones antropogénicas de GEI son emisiones del sector de la energía.⁴ Sin embargo, estos combustibles fósiles son también utilizados para procesos industriales y para el transporte, lo que supone mayores emisiones de CO₂. Asimismo, la deforestación es considerada también una causa importante del aumento en las emisiones de GEI, como se

puede apreciar en la Figura 4.

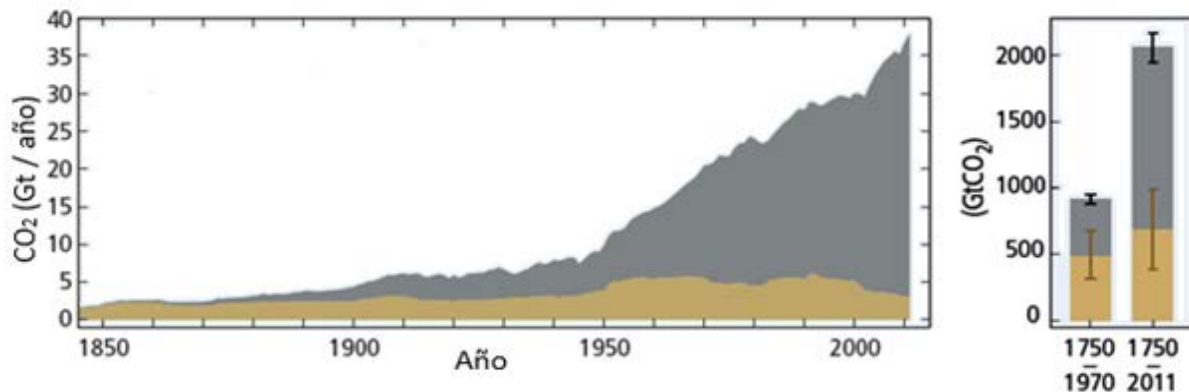


Figura 4: Emisiones antropogénicas globales de CO₂ de la quema de combustibles fósiles, de gases y de la industria del cemento (en gris oscuro) y de la deforestación y otros usos del suelo (en marrón).¹

1.2 Estrategias para mitigar los efectos del cambio climático

El cambio climático es un fenómeno mundial que requiere un trabajo conjunto de todos los países. El primer gran acuerdo a nivel global fue el Protocolo de Kioto que estableció “objetivos jurídicamente vinculantes de reducción de emisiones de países desarrollados”.⁵ El último acuerdo internacional en materia de cambio climático es el Acuerdo de París, que incluye 55 países, correspondiendo estos a más del 55% de las emisiones mundiales de GEI.⁶ Los objetivos principales de este acuerdo son la transparencia en las emisiones y “mantener el incremento de la temperatura media mundial muy por debajo de 2 °C con respecto a los niveles preindustriales y redoblar los esfuerzos para limitarlo a 1.5 °C”.⁶

Existen diversas posibles estrategias para la reducción de las emisiones de GEI, siendo las más básicas la reducción del consumo de energía y el uso eficaz de la misma. Sin embargo, se predice que el crecimiento de la población continúe y que la demanda de energía aumente aproximadamente un 1.8% cada año.⁷ Por ello, la Agencia Internacional de Energía propone en su Informe Especial de las Perspectivas de la Energía en el Mundo, Energía y Cambio Climático tres estrategias para la transición hacia la reducción de emisiones de GEI: el uso de fuentes de energía renovable, la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) y el desarrollo de un combustible alternativo para los vehículos.⁴ Estas tres opciones tecnológicas para reducir las

emisiones de GEI son asimismo las preferentes para alcanzar los objetivos del Acuerdo de París.

En el marco de la Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia, Horizonte 2007-2012-2020, con el objetivo de que España alcance los objetivos internacionales en materia de limitación de emisiones de GEI, se presenta la captura y el almacenamiento geológico de CO₂ (CAC) como una de las áreas de actuación importantes contra el cambio climático: “España considera esta tecnología emergente como una opción válida de mitigación. En este sentido, se establecen los principales objetivos: determinar el potencial de esta tecnología en España, desarrollar la I+D+i necesaria tanto para la captura como para el almacenamiento de CO₂, en colaboración con los Centros de Investigación nacionales así como con las empresas del sector, evaluar la aplicación de esta tecnología como opción de mitigación dentro del conjunto nacional de medidas, cuantificar la cantidad de CO₂ disponible para su captura y almacenamiento en las instalaciones españolas y desarrollar un marco jurídico de referencia”.⁸ Por consiguiente, la tecnología de captura y almacenamiento de CO₂ se presenta como una de las estrategias más potentes para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

1.3 Objetivo del trabajo

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado es proponer una solución a dos grandes problemas en la actualidad: el incremento de las emisiones de CO₂ y la necesidad de revalorizar los residuos industriales. Para ello, se abordan los procesos de captura y almacenamiento de CO₂, que consisten en la separación del CO₂ del resto de los gases efluentes en las distintas industrias (captura) y su posterior almacenamiento (o secuestro) haciendo uso de diversas tecnologías. En especial, se hace gran énfasis en el análisis del almacenamiento mediante carbonatación mineral del CO₂: el secuestro mineral de CO₂. Este secuestro mineral de CO₂ puede realizarse, además de con minerales, con residuos industriales ricos en calcio o en magnesio. Por ello, se propone como método de revalorización de residuos industriales. En concreto, se detalla el secuestro mineral de CO₂ con fosfoyeso, residuo de la industria de los fertilizantes, y se examinan experimentalmente dos procedimientos distintos para llevar a cabo este proceso de secuestro de CO₂ con fosfoyeso.

2 Estado del arte de la captura y el secuestro de CO₂

Las técnicas de captura y secuestro (o almacenamiento) de CO₂ (CAC) consisten en tres procesos principales: la captación del gas, el transporte a un lugar de depósito y el secuestro del CO₂. Un resumen de las posibles tecnologías de CAC se expone a continuación en la Figura 5, mostrándose las principales fuentes de emisión de CO₂ y las opciones más significativas de captura, transporte y secuestro:

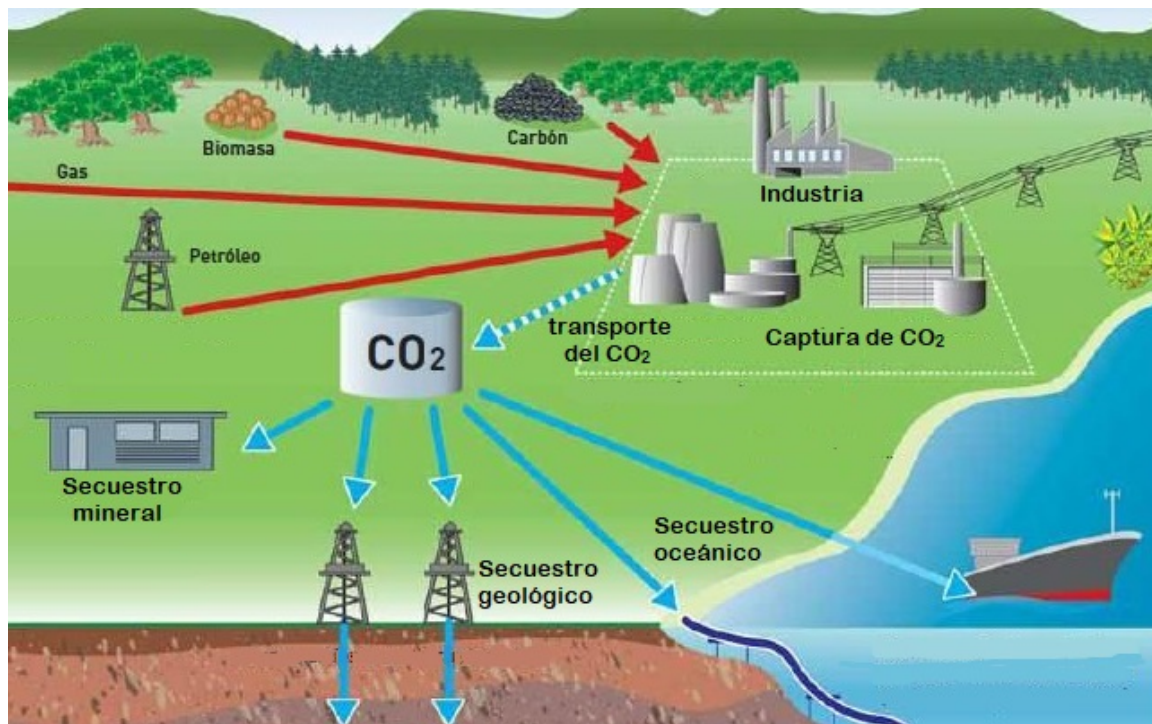


Figura 5: Esquema de los posibles sistemas de CAC (CO₂CRC, emaze).

2.1 Tecnologías de captura de CO₂

El objetivo principal de los sistemas de captura de CO₂ es obtener una corriente concentrada de este gas que pueda ser utilizada o transportada a un lugar de almacenamiento apropiado. La concentración de CO₂ en los gases efluentes en las distintas industrias suele ser entre el 7% y el 33% en volumen en una combustión con aire, la más habitual. En la Tabla 1 se observan las concentraciones exactas de CO₂ en los gases efluentes en diversas industrias.

Fuente	Concentración de CO ₂ [% Vol. seco]	Presión gas [MPa]
CO ₂ procedente de la combustión del combustible en centrales eléctrica de gas		
Gas Natural	7 – 10	0,1
Turbinas de gas	3 – 4	0,1
Calderas de gasóleo	11 – 13	0,1
Central eléctrica de carbón	12 – 14	0,1
GICC: después de la combustión	12 – 14	0,1
CO ₂ procedente de transformaciones químicas y combustión en altos hornos		
Después de la combustión	27	0,1

Tabla 1: Concentración de CO₂ de los gases efluentes en diversas industrias (ECRA).

Para los procesos de quema de combustible, principales emisores de CO₂ a la atmósfera, se pueden diferenciar tres técnicas de captura de CO₂ en función del punto en el proceso en el que se realiza la captura: precombustión, oxicomustión y post-combustión.

En la precombustión se trata de producir combustibles con bajo contenido en carbono o de alterar los hidrocarburos para reducir su contenido en carbono. Esta técnica de captura en precombustión es aplicable a todos los recursos fósiles, como el gas natural, el fuel, el carbón e incluso la biomasa, pero requiere el desarrollo de tecnologías industriales que funcionen adecuadamente con combustibles con bajo contenido en carbono.⁹

El segundo proceso posible, el de oxicomustión, se basa en la sustitución del aire como comburente por oxígeno de elevada pureza. En la combustión de combustibles fósiles se utiliza habitualmente aire ambiente como comburente, con un contenido de nitrógeno aproximado del 80%. Esto provoca que en los gases de salida el volumen de nitrógeno sea mucho mayor que el de CO₂, siendo ese CO₂ difícil de capturar. Con el fin de obtener una corriente concentrada de CO₂ que pueda ser utilizada o transportada eficientemente a un lugar de almacenamiento apropiado, se aplica la técnica de oxicomustión. En la oxicomustión total se utiliza oxígeno puro como comburente, mientras que en la oxicomustión parcial simplemente se elimina gran parte del nitrógeno presente en el aire, consiguiendo un gas rico en oxígeno de forma más económica. Como resultado se obtienen gases de combustión con un elevado porcentaje de CO₂ (entre el 80% y el 95%), además de vapor de agua, pequeñas concentraciones de gases nobles y otros gases según el combustible usado. Este alto contenido en CO₂ del gas efluente posibilita confinar este gas mediante compresión a una presión

elevada, transportarlo y almacenarlo de forma eficiente o incluso la utilización de ese CO₂ en caso de no contener excesivas impurezas.¹⁰

Por último, los procesos de post-combustión consisten en la separación del CO₂ de los gases expulsados en los procesos de combustión de combustibles fósiles. En estos gases efluentes, el CO₂ se encuentra en concentraciones bajas (ver Tabla 1) y debe ser separado previo a la salida de estos gases a la atmósfera. Para ello, se instala normalmente un equipo de separación de CO₂ antes de la chimenea de salida capaz de retener selectivamente el CO₂. Posteriormente, se separa ese CO₂ alcanzando una corriente comprimida con un porcentaje de CO₂ mayor del 90%⁹, que puede ser transportada y almacenada de forma eficaz. En cuanto a los equipos de separación del CO₂ se pueden diferenciar las siguientes alternativas: absorción química o física, adsorción química o física, separación de gases mediante membranas, separación criogénica, carbonatación mineral y separación mediante procesos biológicos.^{10,11} El estudio de esta técnica se encuentra muy avanzado, se considera económicamente viable y es aplicable sin causar alteraciones en los procesos industriales con combustión de combustibles fósiles.

Tras la captura del CO₂, éste debe ser llevado a un estado supercrítico para realizar el transporte de CO₂ de forma optimizada hacia el almacenamiento o para su utilización. En este estado, se alcanza un fluido con características gaseosas en cuanto a viscosidad y características líquidas en cuanto a densidad que facilita su transporte.

2.2 Métodos de secuestro de CO₂

Una vez capturado el CO₂ existen dos opciones: su uso en la industria o su secuestro (o almacenamiento). Entre los usos más destacados se encuentra la utilización del CO₂ en la industria alimentaria, para el tratamiento de aguas residuales o en diversos procesos biológicos y químicos. No obstante, la cantidad de CO₂ empleada en estos procesos no es muy significativa, por lo que aun así serán necesarias tecnologías de secuestro de CO₂. Las tecnologías de secuestro de CO₂ más destacadas son el secuestro geológico, el secuestro oceánico y el secuestro mineral.

2.2.1 Secuestro geológico de CO₂

El secuestro geológico de CO₂ es el depósito de este gas en formaciones geológicas que retienen fluidos o tienen la capacidad de retenerlos. Entre estas formaciones se pueden destacar: yacimientos de petróleo y gas agotados, formaciones salinas y capas de carbón profundas. Los yacimientos de petróleo y gas como opción de almacenamiento de CO₂ presentan el beneficio de que el CO₂ mejora la recuperación del petróleo.¹² La técnica de inyectar CO₂ para la recuperación de petróleo es muy habitual en Estados Unidos y se estima que se inyectan anualmente aproximadamente 32 millones de toneladas de CO₂.¹⁰ Con esta misma idea, se está investigando la técnica de inyección de CO₂ para la recuperación mejorada de metano en capas de carbón.¹³ En Imagen 6 se muestran las opciones de almacenamiento geológico de CO₂ de forma esquematizada.

