

GESTION INTEGRAL DE LAS CENIZAS GENERADAS POR LA UTILIZACION DEL COKE DE PETROLEO

Editado por Dra. Gladys Vidal
Centro de Ciencias Ambientales
EULA-CHILE
Universidad de Concepción

INDICE

Introducción.....	3
I. Procesos involucrados en la generación de cenizas de coke de petróleo	4
II. Características toxicológicas e implicancias ambientales del uso de cenizas de coke de petróleo.....	11
III. Experiencias del sector privado sobre la gestión integral de las cenizas de coke de petróleo.....	19
IV. Marco regulatorio para la utilización de cenizas de coke de petróleo.....	33
V. Gestión integral de las cenizas generadas por la utilización de coke de petróleo.....	37
VI. Estudio de cenizas de coke de petróleo para aplicaciones en ingeniería vial	47



COKE DE PETROLEO



INTRODUCCION

La generación de energía eléctrica a nivel mundial se ha visto fuertemente influenciada por las nuevas normativas ambientales, las que han puesto hincapié en la importancia de favorecer la utilización de fuentes de energía alternativas a las normalmente consideradas.

En el caso chileno, la matriz energética está compuesta principalmente por 40% de energía hidroeléctrica y 60% a partir de centrales térmicas que emplean gas natural, petróleo diesel y carbón como combustible. Sin embargo, el suministro eléctrico no está en condiciones de ser asegurado en el tiempo, debido a condiciones climatológicas, como la escasez de lluvias o a políticas de comercialización poco afortunadas de los proveedores. En este escenario, cobra importancia contar con combustibles alternativos que permitan suplir estos desbalances y en consecuencia impedir que la falta de energía sea un impedimento para el crecimiento del país.

El coque de petróleo (petcoke o "coque de petróleo") es un subproducto generado del proceso de refinación de petróleo crudo. Su composición depende de la combinación de crudos procesados y tecnología de cada refinería. En algunos casos, este subproducto contiene metales pesados tales como níquel, vanadio y cromo, elementos que son retirados en el proceso de refinación.

Desde una perspectiva ambiental y toxicológica, el coque de petróleo se encuentra asociado a su producción industrial, al almacenamiento y transporte de éste. Así como también, al destino final que pueden tener las cenizas generadas por su utilización.

La combustión del coque de petróleo genera cenizas que contienen metales residuales provenientes del crudo original en la forma de óxidos, sulfatos y silicatos. Los metales de importancia toxicológica incluyen níquel y vanadio. La concentración de los

compuestos antes indicado, en el coque de petróleo y posteriormente de las cenizas, dependerán en gran medida de la calidad de los combustibles que se están refinando, la elevada variabilidad de petróleos y sus niveles de níquel y vanadio pueden resultar en cantidades variables de estos metales en la ceniza.

El proceso de generación de energía eléctrica a partir de calderas de lecho fluidizado, se caracteriza por la formación de un alto volumen de cenizas. Estas cenizas contienen sulfato de calcio, originado por la caliza y el anhídrido sulfuroso, producido por la combustión del coque de petróleo. Esta característica permite que las cenizas puedan ser usadas, entre otras aplicaciones, como aglutinante en el mejoramiento de caminos.

El presente libro "Gestión integral de las cenizas generadas por la utilización del coque de petróleo", tiene como objetivo revisar conceptos relacionados con los procesos productivos de generación de coque de petróleo, consideraciones ambientales, marco regulatorio, aplicaciones internacionales y experiencia nacional adquirida de las cenizas generadas por la utilización del coque de petróleo.

La edición del material que se presenta a continuación, pretende tratar la temática de la gestión integral de cenizas generadas por la utilización de coque de petróleo desde una perspectiva multilateral, en que los autores de los seis capítulos que se presentan a continuación, esperan que esta información sirva de referencia para organismos públicos, privados y público en general.

Dr. Oscar Parra
Director Centro de Ciencias Ambientales
EULA-CHILE
Universidad de Concepción



I. PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA GENERACION DE CENIZAS DE COKE DE PETRÓLEO

Luis Vásquez Muranda
Jefe Depto. Calidad y Medio Ambiente
ENAP Refinerías S.A.



I. REFINACION DE PETRÓLEO

La Refinería consiste en un conjunto de plantas de procesos destinadas a la refinación de petróleo crudo y la conversión de algunos subproductos de la refinación en productos.

El petróleo crudo, materia prima principal, proviene de diferentes partes del mundo. El crudo es recepcionado mediante el Oleoducto Estenssoro - Pedrals y a través del Terminal Marítimo de San Vicente. Cualquiera sea su origen, se recibe y se almacena en estanques de características normalizadas internacionalmente. Durante el año 2004 se adquieren 6 millones de metros cúbicos, siendo importado el 100%.

Todas las unidades de la refinería trabajan en forma continua y de manera permanente, deteniéndose ocasionalmente y en forma programada. Algunas unidades se detienen aproximadamente cada 3 años por 30 días y otras 15 días al año.

La refinación permite obtener los siguientes productos:

Gas licuado (Propano, Butano), Gasolinas (97 octanos sin plomo, 93 octanos sin plomo), Kerosene (De aviación, Doméstico (parafina)), Petróleo Diesel (Normal B, A1 (con bajo contenido de

azufre), Petróleo combustible (Diesel de invierno, Fuel Oil N° 6 normal, Fuel Oil bajo en metales, IFOS (Combustible para barcos)), Petroquímicos (Etileno, Propileno), Químicos (Azufre, Sulfhidrato de Sodio), Asfaltos (Fondo de vacío asfáltico y Componente asfáltico)

La refinería cuenta con las siguientes unidades de proceso:

División Refinería

- Planta de Topping Vacío 1
- Planta de Topping Vacío 2
- Planta Merox Gasolina
- Planta Merox Kerosene
- Unidad de Visbreaker
- Unidad de Cracking Catalítico (FCCU)
- Unidad de Isomerización
- Unidad Recuperadora de Livianos (URL)
- Tratamiento de LPG (DEA)
- Tratamiento de Fuel Gas (MDEA)
- Planta Merox LPG
- Planta Sulfhidrato de Sodio (NaHS)
- Hidrotratamiento Diesel (HDS)
- Reformación Continua (CCR)
- Sistema de Antorcha L-1360

División Etileno e Hidrocracking

- Planta de Hidrocracking
- Planta de Hidrógeno Talcahuano (CHT)
- Planta de Etileno
- Sistema de Antorcha L-1320, L-1360 y L-1390

División Coker

- Unidad de Coquización (COKER)
- Unidad de Hidrotratamiento (HDT)
- Tratamiento de Gases de proceso MDEA-Coker
- Tratamiento de Aguas Ácidas Coker (SWS 2)
- Planta recuperadora de Azufre (URA)
- Planta recuperadora de Azufre N° 2 (URA2)

Planta Movimiento de Producto

- Planta tratamiento de aguas
- Zona Intermedia
- Almacenamiento de Crudo
- Producto Terminado

Planta de suministro

- Agua de enfriamiento
- Vapor
- Aire
- Electricidad

DESCRIPCION DE LOS PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA GENERACION DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO**DIVISION REFINERIA****Topping y Vacío I y II**

En las unidades de Topping (destilación atmosférica), se produce el fraccionamiento primario mediante la aplicación de temperatura. El crudo comienza a fraccionarse obteniéndose los siguientes subproductos: gases livianos, gas licuado (LPG), gasolina de Topping, nafta, kerosene doméstico, kerosene de aviación, diesel, gas oil atmosférico y crudo reducido.

Los gases livianos y el LPG van a tratamiento donde se les reduce la cantidad de compuestos de azufre. La gasolina de Topping se dirige como alimentación a la planta de Etileno o va directamente a la preparación de gasolinas comerciales. La nafta alimenta a las unidades de Etileno o reformación

Catalítica. Tanto el kerosene como el diesel, pasan directamente a productos comerciales, en el caso que cumplan con las especificaciones del producto y no pasen por unidades de tratamiento. El gas oil atmosférico se utiliza como carga para la planta de craqueo catalítico y el crudo reducido es para las unidades de fraccionamiento al vacío.

Las unidades de vacío fraccionan el crudo reducido a bajas presiones, para obtener cantidades adicionales de gas oil y pitch (o fondo de vacío). El gas oil se envía a craqueo catalítico y a hidrocrqueo. El pitch es la carga para la unidad de viscorreducción y se utiliza en la preparación de Fuel Oil (aceites combustibles) y en bases para asfalto. Adicionalmente el pitch de vacío, puede ser enviado a la planta de coker.

En cada unidad de Topping se utiliza un desalador. Esta operación consiste en un lavado con agua para remover las sales solubles y los sólidos en suspensión del petróleo crudo. El propósito de esta unidad es evitar problemas en el funcionamiento de equipos como: la obstrucción y corrosión de equipos, líneas y la desactivación de catalizadores. La unidad cuenta también con un lavado de borras, sistema de chorro de agua en el fondo del desalador, con el fin de evitar la acumulación de lodo y facilitar la descarga.

CRACKING CATALITICO (FCCU)

La alimentación de esta planta consiste en Gas oil proveniente de las unidades de topping y vacío I y II, más producto almacenado en estanques y de hidrocracking. El proceso de craqueo catalítico consiste en someter al Gas Oil a alta temperatura y en contacto con un catalizador lo transforma principalmente en gasolina de alto octanaje. Además se obtiene diesel, LPG, gases livianos y Fuel Oil.



PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA GENERACION DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO

Básicamente el proceso está compuesto por una sección de catálisis y una sección de fraccionamiento de los productos craqueados.

NaHS. Este producto se comercializa como reactivo utilizado en la minería del molibdeno. División Etileno e Hidrocracking.

TRATAMIENTO DE GASES LIVIANOS

Tratamiento de LPG con DEA

Los gases livianos provenientes de la mayoría de las unidades contienen ácido sulfhídrico, en esta operación se logra extraer el H_2S , y con este se produce gas de refinería que es utilizado como combustible en la misma refinería. Al extraer el ácido sulfhídrico se logra una combustión de los gases con un mínimo de contaminación atmosférica.

Tratamiento de Fuel Gas con MDEA

El objetivo de esta planta es concentrar y recuperar el azufre para obtener el H_2S y de mercaptanos inferiores de la corriente de Fuel Gas, provenientes de la unidad de recuperación de livianos. El flujo gaseoso es alimentado en contracorriente con el flujo de amina (MDEA) en una torre absorbidora. Por el tope se obtiene Fuel Gas endulzado, y por el fondo una corriente de MDEA enriquecida con H_2S , esta es regenerada en una columna desorbedora que por el tope sale gas que es enviado a la planta de Sulfhidrato de Sodio (NaHS) o antorcha, en tanto que en el fondo se obtiene la MDEA regenerada.

PLANTA DE SULFHIDRATO DE SODIO (NAHS)

Esta planta permite extraer grandes cantidades de azufre. El gas rico en H_2S proveniente de la planta de MDEA, se mezcla con una corriente de soda. Por el tope del reactor, se obtiene un gas que es enviado a la antorcha, en tanto que por el fondo, se obtiene la solución de

HIDROCRACKING

Básicamente es un proceso de hidrogenación catalítica, que se produce a alta temperatura y presión, lo que permite transformar el Gas Oil en diesel con un bajo contenido de azufre y nitrógeno. Al mismo tiempo, se mejora la calidad del Gas Oil que no fue convertido antes de ser enviado a la unidad de craqueo catalítico.

La corriente de gas oil se precalienta y se junta con un reciclo rico en hidrógeno, para ser alimentada al reactor de desmetalización, desulfurización e hidrotratamiento donde se produce la remoción del azufre, nitrógeno y oxígeno. La unidad P.S.A (pressure Swing Absorption), operada por Refinerías Bío Bío tiene como función abastecer parte del hidrógeno de make-up a la planta de hidrocracking. Básicamente consiste en recuperar y purificar los flujos de hidrógeno provenientes de las plantas de Isomerización y Etileno, entregando un hidrógeno de alta pureza.

SISTEMA DE ANTORCHAS

Las antorchas son válvulas de seguridad de la refinería. Las plantas generan normalmente cierto volumen de gases, los que pueden aumentar en forma importante en caso de una emergencia operativa (como por ejemplo una falla en una de las plantas del proceso). Si estos gases, que son altamente inflamables, no se quemaran en la antorcha, constituirían un peligro potencial en el área en que se concentran. Por ello, al quemarlos en la antorcha se elimina un factor de contaminación y un peligro de explosión en el área.



DIVISION COKER

Unidad de Coker

Esta planta operada por Refinería Bío Bío S.A. unida con la planta de hidrot ratamiento y la cogeneradora procesa los pitch de fondo de las torres de vacío pertenecientes a las unidades de Topping para producir coque que se comercializa a Petropower. Los otros subproductos obtenidos son gases livianos, nafta, diesel y Gas Oil.

La alimentación se carga en un acumulador, donde se precalienta con el Gas Oil para ser enviada al fondo de una torre fraccionadora que se mezcla con una corriente de reciclo. Se suministra el calor necesario para la coquización retardada, reacción endotérmica, que produce una vaporización parcial y un craqueo moderado de la corriente. El producto de fondo de la torre es enviada a Petropower.

El efluente es una mezcla de gases y líquidos que van acumulándose en uno de los dos acumuladores de coque. El líquido se convierte en coque y los gases de hidrocarburos livianos van saliendo por el tope. Los gases que salen por el tope después de entrar en una etapa de reciclo junto con gas oil son sometidos a enfriamiento, compresión, condensación y separación en gases ácidos que son tratados en la planta de MDEA antes de ser enviados a Fuel Gas y en Nafta que son parte de la alimentación de la unidad de HDT.

Al fin del ciclo el coque es retirado por el fondo, mediante su cortamiento con inyección de agua a alta presión. Los pedazos de coque caen por una trampa hacia un sitio de acopio. El producto se carga a un molino y se envía por una transportadora a almacenamiento cerrado.

HIDROTRATAMIENTO (HDT)

Esta unidad produce Nafta, Diesel y LPG a partir de Gas Oil. La alimentación proviene de la unidad de Coker y de Visbreaker, se les retira el agua y se le inyecta hidrógeno y un antioxidante para asegurar la estabilidad del flujo. La carga es calentada antes de ser enviada al reactor de hidrogenación donde se produce la completa saturación de olefinas. El efluente líquido es mezclado con un reciclo gaseoso para ser alimentado a un segundo reactor de hidrot ratamiento donde se produce la completa saturación de olefinas, la transformación de los compuestos sulfurados a H_2S y la denitrificación a NH_3 .

El flujo gaseoso es enviado a tratamiento de Fuel Gas y el de fondo a un Splitter donde se obtiene diesel y Nafta. Además se producen gases ácidos, que son tratados en la unidad de Gases Ácidos.

UNIDAD DE TRATAMIENTO DE GASES ACIDOS CON MDEA COKER

Trata los gases provenientes de las unidades de Coker, HDT y HDS con el objetivo de retirar el H_2S los gases ácidos recuperador se envían a la unidad recuperadora de azufre.

La solución es preparada en un acumulador de concreto que posee en su parte superior un "demister", que permite retener los hidrocarburos pesados y trazas de aguas. La amina enriquecida en H_2S sale del absorbedor por el fondo y entra en un "flash drum" donde se separan los hidrocarburos disueltos. En la columna entra en contacto con el vapor, el vapor sale saturado de H_2S se envía a la unidad de recuperación de azufre. El fondo se recicla en el regenerador de amina.



PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA GENERACION DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO

Unidad de recuperación de Azufre (URA)

El objetivo de esta unidad es convertir el ácido sulfhídrico (H_2S) contenido en los gases livianos de la refinería en azufre elemental. Esto se logra utilizando el proceso de Claus clásico. La unidad consta de tres partes principales: reactor térmico, reactor catalítico y un incinerador. Este proceso permite remover alrededor del 96% del azufre contenido en estos gases y transformarlo en un producto comercializable.



DIVISION SUMINISTROS

Suministro de Agua de Enfriamiento

El agua es proporcionada a Refinería directamente por la Bocatoma en el río Bío Bío, mediante un conjunto de 9 bombas verticales. El ducto principal pasa por las plantas hacia tres estanques de 14.400 m^3 ubicados fuera de la refinería. Cada planta que utiliza agua, se conecta a esta línea de servicio y devuelve el agua para ser tratada en las distintas unidades del sistema de tratamiento.

SUMINISTRO DE VAPOR

Uno de los procesos conectados a la línea de agua es la producción de vapor de caldera. La División Suministro, opera 6 calderas acuatubulares: dos con una capacidad de 20T/h de vapor, tres equipadas con un precalentador de aire y proporcionando 35T/h, y una de 40 T/h con un precalentador de agua. Estas generadoras de vapor necesitan un proceso de tratamiento de aguas para disminuir la dureza, turbidez, concentración de sílice, de oxígeno y de CO_2 con el fin de evitar los problemas de corrosión y de ensuciamiento de las calderas y de las líneas de vapor.

SUMINISTRO DE AIRE

Ocho compresores proporcionan un flujo de $600\text{ pie}^3/\text{min}$. El aire producido por la compresión tiene una temperatura de 180°C este se enfría y se acumula. Una parte se utiliza como aire de servicio y la otra se seca y se usa como aire de instrumento.