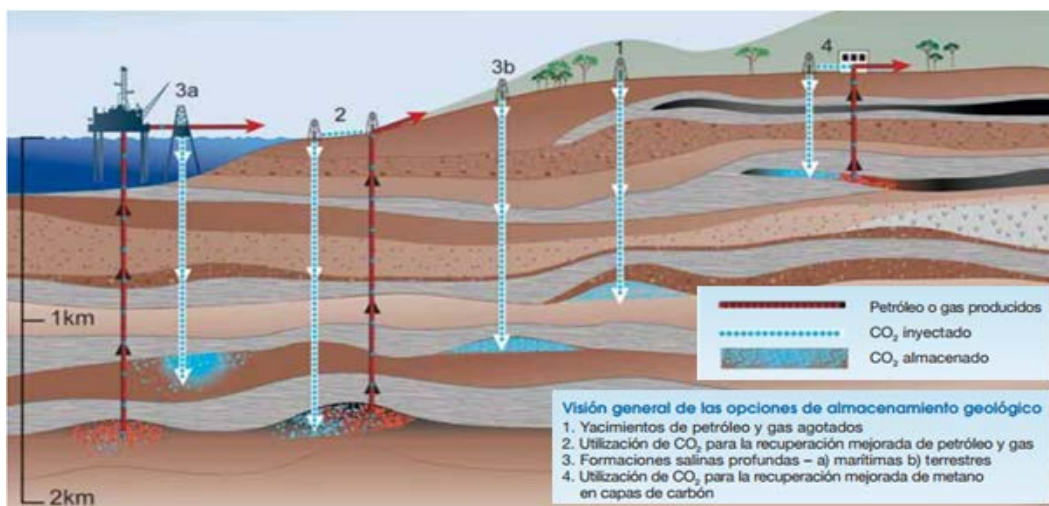


Figura 6: Esquema de las opciones de almacenamiento geológico (CO2CRC).

2.2.2 Secuestro oceánico de CO₂

El secuestro oceánico de CO₂ consiste en inyectar el CO₂ capturado en el fondo del océano. Existen dos formas para hacer eso: la primera es la inyección y posterior disolución del gas a través de un gasoducto fijo o un buque que transporte el CO₂. La segunda posibilidad es la inyección en el fondo oceánico a una profundidad superior a los 3000 m con ayuda de una plataforma.¹³ En esta segunda modalidad, se produciría un “lago” que retardaría la disolución del CO₂. El secuestro oceánico está todavía en fase de investigación, ya que se deben considerar

los impactos que puede llegar a tener, especialmente en relación con la acidificación del océano y con los ecosistemas marinos. Esta técnica de inyección del CO₂ capturado en el fondo del océano se esquematiza en la Figura 7.

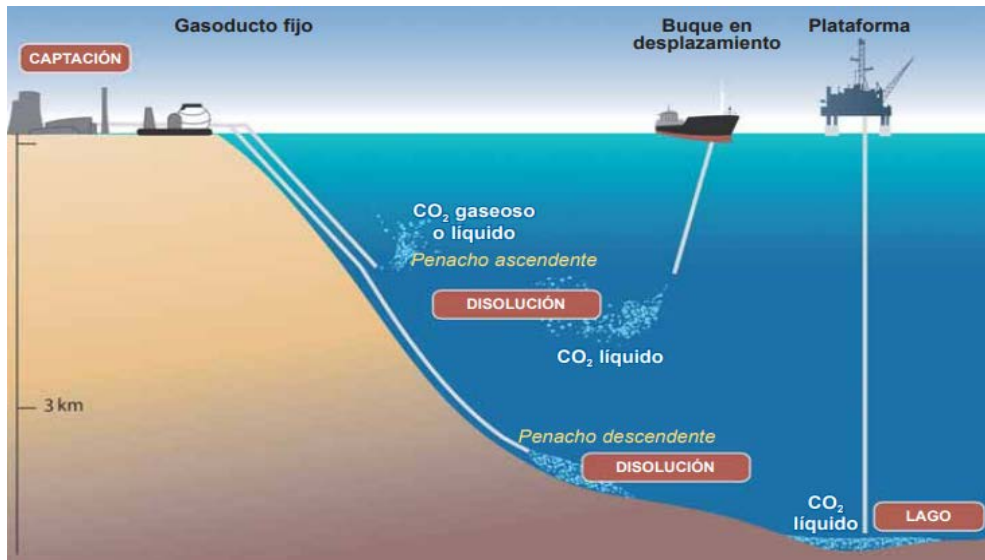


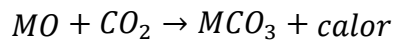
Figura 7: Esquema de las opciones de almacenamiento oceánico.¹⁴

2.2.3 Secuestro mineral

El secuestro mineral se basa en la idea de fijar permanentemente el CO₂ mediante la transformación de este gas en un compuesto sólido estable. El proceso de este tipo más estudiado es la carbonatación mineral, que consiste en la reacción de un compuesto mineral con el CO₂ para obtener un carbonato. Los carbonatos obtenidos son inertes y existe la posibilidad de reutilizarlos con nuevos objetivos, habitualmente como material de construcción. El secuestro mineral es el único método de secuestro permanente conocido actualmente, por lo que se trata de una opción potente para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

3 Técnicas de secuestro mineral de CO₂ mediante carbonatación

La idea de la carbonatación mineral surge en 1990 con el propósito de emular el desgaste natural por meteorización de las rocas de calcio y magnesio. La técnica consiste en fijar el CO₂ mediante la reacción de este gas con óxidos de metal, normalmente con óxido de calcio (CaO) o con óxido de magnesio (MgO).¹⁵ La reacción química de los óxidos de metal (MO) con el CO₂ es exotérmica, formándose el carbonato correspondiente y desprendiendo energía como se muestra a continuación:



Como resultado de las reacciones químicas de estos óxidos con el CO₂ se obtiene mayoritariamente carbonato cálcico (CaCO₃) y carbonato de magnesio (MgCO₃). Estos carbonatos obtenidos son inertes, poco solubles y pueden ser almacenados, por ejemplo, en minas de silicatos, o reutilizarse habitualmente como material de construcción. De esta forma, la carbonatación mineral es la única técnica de secuestro mineral de CO₂ capaz de fijar de forma permanente y estable el CO₂. Sin embargo, aunque la reacción es termodinámicamente favorable y sucede en la naturaleza, ocurre en largos periodos de tiempo. Por lo tanto, el reto en el desarrollo de esta técnica para uso industrial reside en alcanzar una velocidad industrial de carbonatación.¹⁶

En la naturaleza, los óxidos de magnesio y de calcio aparecen en las rocas silicatadas, como la serpentina, el olivino o la wollastonita, además de en otros sulfatos e hidróxidos. Estas reacciones son exotérmicas a una escala de tiempo geológico y presentan como producto final el carbonato correspondiente (de magnesio o de calcio) y sílice (SiO₂) u otros compuestos.¹⁵

Para la serpentina: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 3CO_2 \rightarrow 3MgCO_3 + 2SiO_2 + 2H_2O + 64 \text{ kJ/mol}$.

Para el olivino: $Mg_2SiO_4 + 2CO_2 \rightarrow 2MgCO_3 + SiO_2 + 90 \text{ kJ/mol}$.

Para la wollastonita: $CaSiO_3 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2 + 90 \text{ kJ/mol}$.

Para la portlandita: $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + 40 \text{ kJ/mol}$.¹⁴

Las características de estos minerales en cuanto al secuestro de CO₂ se reflejan en la Tabla 2. En ella, hay una estimación del ratio de la masa de CO₂ capturado frente a la masa de mineral utilizado para ello, lo que indica la cantidad de mineral necesario para la captura mineral a escala industrial.

Mineral	MgO [% masa]	CaO [% masa]	R [kg CO ₂ / kg mineral]
Olivino	49.5	0.3	0.56
Serpentina	40	0	0.43
Wollastonita	44	35	0.27
Portlandita	0	94.56	0.48

Tabla 2: Composición y características en el secuestro de CO₂ de algunos minerales [Adaptada de Lackner et al.].¹⁷

Además de en los minerales, estos óxidos aparecen en algunos residuos industriales. Este hecho es de gran interés actualmente en el desarrollo de procesos de secuestro mineral mediante carbonatación.

Como resumen, las fases del proceso de secuestro mineral de CO₂ a partir de la carbonatación de minerales o residuos industriales quedan esquematizadas en la Figura 8.

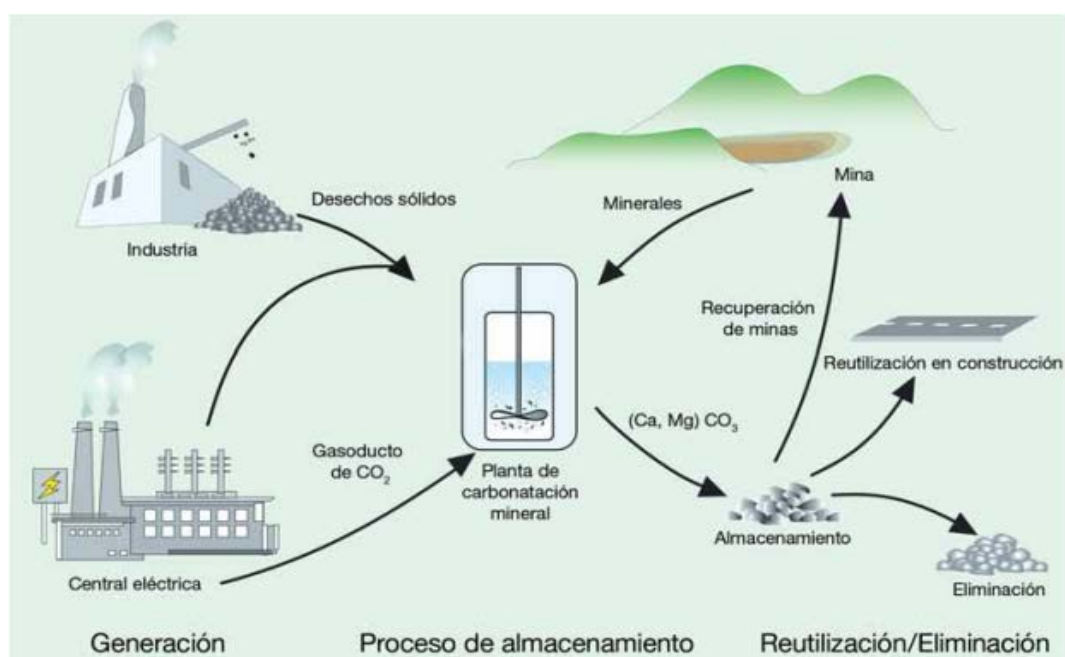


Figura 8: Esquema de las fases del proceso de secuestro mineral de CO₂ a partir de la carbonatación de rocas silicatadas o residuos industriales (ECN).

El proceso de carbonatación mineral puede llevarse a cabo de dos maneras distintas: in-situ, inyectando directamente el CO₂ a minerales bajo tierra, o ex-situ, donde el proceso de secuestro del CO₂ generado está integrado en el proceso industrial.¹⁸ El método más estudiado y con mayor interés industrial es el ex-situ. Dentro de este se pueden diferenciar dos vías: la

carbonatación directa y la carbonatación indirecta. La diferencia entre la carbonatación directa y la indirecta es que en esta segunda se hace uso de agentes extractores que disuelven los minerales. De esta forma, se facilita la posterior carbonatación y aumenta la velocidad de reacción. En la Figura 9 se comparan los dos tipos de carbonatación.

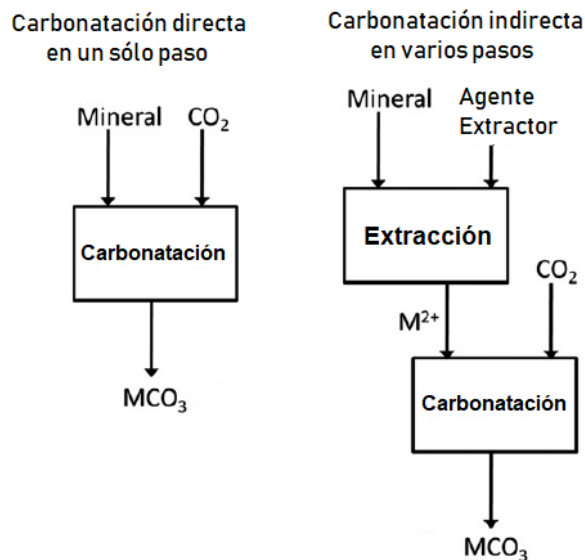


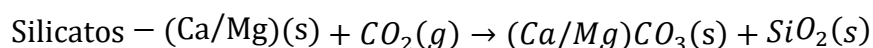
Figura 9: Esquema comparando el proceso de carbonatación directa y el proceso de carbonatación indirecta.¹⁹

3.1 Carbonatación mineral directa

En la carbonatación mineral directa, la reacción del óxido alcalino con el CO₂ tiene lugar en una sola etapa. Se distinguen dos procesos en función de si el gas se encuentra en estado gaseoso o acuoso durante la reacción de carbonatación.

3.1.1 Carbonatación gas sólido

La carbonatación gas sólido es el proceso de carbonatación más directo en el cual el CO₂ en estado gaseoso reacciona directamente con el óxido alcalino, como se muestra en la siguiente reacción:

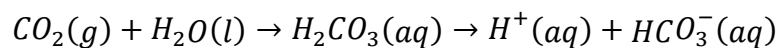


Para que se dé la carbonatación gas sólido, la presión y la temperatura deben ser elevadas. En el caso de la carbonatación directa del CO₂ en estado gaseoso con silicatos de calcio y de magnesio, la reacción es excesivamente lenta, incluso en condiciones ideales de temperatura

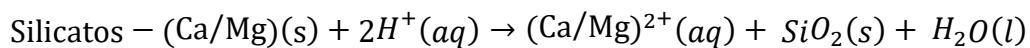
y presión. No obstante, este mismo proceso con óxidos o hidróxidos de calcio o magnesio ocurre a una velocidad algo más rápida.²⁰ Por lo tanto, las líneas de investigación en la carbonatación gas sólido están orientadas hacia la mejorar en la cinética del proceso y en la búsqueda de fuentes y, en especial, residuos con altos contenidos en óxidos o hidróxidos de calcio o magnesio.