SUMINISTRO DE ELECTRICIDAD

Para sostener el consumo de aproximadamente de 13.000 kW además de ser conectada al sistema de abastecimiento de ENDESA, se cuenta con generadores propios, la cogeneradora Petropower entrega una parte de su producción de electricidad.

2. PRODUCCION DE CENIZAS

En la unidad de Coquización Retardada el pitch proveniente de las torres de vacío es transformado en coque, gas oil, gasolina, diesel y gases livianos. El coque es enviado a la planta Cogeneradora donde es combustionado para obtener vapor de agua y energía eléctrica. La energía eléctrica generada en Petropower, ubicada en las instalaciones de ENAP Refinerías Bío-Bío, es utilizada en el funcionamiento de esta planta, otra parte es usada en ENAP Refinerías Bío Bío y Petroquim y el excedente es vendido al Sistema Interconectado Central (SIC).

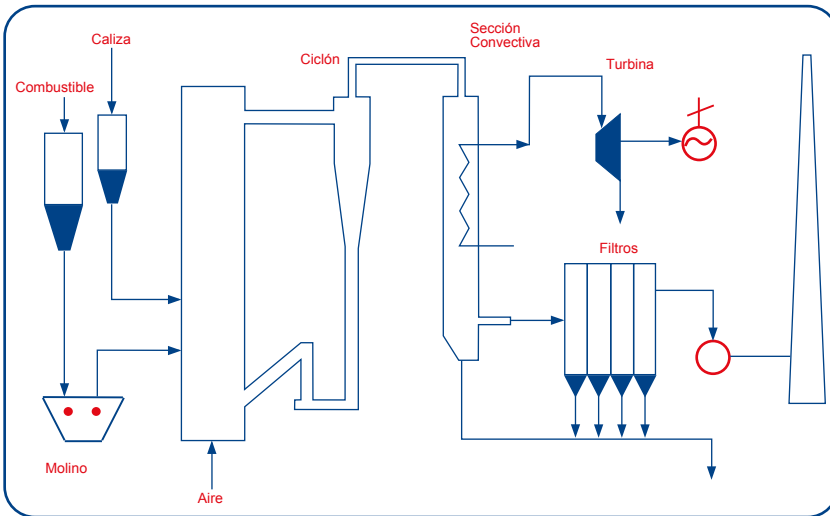


Figura 1. Proceso de cogeneración y la generación de tres tipos de cenizas.

El proceso de cogeneración incluye la adición de caliza a la caldera, para reducir la emisión de SOx a la atmósfera. Como subproducto de la combustión de dichos materiales, se produce una gran cantidad de cenizas, denominadas cenizas FBC, las que se pueden dividir en 3 grupos:

1. Ceniza volante (FA): Corresponde a la fracción más fina, la cual es atrapada en los colectores de sacos ("baghouse").
2. Ceniza de fondo (BA): Está compuesta por partículas de tamaño mayor a 0,075 mm; esta ceniza precipita al fondo de la caldera y se extrae por gravedad.
3. Ceniza combinada (FBA): Corresponde a la mezcla de ceniza volante y de fondo, que se produce al mezclarse ambas en el silo de almacenamiento. Esta ceniza se puede encontrar en estado seco (FBA-d) o hidratada (FBA-h) en los rellenos de seguridad.



PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA GENERACION DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO

Las cenizas generadas durante la combustión, tienen su origen en la caliza, ya que ésta absorbe el anhídrido sulfuroso, generando las reacciones de sulfatación (CaSO_4), así como también, subproductos de dicha reacción tales como cal viva (CaO) y la calcita (CaCO_3). Cuando el proceso se efectúa a presión atmosférica se detecta CaO .

Estos residuos se clasifican en Ceniza Liviana y Ceniza Pesada. La generación diaria de cenizas varía entre 60 y 80 toneladas. El 40 % de las cenizas corresponde a ceniza pesada y el 60% restante es ceniza liviana. Actualmente, éstas son dispuestas en el relleno de seguridad de Copiulemu S.A..

El contenido en azufre del carbón afecta de forma directa a la presencia de CaSO_4 , CaO y CaCO_3 en los residuos de combustión.

Por otra parte, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) aprueba la utilización de las cenizas en diversos usos tales como la fabricación de paneles de construcción, aditivos para cemento. De acuerdo a literatura, las cenizas FBC pueden ser utilizadas para estabilizar suelos. Los resultados obtenidos indican que tanto la resistencia mecánica como la susceptibilidad al agua del suelo, mejoran significativamente al adicionar entre 10 y 20 % de ceniza con respecto a la fracción del suelo bajo 0,5 mm (malla #40).

En cuanto a las características físicas, es importante resaltar que estas muestras de residuos sólidos de combustión fraguan por sí solas, aumentando su impermeabilidad a medida que transcurre el tiempo. Por tanto, el material no es dispersable (emisiones difusas).

En cuanto a características fisicoquímicas este material tiene un 53% de CaO y trazas de metales pesados, tales como Ni y V, todos ellos no biodisponibles.



II. CARACTERISTICAS TOXICOLOGICAS E IMPLICANCIAS AMBIENTALES DEL USO DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO

Dr. Ricardo Barra
Centro de Ciencias Ambientales EULA-CHILE
Universidad de Concepción

I. INTRODUCCION

Hace ya algunos años, en 1999 para ser más exactos, se estuvo discutiendo en el país los efectos ambientales del uso de coke de petróleo como fuente de energía y su categorización como un producto y no un residuo. En dicha oportunidad nos correspondió realizar una presentación en relación a las características toxicológicas y ambientales del coke de petróleo, ya habiéndose zanjado esa discusión, nos hemos reunido ahora para discutir que es posible hacer con las cenizas de la combustión del coke de petróleo y conocer en particular sus características toxicológicas y ambientales.

Este trabajo por tanto, corresponde a una recopilación de la literatura acerca de las características toxicológicas e implicancias ambientales de las cenizas de coke de petróleo, ya que no tenemos experiencias locales de la evaluación de estos aspectos.

Partiremos por recordar que el coke de petróleo Es un sólido de color negro o gris-oscuro, producido por la descomposición térmica y posterior polimerización de hidrocarburos líquidos pesados, derivados de la destilación primaria de petróleo crudo, por un

proceso denominado "coquización retardada". A este producto se le conoce con los siguientes nombres: Coke o coque, Coque de petróleo o Carbón de Petróleo, Petcoke.

Bajo condiciones ambientales normales, el coke de petróleo es químicamente estable y no reactivo. Su combustión genera óxidos de carbono y azufre, en tanto que, la combustión incompleta produce monóxido de carbono. La emisión de compuestos azufrados a la forma de SO₂ hacia la atmósfera es altamente dependiente de la composición del material parental y de la tecnología de abatimiento disponible.



CARACTERISTICAS
TOXICOLOGICAS E
IMPLICANCIAS
AMBIENTALES DEL USO
DE CENIZAS DE COKE DE
PETROLEO

2. SIGNIFICADO AMBIENTAL DEL COKE DE PETRÓLEO

Básicamente el significado ambiental y toxicológico del coke de petróleo se encuentra asociado a su producción industrial, el almacenamiento y transporte del coke, y finalmente las cenizas resultantes de la combustión.

La combustión del coke de petróleo genera cenizas que contienen metales residuales provenientes del crudo original en la forma de óxidos, sulfatos y silicatos. Los metales de importancia toxicológica incluyen al níquel y vanadio, un corolario a ello es que los niveles de níquel y vanadio del coke y posteriormente de las cenizas, dependerán en gran medida de la calidad de los combustibles que se están refinando, la elevada variabilidad de petróleos y sus niveles de Ni y V pueden resultar en cantidades variables de estos metales en la ceniza. Otro tipo de compuesto frecuentemente encontrado en las cenizas son los sulfatos.

La Tabla 1 muestra la composición típica del coke de petróleo expresados como porcentaje en peso y de las cenizas (expresados como partes por millón) resultantes de su combustión de acuerdo a lo encontrado en la literatura.

Tabla 1. Composición típica del Coke de petróleo y sus cenizas.

Constituyente	Promedio	Rango
Hidrógeno	3,31	3,0 – 3,6
Nitrógeno	1,61	1,3 – 1,9
Azufre	4,47	3,4 – 5,3
Ceniza	0,27	0,0 – 0,6
Oxígeno	0,00	0,0 – 0,1
Humedad	10,60	5,5 – 15,0

Propiedades de las Cenizas (ppm)	Promedio	Rango
Vanadio	<2,000	500 - 2,000
Níquel	336	250 - 450
Hierro	84	50 - 250
Material Volátil, %	10	8 - 16

Fuente: http://www.worldenergy.org/wec-geis/publications/default/tech_papers/17th_congress/1_2_26.asp#Heading3

Es relevante conocer los usos potenciales de las cenizas de coke de petróleo que involucran los siguientes usos, que se clasifican en general como usos encapsulados, donde el riesgo de lixiviado es mínimo, para diferenciarlo de aquellos usos no encapsulados donde las posibilidades de contaminación ambiental pueden ser mayores, en este caso caen las aplicaciones como el mejoramiento de suelos.

- Material para la estabilización de suelos
- Aditivo para concreto
- Relleno en la industria de cemento
- Neutralización y solidificación de residuos líquidos en industrias petroquímicas
- En la aglomeración de residuos fecales de animales y estabilización de lodos de tratamiento de efluentes domésticos.

Como ilustración del uso de las cenizas de combustión (que incluyen las cenizas



de coke de petróleo) en los Estados Unidos se produjeron 144 millones de toneladas de cenizas el año 2003, de ellas mas de un tercio (46 millones de toneladas) fueron utilizadas con fines benéficos. (USEPA, 2005).

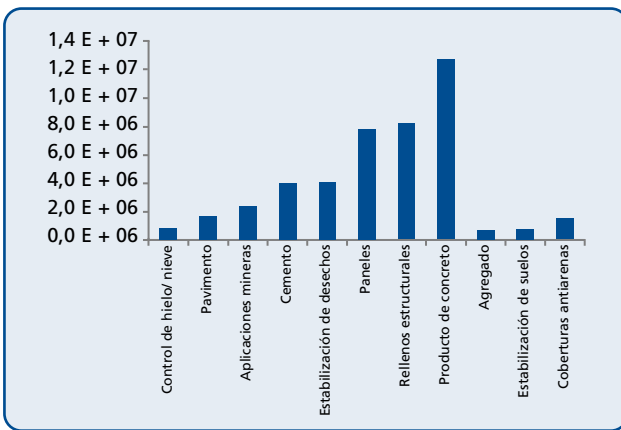


Figura 1. Usos de las cenizas de combustión en los Estados Unidos.



3. PROBLEMAS POTENCIALES DEL USO DE CENIZAS DE COKE

Sin duda puede existir preocupación en relación a las consecuencias ambientales del uso del coke de Petróleo y sus cenizas, en particular en lo que se refiere a las características toxicológicas de los lixiviados de éstas últimas en los usos no consolidados. Para evaluar este aspecto recurrimos a la literatura para revisar si han existido problemas en relación al contenido de metales pesados, en particular de níquel y vanadio, ya que el porcentaje importante de ellos en el coke de Petróleo pueden ser de alguna preocupación.

Un ejemplo antiguo de contaminación de aguas subterráneas se ha descrito para Chisman Creek, en Northfolk, Virginia.

Entre 1957 y 1974, una empresa local depositó mas de 500 mil toneladas de cenizas volantes provenientes de una caldera sin lecho fluidizado de Virginia Power's Yorktown Power Station en un depósito de arena y grava. Las cenizas volantes de carbón y coke de petróleo con elevados contenidos de metales pesados contaminaron las aguas subterráneas debajo del depósito. Los resultados del muestreo indicaron concentraciones elevadas de níquel, vanadio, arsénico, berilio, cromo, cobre, molibdeno y selenio. Debido a ello Chisman Creek llegó a ser considerada un "superfund site", esto es un sitio contaminado que requiere un tratamiento de descontaminación (Lia et al., 2002). Después de varios años de remediación en la actualidad, el sitio se convirtió en un parque recreativo y cancha de fútbol.

CARACTERISTICAS TOXICOLOGICAS E IMPLICANCIAS AMBIENTALES DEL USO DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO

6. ASPECTOS TOXICOLOGICOS DE LAS CENIZAS

Debido a la potencial presencia en las cenizas de compuestos de níquel y vanadio vale la pena referirse a algunas características toxicológicas de estos metales pesados.

NIQUEL

El níquel es un compuesto natural que puede existir en variadas formas minerales. Se le utiliza en una variedad de aplicaciones que incluyen procesos metalúrgicos y componentes eléctricos tales como las pilas (ATSDR, 2003). Alguna evidencia sugiere que el níquel puede ser un elemento traza esencial para los mamíferos, lo que significa que todos los seres humanos tenemos trazas de este metal cumpliendo funciones benéficas en nuestro organismo, como por ejemplo en el metabolismo de la glucosa.

La absorción del níquel es dependiente de la forma química en que este se encuentre, las formas solubles en agua son más fácilmente adsorbidas. El metabolismo del níquel involucra la conversión de varias formas químicas y la unión a varios ligandos (ASTDR, 2003). El níquel se excreta en la orina y fecas en cantidades relativas a la vía de exposición. La mayor parte del níquel ingresa al organismo vía los alimentos y el consumo de agua, aunque la exposición por inhalación en actividades laborales es una ruta primaria de entrada en la toxicidad inducida por el níquel.

En grandes dosis (> 5g), algunas formas del níquel pueden ser tóxicos agudos para el ser humano cuando se toman de manera oral. La LD50 oral para ratas varía entre 67 mg níquel/kg (sulfato de níquel, hexahidrato) a más de 9000 mg níquel/kg (polvo de níquel) (ATSDR, 2003). Los efectos tóxicos de la exposición a níquel,

normalmente involucran a los riñones, con algunas evidencias de daño al desarrollo/reproductivo.

La exposición por inhalación de ciertos compuestos de níquel pueden causar efectos tóxicos en el tracto respiratorio y sistema inmune. La dosis letal por inhalación para animales varía entre 0,97 mg Ni /m³ hasta 15 mg Ni/m³. Dentro de los compuestos más tóxicos por vía inhalatoria encontramos el níquel carbonilo.

La dosis de referencia de la EPA para sales solubles de níquel es de 0,02 mg/kg/día basados en cambios de peso de órganos y de peso corporal de rata que recibieron sulfato de níquel hexahidratado por 2 años.

La ATSDR ha derivado una concentración de inhalación crónica de 9×10^{-5} mg Ni/m³ para el níquel, considerando efectos como inflamación pulmonar y bronquitis en ratas expuestas a sulfato de níquel 6 horas/día, 5 días a la semana durante dos años.

Los órganos blanco para la toxicidad sistémica del níquel son los pulmones y el tracto respiratorio superior para la exposición por inhalación y los riñones para la exposición oral (ATSDR, 2003)

VANADIO

El vanadio es un elemento metálico que existe en seis estados de oxidación y a la forma de numerosos compuestos inorgánicos. Algunos de los compuestos de vanadio más importantes son, el pentóxido de vanadio (V₂O₅), metavanadato de sodio (NaVO₃), ortovanadato de sodio (Na₃VO₄), vanadilsulfato VOSO₄ y vanadato



de amonio (NH_4VO_3). El vanadio se utiliza como un agente de aleación en la industria del acero y metales no ferrosos y como catalizador en aplicaciones químicas y cerámicas (ATSDR, 1991).

La toxicidad del vanadio depende de su estado de oxidación y su solubilidad, por ejemplo el pentóxido de vanadio V_2O_5 ha sido informado como 5 veces más tóxico que el trióxido de vanadio. Los compuestos de vanadio son pobremente absorbidos a través del tracto gastrointestinal, pero mayormente absorbidos por los pulmones. El vanadio absorbido se distribuye principalmente en los huesos, riñones e hígado. En animales la intoxicación aguda causa vasoconstricción, enteritis descamativa difusa, congestión y degeneración hepática, hígado graso, congestión de pulmones y corteza adrenal etc. Hasta ahora no se ha demostrado que el vanadio y sus compuestos tengan propiedades carcinogénicas o de provocar alteraciones reproductivas. Desde el punto de vista de la toxicidad por inhalación en humanos se han observado bronquitis y bronconeumonía en trabajadores expuestos, decoloración en la lengua, actividad irritante en piel y ojos (ATSDR, 1991).

Las dosis de referencia crónica (Drf) para el pentóxido de vanadio es de 0,009 mg/kg/día, en California (USA) las concentraciones máximas totales en residuos sólidos son de 2.400 mg /kg y se permite un máximo de 24 mg/dm³ en el lixiviado.

FORMAS DE NI Y V PRESENTES EN LAS CENIZAS

Dado que en Chile ya existen por normativa (Minsal, 2004), regulaciones para la presencia de compuestos de Ni y V en materiales residuales, es importante hacer una consideración de la factibilidad que los compuestos antes mencionados

de Ni y V puedan estar presentes en las cenizas, limitando por lo tanto sus usos potenciales.

Las cenizas del coke de petróleo tienen el potencial de ser categorizadas como residuos peligrosos debido a su elevado contenido de níquel y vanadio que puede exceder los límites establecidos. De ahí la importancia de analizar la especiación de los compuestos de vanadio en la ceniza.

En forma reciente se ha descrito la especiación de los compuestos de vanadio en una ceniza de coke de petróleo proveniente de una caldera de lecho fluidizado que quemaba 100% de petcoke (Lia et al., 2002), los principales resultados de esta investigación fueron que siempre en la muestra de ceniza aparece el Vanadio en proporciones menores con grandes cantidades de calcio y otros elementos tales como, azufre, aluminio, sílice y hierro.

Cuando se analizó la composición del vanadio en la ceniza no se pudo detectar la presencia de óxidos de vanadio, que incluye el temido pentóxido de vanadio, uno de los compuestos más tóxicos del vanadio, ello debido a que las condiciones de combustión impiden la producción de dichos óxidos.

Los autores de dicho estudio recomiendan continuar investigando el rol de los aditivos en la formación de compuestos tóxicos en las cenizas, ya que normalmente se agregan aditivos para prevenir el "fouling" de las calderas. No existen, al menos en la literatura abierta, mayores antecedentes sobre la composición de compuestos de vanadio en las cenizas de petcoke

En el caso del níquel, existen dos compuestos en el listado del reglamento de residuos peligrosos, uno corresponde al níquel carbonilo ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) que en condiciones normales de presión y temperatura es un gas (Presión de vapor



CARACTERISTICAS
TOXICOLÓGICAS E
IMPLICANCIAS
AMBIENTALES DEL USO
DE CENIZAS DE COKE DE
PETRÓLEO

= 400 mm Hg a 25°C) y por lo tanto es poco factible que se encuentre en forma sólida en las cenizas. Otra forma de níquel que está regulada es el cianuro de níquel, este es un compuesto insoluble en agua, por lo tanto poco probable que lixivie.

Estudios recientes con cenizas volantes de una mezcla de petcoke/carbón concluyen que el Ni y Va están asociados a la fracción no magnética de las cenizas y con materiales insolubles en agua. No existe una lixiviación significativa de Ni y V, en pruebas de características de toxicidad del lixiviado (TCLP) (Henke, 2005).

En resumen, podemos indicar que al menos en teoría para aquellos compuestos que están regulados por el reglamento de residuos peligrosos, su presencia en las cenizas no debiera constituir un riesgo significativo para el ambiente. Esto sin duda hay que demostrarlo con pruebas experimentales realizadas con las cenizas generadas en nuestro país.

ALGUNOS ESTUDIOS DE TOXICIDAD DE LAS CENIZAS

Debido a las potenciales aplicaciones de las cenizas de petcoke, algunas de ellas no encapsuladas, en la literatura se encuentran algunos ejemplos interesantes que pueden servir de muestra para la evaluación ambiental de los efectos de las cenizas.

El ejemplo que presentamos a continuación (Hassett and Heebink, 2001) evalúa los riesgos toxicológicos del uso de una mezcla de cenizas de carbón y petcoke (10%) como aditivo para el mejoramiento de suelos. Para ello se realizaron una serie de pruebas de laboratorio y campo de lixiviados de suelo mezclado con cenizas y suelo sin cenizas, además de un suelo con un aditivo típicamente utilizado en la agricultura como es la cal. Como blancos biológicos se utilizaron organismos acuáticos (algas, cladóceros, peces, anfibios) y organismos terrestres (lombrices).

Los resultados de estas pruebas indicaron que la toxicidad de los lixiviados de los suelos mejorados con cenizas eran casi equivalentes a la toxicidad observada con el lixiviado de un suelo tratado con cal, con la excepción de una prueba de sobrevivencia de *Ceriodaphnia dubia* (un microcrustáceo) donde se observó un efecto mayor de las cenizas.

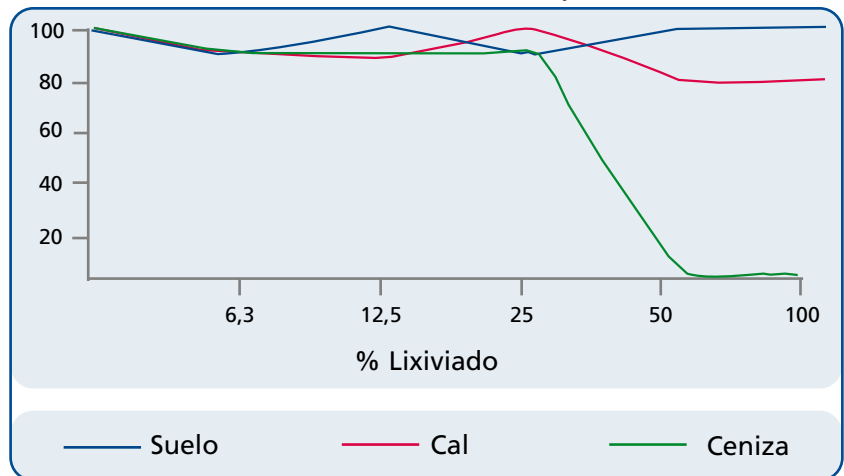


Figura 2. Toxicidad de un suelo tratado con cenizas (línea verde), comparado con un suelo tratado con cal (línea roja) y un suelo control (línea azul) para el cladócero *Ceriodaphnia dubia*.

Más aún, en algunas pruebas de toxicidad se detectó una mayor toxicidad en el suelo tratado con cal que en el suelo tratado con cenizas, como lo es el caso del ensayo de lixiviado con la microalga *Selenastrum capricornutum*, en este caso se evalúa la reducción del crecimiento.

En el resto de las pruebas no se observó diferencias significativas entre el suelo tratado con ceniza y aquel tratado con cal. Las concentraciones máximas de níquel y vanadio en el elutriado de dichos experimentos fueron de 10 y 340 µg/L respectivamente. La recomendación que surge de estos estudios es utilizar un porcentaje determinado de ceniza en la mezcla utilizada para mejorar los suelos, este porcentaje varía entre un 6-15%.

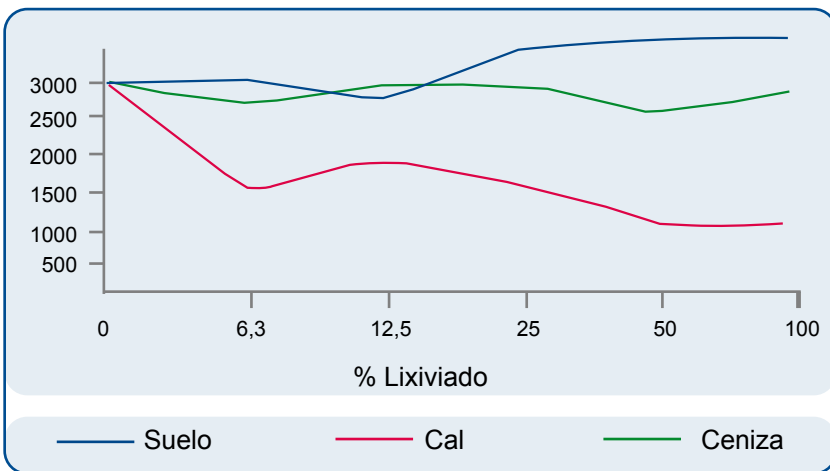


Figura 3. Toxicidad de un suelo tratado con cenizas (línea verde), comparado con un suelo tratado con cal (línea roja) y un suelo control (línea azul) para la microalga *Selenastrum capricornutum*.



CARACTERÍSTICAS
TOXICOLÓGICAS E
IMPLICANCIAS
AMBIENTALES DEL USO
DE CENIZAS DE COKE DE
PETRÓLEO

7. CONCLUSIONES

Los pocos antecedentes disponibles en la literatura científica existentes indican que en las cenizas de petcoke no se forma el temido pentóxido de vanadio y que además, es poco probable que exista níquel carbonilo en la ceniza debido a su elevada volatilidad. Ambos contaminantes se encuentran actualmente regulados por el Reglamento de Residuos Peligrosos.

En experimentos con suelos se ha observado que existe lixiviación de algunos metales, pero que dicho proceso no genera contaminantes biodisponibles.

La composición química de la ceniza sin duda reflejará las condiciones de la materia prima utilizada (el petcoke), más las condiciones operacionales durante el proceso de combustión, sería bueno tener antecedentes de la variabilidad de dicha composición en las cenizas de Petcoke producidas en Chile.

De acuerdo a los antecedentes de la literatura, el uso de las cenizas de Carbón/ Petcoke no constituyen un riesgo ambiental cuando se utilizan en % determinados (6-15 % de ceniza) en usos no encapsulados.



8. REFERENCIAS

ATSDR (2003). Nickel Toxicity Profile. Disponible en internet en: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

ATSDR (1992). Vanadium Toxicity Profile. Disponible en internet en: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

Hassett D, Heebink L (2001). Environmental Evaluation for Utilization of Ash in Soil Stabilization, EPRI, Palo Alto, CA: 2001. WO9227-01.

Henke, K (2005). Trace elements in fly ashes from co-combusted Petroleum Coke and coal..World of Coal Ash, 11-15 april 2005, disponible en internet en: <http://www.worldofcoalah.org/ashpdf/117hen.pdf>.

Jia L., Antony EJ, Charland JP (2002). Investigation of Vanadium compounds in ashes from a CFBC firing 100% petroleum coke. Energy & Fuels 16,397-403.

Ministerio de Salud (2004). Reglamento Sanitario de Residuos Peligrosos. Disponible en internet en: http://www.conama.cl/portal/1255/articles-29925_Reglamento_completo.pdf.

USEPA (2005). Using of coal ash in highway construction, a guide to benefits and impacts. EPA 530-K-05-002 April 2005. Disponible en internet en: <http://www.epa.gov/epaoswer/osw/conserven/c2p2/index.html>.

III. EXPERIENCIAS DEL SECTOR PRIVADO SOBRE LA GESTION INTEGRAL DE LAS CENIZAS DE COKE DE PETROLEO

Ted Guth, Phd
 Consultor Independiente
 Regulatory Affairs Consulting
 USA

I. INTRODUCCION

La generación de energía eléctrica a nivel mundial se ha visto fuertemente influenciada por las nuevas normativas ambientales, las que han puesto hincapié en la importancia de favorecer la utilización de fuentes de energía alternativas a las normalmente consideradas.

Los combustibles fósiles se utilizan en plantas eléctricas modernas a través del mundo para producir energía eléctrica. El residuo inorgánico que resulta después de quemar el carbón denominado coque de petróleo (petcoke o "coque de petróleo") pulverizado, se conoce como derivado de combustión o cenizas. Dentro de las cenizas, se pueden encontrar algunas muy volátiles (cenizas volantes o livianas) u otras de mayor peso (cenizas pesadas). Estos derivados se acumulan rápidamente y pueden causar problemas enormes de desperdicio, a menos que se encuentre alguna manera de utilizarlos por medio de programas de recuperación.

Las cenizas volantes o livianas (fly ash) son el producto de los derivados de la combustión del carbón pulverizado que son arrastradas con los gases de

combustión y recolectadas por los precipitadores electrostáticos. La escoria de la caldera y las cenizas "de fondo" son los derivados más pesados, gruesos y ásperos (bottom ash). La Figura 1 muestra la diferencia de aspecto que muestran los distintos tipos de cenizas.



Figura 1. Comparación entre a) cenizas livianas y b) escoria de caldera o cenizas pesadas.



EXPERIENCIAS DEL
 SECTOR PRIVADO SOBRE
 LA GESTION INTEGRAL DE
 LAS CENIZAS DE COKE DE
 PETROLEO

Las cenizas livianas representan la puzolana más conocida y más común en el mundo y ha sido usada en la construcción desde tiempos remotos. El uso de este tipo de cenizas volcánicas como cemento hidráulico se remonta a 2300 años atrás, mucho antes que se inventara el cemento portland.

Desde la antigüedad a la fecha se puede mencionar la construcción con cenizas livianas de El Coliseo y El Partenón. También se han usado cenizas livianas en la construcción de acueductos y caminos. Por ejemplo el acueducto de Los Angeles (1910-1912) fue construido con cemento portland y puzolana natural. También se pueden encontrar cenizas volantes en la construcción del muelle de San Francisco, el puente de Oakland Bay y otras obras de infraestructura vial, tales como el túnel que une Londres y París.

La Figura 2 entrega ejemplos de construcción desde la antigüedad hasta nuestros días que muestran el empleo de las cenizas livianas.

En 1998, en los Estados Unidos se produjeron 74,9 millones de toneladas de derivados de petcoke; 44,9 millones de toneladas de cenizas volantes, 10,2 millones de toneladas de ceniza "de fondo", 1,0 millones de toneladas de escoria de la caldera y 18,7 millones de toneladas de materiales FGD.

Las plantas carboeléctricas de Gran Bretaña generan cada año, alrededor de 10 millones de toneladas de desperdicio pulverizado de la ceniza combustible. Esto presenta un problema de eliminación masivo, pero puede ser reducido utilizando en una variedad de aplicaciones de construcción, incluyendo concreto. También en esta nación casi un millón de toneladas de cenizas volantes se utiliza en concreto cada año, reemplazando parte (típicamente 25 a 30%) del contenido del cemento en concreto, de esta manera también se reducen los costos de construcción.

Las plantas carboeléctricas de Australia producen más de 8 millones de toneladas de cenizas volantes cada año. Aproximadamente 10% de ésto se incorpora en cemento y concreto.



Coliseo Romano



Partenón Griego



Marina City (Chicago-USA)



Sears Tower & River City (Chicago-USA)

Figura 2. Ejemplo de construcciones desde la antigüedad hasta nuestros días que utilizan cenizas livianas.

2. INVESTIGACION PARA LAS APLICACIONES DE CENIZAS VOLANTES

Las características de la aplicación final queda definida por la forma, fineza, distribución del tamaño de la partícula, densidad, y composición de las partículas de las cenizas volantes. Las cenizas volantes pueden tener diversos colores y depende de su origen de producción. Estas cenizas pueden ser producidas en plantas carboeléctricas o en plantas cuyo materia prima es mixta, en que el petcoke sólo es una fracción de materia prima. Las características del tamaño y la forma de las cenizas volantes son dependientes de la fuente y la uniformidad del carbón, grado de pulverización antes de quemarse y el tipo del sistema de colección utilizado. El enfriamiento rápido de la ceniza desde el estado fundido, mientras se aleja de la llama causa que la ceniza sea primordialmente "no-cristalina" o vitrea con cantidades pequeñas de componentes cristalinos, tales como mullite, cuarzo, magnetite (o rubí sintético del ferrel) y hematite. Otros componentes que pueden estar presentes en las cenizas volantes y que influyen en su calidad son: periclase, anhídrita, cal, sulfato de alkali, melilite, merwinite, nepheline, sodalite, C₃S y C₂A. La Figura 3 muestra la estructura que tienen las cenizas volantes o livianas.

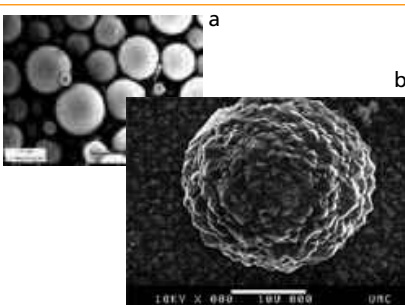


Figura 3. Cenizas volátiles a) Cenic Fly Ash (Courtesy of U. of Québec), b) Secondary Nucleation of a "Diamond Ball" Department of Nuclear Engineering (UMC) Andrew Benedicktus, Mark Prelas

Las partículas de las cenizas volantes, arrastradas desde las calderas con los gases de combustión, son extremadamente variables pero tienen algunas características de interés. Las partículas tienen generalmente menos de 250 micrómetros en tamaño, son esféricas, tienen una fuerza mecánica alta, un rango de densidades desde cerca de 3 a menos de 0,6 g/ml, un punto de fusión sobre 1000 °C, conductividad térmica baja y son, sobre todo, químicamente inertes.

Las principales investigaciones para la aplicación de este tipo de material son conducidas principalmente por universidades y distintas organizaciones a través del mundo. Toda esta investigación tiene como finalidad explorar nuevas aplicaciones que generen beneficios evitando cualesquier impacto ambiental.

Bajo estos lineamientos trabajo, por ejemplo el Centro "Fly ash resource Center", cuyo objetivo es promover la utilización de las cenizas volantes, de la escoria de la caldera y de la ceniza "de fondo" por medio de la diseminación de conocimiento, estudio, investigación y actividades. Además provee información sobre los derivados de la combustión del carbón: estudio de materiales, ambiental, criterio (norma)/control de calidad y mercado. Este Centro difunde la premisa que mientras más se utilicen los derivados de la combustión del carbón, se reducirán los costos de eliminación (costos que son económicos y necesarios para el ambiente).

Otras instancias que han realizado estudios de las cenizas livianas ha sido la US Army Corp of Engineers y el US Bureau of Reclamation. Por otra parte, la EPA



EXPERIENCIAS DEL SECTOR PRIVADO SOBRE LA GESTION INTEGRAL DE LAS CENIZAS DE COKE DE PETROLEO

(United States Environmental Protection Agency) de Estados Unidos ha publicado guías en que muestra los beneficios e impactos del uso de cenizas en la construcción de obras viales, entre otras (EPA, 2005).