3.1.2 Carbonatación acuosa

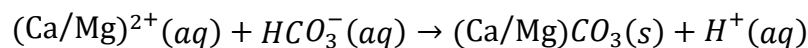
En la carbonatación acuosa, el óxido alcalino se encuentra en una suspensión acuosa durante la reacción con el CO₂. En el caso de las rocas silicatadas, durante la reacción ocurren múltiples mecanismos.¹⁶ Primero, el CO₂ se disuelve en el agua de la siguiente manera:



Estos protones facilitan la extracción de los iones de Ca y Mg de la matriz mineral:



Por último, reacciona la especie carbonatada con el calcio o el magnesio:



La cinética de reacción en condiciones óptimas de presión, temperatura y otras variables como las concentraciones o el tamaño de partícula es aceptable. Sin embargo, energéticamente hablando, este proceso es una de los más caros para el secuestro mineral. Por ello, se está estudiando el uso de residuos en la carbonatación acuosa para reducir el coste. La mejora de la cinética de reacción en la carbonatación acuosa directa mediante la variación de las condiciones de trabajo y la aplicación de pretratamientos es, además, otra línea importante de investigación en la actualidad. Una idea en este campo de estudio es el uso de una solución de bicarbonato (NaHCO₃) y sal (NaCl) para acelerar la reacción.¹³ El bicarbonato aumenta la concentración de HCO₃⁻ y la sal incrementa la solubilidad de los iones de calcio y magnesio al formar complejos clorados.

3.2 Carbonatación mineral indirecta

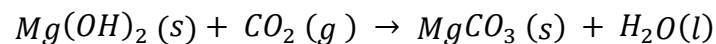
En la carbonatación mineral indirecta, la reacción del óxido alcalino con el CO₂ tiene lugar en varias etapas, primero los iones de calcio y magnesio son extraídos de la matriz mineral y posteriormente ocurre la reacción de carbonatación con el CO₂ en estado gaseoso o acuoso.

Por lo tanto, se hace uso de agentes extractores y se distinguen cinco procesos principales en función del agente extractor utilizado para la extracción de los iones de calcio y de magnesio previa a la reacción de carbonatación.

3.2.1 Extracción con ácido clorhídrico (HCl) y con sal fundida (MgCl₂·3.5H₂O)

El proceso de extracción con HCl(aq) se desarrolló para la extracción del magnesio de la serpentina (Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (s)) en forma de Mg(OH)₂. La extracción tiene lugar en tres pasos previos a la carbonatación, en los cuales se forma un complejo intermedio de MgCl(OH)(aq), que en agua queda finalmente como Mg(OH)₂(s) + MgCl₂ · 6H₂O(aq).¹⁶ El agente extractor (HCl) es recuperado durante este método. Una importante desventaja de este proceso de extracción es el elevado consumo energético en la etapa donde se forma el Mg(OH)₂. Una solución propuesta para reducir el consumo energético debido a la formación del Mg(OH)₂ es el uso de sal fundida (MgCl₂ · 3.5H₂O) como agente extractor.²¹ Sin embargo, este proceso tiene la desventaja del alto carácter corrosivo de la sal fundida.

Por último, tiene lugar el secuestro mineral de CO₂ mediante carbonatación:



3.2.2 Extracción con otros ácidos

Para el proceso de carbonatación mineral indirecta se han estudiado diversos ácidos como agentes extractores, entre los que destacan el ácido acético (CH₃COOH), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido fórmico (HCOOH) y ácido etilendiaminotetraacético (C₁₀H₁₆N₂O₈). Con todos ellos, el proceso se realiza en dos etapas: una primera en la que se extrae el ion de calcio o de magnesio del mineral y una segunda en la cual se obtienen como productos finales carbonato cálcico y el ácido inicial.¹⁶ Para mejorar la cinética de reacción, la presión durante el proceso debe ser elevada.

3.2.3 Biolixiviación

La biolixiviación es el proceso de extracción de metales de minerales mediante el uso de organismos vivos.²² Los microorganismos utilizados con este propósito son los ferrooxidantes

y los tioxidantes, que durante la oxidación del hierro (sólo los ferrooxidantes) y la reducción de compuestos sulfúricos (ambos) liberan como subproducto ácido sulfúrico (H₂SO₄). Este ácido sulfúrico puede actuar como agente extractor de los iones de calcio o de magnesio para la posterior carbonatación mineral con el CO₂.²³

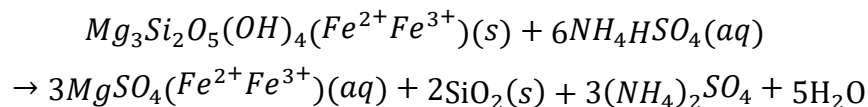
Además, se trataría de que los microorganismos utilizaran el carbono del CO₂ para la biolixiviación en vez de carbono de materia orgánica. Esta propuesta se encuentra todavía en proceso de investigación y alcanza velocidades de reacciones bajas. Sin embargo, la gran ventaja de este proceso de secuestro mineral de CO₂ es su bajo coste.

3.2.4 Extracción con compuestos de amonio

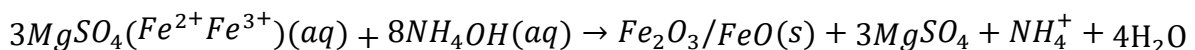
Existen diversos compuestos de amonio útiles para el secuestro mineral de CO₂.

El primer proceso se realizó con bisulfato de amonio (NH₄HSO₄) y con hidróxido de amonio (NH₄OH) con el objetivo de extraer óxido de hierro y carbonato de magnesio de la serpentina.¹⁹

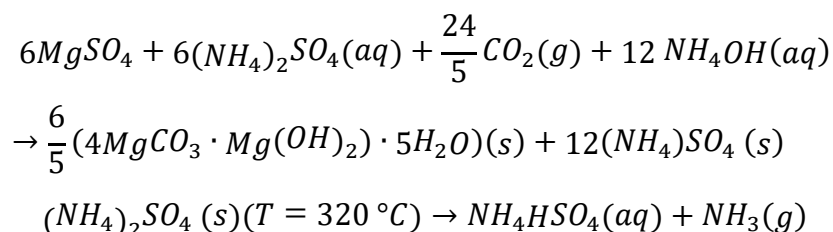
El primer paso en este proceso es la disolución de la serpentina en bisulfato de amonio (NH₄HSO₄), reaccionando como se muestran a continuación:



Con el fin de que precipite el óxido de hierro para poder separarlo de la solución rica en magnesio, se añade hidróxido de amonio (NH₄OH) y se alcanza un pH de 8.5. La reacción es:



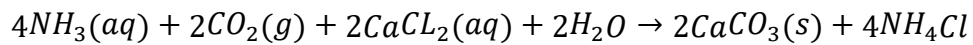
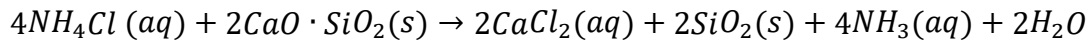
Por último, se introduce el CO₂ en estado gaseoso, añadiendo también más NH₄OH (para alcanzar un pH de 9,5) y se recupera el bisulfato de amonio:



Este proceso es la base del proceso de secuestro mineral de CO₂ mediante variación del pH.²⁴

Asimismo, otro proceso de secuestro mineral de CO₂ mediante extracción con compuestos de amonio utiliza el cloruro de amonio (NH₄Cl) para ello. La principal ventaja que presenta esta técnica es la elevada selectividad de este agente extractor, llegando a alcanzar incluso una selectividad del calcio de un 99%.²⁵ Este proceso se ha investigado para la valorización de

residuos de la industria de la construcción. La reacción para el secuestro de CO₂ con el sistema CaO-SiO₂ se detalla a continuación:¹⁹

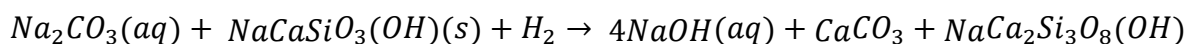
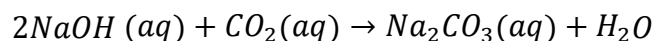
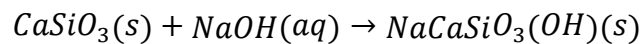


Estos procesos se encuentran todavía en proceso de investigación, pero sería un proceso industrial ventajoso debido a la elevada selectividad de los compuestos de amonio como agente extractor y al elevado potencial de recuperación de este agente extractor.

3.2.5 Extracción con sosa cáustica (NaOH)

El uso de NaOH como agente extractor de calcio ha dado resultados positivos para la wallastonita¹⁹, para la anortita²⁶ y para el yeso.²⁷ Actualmente, se encuentra en fase de investigación para otros minerales, aunque la cinética de reacción aún debe ser mejorada.

Las reacciones del proceso para el caso más simple, la wollastonita, serían las siguientes:



En resumen, se pueden identificar dos grandes problemas comunes en todos estos procesos de carbonatación mineral: la cinética del proceso y los costes. Por lo tanto, las líneas de investigación en la carbonatación están orientadas hacia la mejora de estos dos puntos clave.

3.3 Carbonatación mineral como método de revalorización de residuos industriales

El proceso de secuestro mineral de CO₂ mediante la técnica de carbonatación mineral es una tecnología muy potente para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y se presenta como una opción viable para el secuestro de CO₂ a escala industrial. Sin embargo, secuestrar grandes cantidades de CO₂ puede requerir grandes cantidades de material, lo que tendría un impacto ambiental negativo al contribuir al agotamiento de recursos. Una solución acertada para este inconveniente es el empleo de residuos industriales que contengan calcio o magnesio para el secuestro mineral de CO₂. De esta forma, se abaratan los costes del proceso y se obtiene un producto de valor añadido, como resultado de la revalorización de un residuo.

Residuo	Calcio o magnesio [%]	Técnica de carbonatación	Resultados [kg CO ₂ / kg residuo]
Escoria siderúrgica 28,29,30	Ca 31-58/ Mg 6-9	Carbonatación directa acuosa	0.06-0.25
	Ca 45.9/ Mg 3.7	Carbonatación indirecta con ácido acético	0.09
	Ca 44.5/ Mg 3.7	Carbonatación indirecta con cloruro de amonio	0.16
Cemento ³¹	Ca 15.2/ Mg 0.3	Carbonatación directa	1
Residuo de la industria del amianto ³²	Ca 0.16/ Mg 39.4	Carbonatación directa gas sólido	0.05
Residuos de la industria del nickel ³³	Ca 3.4/ Mg 21.8	Carbonatación indirecta con ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico	0.94
Barro rojo ³⁴	Ca 0.23-7.77/ Mg 0.18-0.86	Carbonatación directa acuosa	0.04-0.26
Residuos de incineración ³⁵	Ca 16.3-36.3/ Mg 0-2.6	Carbonatación directa gas sólido	0.03-0.1
Cenizas volantes de carbón ³⁶	Ca 5-25/ Mg 0-1.91	Carbonatación directa acuosa	0.02-0.08
Cenizas de esquisto bituminoso ³⁷	Ca 49.69/ Mg 6.49	Carbonatación directa acuosa	0.17-0.2
Residuos de la industria de papel alcalino ³⁸	Ca 83.2/ Mg 0.35	Carbonatación directa acuosa	0.02
Agua residual rica en Mg ³⁹	Mg 0.07-0.32%	Carbonatación indirecta con compuestos de amonio	0.63-0.83
Residuos de la industria del acetileno ⁴⁰	Ca 94.56%	Carbonatación directa acuosa	0.1-0.88
Residuos de la producción de TiO₂ ⁴¹	Ca 32.2%	Carbonatación directa	0.23
Residuos de la industria de fertilizantes ^{42,27}	Ca 44.7%	Carbonatación indirecta con sosa caustica	0.25
	Ca 32.49%	Carbonatación indirecta con compuestos de amonio	0.26

*Tabla 3: Resumen de los residuos propuestos para el secuestro mineral de CO₂.*¹⁹

El uso de residuos industriales para el proceso de carbonatación mineral presenta una doble ventaja: la revalorización de residuos industriales y la fijación permanente y estable del CO₂. Por ello, esta idea es de gran interés hoy en día con el objetivo de desarrollar técnicas de secuestro de CO₂ a escala industrial, que permitan mitigar el cambio climático causado principalmente los gases de efecto invernadero. Asimismo, con la tecnología actual, este proceso generaría cantidades considerables de carbonatos. Por ello, se persigue alcanzar la posibilidad de usar estos carbonatos obtenidos tras el proceso de carbonatación mineral, siendo lo más estudiado por ahora su uso como aditivo para materiales de construcción.

4 Revalorización del residuo de la industria de fertilizantes: el fosfoyeso

4.1 La industria de los fertilizantes fosfatados

La industria de fertilizantes fosfatados es un proceso industrial necesario para el crecimiento y el desarrollo de los cultivos globales. El proceso industrial para la producción de estos fertilizantes fosfatados se lleva a cabo en dos fases. La primera etapa es la más importante y consiste en producir ácido fosfórico, principal componente de los fertilizantes fosfatados. En la segunda etapa se pueden realizar distintos procesos al ácido fosfórico según el producto final que se desea obtener, que pueden ser fertilizantes granulares secos o líquidos de distintas calidades.

La producción de ácido fosfórico está basada en la acidificación de la apatita, mineral presente en rocas fosfatadas. Estas rocas fosfatadas deben beneficiarse primero con el objetivo de obtener apatita lo más pura posible. Para procesar ácido fosfórico existen dos procesos distintos: el proceso químico “vía húmeda” y el proceso térmico en hornos eléctricos. El más común es el proceso químico en “vía húmeda”. Éste consiste en hacer reaccionar las rocas fosfatadas beneficiadas con ácido sulfúrico (pudiéndose utilizar también en ciertos casos ácido nítrico). El esquema de este proceso se muestra en la Figura 10.