La American Coal Ash Association, desde 1998 en adelante ha publicado en forma anual la proyección que presenta el uso de las cenizas, en las distintas aplicaciones (ASTM C, D, E). Es también importante destacar que este subproducto ha sido estandarizado por la ASTM (American Society for Testing and Materials) para ser aplicados en el área de la construcción. A continuación se muestra un listado de organizaciones de países en que se han generado especificaciones para la normalización de las cenizas en cuestión.

ASTM (West Conshohocken, PA USA)

- ASTM C 618: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete
- ASTM C 311: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland-Cement Concrete
- ASTM D 5239: Standard Practice for Characterizing Fly Ash for Use in Soil Stabilization
- ASTM E 850: Standard Practice for Use of Inorganic Process Wastes as Structural Fill
- ASTM E 1861: Standard Guide for Use of Coal Combustion By-products in Structural Fills
- ASTM D 5370: Standard Specification for Pozzolanic Blended Materials in Construction Applications
- ASTM C 1240: Standard Specification for Silica Fume for Use in Hydraulic-Cement Concrete and Mortar

IDOT (Illinois Dept. of Trans. Springfield, IL USA)

- 306.01: Special Provision for Fly Ash Modified Soils
- 308.01: Special Provision for Fly Ash Stabilized Soil Mixture Subbase

- Special Provision for Cement-Fly Ash-Aggregate Mixture (CFAM) Base Course
- Special Provision for Pozzolanic Base Course, Type A
- Special Provision for Use of Fly Ash in P.C.C. Pavement, Base Course, Base Course Widening

AASHTO (USA)

- AASHTO Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing

EUROPEAN STANDARDS

- BS 3892 Part 1 Fly Ash standard; Part 2 Fly Ash for Use as a Type II Addition
- BS EN 450 European Standard for Fly Ash
- BS EN 197 European Standard for Multiple Binders (fly ash, cement, silica fume) Allowed in Concrete

AUSTRALIA

- Portland Cement -AS 3972-1991,
- Flyash -AS 3582.1-1991, and A.S. 1129 Fly Ash Specification
- Ground Granulated Blast Furnace Slag -AS 3582.2.

CANADA

- CAN/CSA A23.5-97 Canadian Specification for Supplementary Cementing Materials (includes fly ash)

GERMANY (Deutsches Institut für Normung-Berlin)

- DIN 1164-1 German Cement standard
- DIN 1045 Reinforced Concrete Structures; Design and Construction
- DIN EN 450 Fly Ash In Concrete-Definition, Demands and Quality control
- ENV 206:1990 (CEN/TC 104) Beton - Eigenschaften, Herstellung, Verarbeitung und Gütenachweis
- EN 445:1996 (CEN/TC 104) Einpreßmörtel für Spannglieder - Prüfverfahren
- EN 446:1996 (CEN/TC 104) Einpreßmörtel für Spannglieder - Einpreßverfahren
- EN 447:1996 (CEN/TC 104) Einpreßmörtel für Spannglieder - Anforderungen für üblichen Einpreßmörtel



- EN 450:1994 (CEN/TC 104) Flugasche für Beton - Definitionen, Anforderungen und Güteüberwachung
- EN 451-1:1994 (CEN/TC 104) Prüfverfahren für Flugasche - Teil 1: Bestimmung des freien Calciumgehalts
- EN 451-2:1994 (CEN/TC 104) Prüfverfahren für Flugasche - Teil 2: Bestimmung der Feinheit durch Naßsiegung

NETHERLANDS

- NEN 3550 Dutch cement standard

UNITED KINGDOM(British Standards Institution- London)

- B.S. 3892 PFA as a separate constituent in OPC
- B.S. 6588 Blended cement containing PFA
- B.S. 6610 Pozzolanitic pulverised fuel ash cement

Además, en el Anexo 1 se muestra un listado de instituciones que están trabajando en temas relacionados con la investigación y aplicación de cenizas volantes en diferentes áreas.

Las partículas encontradas en cenizas livianas son esféricas y actúan como cojín de bolas vídriosas adentro el concreto, en comparación, partículas de cemento Portlan son angulares en forma y actúan como lubricante para la mezcla en el concreto, llenando a vacíos/huecos y estructurando de mejor forma dicho cemento.

En la Tabla 1 se muestra la composición química de las cenizas livianas. El análisis químico se realizó por absorción atómica (ICP) o método húmedo. La mayor parte del SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ se presenta en forma amorfa de cristal. SO₃ es usualmente presentado como sulfato de calcio o sulfato álcali. La mayor parte del CaO/MgO no está libre. LOI se presume que puede ser carbón (analizado a través de un analizador de carbono – LECO -). La ceniza clase C es usualmente cementante (hidráulicamente). Las cenizas clase F tiene una fase cristalina e inerte cristalina constituida por: cuarzo, magnetita, mullite, hematita. Por ejemplo, ha sido reportada que la clase de alto Fe, proveniente de carbón bituminoso del este de Canadá contiene: 9,6% de cuarzo, 20,4% mullite, 4,5% magnetita, 4,5 % magnetita, 5,4% hematita y 58% cristal.



EXPERIENCIAS DEL SECTOR PRIVADO SOBRE LA GESTION INTEGRAL DE LAS CENIZAS DE COKE DE PETROLEO

Tabla 1. Ejemplo de una composición típica de una cenizas volantes o livianas (composición en % peso).

Clase F	Clase F Bajo-Fe	Clase C Alto-Fe	Clase C Alto-Ca	Bajo-Ca
SiO ₂	46-57	42-54	25-42	46-59
Al ₂ O ₃	18-29	16.5-24	15-21	14-22
Fe ₂ O ₃	6-16	16-24	5-10	5-13
CaO	1,8-5,5	1,3-3,8	17-32	8-16
MgO	0,7-2,1	0,3-1,2	4-12,5	3,2-4,9
K ₂ O	1,9-2,8	2,1-2,7	0,3-1,6	0,6-1,1
Na ₂ O	0,2-1,1	0,2-0,9	0,8-6,0	1,3-4,2
SO ₃	0,4-2,9	0,5-1,8	0,4-5,0	0,4-2,5
LOI	0,6-4,8	1,2-5,0	0,1-1,0	0,1-2,3
TiO ₂	1-2	1-1,5	<1	<1

3. APLICACIONES DE CENIZAS VOLANTES O LIVIANAS

La aplicación de cenizas volantes presenta una serie de beneficios ya sea ésta sola o mezclada. Uno de los beneficios más importantes de mencionar es el económico, debido a la reducción de los costos del concreto. En otros casos, la aplicación de cenizas volantes puede ayudar a entregar distintas propiedades a las obras civiles donde se aplican. Por ejemplo, el uso de cenizas volantes pudo haber ayudado a disminuir el daño de corrosión que sufre por el aire y el mar, un puente construido en Puerto Rico en 1980. El uso de cenizas volantes puede ayudar a generar obras civiles con menor permeabilidad de gases o agua a ésta, debido a la estructura esférica y regular que presentan las cenizas en cuestión.

Otros beneficios o mejoras que presentan las cenizas volantes frente al concreto, son las siguientes:

- Duración – fuerza para largo plazo (long term strength)
- “Trabajabilidad” (workability) – mejor habilidad de entregar producto impelado con bomba, y manipularla – manchas, borrones y otras imperfecciones (“bolsillos”) son evidencia de baja trabajabilidad
- Cohesividad
- Resistencia a congelación (agua que entra vacíos dilata 9% resultando en una presión de hasta 30,000 psi (207,000 kPa).
- Esto empieza el proceso de deterioración, que hace aun más fácil que entre más agua.
- Propiedad fluida (y en lechada para albañil).
- Fuerza- actuando como plasticola estructural; compuestos llamados “entrigonites” que tienen porcentajes altos de azufre y aluminio, dilatan adentro el concreto.

La incorporación de las cenizas livianas en el concreto ayudan a mejorar una serie de propiedades, entre ellas la compresión. En 1960 el promedio de la fuerza compresiva del concreto era de 6000 psi (41,000 kPa). En 1972 la necesidad de más fuerza compresiva y densidad hizo subir este promedio a 9000 psi (62,000 kPa). Actualmente, se tiene como objetivo lograr fuerzas compresivas de 12,000 psi (83,000 kPa) incorporando 15% cenizas livianas.

Por otra parte, el uso de estas cenizas puede disminuir impactos que se generan al medio ambiente. Entre ellos se pueden mencionar los siguientes:

- La cantidad de productos de combustión que deben ir a rellenos sanitarios
- El neto uso de energía
- El efecto invernadero
- El aumento de temperatura en concreto
- Emisión de los contaminantes adversos y tóxicos
- Los cuatro puntos antes indicados se realizan para reemplazar cemento manufacturado por cenizas livianas
- La segregación en el producto final
- El calor de hidratación que a la vez reduce la potencial para rejas
- Permeabilidad/penetrabilidad
- Demanda de agua
- Encogimiento durante el proceso de secar
- Daño por ataque de sulfatos

En la Tabla 2 se muestran algunas aplicaciones de cenizas livianas en aplicaciones sola o mezclada.



Tabla 2. Uso de cenizas en diferentes aplicaciones, a) sola o b) mezclada

SOLA:
<ul style="list-style-type: none"> • Hacer caminos/calles en campos petroleros y otros lugares difíciles de mantener (campos agrícolas) • Reclamación de minas (de carbón, plata, etc.) • Pavimento de playas de estacionamiento y terrenos dedicados a ser espacios para almacenar equipo (tractores, camiones, remolques) • Hacer lechos para ferrocarriles y cañerías • Tapar rellenos sanitarios cuando el nivel del desecho llega a un metro del nivel final • Hacer cubiertas para cañerías verticales para sacar petróleo subterráneo • Como llenador en productos de aluminio amoldado • Construir plataformas para cargar camiones • Hacer firmes de carreteras (caminos)/balasto • Estabilizar tierra en lecherías (granjas lecheras) y campos (corrales, granjeros, etc.) • Llenador estructural • Hacer playas para almacenar montones de grano (para animales en los campos) • Hacer lechada para albañilería/mazonería • Fabricar ladrillos y formas/moldes de concreto (barreras) • Mejoranza de tierra para agricultura
MEZCLADA
<ul style="list-style-type: none"> • En concreto asfáltico, especialmente donde la arena no tiene partículas finas. • Agregado construcción de: <ul style="list-style-type: none"> • Calles • Rutas • Puentes (como Tampa) • Edificios incluyendo armazones • Pistas para aeropuertos (incluyendo Filadelfia) • En Washington D.C como concreto arquitectural expuesto a la vista • Veredas (aceras) • Soleras • Entradas de autos • Edificios dedicados a estacionamiento de autos



EXPERIENCIAS DEL SECTOR PRIVADO SOBRE LA GESTION INTEGRAL DE LAS CENIZAS DE COKE DE PETROLEO

Las cenizas volantes pueden ser consideradas como un muy buen sellante de suelos con un pobre grado de contenido de arenas y éstas pueden ayudar a la compactación e incrementar la densidad del suelo.

Las cenizas volantes clase C pueden ser usadas para el potencial control de la expansión de los suelos y promueve la estabilización con el material grueso del suelo. Las cenizas volantes pueden llegar a contener entre un 15-35% del total de CaO. La mayor cantidad de CaO es medida por análisis elemental y se encuentra en fase cristalina. Algo del CaO esta presente como cal libre (0 - 7%), el cual puede reaccionar con un 20% de exceso de suelo. Las cenizas clase C pueden contener aluminosilicatos de calcio, aluminato de tricalcio, CaO libre, MgO, CaSO₄, sulfatos alcalinos, carbón y magnetita/hematita.

La densidad del suelo es muy importante porque determina la carga de aplicación de la ceniza, debido a la influencia de la permeabilidad y rigidez, lo que afecta a la sedimentación y estabilidad última. El incremento de la densidad significa un incremento de la rigidez y resistencia y disminución de la permeabilidad. Para una densidad específica, el suelo debería tener ciertos valores de resistencia para el diseño de la aplicación de cenizas. Para esto se diseñan curvas tipo campana de Gauss del suelo, graficando humedad vs densidad. El peak de la curva representa la máxima densidad. El tamaño de partículas varían de tamaño de grava a arcilla. Las cenizas volantes están en la categoría como compuestos no-plásticos, en el límite entre líquido y plástico (Majko, 1997).

Las normas ASTM 5239, han estandarizado el uso de cenizas volcánicas para la estabilización de suelos. En bibliografía se entrega un listado de ellas.

4. CONSIDERACIONES AMBIENTALES

En general y debido al origen de la cenizas volantes (combustión del petcoke), existe un grado de preocupación por las autoridades ambientales y de salud, respecto de la aplicación de dichas cenizas. Sin embargo, ha habido señales importantísimas que indican el respaldo de las organizaciones antes indicadas para la aplicación de las cenizas en cuestión y evitar su disposición en rellenos sanitarios.

Como un ejemplo de lo antes indicado, se puede mencionar lo siguiente: en California (USA) la reglamentación ambiental es muy estricta al igual que los controles de los subproductos. Debido a esto existen dos agencias medioambientales principales que dirigen el destino final de cenizas livianas: California Regional Water Quality Board cuya tarea principal es asegurar que el agua subterránea no se contamine. California Department of Toxic Substances Control (DTSC) controla niveles de: pH – entre 2,5 – 12,5; varios metales – niveles totales (TTLC-hasta 2500 mg/kg y solubles (STLC – 25 mg/kg). Además, deben pasar pruebas de toxicidad, a través de bioindicadores.

A pesar de esto, la DTSC determinó para GWF Power System, situada en la Bahía del norte de California, que posee seis plantas de electricidad privada utilizando exclusivamente coke de petróleo, que sus cenizas livianas se consideran "caliza sintética" no corresponden a un residuo tóxico y/o peligroso. De este modo, se puede utilizar como producto en vez de desecho. También determinó que la caliza sintética no necesita ser controlada por sus regulaciones.



5. COMENATRIOS FINALES

En la actualidad, se están realizando esfuerzos en investigar aplicaciones para las cenizas volantes o livianas. Los beneficios de las aplicaciones son evidentes contrarrestándolo con su disposición final en rellenos sanitarios. Más aún, debido a características físicas y químicas que presenta este subproducto, las propiedades de las aplicaciones finales con cenizas volantes pueden resultar estructuralmente de mejor calidad, frente a otro que no lo use.

6.REFERENCIAS

ASTM C 618: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete.

ASTM C 311: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland-Cement Concrete.

ASTM D 5239: Standard Practice for Characterizing Fly Ash for Use in Soil Stabilization.

ASTM E 850: Standard Practice for Use of Inorganic Process Wastes as Structural Fill
ASTM E 1861: Standard Guide for Use of Coal Combustion By-products in Structural Fills.

ASTM D 5370: Standard Specification for Pozzolanic Blended Materials in Construction Applications.

ASTM C 1240: Standard Specification for Silica Fume for Use in Hydraulic-Cement Concrete and Mortar.

EPA (2005) Using of coal ash in highway construction, a guide to benefits and impacts. EPA 530-K-05-002 April 2005. Disponible en internet en.

EUROPEAN STANDARDS. BS 3892 Part 1 Fly Ash standard; Part 2 Fly Ash for Use as a Type II Addition.

EUROPEAN STANDARDS. BS EN 450 European Standard for Fly Ash.

EUROPEAN STANDARDS. BS EN 197 European Standard for Multiple Binders (fly ash, cement, silica fume) Allowed in Concrete.

Majko, R M. 1997. Ash Recovery Project Manager Company BusStr: 400 S. URL: <http://www.duke-energy.com> Interest: Duke Energy's most successful engineered ash fill project to date was completed in Nov 97. <http://www.flyash.com/>



EXPERIENCIAS DEL
SECTOR PRIVADO SOBRE
LA GESTION INTEGRAL DE
LAS CENIZAS DE COKE DE
PETROLEO

ANEXO

1. ORGANIZACIONES QUE ESTAN RELACIONADAS CON LA APLICACION, INVESTIGACION, ENTRE OTRAS DE CENIZAS VOLANTES

- Evanston, IL USA
- Agriculture WA, Animal Health Labs; South Perth, Western Australia
- Alberta Research Council; Edmonton, Alberta Canada
- Burlington, Wisconsin USA
- Allegheny Energy; Fairmont, WV and Greensburg, PA USA
- Allen-Sherman-Hoff; Malvern, PA USA
- American Coal Ash Association ; Aurora, CO USA ; Columbus, OH USA
- Ameren Services; St. Louis, MO USA
- Arizona Public Service co.; Phoenix, AZ USA
- Ashcor Technologies, Ltd.; Calgary, AB Canada of Australia
- Ash Resources, Inc.; Evansville, IN USA
- Ash Resources (PTY) Ltd.; Randburg, South Africa
- Ash Resources Ltd.; Retford, Nottinghamshire United Kingdom
- Ash Systems, Inc.; Albany, NY USA
- AshTek Industries, Inc.; Newburyport, MA USA
- Australian Academy of Technological Sciences and Engineering
- Babcock and Wilcox; Barbeton, OH USA
- Baltimore Gas and Electric Co.; Baltimore, MD USA , Germany.
- Ben-Gurion University of the Negev, Chemistry Dept.; BEER-SHEVA, Israel
- BBC&M Engineering; Dublin, OH USA
- Black Diamond, Inc.; Woodbury, MN USA
- Board of Water & Light; Lansing, MI USA
- Bogazici Universitesi; Bebek, Istanbul, Turkey
- Boral Material Technologies, Inc.; San Antonio, TX and Phoenix, AZ USA
- Brazil Creek Minerals, Fort Smith, Arkansas, US
- British Cement Association
- BVK - Bundesverband Kraftwerksnebenprodukte e.V.; Dusseldorf, Germany
- Calcutta University, Dept. of Chemical Eng.; Calcutta, West Bengal, India
- Cambria Reclamation Corp.; Edensburg, PA
- Canadian Portland Cement Association
- Caraustar Industries; Austell, GA
- Carbon Plus LLC; Avon Lake, OH
- Carolina Power and Light; Raleigh, NC
- C.A.S.T. Materials, Inc.; Huntington, WV
- Coal Combustion Product Pilot Extension Program. Ohio State University
- Central and South West Services; Dallas, TX
- Center for Applied Energy Research
- Center for Coal Utilization , Japan (CCUJ); Tokyo, Japan
- Central Hudson Gas & Electric; Newburgh, NY
- Central Research Institute of Electric Power (CRIEPI), Abiko Research Laboratory; Abiko, Chiba, Japan
- CERCHAR, Centre d'Etudes et de Recherches du Charbon; Mazingarbe, France
- Charah Environmental, Inc.; Madisonville, KY
- Choctaw Co. , Economic Development; Ackerman, MS
- Chubu Electric Power Co. Inc. Japan
- Cinergy Corp.; Cincinnati, OH, Aurora, IN
- City of Hamilton Ohio; Hamilton, OH
- Clarkson Co.; Baltimore, OH
- Clyde Materials Handling-Power Division; Flower Mound, TX
- Coal Ash Resource Center (University of North Dakota)
- Coal Resources Corp.; Cincinnati, OH
- Cobouw, The Hague, Netherlands
- Combustion Products Management, Inc.; Bridgeport, WV, Ithaca, NY
- Commercial Testing and Engineering Co.; Lexington, KY
- Company Surschiste; Dovai, France
- Conforma CLAD; New Albany, IN
- CONSOL, Inc.; Library, PA
- Construction Technology Laboratories, Inc. ; Skokie, IL
- CESC see ICMPDL



- CSIR, Div. of Roads and Transport Technology; Pretoria, Gauteng, South Africa
- CSIRO, Div. of Coal and Energy; Bangor, New South Wales, Australia
- D'Appollonia ; Monroeville, PA
- Dayton Power and Light Co.; Aberdeen, OH
- Delft University of Technology, Delft Chem Tech; Delft, The Netherlands
- Delmarva Power; Wilmington, DE USA
- Dome Technology; Idaho Falls, ID
- Dravo Lime Co., Research Center; Pittsburgh, PA
- Duke Power Co; Charlotte, NC
- Dundee University; Dundee, Scotland, United Kingdom.
- Duquesne Light Co., CCB Services; Pittsburgh, PA
- East Kentucky Power Cooperative, Inc.; Winchester, KY
- ECOBA-European Association for Use of By-Products of Coal-fired Power Stations;
- Ecole des Mines de Nantes, Dept. Systemes Energetiques et Environnement; Nantes, France
- Electrabel; Brussel, Belgium
- Electric Power Research Institute ; Palo Alto, CA
- Energy and Environmental Research Center
- Environmental Protection Agency
- Environmental Resources Management; Annapolis, MD
- Enviroseal Corp.; Lake Worth, FL
- EPCOR Utilities, Environment Affairs and Sustainable Devel.; Edmonton, Alberta Canada
- Federal Energy Technology Center
- Federal Highway Administration (FHWA). U.S. Dept. of Transportation
- FirstEnergy Corp.; Independence, OH, Akron, OH
- FLY ASH RESOURCE CENTER; Oak Park, IL USA
- Fossil Energy Research Corp.; Laguna Hills, CA
- Freeman United Coal Mining Co.; Farmersville, IL
- Departamento de Engenharia de Processos; Porto Alegre Brazil
- GAI Consultants; Monroeville, PA
- Geological Survey of Israel; Jerusalem, Israel
- Global New Energy Corporation; Vancouver, BC Canada
- GPU Genco; Johnstown, PA
- Griffith University, Waste Management Research Unit; Brisbane, Queensland, Australia
- Haley & Aldrich, Inc.; Boston, MA
- HANDS-ON FlyAsh; Northborough, MA
- Helsinki University of Technology, Dept. of Chemical Eng.; Espoo, Finland
- Hemmings and Associates; Kennesaw, GA
- Hokkaido Electric Power Co, Research and Development Dept.; Ebetsu, Hokkaido, Japan
- Hokkaido University, Center of Advanced Research of Energy Technology(CARET); Sapporo, Japan
- Holderbank Management and Consulting Ltd.; Holderbank, Switzerland
- Holman, Inc; Duluth, GA, Chesterfield, MO.
- HOSEO University in Chung Nam, Korea
- ICMLPL, CESC Limited; Calcutta, West Bengal India
- ICS-UNIDO, Trieste, Italy
- Indiana Dept. of Commerce; Energy Policy Div.; Indianapolis, IN
- Indiana Dept. of Natural Resources, Div. of Reclamation; Jasonville, IN
- Indiana Geological Survey; Bloomington, IN
- Indiana Power & Light Co.; Indianapolis, IN
- INETI, Estrada do Paco do Lumiar; Lisbon, Portugal
- Indiana Geological Survey; Bloomington, IN
- Indiana Ready Mixed Concrete Association.
- Institute de Carboquimica, CSIC; Zaragoza, Spain
- Institute of Earth Sciences, Jaume Almera CSIC; Barcelona, Spain
- International Materials, Inc.; Bryn Mawr, PA
- Iowa Fly Ash Affiliate Research Program
- Iowa State University. Ames, Iowa. USA



EXPERIENCIAS DEL SECTOR PRIVADO SOBRE LA GESTION INTEGRAL DE LAS CENIZAS DE COKE DE PETROLEO



- ISG Resources Inc. HEADWATERS Resources; Bay City, MI ,Talorsville, GA, Salt Lake City, UT, Kennesaw, GA.
- Israel Electric. Isr
- Kajima Engineering & Construction; Monterey Park, CA
- Kansas City Power & light Co.; Kansas City, MO
- Sustainable (Dutch Research Institute for the Power Sector), Arnhem, The Netherlands
- Kentucky Dept. for Surface Mining; Frankfurt, KY
- Korea Electric Power Corp.; Seoul, Korea.
- Korea Electric Power Research Institute, Taejon, Korea
- Korean Fly-Ash Cement; Boreong, Chung-Nam, Korea
- Lehigh University, Energy Research Center; Bethlehem, PA
- Maryland Dept. of Natural Resources, Power Plant Research Program; Annapolis, MD
- Marsalex Environmental Technologies;Lebanon, PA
- Masaryk University; Blansko, The Czech Republic
- Master Builders; Beachwood, OH
- Materials Engineering & Research Lab
- Metropolitan Energy Systems; Cincinnati, OH
- Midland Standard, Inc. ; Cleveland, OH
- Mineral Resource Technologies; Atlanta,GA USA
- Mineral Solutions, Inc.; Naperville, IL, Eagan, MN
- Mintek Resources, Inc.; Dayton, OH, State College, PA and Vincennes, IN
- International Corp.; Toledo, OH.
- National Center for Asphalt Technology. USA
- National Mine Land Reclamation Center. West Virginia University. Morgantown, WV USA
- National Power PLC; Swindon, Wiltshire, United Kingdom
- National Thermal Power Corp. Ltd., Ash Utilization Div.; Noida, U.P. India
- National University of Singapore, Dept. of Civil Eng.; Singapore
- Nebraska Public Power District; North Platte, NE
- Norizal Md. Noordin. Malaysia
- New Mexico Bureau of Geology and Mineral Resources (see fly ash pics)
- North Dakota State University, Dept. of Chemistry; Fargo, ND
- Northern Indiana Public Service Co.; Merrillville, IN
- Ohio Coal Development Office, Ohio Dept. of Development; Columbus, OH
- Ohio EPA; Columbus,OH
- Ohio State University, Dept. of Civil and Environmental Engineering and Geodetic Science;Columbus, OH
- Ohio University, Dept. of Civil Eng.; Athens, OH
- Ontario Hydro Technologies; Toronto, Ontario, Canada
- Ontario Power Generation Inc.; Toronto, Canada
- ORTECH; Mississauga, Ontario, Canada
- Pacificorp; Salt Lake city, UT
- Penn Worldwide Inc.; Pittsburg, PA
- Pennsylvania Power and Light; Allentown, PA
- Pennsylvania State University, The Energy Institute, Materials Research Laboratory; University Park, PA
- PG & E Generating Co.; Somerset, MA
- Phoenix Cement
- Pittsburg Mineral & Environmental Technology (PMET), Inc.; New Brighton, PA
- Portland Cement Association
- Power Magazine; St. Louis, MO
- Pozzolanic Industries (Member of); Brisbane, Australia.
- PROGRES (an EU Thematic Network Project)
- Progress Materials, Inc. (PMI); part of Electric Fuels; St. Petersburg, FL
- PSG Leljak s.p.; Lasko, Slovenia
- Public Service Electric & Gas Resource Recovery; Gibbstown, NJ
- Purdue University; West Lafayette, IN
- Pusan National University, School of Mech. Eng.; Pusan, Korea
- RENEL-Romanian Authority Electricity; Bucharest, Romania
- Recycled Materials Research Center. University of New Hampshire.

- Resource Materials Testing, Inc.; Clermont, GA
- ReUse Technology, Inc. Kennesaw, GA.
- RetexoGruppe - Risp GmbH; Rositz , Germany
- Rocla Pavers & Masonry; Moorebank, Australia
- Rudnik Zagorje v Zapiranju, d.o.o.; Zagorje, Slovenia
- Sargent and Lundy, Chicago, IL USA
- Sask Power International. Regina, Saskatchewan, Canada
- Separation Technologies, Inc.; Needham, MA
- Shaw Resources; Nova Scotia, Canada.
- Sphere Services, Inc.; Oak Ridge, TN
- SK Power Co.; Hellerup, Copenhagen Denmark
- SOILMEC SpA; Cesena, Italy
- Solutions Management, Inc.; Cincinnati, OH
- Solvera Particulate Controls, Inc.; Solon, OH
- SorTech Separation Technologies Ltd. Israel
- South Carolina Electric and Gas Co.; Columbus, SC
- South Carolina Public Service Authority, Combustion Products Utilization; Moncks Corner, SC
- Southeastern Fly Ash, The SEFA Group.
- Southern California Edison; Laughlin,NV
- Southern Co.; Birmingham, AL
- Southern Illinois University, Dept. of Physics, Dept. of Civil Eng.;Carbondale, IL USA
- Southern Indiana Gas and Electric; Evansville, IN
- Southern Research Institute, Environmental and Energy Div.;Birmingham,AL
- SpaceKey Consulting; Palo Alto, CA
- Ssangyong Cement Industrial Co. Ltd.; Taejeon, Korea
- Steag- Entsorgung in Germany
- St. Lawrence Cement Co.; Albany, NY
- SynAggs, Inc.; Library, PA
- Synthetic Materials; Cumberlandcity, TN
- Taiheiyo Cement Corp. Japan
- Taiwan Power Co.; Taipai, Taiwan
- Tanveer Enterprises; New Delhi, India.
- Technical University of Lodz, Institute of General Food Chemistry; Lodz, Poland
- Technische Universiteit Delft , Delft, Netherlands
- Technology Informatio and Assessment Council. India
- Tecwill Oy; Joensuu, Finland
- Teknologisk Institut, Center for Gron Beton, Taastrup, Danmark
- Tennessee Technological University; Cookeville, Tn
- Tennessee Valley Authority (TVA); Chattanooga, TN
- Termoelektrarna toplarna; Ljubljana, Slovenia
- Texas A&M University, Texas Transportation Institute, By-Products Utilization Research Center; College Station, Tx
- Thailand Graduate Institute of Science and Technology
- Trans-Ash; Cincinnati, OH.
- Trans-Ash Canada, Ltd.; Femonton, AB, Canada
- Trumbull Corp.; Pittsburg, PA
- Tufts University, Dept. of Civil and Environmental Eng.; Medford, MA
- UFZ Leipzig-Halle GmbH, Center for Environmental Research Leipzig-Halle; Magdeburg, Germany
- Union Electric Co.; St. Louis, MO
- United Kingdom Quality Ash Association (UKQAA)
- Universidade Federal de Santa Maria; Santa Maria, RS Brazil
- University of Cagliari, CSGM- Centro Studi Geominerari e Mineralurgici del CNR; Cagliari, Italy
- University of Derby; Derby, United Kingdom
- University of Dundee, Concrete Technology Unit; Dundee, Scotland, United Kingdom
- University of Durham, Durham, United Kingdom
- University of Georgia, Savannah River Ecology Laboratory; Aiken, SC
- University of Goteborg, Chemistry; Goteborg, Sweden
- University of Kentucky, Dept. of Agronomy, Dept. of Civil Eng., Kentucky Geological Survey, Kentucky Transportation Center ; Lexington, KY



EXPERIENCIAS DEL SECTOR PRIVADO SOBRE LA GESTION INTEGRAL DE LAS CENIZAS DE COKE DE PETROLEO



- University of Limerick, Materials Science and Technology Dept.; Limerick, Ireland
- University of Manchester Institute of Science and Technology, Geotechnics Research Group, Dept. Civil and Structural Engineering Manchester , United Kingdom
- University of Modena, Dept. of Chemistry; Modena, Italy
- University of North Dakota, Energy and Environmental Research Center ; Grand Forks, ND USA
- University of Pretoria, Dept. of Plant Production and Soil Science; Pretoria, Gauteng, South Africa
- University of Southern Queensland, Toowoomba, Queensland Australia
- University of Toronto, Dept. of Civil Eng.; Toronto, Ontario Canada
- University of Waterloo in Waterloo, Ontario Canada
- University of Wisconsin-Milwaukee. Center for By-products Utilization. Milwaukee, WI USA
- University of Wyoming, Western Research Institute; Laramie, WY
- U.S Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station(WES), Vicksburg, MS USA
- U.S. Dept. of Agriculture, Agriculture Research Service (USDA-ARS); Beaver, WV and University Park, PA
- U.S. Dept. of Energy, Federal Energy Technology Center ; Pittsburg,PA, Morgantown, WV
- U.S. Dept. of Energy, and National Energy Technology Laboratory
- USDI Office of Surface Mining; Alton, IL
- U.S. Geological Survey; Denver, CO, Columbus, OH
- U.S. Trade and Development Agency; Arlington, VA
- Utex Ltd.; Rybnik, Katowice, Poland
- Utrecht University, Dept. of Geochemistry; Utrecht, The Netherlands
- VERMEER Infrastructure Development B.V.; Hoofddorp, The Netherlands
- VFL Technolgy Corp.; West Chester, PA
- VGB Power Tech-Germany
- Viateu Ltd/SGT; Luopioinen, Finland
- Virginia Polytechnic Institute and State University, Dept. of Crop and Soil Environmental Sciences; Blacksburg, VA
- VTT Technical Research Centre of Finland, Finland
- Wallace Industries.
- Western Australia Department of Environmental Protection, Bunbury, WA Australia
- Western Kentucky Energy; Island, KY and Henderson, KY
- Western Research Institute; Laramie, WY
- West Virginia University, Div. of Plant and Soil Sciences ,National Mine Land Reclamation Center, National Research Center for Coal and Energy; Morgantown, WV
- Wilkes University Ash Institute in Wilkes-Barre, PA USA
- Wisconsin Electric Power Company
- Wisconsin Ready Mixed Concrete Association
- Wyoming Analytical Laboratories; Golden, Co
- Zagorje Mine In Closing; Zagorje, Slovenia
- ZeoTech Corporation; Philadelphia, PA

IV. MARCO REGULATORIO PARA LA UTILIZACION DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO

Germán Oyola

Jefe Departamento de Control de la Contaminación
CONAMA Bio Bio

I. ALGO DE HISTORIA

Si se revisa la corta historia que para nuestro Sistema de Evaluación de Evaluación de Impacto Ambiental (MINSEGPRES, 1994) han significado los proyectos que dicen alguna relación con la generación de cenizas, ya sean del sector energético propiamente tal, así como de otros rubros, podemos resumir por ejemplo, lo siguiente: entre los años 1994 y 1995, se presenta un EIA para la construcción en Talcahuano de la primera planta en Chile y Latinoamérica de generación y utilización de coque de petróleo, a través de un CFB (circulating fluidized-bed), denominado Proyecto Petropower (60 MW y 26 ton/hr vapor de alta), cuyo impulsores principales son ENAP y Foster Wheeler Inc.

Conjuntamente con lo anterior se presentan al SEIA (MINSEGPRES 2002) otras Centrales Térmicas, en otras regiones del país que también utilizarán mezclas de petcoke/carbón como combustible, de mayor capacidad de generación que Petropower y que además importarán su combustible, tanto carbón como el propio petcoke, desatando con ello un gran debate a nivel nacional sobre los potenciales impactos de la utilización del petcoke como combustible y agregando de paso incerteza sobre sus "características ambientales".