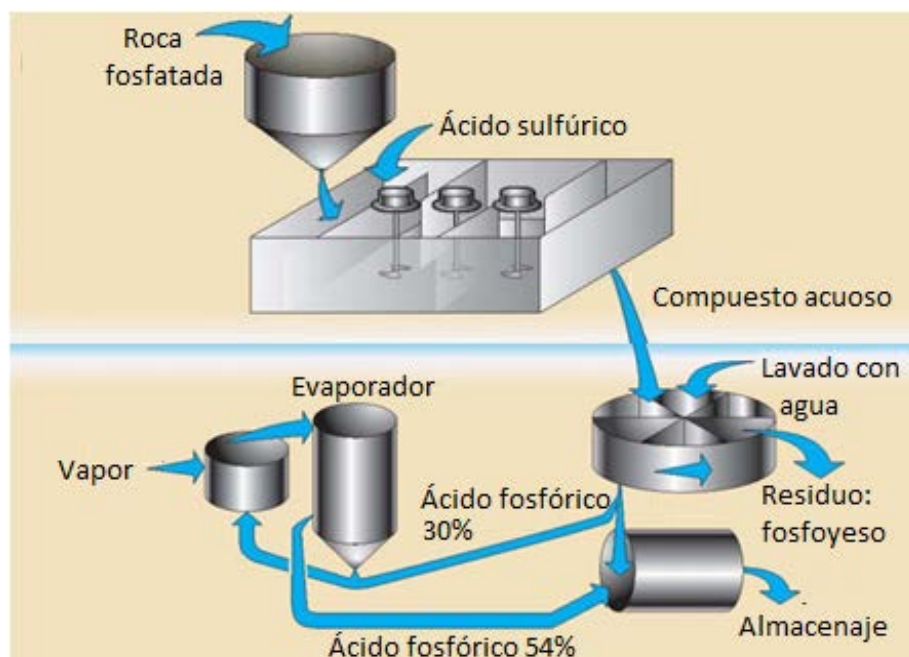
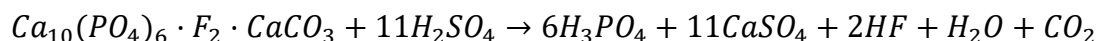


Figura 10: Esquema del proceso “vía húmeda” para el procesado de ácido fosfórico.⁴³

La reacción de acidificación de rocas fosfatadas con ácido sulfúrico al 70% se detalla a continuación:⁴⁴



En esta reacción, se puede observar que en la producción de ácido fosfórico aparecen, además, otros compuestos. El residuo principal de la producción de ácido fosfórico es un sólido denominado fosfoyeso, compuesto principalmente por yeso ($CaSO_4 \cdot XH_2O$) con diversas impurezas contenidas en las rocas fosfatadas, como Si, Na, F, Mg, Al, K, P, algunos metales traza e, incluso, radionucleidos.⁴⁵ La cantidad de fosfoyeso generada durante el proceso supera en masa a la cantidad final de ácido fosfórico producido. Se estima que por cada tonelada de fósforo en los fertilizantes fosfatados son generadas entre 4.5 y 5.5 toneladas de fosfoyeso.⁴⁴ Este residuo suele apilarse en grandes montones normalmente en las inmediaciones de la fábrica de fertilizantes, tras un proceso de separación del fosfato soluble presente en el fosfoyeso y un lavado con agua con el objetivo de extraer los contaminantes para evitar que pasen al entorno del depósito de fosfoyesos.⁴⁵ Sin embargo, este lavado no es muy eficaz, por lo que las pilas de fosfoyeso acumulado suponen un riesgo para el medio ambiente. Se estima que la cantidad de fosfoyeso acumulada mundialmente en pilas hasta 2006 supera los 2,5 billones de toneladas, como se aprecia en la Tabla 4. Otra forma común en la que se suele gestionar este residuo es mediante el vertido del fosfoyeso en un cuerpo de agua.

Fosfoyeso	Cantidad [billones de t]	Proporción del total [%]
Acumulado en pilas	2.6-3.7	44-62
Vertido en cuerpos de agua	1.8-3.0	29-50
Usado o abandonado	0.3-0.5	5-8
Cantidad total producida	6.0	100

*Tabla 4: Cantidad acumulada de fosfoyeso hasta 2006 (billón como millón de millones).*⁴⁶

Asimismo, se estima que la cantidad anual de fosfoyeso apilada crece anualmente en 130 millones de toneladas. Se prevé que la cantidad de fosfoyeso apilado crezca hasta alcanzar entre 7 y 8 billones de toneladas en 2040.

Un ejemplo del apilamiento en grandes montones de fosfoyeso en las inmediaciones de una

fábrica de fertilizantes, durante aproximadamente 40 años, se encuentra en la provincia española de Huelva. El Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) estimó la cantidad total de residuo acumulada en grandes balsas en 70 millones de toneladas y constató que las pilas de fosfoyeso cubrían una extensión de 1200 hectáreas de entorno natural en las inmediaciones de la ciudad de Huelva y del río Odiel.⁴⁷ Además, se estima que hay otras 50 millones de toneladas en las inmediaciones de esas balsas. La Figura 11 muestra estas balsas de acumulación de fosfoyeso en Huelva.



Figura 11: Balsas de acumulación de fosfoyeso en Huelva.⁴⁶

Queda claro pues, que es necesario encontrar modos de revalorizar el fosfoyeso.

4.2 Opciones de revalorización del fosfoyeso

Las opciones de revalorización del fosfoyeso son un tema de estudio en la actualidad. Una de las opciones más comunes es su utilización como aditivo para la fabricación de materiales para la construcción. Sin embargo, para esta aplicación se requieren ciertos tratamientos previos para la eliminación de impurezas. Además, la presencia de radionucleidos naturales en el fosfoyeso puede ser restrictiva para su empleo como aditivo para materiales de construcción. En la Tabla 5 se muestran los valores de las concentraciones de actividad máximas de radionucleidos naturales permitidos en los materiales de construcción más habituales y los subproductos de estos en la Unión Europea.

Material / Material	Concentraciones de actividad máximas (Bq.Kg ⁻¹) / Maximum activity concentrations (Bq.Kg ⁻¹)		
	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K
Concreto / Concrete	240	190	1600
Concreto aireado y ligero / Aerated and light-weight concrete	2600	190	1600
Ladrillos (rojos) de arcilla / Clay (red) bricks	200	200	2000
Ladrillos de arena-cal / Sand-lime bricks	25	30	700
Piedras de construcción naturales / Natural building stones	500	310	4000
Yeso natural / Natural gypsum	70	100	200
Escoria del horno alto / Blast furnace slag	2100	340	1000
Fosfoyeso / Phosphogypsum	1100	160	300

Tabla 5: Concentraciones de actividad máximas de radionucleidos naturales permitidas en los materiales de construcción habituales y los subproductos de éstos en la Unión Europea.⁴⁸

Otra opción de revalorización del fosfoyeso es mediante su aplicación en la agricultura como aditivos para mejorar las propiedades físicas y químicas del suelo y de los abonos. No obstante, la composición del fosfoyeso para esta aplicación debe ser muy controlada con el fin de evitar la migración de contaminantes, como metales pesados o radionucleidos de éstos a los productos agrícolas.

Otra forma de revalorización del fosfoyeso de gran interés es la recuperación de ciertos elementos para su reutilización como materia prima, mitigando el agotamiento de recursos naturales. En esta línea se están desarrollando diversos procesos, los más importantes la recuperación de metales mediante lixiviación y posterior extracción con disolventes o precipitación con ácido oxálico⁴⁵ y la recuperación de metales mediante extracción orgánica con agentes disueltos en queroseno.⁴⁴

Por último, la utilización del fosfoyeso para el secuestro mineral de CO₂ es otra opción de revalorización de estos residuos de la industria de los fertilizantes fosfatados.²⁷ Este empleo del fosfoyeso presenta una doble ventaja. Por un lado, resulta ser una solución para lidiar con el problema de las más de 3 billones de toneladas de fosfoyeso apiladas en el mundo entero, obteniendo en el proceso un producto de valor añadido. Igualmente, este uso contribuiría a la reducción de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre, gases responsables del cambio climático en nuestro planeta.

5 Uso del fosfoyeso para secuestro mineral de CO₂ como método de revalorización del residuo de la industria de los fertilizantes

Con el fin de revalorizar las más de 3 billones de toneladas de fosfoyeso mundialmente apiladas, se han desarrollado diversos procesos de secuestro mineral de CO₂ con estos residuos de la industria de los fertilizantes fosfatados. En concreto, se trata de procesos de carbonatación mineral, en los que el fosfoyeso actúa como fuente de calcio para que tenga lugar la reacción de carbonatación con el CO₂. Esta carbonatación puede ser directa, no obstante, en la última década se han estudiado con especial atención los métodos de carbonatación indirecta. Estos presentan la ventaja de poder trabajar a temperatura y presión ambiental tras la extracción del calcio por medio de un agente extractor. En la actualidad se han propuesto dos vías distintas para la carbonatación mineral indirecta con fosfoyeso residual de la industria de los fertilizantes fosfatados: carbonatación indirecta con extracción con complejos de amonio y carbonatación indirecta con extracción con sosa cáustica.

Los principales retos en el secuestro mineral de CO₂ como método de revalorización de los residuos de la industria de los fertilizantes reside en tres puntos importantes. Primeramente, se ambiciona un proceso realizable a escala industrial, lo que implica alcanzar buenos resultados de fijación de CO₂, una buena cinética de reacción y unas condiciones de reacción fácilmente reproducibles. Se desea desarrollar un montaje industrial poco complejo y con el menor coste energético posible. En segundo lugar, se debe poder realizar un seguimiento de las impurezas en el fosfoyeso a lo largo del proceso de carbonatación mineral, especialmente debido a los metales pesados o radionucleidos contenidos en algunos fosfoyesos. El hecho de que no todos los fosfoyesos residuales contengan las mismas impurezas dificulta el desarrollo de un proceso a escala industrial, por ello, un buen seguimiento de estas es necesario. Asimismo, este seguimiento es importante para el tercer punto que debe ser considerado: el uso posterior de los productos finales obtenidos mediante el proceso de secuestro mineral de CO₂ por carbonatación mineral del fosfoyeso.

5.1 Carbonatación mineral directa del fosfoyeso

La carbonatación directa gas sólido del fosfoyeso obtenido como residuo en la industria de los fertilizantes no ha sido exitosa a día de hoy. No obstante, un procedimiento de captura de CO₂

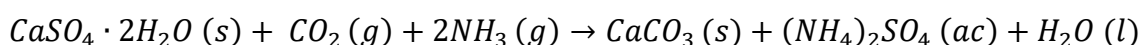
mediante un proceso de carbonatación directa acuosa sí ha sido desarrollado con el fosfoyeso rojo como fuente de calcio para que tenga lugar la reacción de carbonatación con el CO_2 .⁴¹ Este fosfoyeso rojo está compuesto mayoritariamente por $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con óxido de hierro y es un residuo de la industria de la producción de TiO_2 . Sin embargo, esta carbonatación directa del fosfoyeso rojo recientemente desarrollada requiere elevadas presiones y elevadas temperaturas para alcanzar una alta eficiencia de carbonatación del calcio en el fosfoyeso y una alta pureza del CaCO_3 . Por ello, no sería aplicable a escala industrial.

En el proceso de carbonatación directa acuosa, la extracción de los iones de calcio de la matriz de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se alcanza con el aumento de la temperatura. Al incrementar la temperatura, se facilita la extracción de los iones de calcio del fosfoyeso y, por lo tanto, se aumenta la cantidad de iones de Ca^{2+} en la disolución que pueden reaccionar iones de CO_3^{2-} disueltos para formar carbonatos. Asimismo, la cantidad de CO_3^{2-} disuelto aumenta con presiones elevadas. Al incrementar la presión, se mejora la solubilidad del CO_2 y se alcanza mayor cantidad de iones de CO_3^{2-} disueltos, que pueden reaccionar con los iones de calcio en disolución.⁴⁹ Consecuentemente, queda claro que esta carbonatación directa acuosa de fosfoyeso no es aplicable a escala industrial, ya que las condiciones óptimas para alcanzar una alta eficiencia de carbonatación del calcio en el fosfoyeso y una alta pureza del CaCO_3 son altas presiones y altas temperaturas.

Con una carbonatación indirecta con el fosfoyeso como fuente de calcio, se haría uso de un agente externo para facilitar la disolución de los iones de calcio antes de la reacción de carbonatación. De esta forma, es posible alcanzar altas eficiencias de carbonatación con condiciones de presión y temperatura ambientales. La carbonatación mineral indirecta de fosfoyeso es, por lo tanto, óptima para su realización a escala industrial.

5.2 Carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso con complejos de amonio

El primer método de secuestro de CO_2 mediante carbonatación mineral indirecta con residuos de la industria de los fertilizantes fosfatados es la carbonatación mineral indirecta con complejos de amonio.^{41,50} En este proceso se hace reaccionar el fosfoyeso con amoníaco y con CO_2 , obteniendo carbonato cálcico y sulfato de amonio. La reacción se muestra a continuación:



El proceso completo de carbonatación indirecta del fosfoyeso usando amoníaco se esquematiza en la Figura 12.

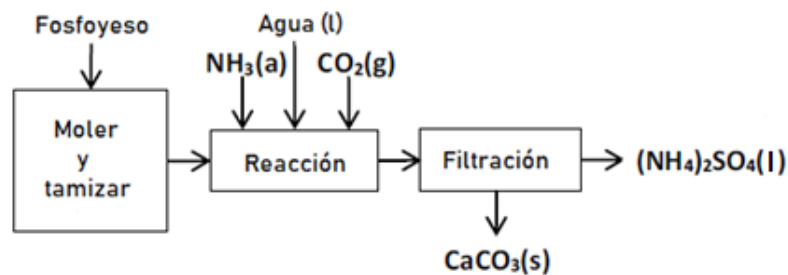


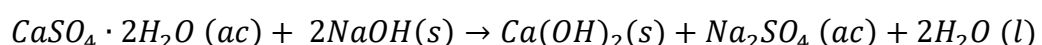
Figura 12: Esquema del proceso de carbonatación indirecta del fosfoyeso con amoníaco.⁴¹

La eficiencia de carbonatación obtenida con este procedimiento supera el 95% y el ratio kg CO₂/ kg de fosfoyeso es de 0.26. El estudio de Hannu-Petteri Mattila y Ron Zevenhoven⁴¹ propone, además, el uso del carbonato cálcico como aditivo y el uso del sulfato de amonio en la industria de los fertilizantes o para procesos de carbonatación mineral con minerales ricos en silicato de magnesio.

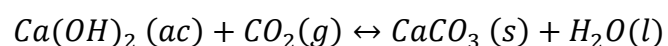
El gran inconveniente del proceso con amoníaco es que se trata de una sustancia con riesgos asociados a su ingestión, inhalación y contacto. Por ello, el proceso de carbonatación mineral de fosfoyeso con sosa cáustica²⁷ es más seguro y más sencillo de manipular, por ser la sosa caustica una sustancia menos peligrosa que el amoníaco.