Los proyectos mencionados son:

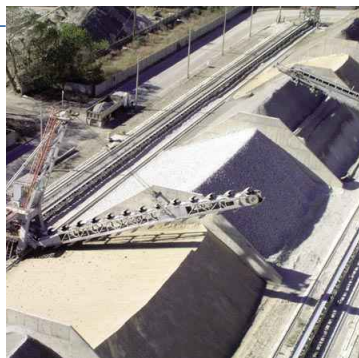
Guacolda, III región, 304 MW
Norgener, II región, 277 MW
Electroandina Tocopilla, II región, 630 MW
Laguna Verde, V región

Luego de un accidentado paso por nuestro SEIA, las centrales son apropiadas, no sin el rechazo de muchos sectores ambientalistas, bajo algunas de las siguientes condiciones:

Normas chilenas de calidad de aire que protegen la salud de las personas y el medio ambiente.

Normas de emisión más estrictas del mundo en cuanto a níquel y vanadio. Respecto del primero, conviene aclarar que el único compuesto cancerígeno es el níquel carbonilo (o carbonilo de níquel), que se presenta principalmente en el proceso de refinación del níquel, pero no se detectó en las emisiones de petcoke.

No producirán residuos ni cenizas tóxicas; como ya lo demostraron diversas pruebas realizadas por laboratorios nacionales e internacionales.



MARCO REGULATORIO
PARA LA UTILIZACION DE
CENIZAS DE PETCOKE

Mayores exigencias a las actuales para las **concentraciones de azufre** en los combustibles.

Deberán someterse a un **amplio plan de monitoreo de contaminantes atmosféricos**.

Podrán ser obligadas a ajustar sus operaciones y **limitar el uso del petcoke en caso de detectarse un empeoramiento en la calidad del aire** en zonas aledañas a las termoeléctricas. Esto es, si en cualquier monitor de la red de vigilancia de calidad del aire se detectase una concentración del 80% de la norma vigente, la generadora deberá reducir sus emisiones.

Se someterán a **monitoreos continuos de las emisiones de anhídrido sulfuroso medidas en chimenea**. Además, de níquel y vanadio en las emisiones a fin de demostrar el cumplimiento de las normas internacionales exigidas.

Monitoreo de las variables relevantes en lo que respecta al manejo del vertedero de cenizas y escorias, así como el fortalecimiento de las medidas de control ambiental que permiten el transporte y depósito seguro de cenizas y escorias, y su contenido de vanadio y níquel, en el vertedero autorizado que existe actualmente para estos efectos.

Medidas adicionales impuestas a la central Guacolda:

Limitación porcentaje de azufre de mezcla de carbón-petcoke: No podrá ser superior a 1,6%.

Limitación a la emisión máxima de anhídrido sulfuroso. Luego de seis meses de operación no se podrá sobrepasar una tasa de emisión de anhídrido sulfuroso a la atmósfera equivalente a 71,4 ton/día. Después de es período, no se podrá superar las 84 ton/día.

Diez monitores en línea vigilando minuto a minuto la calidad del aire: La red de monitoreo de calidad del aire que actualmente posee la termoeléctrica, constituida por dos estaciones localizadas en el área urbana de Huasco, se completará hasta alcanzar un número de 10 estaciones, que permitan determinar la calidad del aire en los puntos de mayor relevancia. La red de monitoreo estará dotada con terminales en línea instalados en la Central, para permitir el manejo dinámico de las emisiones, y en dependencias del Servicio Agrícola y Ganadero, del Servicio de Salud de Atacama y de la Dirección Regional de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, para fines de fiscalización y difusión de la información a la comunidad.

Medidas adicionales impuestas a la central Norgener:

Limitación de la concentración máxima de azufre tanto en el carbón como en el petcoke.

Prohibición de aumentar las emisiones de partículas, anhídrido sulfuroso ni de cenizas y escorias, respecto de la situación actual de operación de la Central utilizando sólo carbón. Ello garantizará que, respecto de la situación actual, no exista un empeoramiento de la calidad del aire para estos contaminantes.

Caracterización química de cada partida de combustible (mezcla carbón-petcoke) usado de manera de mantener el control de las especificaciones químicas que lo componen.

Operación de red de monitoreo en Tocopilla, con 2 monitores de material particulado, 3 monitores de anhídrido sulfuroso y, adicionalmente, medición de níquel y vanadio con 6 muestras mensuales en calidad y monitoreo de níquel y vanadio en chimeneas.



Por otra parte y dado todo el escenario anterior, se abre en el país un amplio debate sobre las ventajas y desventajas de la utilización del coque como combustible, los cuestionamientos más fuertes incluyen:

1. Discusiones sobre si es o no un residuo (incluso algunos se atreven a calificarlo abiertamente como residuo peligroso), o más bien se trata de un subproducto combustible, obtenido en el proceso de refinación del petróleo.
2. Discusiones sobre los impactos que provoca su utilización (especialmente en cuanto a las emisiones al aire).
3. Y en menor medida la generación de cenizas como consecuencia de su combustión.

Paralelo a este comienzo turbulento, debido a la introducción del petcoke como un nuevo combustible a la matriz energética, se hace más conocido la utilización integral de este combustible, debido a experiencias internacionales de varios años.

Luego de amplios debates, el país adopta este derivado del petróleo como un combustible más, consecuentemente se aprueban las Centrales del norte del país, así como Petropower, lo que formaliza su "aprobación" a un nivel de la sociedad en general.

A nivel mundial se expande y generaliza el uso de este subproducto como combustible alternativo y a nivel nacional y en especial con posterioridad a nivel regional se aprueba la utilización del petcoke de Petropower, como sustituto del carbón en la producción de cemento siderúrgico, y se aprueba la utilización de una parte de las cenizas generadas por el proceso de Petropower (pesadas o "bottom ash") como sustituto de la puzolana en la elaboración de cemento Portland.

Finalmente, en la actualidad la preocupación se centra en la revalorización o uso benéfico de las cenizas livianas ("fly ash") a través de diferentes alternativas de procesos, entre los que destacan:

- Estabilización de caminos
- Producción de mezclas asfálticas
- Producción de cementos (reemplazo de otras materias primas)
- Elaboración de hormigones (reemplazo de cemento y/o de áridos finos)

2. CENIZAS Y SU RELACION CON EL SEIA

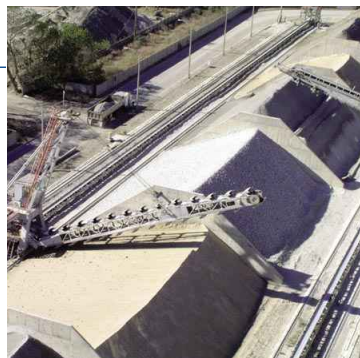
El D.S. 95/02, Reglamento del Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental, establece en su Art. 3:

Letra ñ, "Producción, almacenamiento, transporte, disposición o reutilización habituales de sustancias **tóxicas**, explosivas, radiactivas, inflamables, **corrosivas** o **reactivas**...."

Letra o, "Proyectos de saneamiento ambiental, tales ...y disposición de residuos industriales".

Letra ñ.1, "Producción, almacenamiento, disposición, reutilización o transporte por medios terrestres, de sustancias **tóxicas**, ...semestre o más, en una cantidad igual o superior a doscientos kilogramos mensuales (200 kg/mes)... señaladas en la Clase 6.1 de la NCh 382. Of98".

Letra ñ.5, "Producción, almacenamiento, disposición, reutilización o transporte, por medios terrestres de sustancias **corrosivas** o **reactivas**, ...semestre o más, en una cantidad igual o superior a ciento veinte mil kilogramos diarios (120.000 kg/día)".



MARCO REGULATORIO PARA LA UTILIZACION DE CENIZAS DE PETCOKE

Letra o.8, "Sistemas de tratamiento y/o disposición de residuos industriales sólidos".

Letra o.9 "Plantas de tratamiento y/o disposición de **residuos peligrosos**".

Algunos proyectos de aprovechamiento benéfico residuos en el SEIA benéfico residuos en el SEIA:

1. Aprovechamiento benéfico de lodos de planta de aprovechamiento benéfico de lodos de planta de tratamientos de aguas servidas domesticas, tratamientos de aguas servidas domesticas, ESSBIO.
2. Se aprueba su utilización en predios forestales y se aprueba su utilización en predios forestales y agrícolas, previo una serie de caracterizaciones y agrícolas, previo una serie de caracterizaciones y análisis.
3. Utilización de cenizas de biomasa como fertilizante en predios forestales.
4. Se aprueba su utilización para plantas específicas, en predios específicos con condiciones para su aplicación en terreno.
5. Utilización de combustible líquido alternativo (aceites usados), en horno de clinker.
6. Utilización de petcoke como reemplazo de combustible en horno de cemento en planta Melón.
7. Utilización de neumáticos como reemplazo de combustible en horno de clinker.



3. CONCLUSION

De acuerdo a la normativa vigente en Chile, las cenizas se pueden utilizar en la construcción de caminos si el proponente del proyecto demuestra durante el proceso de tramitación de su proyecto en el Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental, que las cenizas en esa aplicación específica dan cumplimiento a lo establecido en el D.S. N° 148, demostrando que este material no genera impacto negativo sobre el medio ambiente y que además cumple la totalidad de la normativa vigente y de referencia.

4. REFERENCIAS

Ministerio del Interior (MININT) (1980) Constitución Política de Chile.

Ministerio Secretaría General de la Presidencia (MINSEGPRES) (1994) Ley N°19.300. Ley de Bases Generales sobre el Medio Ambiente.

Ministerio Secretaría General de la Presidencia (MINSEGPRES) (2002) D.S. N°95; Modifica Reglamento Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental.

Ministerio de Salud (MINSAL) (2004) D.S.N° 148; Reglamento Sanitario sobre Residuos Peligrosos.

V. GESTION INTEGRAL DE LAS CENIZAS GENERADAS POR LA UTILIZACION DEL COKE DE PETROLEO

Ing. Hugo Rojas Bousoño
Asesor Depto. Acción Sanitaria
SEREMI Salud Región del Bio Bio

Al Estado le corresponde velar que se haga efectivo el derecho de las personas a vivir en un medio ambiente libre de contaminación, así como garantizar su derecho a la protección de la salud. Del mismo modo, el crecimiento de la actividad económica ha multiplicado la generación de residuos peligrosos, con el consiguiente aumento de los riesgos que amenazan la salud humana y el medio ambiente.

Por otra parte, para cumplir cabalmente los compromisos del Estado y enfrentar el peligro creciente que representan los residuos peligrosos, es indispensable regular el proceso completo de su manejo, desde que se generan y hasta que se eliminan, en términos que permitan su adecuado control y seguimiento, en un marco de certeza jurídica necesario para el desenvolvimiento de la actividad económica, que sirva también de garantía para la comunidad en su conjunto.

EL Reglamento Sanitario de Residuos Peligrosos D.S. N° 148/2004 establece las condiciones sanitarias y de seguridad mínimas a que deberá someterse la generación, tenencia, almacenamiento, transporte, tratamiento, reuso, reciclaje, disposición final y otras formas de eliminación de los residuos peligrosos. En particular, un adecuado marco normativo induce a la incorporación de una gestión de los residuos más eficientes, que ayude a minimizar la generación de residuos peligrosos.

Los requisitos para la utilización industrial de las cenizas no están regulados. Sin embargo, a partir de los antecedentes recopilados y experiencias internacionales el personal de la SEREMI de Salud esta trabajando para definir la factibilidad de dar aplicación industrial a estos residuos.

I. DEFINICIONES

Del mismo modo en el artículo tercero del Reglamento se presentan definiciones, las cuales se deben considerar al efectuar el análisis de si es posible o no reutilizar las cenizas de Cogeneración, dentro de las que destacan:

- a) **Residuo Peligroso:**
Residuo o mezcla de residuos que puede presentar riesgo para la salud pública y/o efectos adversos al medio ambiente, ya sea directamente o debido a su manejo actual o previsto, como consecuencia de presentar algunas de las características señaladas en el artículo 11.
- b) **Almacenamiento o Acumulación:**
Conservación de residuos en un sitio y por un lapso determinado.
- c) **Eliminación:**
Cualquiera de las operaciones señaladas en el artículo 86°.



GESTION INTEGRAL DE
LAS CENIZAS
GENERADAS POR LA
UTILIZACION DEL COKE
DE PETROLEO

d) Estabilización:

Proceso mediante el cual un residuo es convertido a una forma química más estable, el que puede incluir la solidificación cuando ésta produce cambios químicos para reducir la movilidad de los contaminantes.

e) Manejo:

Todas las operaciones a las que se somete un residuo peligroso luego de su generación, incluyendo, entre otras, su almacenamiento, transporte y eliminación.

f) Minimización:

Acción para evitar, reducir o disminuir en su origen, la cantidad y/o peligrosidad de los residuos peligrosos generados. Considera medidas tales como la reducción de la generación, la concentración y el reciclaje.

g) Reciclaje:

Recuperación de residuos peligrosos o de materiales presentes en ellos, por medio de las operaciones señaladas en el artículo 86° letra B, para ser tilizados en su forma original o previa transformación, en la fabricación de otros productos en procesos productivos distintos al que los generó.

h) Reuso:

Recuperación de residuos peligrosos o de materiales presentes en ellos, por medio de las operaciones señaladas en el artículo 86° letra B, para ser utilizados en su forma original o previa transformación como materia prima sustitutiva en el proceso productivo que le dio origen.

i) Solidificación:

Proceso en el que ciertos materiales son adicionados a los residuos para convertirlos en un sólido para reducir la movilidad de contaminantes o mejorar su manipulación y sus propiedades físicas. El proceso puede o no involucrar una unión química entre el residuo, sus contaminantes y el material aglomerante.

j) Tratamiento: Todo proceso destinado a cambiar las características físicas y/o químicas de los residuos peligrosos, con el objetivo de neutralizarlos, recuperar energía o materiales o eliminar o disminuir su peligrosidad.

Pero, antes de pensar en la reutilización debemos implementar medidas de minimización, orientadas a la reducción de la generación de los residuos en el origen. En este contexto cobran fuerza medidas tales como la reutilización y el reciclaje de los Residuos Industriales Sólidos, los cuales son fuerte promovidos en el D.S. N° 148/2003.

2. REUTILIZACION

El reaprovechamiento de un material o producto, el cambiar materias primas o modificar el proceso son alternativas que nos permiten conservar energía, y por tanto, nos permiten reducir la carga sobre el medio ambiente al reducir el requerimiento de materias primas.

La Gestión de Residuos Industriales esta regulada por el D.S. N° 148/03 que corresponde al Reglamento Sanitario de Residuos Peligroso, este documento en su artículo primero establece las condiciones sanitarias y de seguridad mínimas que deberá someterse la generación, almacenamiento, transporte, tratamiento, reuso, reciclaje, disposición final y otras formas de eliminación de residuos los peligrosos.

A partir de estas definiciones podemos iniciar el proceso de evaluación, considerando los aspectos toxicológicos y fisicoquímicos de las cenizas.



Aspectos Toxicológicos y Fisicoquímicos

La combustión del coque de petróleo genera cenizas que contienen metales residuales provenientes del crudo original, en los cuáles se encuentra el níquel y el vanadio. Las Cenizas que se generan en una caldera de lecho fluidizado se originan a partir de la caliza introducida como desulfurador, y que es retenida en los filtros de mangas.

Además, es importante destacar que la caliza permite que el anhídrido sulfuroso producido por la combustión del carbón de petróleo sea retenido, formando sulfato de calcio (yeso) en casi un 90% de la composición de las cenizas.

Por otra parte, el níquel y el vanadio quedan en la ceniza como compuestos insolubles y no reactivos.

Tabla 1. Caracterización de metales residuales en ceniza de caldera de lecho fluidizado.

Metales en Crudos		Metales en Coque		Metales en cenizas					
Níquel (ppm)	Vanadio (ppm)	Níquel (ppm)	Vanadio (ppm)	Níquel (ppm)			Vanadio (ppm)		
				Ceniza Liviana	Ceniza Pesada	Mezcla	Ceniza Liviana	Ceniza Pesada	Mezcla
57	105	572	1362	3930	2144	2118	10326	5174	5172

Los resultados incluidos en la tabla son solo referenciales y corresponden a muestras de un día en particular. Sin embargo, a partir de esta información podemos establecer que estos compuestos están presentes en concentraciones significativas y además, se encuentran en la lista de sustancias peligrosas ATSDR/EPA.



GESTION INTEGRAL DE LAS CENIZAS GENERADAS POR LA UTILIZACION DEL COKE DE PETROLEO

3. METALES RESIDUALES PRESENTES EN LA CENIZA

1) Níquel

El níquel puro es un metal plateado, muy abundante, asociado en forma primaria con el oxígeno (óxidos) o azufre, por lo general se combina con otros metales para formar mezclas; fierro, cobre, cromo, zinc, etc..

El níquel ha sido reconocido como un agente carcinógeno del tracto respiratorio, por exposición en ambientes laborales no controlados. Donde el efecto adverso más común es una reacción alérgica, llegando en algunos casos a provocar asma, bronquitis crónica y una función pulmonar reducida. Son componentes que se encuentran en la lista de sustancias peligrosas ATSDR/EPA.



Tabla 2. Normativa Asociada (D.S. 594/99)

Sustancia	LPP (mg/m ³)	Observaciones
Níquel, metal y compuestos Insolubles	0,8	A1
Níquel, compuestos solubles	0,08	A4

National Institute for Occupational Health and Safety (NIOHS)		
Níquel y sus sales	1 mg/m ³	

2) Vanadio

Ampliamente distribuido en la naturaleza, se encuentra en el petróleo crudo y sus derivados. Es un metal de color blanco-gris, y se encuentra a menudo en forma de cristales. Normalmente se combina con otros elementos como el oxígeno, sodio, azufre o cloro.

El más importante es el Pentóxido de Vanadio, al cual se le asocian bronquitis y bronconeumonía, decoloración en la lengua, irritante en piel y ojos, principalmente por exposición en ambientes laborales no controlados.

Cont. Tabla 2. Normativa Asociada (D.S. 594/99)

Sustancia	LPP (mg/m ³)	Observaciones
Vanadio en Polvo respirable y humos exp V2O5	0,04	A1

Tabla 3. Normativa Asociada (OSHA)

Sustancia	LPP (mg/m ³)
Pentóxido de Vanadio en polvo	0,06
Pentóxido de Vanadio en Aire	0,1

Tabla 4. National Institute for Occupational Health and Safety (NIOHS)

Vanadio	36 mg/m ³
---------	----------------------

¿Cuándo un residuo es peligroso?

De acuerdo al D.S. N° 148 un residuo se clasifica como peligroso cuando alguno de los siguientes ensayos es positivo. Estos son:

- Toxicidad Aguda
 - Toxicidad Crónica
 - Toxicidad Extrínseca
 - Inflamabilidad
 - Reactividad
 - Corrosividad
- Método US EPA 1311
Método US EPA 1010 - 1030
Método US EPA 9039 - 9010
Método US EPA 1110

¿Cuándo se dice que un residuo es tóxico?

- Cuando su eliminación puede dar origen a una o más sustancias agudas (art. 88°) o crónicas (art. 89°) en concentraciones que pongan en riesgo la salud de la población.
- Cuando su eliminación se haga a través de disposición final en el suelo y mediante ensayo o test toxicidad por lixiviación (TCLP), se establezca una concentración máxima permisible (CMP) superior a la señalada en la tabla correspondiente del art. 14.



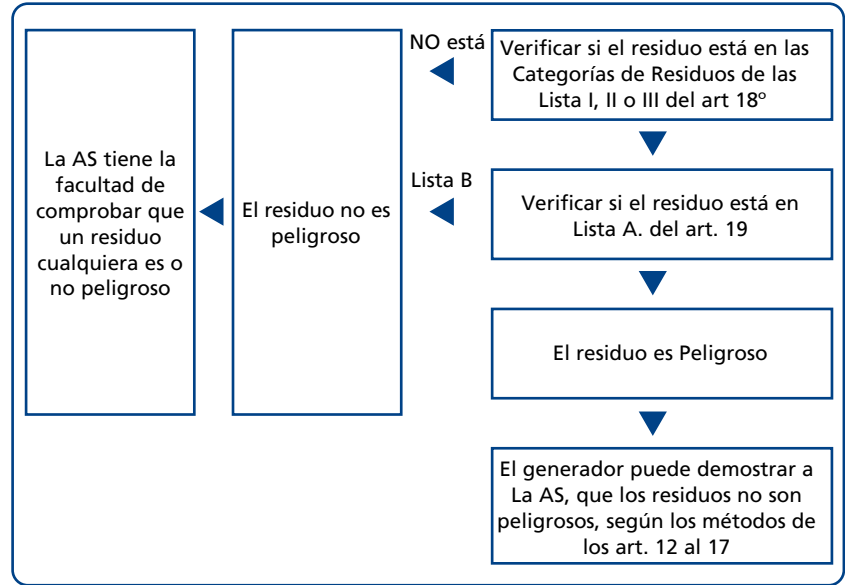


Figura 1. Procedimiento para establecer la Peligrosidad de un residuo.



Concentraciones Máximas Permisibles (CMP) art. 14 - Identificación de Residuos Peligrosos.

Artículo 14

Un residuo tendrá la característica de toxicidad extrínseca cuando su eliminación pueda dar origen a una o más sustancias tóxicas agudas o tóxicas crónicas en concentraciones que pongan en riesgo la salud de la población. Cuando la eliminación se haga a través de su disposición final en el suelo se considerará que el respectivo residuo tiene esta característica cuando el Test de Toxicidad por Lixiviación arroje, para cualquiera de las sustancias mencionadas, concentraciones superiores a las señaladas en la siguiente Tabla 5:

Tabla 5. Concentraciones Máximas Permisibles (CMP).

Código RP	Nº CAS	Sustancia	CMP (mg/l)
D004	7440-38-2	Arsénico	5
D007	7440-47-3	Cromo	5
D009	7439-97-6	Mercurio	0,2
D008	7439-92-1	Plomo	5
D010	7782-49-2	Selenio	1
D005	7440-39-2	Bario	100
D018	71-43-2	Benceno	0,5
D006	7440-43-9	Cadmio	1
D019	56-23-5	Tetracloruro de carbono	0,5
D020	57-74-9	Clordano	0,03
D021	108-90-7	Clorobenceno	100
D022	67-66-3	Cloroformo	6
D023	95-48-7	o-Cresol (*)	200
D024	108-39-4	m-Cresol (*)	200
D025	106-44-5	p-Cresol (*)	200
D026	-----	Cresol (*)	200
D016	94-75-7	2,4-D	10
D027	106-46-7	1,4 Diclorobenceno	7,5
D028	107-06-2	1,2 Dicloroetano	0,5
D029	75-35-4	1,1 Dicloroetileno	0,7
D030	121-14-2	2,4 Dinitrotolueno	0,13
D012	72-20-8	Endrin	0,02
D031	76-44-8	Heptacloro (y su epóxido)	0
D032	118-74-1	Hexaclorobenceno	0,13
D033	87-68-3	Hexacloro-1,3-butadieno	0,5
D034	67-72-1	Hexacloroetano	3
D013	58-89-9	Lindano	0,4
D014	72-43-5	Metoxicloro	10
D035	78-93-3	Metiletilcetona	200
D036	98-95-3	Nitrobenceno	2
D037	87-86-5	Pentaclorofenol	100
D038	110-86-1	Piridina	5
D011	7440-22-4	Plata	5
D039	127-18-4	Tetracloroetileno	0,7
D015	8001-35-2	Toxafeno	0,5
D040	49-01-6	Tricloroetileno	0,5
D041	95-95-4	2,4,5-Triclorofenol	400
D042	88-06-2	2,4,6-Triclorofenol	2
D017	93-72-1	2,4,6,-TP(silvex)	1
D043	75-01-4	Cloruro de vinilo	0,2



GESTION INTEGRAL DE
LAS CENIZAS
GENERADAS POR LA
UTILIZACION DEL COKE
DE PETROLEO

(*) La suma de las concentraciones de los isómeros (o-cresol, m-cresol y p-cresol) debe ser inferior a la CMP establecida para el cresol.

Como se puede observar en esta tabla no se menciona el níquel ni el vanadio.

Artículo 43

Toda instalación de Eliminación de residuos peligrosos deberá contar con la respectiva autorización otorgada por la Autoridad Sanitaria, en la que se especificará el tipo de residuos que podrá eliminar y la forma en que dicha eliminación será llevada a cabo, ya sea mediante

Tratamiento, reciclaje y/o disposición final

Al momento de otorgar dicha autorización se asignará un número de identificación, válido para la aplicación del Título VII de este Reglamento.

Art. 86°A; Operaciones que no pueden conducir a la recuperación de recursos, el reciclaje, la regeneración, el reuso u otros usos.

Art. 86°B; Operaciones que pueden conducir a la recuperación de recursos, el reciclaje, la regeneración, el reuso u otros usos.

- Descripción de las actividades que se desarrollan en el proceso productivo, sus flujos de materiales e identificación de los puntos en que se generan residuos peligrosos.
- Identificación de las características de peligrosidad de los residuos generados y estimación de la cantidad anual de cada uno de ellos.
- Análisis de las alternativas de minimización de la generación de residuos peligrosos y justificación de la medida seleccionada
- Detalle de los procedimientos internos para recoger, transportar, embalar, etiquetar y almacenar residuos.

- Definición del perfil del profesional o técnico responsable de la ejecución del Plan, así como, del personal encargado de operarlo.

D.S. 148/03 RISPTEL Párrafo II, De las actividades que realizan Operaciones de Reuso y/o Reciclaje

Artículo 52

El uso de residuos peligrosos como insumo de cualquier actividad será autorizado por la Autoridad Sanitaria cuando no implique riesgo para la salud pública o al medio ambiente.

Artículo 53

Los establecimientos que reusen sus residuos peligrosos y los que reciclen tales residuos en cantidades no superiores a 12 kilogramos anuales cuando se trate de residuos tóxicos agudos o 12 toneladas cuando se trate de otros residuos peligrosos, deberán mantener un sistema de registro que consigne el tipo y cantidad de los residuos eliminados

Artículo 26

El Plan de Manejo de RISPTEL debe privilegiar opciones de sustitución en la fuente, minimización y reciclaje cuyo objetivo sea reducir la peligrosidad, cantidad y/o volumen de residuos que van a disposición final y deberá contemplar a los menos los siguientes aspectos;

Artículo 86

Las operaciones de eliminación a las que pueden someterse los residuos peligrosos serán solamente las que señalan a continuación:



A) Operaciones que no pueden conducir a la recuperación de recursos, el reciclaje, la regeneración, el reuso u otros usos

- A.1 Depósito permanente dentro o sobre la tierra (por ejemplo: en minas subterráneas)
- A.2 Tratamiento en el suelo (por ejemplo: biodegradación de desperdicios líquidos o lodos en el suelo, etc)
- A.3 Rellenos de seguridad
- A.4 Tratamiento biológico no especificado en otra operación de este artículo que de lugar a compuestos o mezclas finales que se eliminen mediante cualquiera de las operaciones indicadas en esta tabla.
- A.5 Tratamiento físico químico no especificado en otra operación de este artículo que de lugar a compuestos o mezclas finales que se eliminen mediante cualquiera de las operaciones indicadas en esta tabla (por ejemplo evaporación, secado, calcinación, neutralización, precipitación, etc.)
- A.6 Incineración en tierra
- A.7 Almacenamiento de residuos por períodos prolongados

B) Operaciones que pueden conducir a la recuperación de recursos, el reciclaje, la regeneración, el reuso u otros usos.

- B.1 Utilización como combustible, que no sea la incineración directa, u otros medios de generar energía.
- B.2 Recuperación o regeneración de solventes.
- B.3 Reciclaje o recuperación de sustancias orgánicas que no se utilizan como solventes.
- B.4 Recuperación o regeneración de metales y compuestos metálicos.
- B.5 Reciclaje o recuperación de otras materias inorgánicas.
- B.6 Regeneración de ácidos o bases.
- B.7 Recuperación de componentes utilizados para reducir la contaminación.

- B.8 Recuperación de componentes provenientes de catalizadores.
- B.9 Recuperación o reutilización de aceites usados.
- B.10 Tratamiento de suelos en beneficio de la agricultura o el mejoramiento ecológico.
- B.11 Utilización de residuos peligrosos resultantes de cualquiera de las operaciones numeradas de B.1 a B.10.
- B.12 Intercambio de residuos para someterlos a cualquiera las operaciones numeradas de B.1 a B.11.



GESTION INTEGRAL DE LAS CENIZAS GENERADAS POR LA UTILIZACION DEL COKE DE PETROLEO

4. CONCLUSIONES

ENAP Refinerías BioBio, es la única empresa en Chile que fabrica Carbón (coque) de Petróleo, a partir de los compuestos pesados del petróleo crudo. (coquificación retardada).

Petropower Energía (Foster Wheeler), es la única termoeléctrica en Chile, con una caldera de lecho fluidizado de caliza, y por tanto la única que genera este tipo de cenizas resultantes de la cogeneración eléctrica.

De los periodos de seguimiento y muestreo a las cenizas, es posible observar que todos los valores de los análisis inorgánicos que se encuentran en el art. 14° del D.S. 148/04, están por debajo de las concentraciones máximas permisibles (no son tóxicas por lixiviación)

- No se observa niveles de reactividad en las cenizas (sulfuro y cianuro)
- No presenta característica de corrosividad



5. REFERENCIAS

Ministerio del Interior (MININT) (1980) Constitución Política de Chile.

Ministerio Secretaría General de la Presidencia (MINSEGPRES) (1994) Ley N°19.300. Ley de Bases Generales sobre el Medio Ambiente.

Ministerio Secretaría General de la Presidencia (MINSEGPRES) (2002) D.S. N°95; Modifica Reglamento Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental.

Ministerio de Salud (MINSAL) (2004) D.S. N° 148; Reglamento Sanitario sobre Residuos Peligrosos.

Decreto Ley N°2.763/79, publicado en el D.O. el 3 de Agosto de 1979.

Ministerio Secretaría General de la Presidencia MINSEGPRES (1998) D.S. N° 59; Establece Norma de Calidad Primaria para Material Particulado Respirable MP10, en Especial de los Valores que Definen Situaciones de Emergencia. Modifica el D.S. N° 185/91, del Ministerio de Minería y la Res. Ex. N° 369, de 1988, del Ministerio de Salud. Última Modificación D.O. 11 de Septiembre de 2001.

Ministerio Secretaría General de la Presidencia (MINSEGPRES) (2001) D.S. N° 45; Modifica D.S. 59 de 1998 que establece norma de calidad primaria anual para material particulado respirable MP10.

VI. ESTUDIO DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO PARA APLICACIONES EN INGENIERIA VIAL

Guillermo Thenoux, Felipe Halles y Juan Pablo Bellolio
 Centro de Ingeniería e Investigación Vial (CIIV)
 División Ingeniería y Gestión de la Construcción
 Pontificia Universidad Católica de Chile

I. INTRODUCCION

1.1 ANTECEDENTES GENERALES

La Planta Cogeneradora Petropower, ubicada en las instalaciones de ENAP Refinerías Bío-Bío, utiliza tecnología de combustión de lecho fluido para producir energía eléctrica en base a "coke" de petróleo. El proceso de cogeneración incluye la adición de caliza a la caldera, para reducir la emisión de SO_x a la atmósfera. Como subproducto de la combustión de dichos materiales, se produce una gran cantidad de cenizas, denominadas cenizas FBC, las que se pueden dividir en 3 grupos:

- **Ceniza volante (FA):**
Corresponde a la fracción más fina, la cual es atrapada en los colectores de sacos ("baghouse").
- **Ceniza de fondo (BA):**
Está compuesta por partículas de tamaño mayor a 0,075 mm; esta ceniza precipita al fondo de la caldera y se extrae por gravedad.

- **Ceniza combinada (FBA):**
Corresponde a la mezcla de volante y de fondo, que se produce al mezclarse ambas en el silo de almacenamiento. Esta ceniza se puede encontrar en estado seco (FBA-d) o hidratada (FBA-h) en los depósitos sanitarios.

De acuerdo a la literatura y experiencias anteriores, mayoritariamente internacionales, las cenizas FBC pueden ser utilizadas para estabilizar suelos.



ESTUDIO DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO PARA APLICACIONES EN INGENIERIA VIAL

1.2 OBJETIVOS Y ALCANCES DEL ACTUAL PROYECTO

El objetivo general del proyecto es evaluar técnicamente el aporte estructural de las cenizas FBC, cuando éstas son utilizadas en la estabilización de materiales granulares.

Los objetivos específicos del proyecto son:

- Establecer los rangos de las dosis de ceniza a utilizar en la estabilización de suelos.
- Evaluar el aporte estructural de capas estabilizadas con ceniza FBC para establecer espesores recomendables de construcción según las condiciones del suelo de apoyo y tipo de material utilizado en la estabilización.
- Definir su forma de aplicación y estudiar la forma en que la ceniza quedará integrada en la matriz de suelo compactada.
- Realizar pruebas a escala real de estabilización de suelos con objeto de evaluar y contrastar los resultados de terreno con resultados de laboratorio.
- Evaluar el deterioro superficial de la capa estabilizada con ceniza FBC sometida a condiciones de tránsito y clima húmedo.
- Estudiar la necesidad de utilizar superficies protectoras del tipo sellos o lechadas asfálticas.

En este documento se presentan antecedentes generales de los mecanismos de estabilización y resultados preliminares de las etapas del proyecto que están en ejecución. A la fecha, este proyecto está en plena fase de estudio, por lo cual los antecedentes que aquí se presentan son preliminares. Lo anterior implica que es necesario continuar con los estudios, en cada uno de los ítems antes definidos, para obtener conclusiones claras y confiables.



2. CONSIDERACIONES PARA LA APLICACION

2.1 ESTABILIZACION DE SUELOS

2.1.1 Antecedentes generales

El propósito de la estabilización de suelos es mejorar el comportamiento mecánico y físico de las distintas capas granulares que conforman un camino, tales como bases o subbases, carpetas de rodado y subrasante. También permite modificar ciertas propiedades del suelo con la finalidad que éste resista mejor la acción de agentes externos, tales como el agua y el tránsito. Existen dos vías para estabilizar un suelo: estabilización mecánica y estabilización química.