5.3 Carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso con sosa cáustica

El método de secuestro de CO₂ mediante carbonatación mineral indirecta con fosfoyeso y sosa cáustica (NaOH) se lleva a cabo en dos etapas. Primero, se hace reaccionar el fosfoyeso en agua con NaOH para obtener portlandita (Ca(OH)₂), sulfato de sodio (Na₂SO₄) y agua, como se muestra a continuación:



En una segunda fase es donde ocurre ya el secuestro de CO₂ con la carbonatación de la portlandita. La reacción de carbonatación es:



El procedimiento completo de carbonatación indirecta del fosfoyeso usando sosa cáustica se esquematiza en la Figura 13.

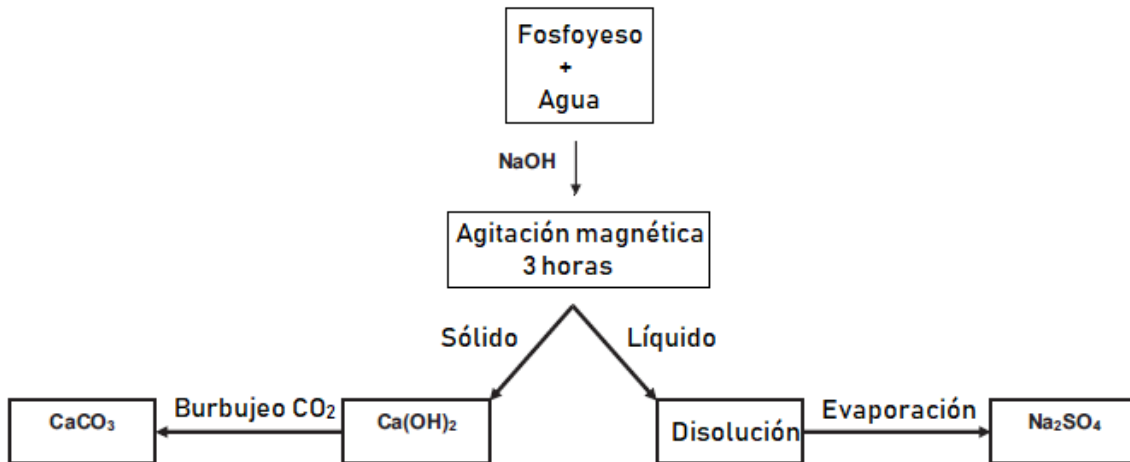


Figura 13: Esquema del proceso de carbonatación indirecta del fosfoyeso con NaOH.²⁷

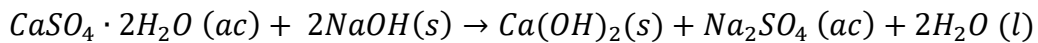
La eficiencia de carbonatación obtenida con este procedimiento alcanza el 100% y el ratio kg CO₂/ kg de fosfoyeso es de 0.25. El estudio propone además la comercialización del sulfato de sodio obtenido para su uso en la industria de los detergentes y del papel. En cuanto al seguimiento de las impurezas en el fosfoyeso, M. Contreras et al.⁵¹ determinaron en un estudio que había una transferencia prácticamente del 100% de las impurezas presentes en el fosfoyeso a la portlandita y posteriormente al carbonato cálcico final. Esto ha de considerarse, especialmente debido a los metales pesados o radionucleidos contenidos en algunos fosfoyesos. Estos resultados apoyan la idea de la comercialización del sulfato de sodio obtenido al ser de elevada pureza. El uso del carbonato cálcico final continúa en fase de investigación, siendo lo más viable su uso como aditivo para materiales de construcción. Para esto, habría que realizar diversos ensayos y comprobar las restricciones vigentes en cada país.

En conclusión, la carbonatación mineral indirecta de fosfoyeso alcanza buenos resultados de fijación a presión y temperatura ambiental. Ambos procesos propuestos, la carbonatación mineral indirecta de fosfoyeso con amoníaco y con sosa cáustica, presentan resultados de eficiencia cercanos al 100% y un ratio kg CO₂/ kg de fosfoyeso aproximado de 0.25. Sin embargo, por ser la sosa cáustica una sustancia menos peligrosa que el amoníaco, el proceso de carbonatación mineral de fosfoyeso con sosa cáustica es más seguro y más sencillo de manipular. Este procedimiento va a ser el objeto de estudio de la parte experimental.

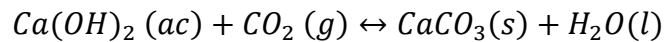
6 Parte experimental: Comparación de dos procedimientos de carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso con sosa cáustica

6.1 Objetivos y metodología

En el apartado anterior se han explicado las dos etapas del método de secuestro de CO₂ mediante carbonatación mineral indirecta con fosfoyeso y sosa cáustica. La primera reacción es la del fosfoyeso en agua con NaOH para obtener portlandita (Ca(OH)₂), sulfato de sodio (Na₂SO₄) y agua. Esta reacción se muestra a continuación:



En la segunda fase es donde ocurre ya el secuestro de CO₂ con la carbonatación de la portlandita obtenida de la reacción del fosfoyeso con la sosa cáustica. La reacción de carbonatación es la siguiente:



Existen dos procedimientos distintos para realizar esta segunda etapa de secuestro de CO₂ con la portlandita obtenida de la reacción del fosfoyeso con la sosa cáustica, que se muestran en el esquema de la Figura 14.

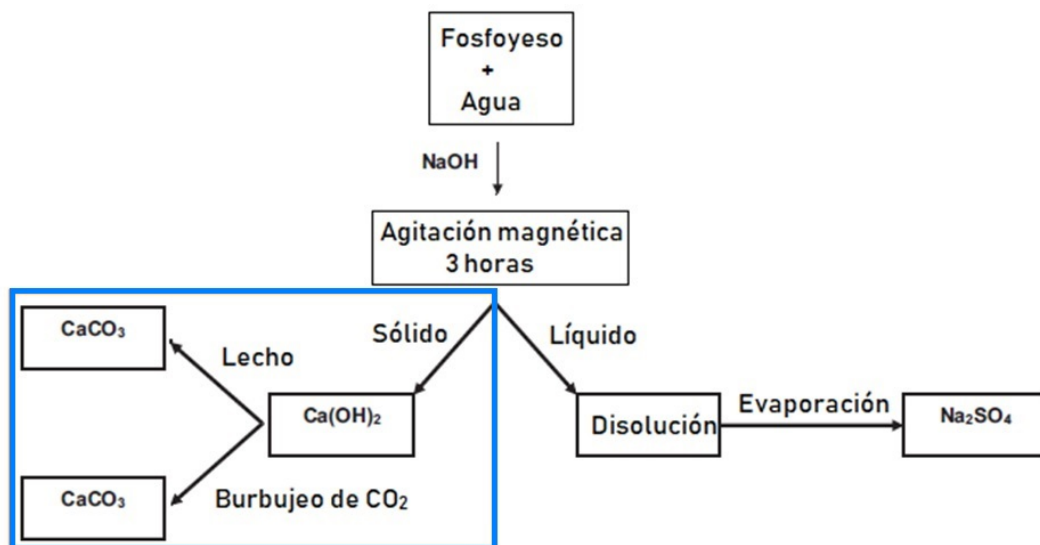


Figura 14: Esquema de los dos procedimientos de carbonatación indirecta del fosfoyeso con NaOH.

El primer procedimiento es el procedimiento de burbujeo de CO₂ explicado en el apartado 5.3. Este consiste en la carbonatación de la portlandita (obtenida del fosfoyeso) mediante el burbujeo de CO₂ en una disolución acuosa con esa portlandita. El procedimiento de burbujeo de CO₂ ha sido ampliamente probado y publicado por Cárdenas-Escudero et al en 2011.²⁷

El segundo es el procedimiento del lecho de portlandita para la captura del CO₂ ambiental. En este método, se realiza un lecho con la portlandita (obtenida del fosfoyeso). Este lecho se carbonata al reaccionar con el CO₂ ambiental. Para acelerar este proceso se puede variar la altura del lecho, las condiciones de riego del lecho y el ratio de portlandita seca/agua de riego (o ratio sólido/líquido).

La idea de la captura de CO₂ en lechos de portlandita a presión y temperatura ambiente se propone por V. Morales-Flórez, A. Santos, A. Lemus & L. Esquivias para residuos industriales ricos en calcio.⁴⁰ En esta misma publicación, se analizan diversos lechos con un residuo mayoritariamente compuesto por portlandita. Para el procedimiento experimental detallado a continuación, se utilizan las condiciones de altura, riego del lecho y el ratio sólido/líquido óptimos obtenidos por V. Morales-Flórez et al. en su análisis en esta materia.

El objetivo de esta parte experimental es comparar los dos distintos procedimientos para realizar el secuestro de CO₂ con la portlandita obtenida de la reacción del fosfoyeso con sosa cáustica. Para ello, primeramente, se obtendrá en el laboratorio portlandita mediante la reacción del fosfoyeso en agua con NaOH. A continuación, se realizará experimentalmente el secuestro de CO₂ mediante el procedimiento del lecho de portlandita (Ca(OH)₂). Las condiciones serán las mismas que en el experimento realizado para el secuestro de CO₂ mediante el burbujeo de CO₂ en una disolución acuosa con esa misma portlandita por Cárdenas-Escudero et al.²⁷, de tal manera que se puedan comparar los resultados obtenidos.

6.2 Comparación del procedimiento experimental

En este apartado, se van a comparar los dos procedimientos de carbonatación mineral indirecta de fosfoyeso usando sosa cáustica: el de burbujeo de CO₂ en una disolución acuosa de portlandita y el del lecho de portlandita para capturar el CO₂ en el ambiente. En ambos casos la portlandita proviene de la reacción del fosfoyeso con NaOH.

La primera etapa del proceso para obtener esta portlandita es la misma para ambos procedimientos. El fosfoyeso recolectado en la provincia de Huelva mediante un muestreo adecuado se seca en una estufa a 40 °C. Para conocer los elementos contenidos en este fosfoyeso, se realiza un análisis de fluorescencia de rayos X, además de un análisis de difracción de rayos X para saber las fases cristalinas presentes.

A temperatura y presión ambiente, se disuelven progresivamente 5 g de este fosfoyeso en 20 ml de agua destilada agitada mediante un agitador magnético. Inmediatamente después se añaden 2.34 g de NaOH sólida. El ratio molar OH^-/Ca debe ser igual a 2. Esta mezcla se agita mediante agitación magnética de forma constante a 300 rpm durante 3 horas, siempre a temperatura y presión ambiente, como se puede ver en la Figura 15.



Figura 15: Montaje experimental para la reacción del fosfoyeso con NaOH.

Como resultado se obtiene una suspensión de color beige. Con el fin de separar la fase sólida de la fase líquida, se centrifuga la suspensión durante 3 minutos a 3500 rpm. Tras el centrifugado, se observa que precipita una fase sólida y queda un sobrenadante líquido transparente. Estas dos fases son separadas y analizadas de forma independiente. El resultado tras el centrifugado puede apreciarse en la Figura 16. Para conocer los elementos contenidos se realiza un análisis de fluorescencia de rayos X a la fase sólida precipitada y al sobrenadante líquido, además de un análisis de difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas.



Figura 16: Resultado tras el centrifugado.

La segunda etapa del proceso es en la que ocurre la reacción de carbonatación. El sólido precipitado en la reacción del fosfoyeso con NaOH (la portlandita) se carbonata al reaccionar con el CO₂. Esta segunda fase del proceso puede realizarse de dos maneras distintas: mediante el proceso de burbujeo de CO₂ en una disolución acuosa del precipitado o mediante la realización de un lecho con el precipitado para secuestrar el CO₂ atmosférico. El montaje experimental de ambos procedimientos se observa en la Figura 17.

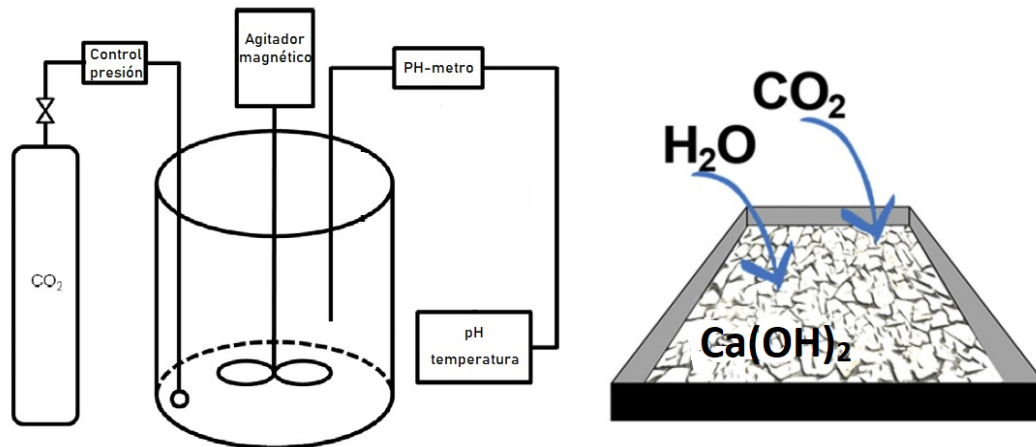


Figura 17: Comparación del montaje experimental de los dos métodos de carbonatación mineral indirecta de fosfoyeso con sosa cáustica.^{52, 53}

En el primer proceso, se realiza una disolución de 2 g de la portlandita obtenida en 40 ml de agua. Esta disolución se introduce en un reactor, en el cual se burbujea una corriente de CO₂ (de 1 bar, 20 cm³/s) durante 15 minutos, siempre a temperatura y presión ambiente. Posteriormente, se deja reposar la disolución durante aproximadamente 24 horas. Como resultado, se obtiene un precipitado sólido y un sobrenadante líquido, que se separan mediante centrifugación. El sólido obtenido se seca en una estufa a 80 °C y se analiza con pruebas de difracción de rayos X y de termogravimetría.

En el segundo proceso alternativo, se realiza un lecho con altura mínima esparciendo la portlandita obtenida en la reacción del fosfoyeso con NaOH. A este lecho se le añade una cierta cantidad de agua destilada, para tener un ratio sólido/líquido de 0.24, aproximadamente 22 ml. Se utiliza este ratio sólido/líquido y altura mínima por ser el óptimo obtenido por V. Morales-Flórez et al. en su análisis de secuestro de CO₂ en lechos con residuos ricos en calcio.⁴⁰ También por ser óptimo según este análisis, se riega el lecho semanalmente

con la misma cantidad de agua que la primera vez, aproximadamente 22 ml. El lecho se deja al aire para que pueda reaccionar con el CO₂ en el ambiente y se analiza con pruebas de difracción de rayos X y de termogravimetría.

La difracción de rayos X es un método basado en el fenómeno físico de la difracción que sufren los rayos X al interactuar con la materia, que depende de la posición y el tipo de átomos dispersantes. Mediante el diagrama de difracción obtenido para una muestra, se pueden identificar las fases cristalinas presentes.

Por otro lado, el objetivo de un análisis de termogravimetría es estudiar la evolución de una muestra cuando se somete a un calentamiento controlado. En la curva obtenida tras este análisis se representa la pérdida de peso de la muestra con el aumento controlado de la temperatura. En concreto, se observan reacciones de descomposición con desprendimiento de gases, que son reacciones endotérmicas con una cierta pérdida de peso asociado.

6.3 Resultados obtenidos mediante el procedimiento del lecho de Ca(OH)₂

A continuación, se muestran los resultados obtenidos experimentalmente para el secuestro de CO₂ mediante el procedimiento del lecho del precipitado tras la reacción del fosfoyeso con NaOH. Este se realiza en las mismas condiciones que el experimento de secuestro de CO₂ realizado por Cárdenas-Escudero et al. mediante el burbujeo de CO₂ en una disolución acuosa con ese mismo precipitado²⁷, con el fin de que se puedan comparar los resultados obtenidos.

En primer lugar, se recoge en la Tabla 6 los resultados obtenidos del análisis por fluorescencia de rayos X del fosfoyeso residual seco recolectado en la provincia de Huelva.²⁷

SO ₃	CaO	F	Na ₂ O	Cl	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SrO	Y ₂ O ₃	PPC
50.2	44.7	1.56	1.16	0.72	0.67	0.43	0.24	0.14	0.07	0.07	0.02	21.2

Tabla 6: % de elementos mayoritarios del fosfoyeso por fluorescencia de rayos X. Los porcentajes están normalizados a la masa sin tener en cuenta la pérdida por calcinación.²⁷

Como se puede observar, el fosfoyeso tiene un alto porcentaje de calcio (44.7%), lo que hace que el secuestro mineral de CO₂ sea la opción de revalorización idónea para este residuo

industrial.

Como ya se ha comentado anteriormente, el fosfoyeso residual puede contener metales pesados o radionucleidos. Por ese motivo, es importante conocer los elementos traza que contiene el fosfoyeso de Huelva, mostrado en la Tabla 7.²⁷

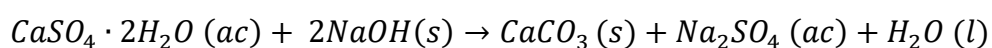
Cr	As	U	Ni	V	Se	Cd	Pb	Zn	Th
3.70	3.58	3.48	2.49	2.10	1.97	1.34	1.20	0.92	0.69

Tabla 7: Contenido de elementos traza en mg/kg en el fosfoyeso.²⁷

El seguimiento de las impurezas a lo largo del proceso de carbonatación mineral de fosfoyeso realizado por M. Contreras et al.⁵¹, muestra que hay una transferencia prácticamente del 100% de las impurezas presentes en el fosfoyeso a la portlandita y posteriormente al carbonato cálcico obtenido. Por lo tanto, las impurezas estarán presentes en nuestro carbonato final.

A continuación, se analizan los resultados de la primera parte experimental de la carbonatación mineral indirecta de fosfoyeso usando sosa cáustica. Esta reacción es la del fosfoyeso en agua con NaOH. Como resultado se obtiene una suspensión de color beige. Esta suspensión se centrifuga y se observa que precipita una fase sólida y queda un sobrenadante líquido transparente. Estas dos fases se separan y son analizadas de forma independiente. Los resultados del análisis de difracción de rayos X del fosfoyeso inicial, de la fase sólida precipitada tras la reacción lavada y del líquido sobrenadante, se muestran en la Figura 18.²⁷

El sólido lavado resulta ser portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y el líquido sobrenadante sulfato de sodio (Na_2SO_4), como era de esperar según la reacción:



Además, como ya se ha comentado, este líquido sobrenadante es fácilmente separable y de gran pureza, al haber una transferencia prácticamente del 100% de las impurezas presentes en el fosfoyeso a la portlandita.⁵¹ Por lo tanto este Na_2SO_4 puede ser fácilmente comercializado en la industria de los detergentes o en la industria del papel.

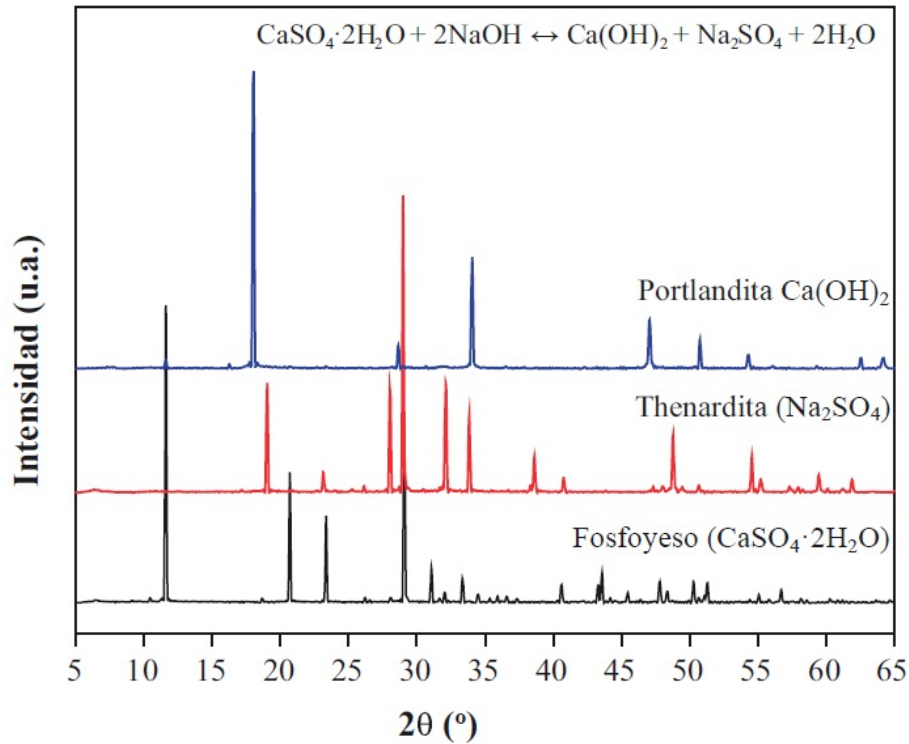


Figura 18: Difractogramas del fosfoyeso inicial, de la fase sólida precipitada tras la reacción y del líquido sobrenadante.²⁷

A partir de la cantidad de portlandita obtenida en esta primera reacción, se podrá calcular la cantidad de CO_2 para la cual se alcanza una carbonatación del 100% de esta portlandita, es decir la cuantía máxima de CO_2 que podrá ser secuestrada durante la segunda fase de la carbonatación mineral indirecta. En esta segunda etapa, se realizará un lecho con la fase sólida obtenida en la reacción anterior sin lavar. Esta fase sólida precipitada contiene un 54.3% de portlandita y un 45.7% de sulfato de sodio. Englobado dentro de ese 54.3% de portlandita se encuentran otras impurezas contenidas en el fosfoyeso residual inicial, que como se ha comentado son transferidas prácticamente al completo del fosfoyeso inicial a la portlandita. Para conocer la composición exacta de la portlandita obtenida, se realiza un análisis de fluorescencia de rayos X. Los elementos mayoritarios de la portlandita obtenida se cuantifican en la Tabla 8 y los elementos mayoritarios de la thenardita (Na_2SO_4) en la Tabla 9.²⁷ Los porcentajes en ambas tablas están normalizados sin tenerse en cuenta la pérdida por calcinación.

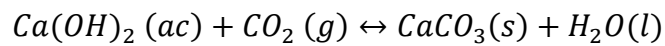
SO ₃	CaO	F	Na ₂ O	Cl	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SrO	Y ₂ O ₃	PPC
4.28	89.4	1.61	2.12	0.04	1.21	0.64	0.27	0.13	0.20	0.06	0.04	14.3

Tabla 8: % de elementos mayoritarios de la portlandita por fluorescencia de rayos X.²⁷

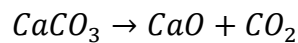
SO ₃	CaO	F	Na ₂ O	Cl	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SrO	Y ₂ O ₃	PPC
55.8	1.04	-	42.7	0.23	-	0.16	-	-	-	0.02	-	27.9

Tabla 9: % de elementos mayoritarios de la thenardita por fluorescencia de rayos X.²⁷

Se pretende que el lecho de portlandita sea capaz de secuestrar el CO₂ atmosférico a temperatura y presión ambiente, mediante la siguiente reacción de carbonatación:



Con 100 g de nuestro precipitado, se secuestrarían 28.8 g de CO₂ y se obtendrían 65.6 g de carbonato cálcico (CaCO₃). Por lo tanto, la eficiencia máxima teórica de captura de CO₂ que se puede lograr, corresponde a una pérdida de masa en el análisis de termogravimetría de un 28.8% debido al desprendimiento de CO₂ del carbonato cálcico durante esta prueba a una temperatura aproximada de 700 °C. La reacción que se produce es la siguiente:⁵⁴



El lecho de portlandita se realiza con una altura mínima y se le añade una cierta cantidad de agua destilada, para tener un ratio sólido/líquido de 0.24 (aproximadamente 22 ml de agua). Además, se regará semanalmente con esa misma cantidad de agua y se removerá el lecho. Se utilizan las condiciones de altura mínima, de riego del lecho y del ratio sólido/líquido óptimas obtenidas por V. Morales-Flórez et al. en su análisis de secuestro de CO₂ en lechos de portlandita.⁴⁰ La Figura 19 muestra la evolución del lecho realizado experimentalmente.

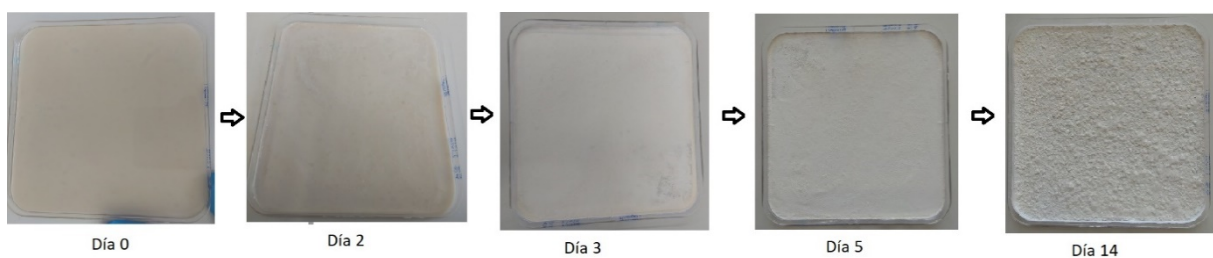


Figura 19: Evolución del lecho experimental.

Con el fin de determinar si se alcanza una carbonatación del 100%, se realizan pruebas semanales al lecho de difracción de rayos X y de termogravimetría. Los resultados de estas pruebas se muestran a continuación.

Los resultados de difracción de rayos X del lecho tras una semana y tras dos semanas se muestran en la Figura 20.

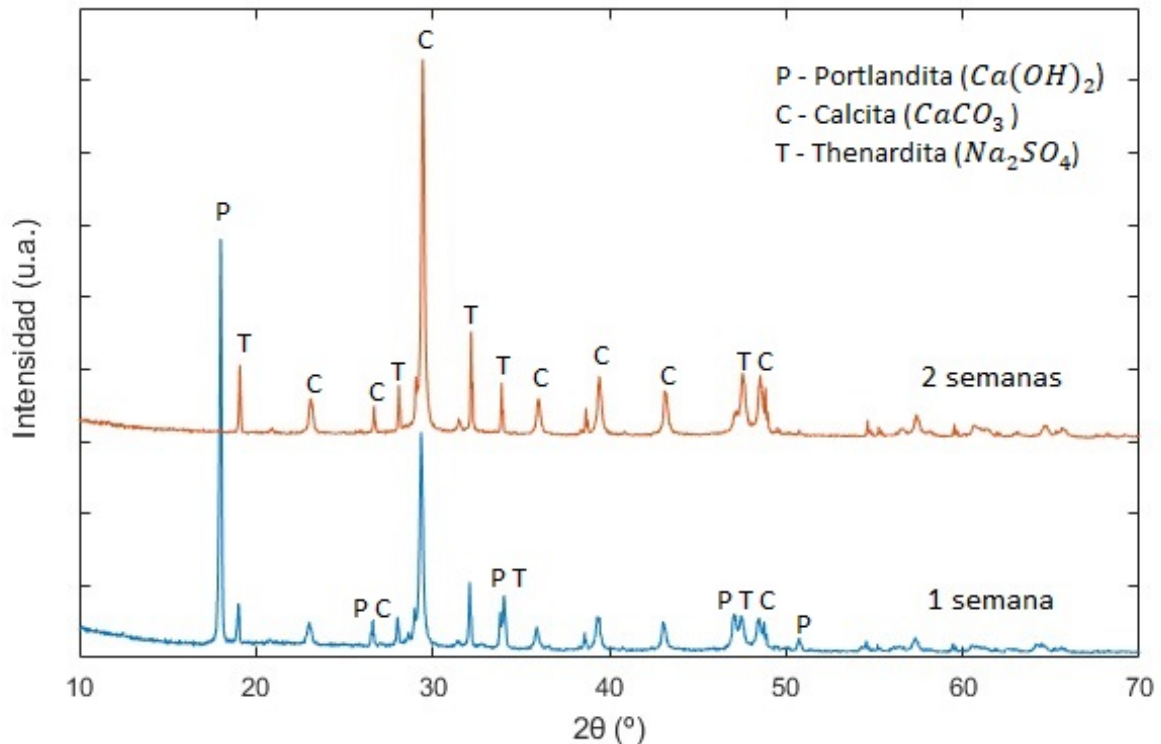


Figura 20: Resultados de la prueba de difracción de rayos X realizada al lecho semanalmente.

Se puede apreciar que, tras una semana, ya se observan picos correspondientes a la calcita ($CaCO_3$), pero todavía aparecen picos correspondientes a la portlandita ($Ca(OH)_2$). Por lo tanto, tras la primera semana no se ha alcanzado todavía el 100% de la carbonatación. También aparecen picos debidos a la thenardita (Na_2SO_4), ya que el precipitado con el que se realizó el lecho no fue lavado.

Tras dos semanas, queda claro que desaparecen los picos correspondientes a la portlandita y los picos más intensos corresponden a la calcita. En principio podríamos suponer que se ha alcanzado el 100% de la carbonatación de la portlandita inicial. Para ratificar esta suposición, se deben analizar los resultados obtenidos para la prueba de termogravimetría (ATG) que se muestran en la Figura 21.

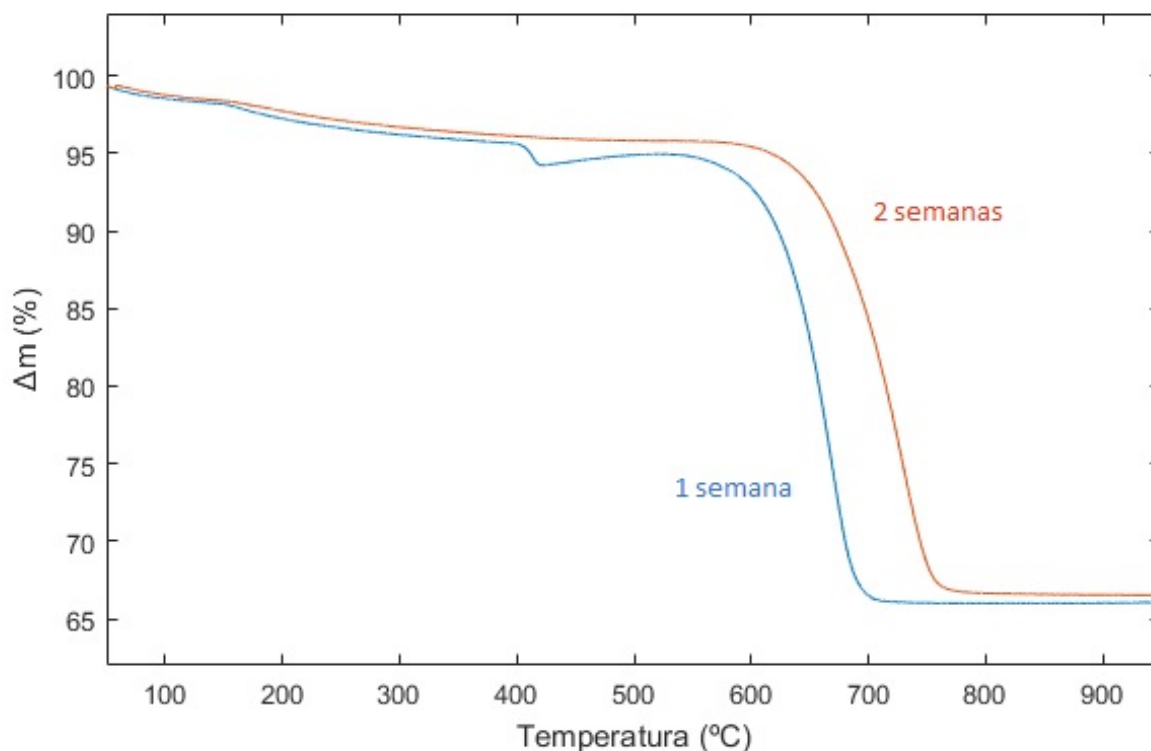
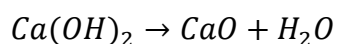


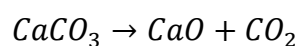
Figura 21: Resultados de la prueba de termogravimetría realizada al lecho semanalmente.

En los diagramas de ATG se registran las pérdidas de peso que acompañan a las reacciones de descomposición con desprendimiento de gases, que son reacciones endotérmicas con una cierta pérdida de peso. Debemos identificar estos procesos en nuestro diagrama de ATG con ayuda de una tabla de referencia.⁵⁴

En nuestro caso, para la curva tras la primera semana, podemos observar dos pérdidas de peso considerables. La primera ocurre entre 400 y 450 °C y se debe a la descomposición de la portlandita a esa temperatura como se muestra en la siguiente reacción:



La pérdida de masa es de 0.04 mg, por lo que se puede determinar que todavía queda un 5.7% de portlandita. La segunda pérdida de peso es mucho mayor y ocurre entre los 600 y 700 °C. Se debe a la descomposición de la calcita a esa temperatura de la siguiente manera:



Esta pérdida de masa es de 1.0 mg, con lo que se puede calcular que hay un desprendimiento de CO₂ de 25,8%. El porcentaje de CaCO₃ es entonces de 58,7% tras una semana. Por lo tanto, se puede concluir que, tras una semana, se ha alcanzado una carbonatación del 89%, sin llegar por lo tanto al 100%, que correspondería a un desprendimiento de CO₂ de 28.8%.

Para la curva tras dos semanas, se observa sólo una agravada pérdida de peso entre los 650 y 750 °C. Se debe, otra vez, a la descomposición de la calcita a esa temperatura. Esta pérdida de masa es exactamente de 7.4 mg, con lo que se puede calcular que hay un desprendimiento de CO₂ de 28,5%. El porcentaje de CaCO₃ es entonces de 64,8% respecto a la masa inicial transcurridas dos semanas. Tras dos semanas, se ha alcanzado, por lo tanto, una carbonatación del 99%. En conclusión, prácticamente toda la portlandita se ha carbonatado al secuestrar el CO₂ atmosférico. El ratio kg CO₂/ kg de fosfoyeso es de 0.25.

6.4 Comparación de los resultados experimentales de los dos procedimientos de carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso con sosa cáustica

En el método de carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso con sosa cáustica mediante el burbujeo de CO₂ en una disolución acuosa con la portlandita de la reacción del fosfoyeso con la sosa, se alcanza también una eficiencia de carbonatación del 100% y el ratio kg CO₂/ kg de fosfoyeso es de 0.25.²⁷ Para alcanzar este 100% de carbonatación para 5 g de fosfoyeso, se burbujea una corriente de CO₂ de 1 bar, 20 cm³/s, durante 15 minutos (siempre a temperatura y presión ambiente). En cuanto a eficiencia temporal, este procedimiento es mejor para el secuestro mineral de CO₂, ya que se alcanza el 100% de carbonatación de la portlandita en tan sólo 15 minutos. Sin embargo, para llevar este procedimiento a escala industrial, se necesitaría burbujear cantidades muy elevadas de CO₂, lo que conllevaría un elevado gasto energético. Por lo tanto, la eficiencia energética de este primer procedimiento es baja. Además, sería necesario un complejo montaje industrial con recipientes a gran escala y un sistema de conducción y agitación de complejidad elevada. Asimismo, existiría la posibilidad de fuga de CO₂, ya que el CO₂ capturado proviene de una bombona comercializada. Por lo tanto, con este método de secuestro de CO₂ no se estaría contribuyendo a la reducción de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre, gases responsables del cambio climático en nuestro planeta. Esto es una gran desventaja de este procedimiento, al ser el objetivo principal del secuestro mineral de CO₂. Para que contribuyese, esa corriente concentrada de CO₂ tendría que alcanzarse a partir de la aplicación de alguna de las técnicas de captura de CO₂ de los gases efluentes en alguna industria contaminante.* Esto sería una opción en principio viable, pero que requeriría un montaje industrial muy complejo y caro, tanto de construir como de mantener.

En contraposición, el otro procedimiento de carbonatación mineral indirecta de fosfoyeso con sosa cáustica mediante el lecho de portlandita de la reacción del fosfoyeso con la sosa, alcanza el 100% de carbonatación también y se presenta como más ventajoso. Aunque la eficiencia temporal es visiblemente menor (se tarda entre una y dos semanas para alcanzar el 100% de carbonatación), la eficiencia energética es mucho mayor. A escala de laboratorio, la segunda fase del procedimiento tiene un gasto energético nulo. Para llevar este método a escala industrial, se necesitaría un montaje industrial, en principio, poco complejo. Sería necesario únicamente una amplia extensión de terreno, un sistema de agitación y un sistema de riego. Así pues, esta opción es más eficiente energéticamente y más sencilla en cuanto al montaje industrial se refiere.

Los dos procedimientos se comparan en la Tabla 10, en cuanto a eficiencia de carbonatación, eficiencia energética, simplicidad del montaje industrial, extensión de terreno necesario y contribución a la reducción de la concentración de gases de efecto invernadero (GEI).

	Burbujeo de CO₂	Lecho de Ca(OH)₂
Eficiencia de carbonatación	100%	100%
Eficiencia temporal	Alta	Baja
Eficiencia energética	Baja	Alta
Simplicidad del montaje industrial	Baja	Alta
Extensión de terreno necesario	Baja	Alta
Contribución a la reducción de GEI	Media*	Alta

Tabla 10: Comparación de la eficiencia de los dos procedimientos de carbonatación mineral de fosfoyeso con sosa cáustica.

Queda claro que el procedimiento de carbonatación mineral indirecta de fosfoyeso con sosa cáustica mediante el lecho de portlandita es más eficiente y ventajoso en todos los aspectos, salvo en el temporal y en la extensión de terreno necesaria. No obstante, el procedimiento de burbujeo de CO₂ está en la actualidad más optimizado. Existen muchos estudios sobre las condiciones de temperatura, presión, pH y tamaño de partícula óptimas para la carbonatación mineral de fosfoyeso mediante el procedimiento de burbujeo de CO₂.^{41,50,52} Sin embargo, el procedimiento del lecho es novedoso y las condiciones óptimas para este proceso están todavía por conocer. Se debe abordar la optimización de la altura de los lechos, del ratio

líquida/sólido, del riego del lecho y la necesidad de revolver el lecho cada cierto tiempo. Este último punto, junto a la optimización de la altura de los lechos, es importante, ya que se alcanza un punto en la carbonatación del lecho en el cual se forma una capa de carbonato insoluble sobre el lecho que no permite que el sólido debajo se carbonate y la carbonatación, por lo tanto, se estanca.

Tomando como ejemplo la optimización del riego del lecho, se puede comenzar por representar la pérdida de masa sufrida por éste diariamente, que ha sido registrada a lo largo de todo nuestro procedimiento experimental. Suponemos que la pérdida de peso del lecho es debida a la pérdida de agua tras cada riego, en nuestro caso semanal. En la Figura 22 se observa como a partir del tercer día, el lecho ha perdido ya toda el agua. Por lo tanto, este sería un buen punto de partida para la optimización del riego del lecho en el procedimiento de carbonatación mineral indirecta del fosfoyeso.

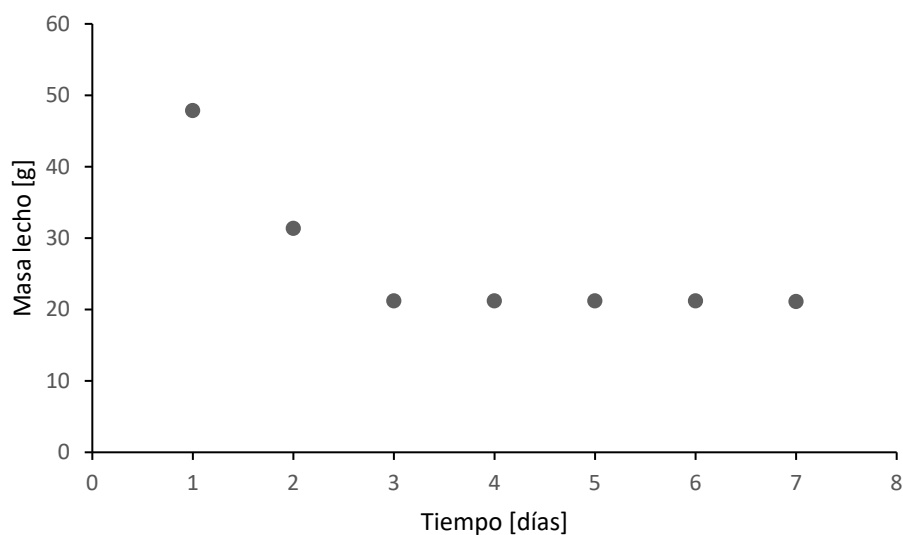


Figura 22: Pérdida de agua del lecho a lo largo de una semana.

En esta misma línea de investigación, algunos estudios apuntan a la extrema importancia de la estructura de las partículas del mineral y la superficie específica como parámetros clave para acelerar la carbonatación.⁵³

En conclusión, a pesar de estar lejos todavía de las condiciones óptimas, el procedimiento del lecho es el más adecuado para cumplir los objetivos que se ambicionan en el secuestro mineral de CO₂ como método de revalorización de los residuos de la industria de los fertilizantes: un proceso realizable a escala industrial, con buenos resultados de fijación de CO₂, una cinética de reacción adecuada y unas condiciones de reacción fácilmente reproducibles.

7 Conclusiones

En primer lugar, se han definido los términos captura y secuestro de CO₂. La captura de CO₂ es el procedimiento para obtener una corriente concentrada de CO₂ que pueda después ser reutilizada o transportada a un lugar de almacenamiento apropiado. El secuestro de CO₂ es el almacenamiento de este gas, que puede llevarse a cabo principalmente de tres maneras: mediante secuestro geológico, secuestro oceánico o secuestro mineral.

Se ha concluido que el secuestro mineral es el único método de secuestro permanente de CO₂, siendo el proceso de este tipo más común la carbonatación mineral. Mediante la carbonatación mineral, se obtienen carbonatos a través de la reacción de un mineral rico en calcio o magnesio con el CO₂. Estos carbonatos obtenidos son inertes, poco solubles y pueden ser almacenados o reutilizados, habitualmente como material de construcción. Así pues, esta técnica se presenta como una solución adecuada para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Se ha detallado que existen residuos industriales ricos en calcio y en magnesio capaces de secuestrar CO₂ mediante carbonatación mineral. Consecuentemente, se presenta el uso de residuos industriales para el proceso de carbonatación mineral como un método de revalorización de estos residuos. Este proceso tiene una doble ventaja: la revalorización de residuos industriales y la fijación permanente y estable del CO₂.

En este trabajo, se ha estudiado a fondo la revalorización del residuo rico en calcio de la industria de los fertilizantes: el fosfoyeso. Tras un análisis de todos los métodos de secuestro mineral de CO₂ con fosfoyeso, se ha concluido que la carbonatación mineral indirecta con fosfoyeso y sosa cáustica es el proceso más ventajoso y realizable a escala industrial. Esto se debe a que tiene buenos resultados de fijación de CO₂, una cinética de reacción adecuada y unas condiciones de reacción fácilmente reproducibles y seguras.

Por último, se han comparado dos procedimientos diferentes para realizar el secuestro de CO₂ con la portlandita obtenida de la reacción del fosfoyeso con NaOH: el proceso de burbujeo de CO₂ en una disolución acuosa de esa portlandita y el proceso del lecho de portlandita para el

secuestro de CO₂ ambiental. Tras la realización experimental efectuada en este trabajo, el proceso del lecho de portlandita resulta ser más ventajoso en cuanto a eficiencia energética, simplicidad de montaje industrial y contribución a la reducción de la concentración de gases de efecto invernadero. Mediante este proceso, se contribuye a mitigar el cambio climático que afecta a nuestro planeta. Por otro lado, se obtiene, a partir de un residuo industrial, un producto final de valor añadido. El procedimiento del lecho es novedoso y las condiciones óptimas para este proceso están todavía por conocer.

En conclusión, se propone el procedimiento de secuestro de CO₂ mediante carbonatación indirecta de fosfoyeso usando sosa cáustica y, en concreto, mediante el método del lecho para el secuestro del CO₂ ambiental, como método de revalorización de estos residuos industriales y como estrategia para mitigar los efectos del cambio climático.

Como se manifiesta en el Real Decreto-ley 17/2012 de medidas urgentes en materia de medio ambiente “el derecho constitucional a disfrutar de un medio ambiente adecuado para el desarrollo de la persona [...] solo puede alcanzarse procurando la compatibilidad de la actividad humana con la preservación del medio ambiente.”⁵⁵ Con este objetivo se ha realizado este Trabajo Fin de Grado y se ha podido comprobar que es necesario avanzar en la investigación en materia de medio ambiente para que el desarrollo humano sea sostenible y no comprometa el futuro de las próximas generaciones.

Agradecimientos

Me gustaría mostrar mi agradecimiento a todas las personas que me han ayudado a lo largo de este Trabajo Fin de Grado.

En primer lugar, agradecer a los profesores D. Luis María Esquivias Fedriani y D. Víctor Morales Flórez por darme la oportunidad de trabajar en su línea de investigación y por toda la ayuda y apoyo durante la realización de este trabajo.

En segundo lugar, manifestar mi gratitud a D. Adrián Pavón Duarte por su ayuda y sus consejos en el laboratorio.

Finalmente, reconocer la labor del Departamento de Física de la Materia Condensada al facilitarme todos los medios necesarios para la realización de este Trabajo Fin de Grado.

Bibliografía

- [1] Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. (2014). *Climate Change 2014. Mitigation of Climate Change*. Cambridge University Press.
- [2] Nataly Echevarria Huaman, R., & Xiu Jun, T. (2014). Energy related CO₂ emissions and the progress on CCS projects: A review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 31, 368-385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.002>
- [3] *Causes of Climate Change | US EPA*. (2018). US EPA. Retrieved 3/3/2018, from <https://archive.epa.gov/epa/climate-change-science/causes-climate-change.html#Greenhouse>
- [4] International Energy Agency. (2015). *Energy and Climate Change. World Energy Outlook Special Report*. París.
- [5] *Acuerdos internacionales sobre acción por el clima*. (2017). Consejo de la Unión Europea. Retrieved 3/2/2018, from <http://www.consilium.europa.eu/es/policias/climate-change/international-agreements-climate-action/>
- [6] *Acuerdo de París sobre el cambio climático*. (2018). Consejo de la Unión Europea. Retrieved 3/02/2018, from <http://www.consilium.europa.eu/es/policias/climate-change/timeline/>
- [7] di Valdalbero, D., Isasa Ezpeleta, J., & Thonet, C. (2015). Energía y tecnología: perspectivas europea y mundial. *Research Gate*.
- [8] Ministerio de Medio Ambiente. Gobierno de España. (2007). *Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia. Horizonte 2007-20012-2020* (p. 27). Consejo Nacional del Clima y Consejo de Ministros. España.
- [9] Grupo de trabajo de Conama 10, Grupo de trabajo 02. (2018). *Captura y almacenamiento de CO₂*. Retrieved from http://www.conama10.conama.org/conama10/download/files/GTs%202010/2_final.pdf
- [10] Bartolomé Muñoz, C., Mora Peris, P., & Recalde Rodríguez, J. (2011). *Estado del arte de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂* (1st ed.). Agrupación de fabricantes de cemento de España, ISBN 978-84-615-5702-8.
- [11] Fundación para Estudios sobre la Energía. (2008). *El futuro del carbón en la política energética Española* (Capítulo 6). Madrid: Depósito Legal: M-18554-2008.
- [12] Leung, D., Caramanna, G., & Maroto-Valer, M. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 39, 426-443. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>
- [13] Metz B, Davidson O, de Coninck HC, Loos M, Meyer LA, editors. Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. (2005). *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press: ISBN-13 978-0-521-86643-9
- [14] Montes-Hernandez, G., Renard, F., Geoffroy, N., Charlet, L., & Pironon, J. (2007). Calcite precipitation from CO₂-H₂O-Ca(OH)₂ slurry under high pressure of CO₂. *Journal Of Crystal Growth*, 308(1), 228-236. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.08.005
- [15] Seifritz, W. (1990). CO₂ disposal by means of silicates. *Nature*, 345(6275), 486-486. <http://dx.doi.org/10.1038/345486b0>
- [16] Olajire, A. (2013). A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal Of Petroleum Science And Engineering*, 109, 364-392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2013.03.013>

- [17] Lackner, K., Wendt, C., Butt, D., Joyce, E., & Sharp, D. (1995). Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, 20(11), 1153-1170. [http://dx.doi.org/10.1016/0360-5442\(95\)00071-n](http://dx.doi.org/10.1016/0360-5442(95)00071-n)
- [18] Oelkers, E., Gislason, S., & Matter, J. (2008). Mineral Carbonation of CO₂. *Elements*, 4(5), 333-337. <http://dx.doi.org/10.2113/gselements.4.5.333>
- [19] Bobicki, E., Liu, Q., Xu, Z., & Zeng, H. (2012). Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress In Energy And Combustion Science*, 38(2), 302-320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2011.11.002>
- [20] Lackner, K., Butt, D., & Wendt, C. (1997). Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion And Management*, 38, S259-S264. [http://dx.doi.org/10.1016/s0196-8904\(96\)00279-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0196-8904(96)00279-8)
- [21] Wendt, C., Butt, D., & Lackner, K. (1998). *Thermodynamic calculations for acid decomposition of serpentine and olivine in MgCl₂ melts*. Los Álamos, New Mexico: Los Álamos National Laboratory report, LAUR-98-4529.
- [22] Power, I., Dipple, G., & Southam, G. (2010). Bioleaching of Ultramafic Tailings by Acidithiobacillus spp. for CO₂ Sequestration. *Environmental Science & Technology*, 44(1), 456-462. <http://dx.doi.org/10.1021/es900986n>
- [23] McCutcheon, J., Turvey, C., Wilson, S., Hamilton, J., & Southam, G. (2017). *Experimental Deployment of Microbial Mineral Carbonation at an Asbestos Mine: Potential Applications to Carbon Storage and Tailings Stabilization. Minerals*. <http://dx.doi.org/10.3390/min7100191>
- [24] Park, A., & Fan, L. (2004). mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science*, 59(22-23), 5241-5247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.008>
- [25] Kodama, S., Nishimoto, T., Yamamoto, N., Yogo, K., & Yamada, K. (2008). Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution. *Energy*, 33(5), 776-784. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2008.01.005>
- [26] Huijgen, W. (2007). Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. *Energy research Centre of the Netherlands, The Netherlands*. ISBN: 90-8504-573-8
- [27] Cárdenas-Escudero, C., Morales-Flórez, V., Pérez-López, R., Santos, A., & Esquivias, L. (2011). Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO₂ sequestration. *Journal Of Hazardous Materials*, 196, 431-435. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.039>
- [28] Huijgen, W., & Comans, R. (2005). Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environmental Science & Technology*, 39(24), 9676-9682. <http://dx.doi.org/10.1021/es050795f>
- [29] Eloneva, S., Teir, S., Salminen, J., Fogelholm, C., & Zevenhoven, R. (2008). Steel Converter Slag as a Raw Material for Precipitation of Pure Calcium Carbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(18), 7104-7111. <http://dx.doi.org/10.1021/ie8004034>
- [30] Kodama, S., Nishimoto, T., Yamamoto, N., Yogo, K., & Yamada, K. (2008). Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution. *Energy*, 33(5), 776-784. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2008.01.005>
- [31] Teramura, S., Isu, N., & Inagaki, K. (2000). New Building Material from Waste Concrete by Carbonation. *Journal Of Materials In Civil Engineering*, 12(4), 288-293. [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)0899-1561\(2000\)12:4\(288\)](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)0899-1561(2000)12:4(288))

- [32] Larachi, F., Daldoul, I., & Beaudoin, G. (2010). Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(11), 3051-3075. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.007>
- [33] Teir, S., Revitzer, H., Eloneva, S., Fogelholm, C., & Zevenhoven, R. (2007). Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *International Journal Of Mineral Processing*, 83(1-2), 36-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2007.04.001>
- [34] Yadav, V., Prasad, M., Khan, J., Amritphale, S., Singh, M., & Raju, C. (2010). Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal Of Hazardous Materials*, 176(1-3), 1044-1050. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.146>
- [35] Rendek, E., Ducom, G., & Germain, P. (2006). Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal Of Hazardous Materials*, 128(1), 73-79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.033>
- [36] Montes-Hernandez, G., Pérez-López, R., Renard, F., Nieto, J., & Charlet, L. (2009). Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. *Journal Of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1347-1354. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.104>
- [37] Uibu, M., Velts, O., & Kuusik, R. (2010). Developments in CO₂ mineral carbonation of oil shale ash. *Journal Of Hazardous Materials*, 174(1-3), 209-214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.038>
- [38] Pérez-López, R., Montes-Hernandez, G., Nieto, J., Renard, F., & Charlet, L. (2008). Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere. *Applied Geochemistry*, 23(8), 2292-2300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.04.016>
- [39] De Vito, C., Ferrini, V., Mignardi, S., Cagnetti, M., & Leccese, F. (2012). Progress in carbon dioxide sequestration via carbonation of aqueous saline wastes. *Periodico Di Mineralogia*, 81, 3, 333-344. <http://dx.doi.org/10.2451/2012PM0019>
- [40] Morales-Flórez, V., Santos, A., Lemus, A., & Esquivias, L. (2011). Artificial weathering pools of calcium-rich industrial waste for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 132-137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.039>
- [41] Azdarpour, A., Afkhami Karaei, M., Hamidi, H., Mohammadian, E., & Honarvar, B. (2017). CO₂ sequestration through direct aqueous mineral carbonation of red gypsum. *Petroleum*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petlm.2017.10.002>
- [42] Mattila, H., & Zevenhoven, R. (2015). Mineral Carbonation of Phosphogypsum Waste for Production of Useful Carbonate and Sulfate Salts. *Frontiers In Energy Research*, 3. <http://dx.doi.org/10.3389/fenrg.2015.00048>
- [43] International Plant Nutrition Institute. (2010). *Phosphorus Fertilizer Production and Technology*. Retrieved from [http://www.ipni.net/ipniweb/portal.nsf/0/02d5d56d777313b2062577ce0069a3a8/\\$file/p%20fert%20tech%2011%2010%202010.pdf](http://www.ipni.net/ipniweb/portal.nsf/0/02d5d56d777313b2062577ce0069a3a8/$file/p%20fert%20tech%2011%2010%202010.pdf)
- [44] El-Didamony, H., Ali, M., Awwad, N., Fawzy, M., & Attallah, M. (2011). Treatment of phosphogypsum waste using suitable organic extractants. *Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry*, 291(3), 907-914. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-011-1547-3>

- [45] Cánovas, C., Macías, F., Pérez-López, R., Basallote, M., & Millán-Becerro, R. (2018). Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends. *Journal Of Cleaner Production*, 174, 678-690. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.293>
- [46] International Atomic Agency. (2013). *Radiation protection and management of norm residues in the phosphate industry*. Vienna.
- [47] Consejo de Seguridad Nuclear. (2007). *Informe sobre balsas de fosfoyeso en Huelva*. Solicitud del Defensor del Pueblo. España.
- [48] López, F., Tayibi, H., Gascó, C., Navarro, N., López-Delgado, A., & Álvarez, A. et al. (2010). Valorización de fosfoyeso como material de construcción: Aspectos radiológicos. *Materiales De Construcción*, 61(304), 503-515. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2010.58910>
- [49] Wang, W., Hu, M., Zheng, Y., Wang, P., & Ma, C. (2011). CO₂ Fixation in Ca²⁺-/Mg²⁺-Rich Aqueous Solutions through Enhanced Carbonate Precipitation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(13), 8333-8339. <http://dx.doi.org/10.1021/ie1025419>
- [50] Bao, W., Zhao, H., Li, H., Li, S., & Lin, W. (2016). Process simulation of mineral carbonation of phosphogypsum with ammonia under increased CO₂ pressure. *Journal Of CO₂ Utilization*, 17, 125-136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2016.11.012>
- [51] Contreras, M., Pérez-López, R., Gázquez, M., Morales-Flórez, V., Santos, A., Esquivias, L., & Bolívar, J. (2015). Fractionation and fluxes of metals and radionuclides during the recycling process of phosphogypsum wastes applied to mineral CO₂ sequestration. *Waste Management*, 45, 412-419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.046>
- [52] Lee, M., Jang, Y., Ryu, K., Kim, W., & Bang, J. (2012). Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO₂ sequestration. *Energy*, 47(1), 370-377. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.09.009>
- [53] Morales-Flórez, V., Santos, A., Romero-Hermida, I., & Esquivias, L. (2015). Hydration and carbonation reactions of calcium oxide by weathering: Kinetics and changes in the nanostructure. *Chemical Engineering Journal*, 265, 194-200. doi: 10.1016/j.cej.2014.12.062
- [54] Földvári, M. (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Budapest: Geological Institute of Hungary.
- [55] Jefatura del Estado. Gobierno de España. (2012). *Real Decreto-ley 17/2012, de 4 de mayo, de medidas urgentes en materia de medio ambiente*. Boletín Oficial del Estado. España.