Tradicionalmente, la estabilización mecánica se define como un proceso que consiste en el mejoramiento de las propiedades físicas y mecánicas de un suelo sin la adición de materiales químicos, distinguiéndose dos procedimientos: mezcla de diferentes tipos de suelo y compactación. Por su parte, la estabilización química es utilizada como complemento de la estabilización mecánica. Consiste en mejorar las propiedades físicas y/o mecánicas del suelo mediante la adición de un producto químico, de manera de producir un cambio de las propiedades moleculares superficiales de los granos (partículas) de suelo y/o la adherencia entre ellos.

Los estabilizadores químicos pueden modificar diferentes propiedades del suelo, tales como plasticidad, compresibilidad y permeabilidad, pero el principal interés es usualmente incrementar la resistencia del suelo y mejorar su comportamiento en presencia de agua. Las propiedades de desempeño del suelo, que son deseables de modificar, son:

- **Capacidad de soporte**

Está asociada a la resistencia mecánica de la capa granular en el pavimento. Un suelo de mayor calidad será capaz de resistir las tensiones a que está sometido en el pavimento sin deformarse. Esta propiedad, además, debe perdurar en el tiempo ante la continua acción de las cargas de tránsito (efecto de fatiga).

- **Estabilidad bajo agua**

Se refiere al desempeño del suelo en la presencia de agua. Si el suelo va a estar expuesto a la acción del agua es recomendable que sus propiedades mecánicas no se reduzcan considerablemente cuando se humedece o satura.

- **Estabilidad volumétrica (ante cambios de humedad o ciclos hielo-deshielo)**

Se refiere a la capacidad del suelo de resistir los efectos de la humedad y los ciclos hielo-deshielo sin cambiar significativamente de volumen. Los cambios de humedad en suelos inestables provocan presiones por expansión, las cuales pueden generar fisuras o deformaciones en capas adyacentes.

- **Impermeabilidad**

Para impedir que el agua penetre en las capas inferiores, especialmente cuando la capa estabilizada sirve de superficie de rodado.

- **Resistencia a la abrasión**

Se refiere a la capacidad de resistir los esfuerzos producidos por la tracción que producen los neumáticos sobre la superficie de rodado. Esta propiedad se requiere en suelos o materiales que estarán expuestos al tráfico (capas de rodado).

- **Trabajabilidad**

Algunos agentes químicos facilitan la extensión y compactación del material granular.

Los agentes estabilizadores químicos "tradicionales" son el asfalto, la cal y el cemento, los cuales son ampliamente usados en el mundo, y sobre los cuales existen normas y procedimientos establecidos.

En este capítulo se describen las principales características del uso del cemento, la cal y las cenizas como agentes estabilizadores cementantes.

2.1.2 Estabilización de suelos con cemento

El cemento Portland se define como un "material pulverizado muy fino, de naturaleza inorgánica, el cual al ser mezclado con agua endurece tanto al aire como bajo agua, resultando en un producto que en su mayor parte es insoluble y que exhibe altas resistencias mecánicas". El cemento Portland está compuesto principalmente por silicatos y aluminatos de calcio hidráulicos (C3S, C2S y C3A). Cuando entra en contacto con el agua, se produce una pasta de cemento (cemento + agua) donde se producen las reacciones de hidratación, en las cuales los silicatos y aluminatos de calcio forman productos de hidratación, que en el tiempo dan lugar a una masa endurecida conocida como pasta de cemento hidratada.

(a) Mecanismo de Estabilización de Suelos

El objetivo de estabilizar un suelo con cemento es básicamente el incremento de la resistencia mecánica gracias a la formación de agentes cementantes, siendo un efecto secundario la modificación de algunas propiedades físicas del suelo.

En limos y arcillas, la formación de agentes cementantes pega una porción de las partículas finas del suelo formando una pasta de cemento, la cual encierra a las partículas no unidas, esto crea una matriz continua con una estructura celular, de la cual depende la resistencia. Puesto que



ESTUDIO DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO PARA APLICACIONES EN INGENIERIA VIAL

la matriz fija las partículas finas, el cemento reduce la plasticidad e incrementa la resistencia al corte del suelo. La adición de cemento al suelo también reduce su susceptibilidad a cambios volumétricos por variaciones de humedad o ciclos hielo / deshielo.

En suelos granulares el efecto de cementación es similar al que ocurre en el hormigón, la única diferencia es que la pasta de cemento no llena todos los vacíos del agregado debido a que las cantidades de cemento utilizadas son significativamente menores, luego la pasta de cemento formada pega las partículas gruesas sólo en ciertos puntos, llamados puntos de contacto (no se forma una matriz continua).

(b) Propiedades de los Suelos Estabilizados con Cemento

Las propiedades de los suelos estabilizados con cemento dependen en gran medida del tipo de suelo (granular o fino), densidad y contenido de agua, entre otros factores. Las principales propiedades físicas y mecánicas que pueden ser modificadas son:

- **Características de compactación**
Generalmente se produce un cambio, tanto en la densidad máxima que se obtiene como en la humedad óptima de compactación (puede aumentar o disminuir dependiendo del tipo de suelo).
- **Resistencia**
Aumenta la resistencia mecánica del suelo estabilizado. La resistencia depende principalmente del tipo de suelo (granular o fino) y del contenido de cemento. Se pueden alcanzar resistencias de hasta 70 kgf/cm^2 para suelos finos y hasta 150 kgf/cm^2 para suelos granulares, dependiendo de la dosis de cemento.

- **Retracción**

Los suelos estabilizados con cemento exhiben retracción producto del curado y secado. La magnitud de la retracción depende del tipo de suelo, dosis de cemento, dosis de agua y condiciones de curado

(c) Consideraciones al Estabilizar Suelos con Cemento

- **Aplicaciones**

La estabilización con cemento es ampliamente usada en caminos pavimentados, para la estabilización de bases y subbases, sin embargo, no es un estabilizador apropiado para carpetas de rodado de grava o tierra. Cuando se utilizan bajas dosis de cemento la carpeta no resiste la acción abrasiva del tránsito, produciéndose el desprendimiento de áridos, por lo tanto en estos casos se requiere la construcción de una superficie de rodado (o capa de protección) sobre las capas estabilizadas, por ejemplo tratamientos superficiales asfálticos.

- **Programación de la Construcción**

Es importante indicar que un atraso en la compactación de los suelos estabilizados con cemento puede producir una pérdida tanto de densidad como de resistencia, por lo que es importante planificar las operaciones de construcción de modo que la compactación se realice en cuanto el suelo esté mezclado con el cemento.

- **Suelos con Materia Orgánica**

Algunos compuestos orgánicos de bajo peso molecular pueden actuar como retardadores del proceso de hidratación del cemento y reducir la resistencia del suelo estabilizado.



- **Suelos con Sulfatos**

En el caso de suelos granulares, la presencia de sulfatos no produce necesariamente efectos negativos. Sin embargo en suelos finos las reacciones entre la arcilla y los sulfatos pueden ser perjudiciales para la estabilidad volumétrica del material. Es importante indicar que el uso de cementos resistentes a los sulfatos sólo tiene efecto en hormigones; en el caso de suelos finos estabilizados, los sulfatos producirán reacciones nocivas con cualquier tipo de cemento. Normalmente se especifica que las arcillas no deben contener más de un 1 % de sulfatos para poder ser estabilizadas con cemento.

2.1.3 Estabilización de suelos con cal

Cal es un nombre genérico utilizado para describir varios minerales, entre ellos el óxido de calcio o cal viva CaO y el hidróxido de calcio, también llamado cal apagada o cal hidratada Ca(OH)_2 . La cal se utiliza para estabilizar suelos con un contenido importante de arcilla. Gravas y arenas no se pueden estabilizar con cal, a no ser que se adicione algún material que suministre compuestos puzolánicos presentes en la arcilla (alúmina y sílice).

(a) Mecanismos de Estabilización

La adición de cal a suelos finos produce diferentes reacciones que modifican las propiedades físicas y mecánicas del suelo tratado, entre ellas el intercambio catiónico y las reacciones puzolánicas de largo plazo, las cuales generan agentes aglomerantes y cementantes que aumentan la resistencia mecánica de la arcilla.

(b) Propiedades de los Suelos Estabilizados con Cal

Las principales propiedades físicas y mecánicas de los suelos estabilizados con cal son:

- **Estabilidad frente a la acción del agua**
Se reduce la plasticidad de la arcilla, debido básicamente al intercambio catiónico, que reduce el espesor de la doble capa de las partículas arcillosas. Esto implica que el suelo es menos sensible a cambios de humedad.

- **Estabilidad volumétrica**
Mejora la estabilidad volumétrica, se reduce el potencial de hinchamiento y contracción debido a cambios de humedad.

- **Características de compactación**
La densidad máxima compactada seca se reduce en comparación con un suelo no tratado, y el contenido de humedad óptimo se incrementa al aumentar el contenido de cal. Además, la curva humedad-densidad es más llana.

- **Resistencia**
Aumenta la resistencia mecánica del suelo estabilizado.

- **Autoreparación**
Los suelos estabilizados con cal tienen una propiedad conocida como autoreparación (healing), que consiste en que mientras haya cal disponible en el suelo, cualquier fisura que se produzca puede ser 'autoreparada' mediante la reacción entre las paredes de la fisura, siempre y cuando haya agua disponible.
- (c) Consideraciones Importantes en la Estabilización con Cal.



ESTUDIO DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO PARA APLICACIONES EN INGENIERIA VIAL

- **Tipos de Suelo a Estabilizar con Cal**

Como se mencionó previamente, es recomendable que el suelo a estabilizar con cal contenga sobre un 10% de material arcilloso, como mínimo. La arcilla provee los compuestos puzolánicos (sílice y alúmina) necesarios para el desarrollo de los agentes cementantes.

- **Uso de los Suelos Estabilizados con Cal**

Los suelos estabilizados con cal no pueden ser usados como carpeta de rodado, dado que en general no tienen una buena resistencia a la abrasión. El uso más eficiente de la estabilización con cal es en la estabilización de subrasantes arcillosas, o en el mejoramiento de materiales de base o subbase con alto contenido de material fino (sobre los límites permitidos para bases y subbases, que normalmente es alrededor del 10 %).

- **Suelos con Sulfatos**

Algunas arcillas tienen un contenido importante de sulfatos, lo que puede traer consecuencias negativas para la estabilización con cal. Los sulfatos, en conjunto con la sílice, alúmina, cal y agua, producen reacciones expansivas al producirse sulfatos de calcio hidratados, especialmente trisulfatos (entre ellos, etringita). Normalmente se especifica que las arcillas no contengan más de un 1% de sulfatos para ser estabilizadas con cal.

2.1.4 Estabilización de suelos con cenizas volantes tradicionales

El término ceniza volante se usa para describir cualquier residuo particulado fino que se precipita de los gases de escape provenientes de calderas que queman combustibles sólidos. La mayor parte de las cenizas volantes se produce en plantas generadoras de energía eléctrica que funcionan en base a carbón. Las cenizas son transportadas en

suspensión por los gases de escape, y recolectadas en sistemas mecánicos (ciclones o colectores de sacos) o electrostáticos. La principal característica de la ceniza volante es su naturaleza puzolánica, por lo cual puede tener un uso como material cementante. La puzolana se puede definir como "un material silíceo o silíceo-aluminoso, que en sí mismo no tiene o tiene muy pocas propiedades cementantes; pero cuando está en forma de polvo muy fino y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el hidróxido de calcio (a temperatura ambiente), formando compuestos que tienen propiedades cementantes".

Las cenizas volantes tradicionales contienen sílice, aluminio y hierro y normalmente no reaccionan con agua. La ASTM define dos tipos de cenizas volantes, Clase F y Clase C. Las cenizas Clase C provienen de carbones subbituminosos y contienen la mayor cantidad de cal, por lo cual reaccionan con agua. Las cenizas Clase F provienen de carbones bituminosos y contienen menores cantidades de cal y mayores cantidades de compuestos puzolánicos.

Cuando se utilizan cenizas volantes tradicionales en la estabilización de suelos, es necesario adicionar un agente activador, normalmente cal o cemento. El agente activador provee cal, la cual al hidratarse produce hidróxido de calcio, reaccionando con los compuestos puzolánicos de las cenizas (reacción puzolánica). Existe gran cantidad de información sobre el uso de las cenizas volantes en conjunto con la cal, no así en el caso del cemento. Esto porque el uso de cemento como agente activador aumenta los costos de la estabilización.

(a) Mecanismos de Estabilización

La base de la acción cementante de las cenizas volantes es la reacción puzolánica. La reacción puzolánica se produce entre



la sílice y alúmina, y la cal hidratada o hidróxido de calcio Ca(OH)_2 . La reacción puzolánica es relativamente lenta y se produce en el mediano y largo plazo. Por ello, en algunos proyectos se adiciona cemento para acelerar la ganancia de resistencia en el corto plazo.

(b) Propiedades de los Suelos Estabilizados con Cenizas Volantes

Las propiedades de los suelos estabilizados con ceniza volante dependen en gran medida del tipo de suelo (granular o fino), densidad y agente activador, entre otros factores. Las principales propiedades físicas y mecánicas que pueden ser modificadas son:

- **Características de compactación**

Generalmente se produce un cambio, tanto en la densidad máxima que se obtiene como en la humedad óptima de compactación. En el caso de la Cal como agente activador, la densidad máxima seca disminuye, mientras que la humedad óptima aumenta.

- **Resistencia**

Aumenta la resistencia mecánica del suelo estabilizado. La resistencia depende principalmente del tipo de suelo (granular o fino) y del contenido de ceniza. El ensayo de resistencia a la compresión no confinada es el ensayo más ampliamente usado para medir la efectividad de la estabilización con cenizas, aunque también es posible observar el incremento de resistencia mediante el ensayo de CBR.

- **Estabilidad volumétrica**

Mejora la estabilidad volumétrica de los suelos plásticos, se reduce el potencial de hinchamiento y contracción debido a cambios de humedad.

(c) Consideraciones Importantes en la Estabilización con Ceniza Volante.

- **Uso de los suelos estabilizados con ceniza volante**

La ceniza volante no es un estabilizador apropiado para carpetas de rodado de grava o tierra, ya que la carpeta no resiste la acción abrasiva del tránsito, produciéndose el desprendimiento de áridos, por lo tanto en estos casos se requiere la construcción de una superficie de rodado (o capa de protección) sobre las capas estabilizadas, por ejemplo tratamientos superficiales asfálticos.

- **Programación de la Construcción**

Es importante indicar que un atraso en la compactación de los suelos estabilizados con ceniza volante (y algún agente activador) puede producir una pérdida tanto de densidad como de resistencia, por lo que es importante planificar las operaciones de construcción de modo que la compactación se realice en cuanto el suelo esté mezclado con las cenizas.

- **Tipo de Suelos**

Algunas arcillas tienen un contenido importante de sulfatos, lo que puede traer consecuencias negativas para la estabilización con ceniza volante. Normalmente se especifica que las arcillas no contengan más de un 10% de sulfatos para ser estabilizadas. Por otra parte, los suelos orgánicos también son difíciles de estabilizar usando ceniza volante (Fuente: Fly Ash Facts for Highway Engineers).



ESTUDIO DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO PARA APLICACIONES EN INGENIERIA VIAL

2.2 ANTECEDENTES SOBRE LA UTILIZACION DE CENIZAS DE CALDERAS DE LECHO FLUIDO

El tipo de ceniza que se estudia en la presente investigación es muy diferente a las cenizas producidas en calderas convencionales, tanto en estructura como composición química. No obstante, las propiedades que poseen los materiales estabilizados son similares a las que se obtienen en las estabilizaciones con materiales tradicionales (cal, cemento, etc.) por lo cual la metodología de estudio se ajusta a lo definido en los capítulos anteriores.

2.2.1 Cenizas de calderas de lecho fluido

La Combustión de Lecho Fluido (FBC: Fluidized Bed Combustion) es una tecnología que permite utilizar carbón con alto contenido de azufre en la generación de energía eléctrica. Para minimizar las emisiones de SO_x que produce este tipo de combustibles, se adiciona un elemento para la desulfurización de los gases de combustión, por ejemplo, caliza. La caliza introducida en la caldera captura el azufre presente en el carbón y así reduce la polución ambiental (emisión de SO_x).

Las cenizas de calderas de lecho fluido, o cenizas FBC, se diferencian de las cenizas tradicionales, principalmente por su bajo contenido de compuestos puzolánicos (sílice y alúmina) y su alto contenido de cal y sulfatos. Es decir, en estricto rigor no sería correcto el uso del término ceniza volante tal como lo describen algunas especificaciones (por ejemplo la ASTM).

Las cenizas FBC contienen importantes concentraciones de cal (óxido de cal) y sulfato de calcio ($CaSO_4$, anhidrita), producto de la reacción entre el azufre del carbón y la caliza incorporada. Por esta razón, la ceniza FBC presenta un

doble mecanismo de estabilización. Por una parte entrega las propiedades de la cal (intercambio catiónico y reacciones puzolánicas) y por otro, la anhidrita hace que las cenizas FBC sean muy reactivas cuando entran en contacto con el agua, formando minerales secundarios (yeso y etringita), en etapas tempranas de hidratación (primeros días o semanas) que permiten unir partículas y producir masas cementadas que tienen resistencias a la compresión comparables a las de un hormigón pobre (70 a 100 kg/cm^2).

Sin embargo, las reacciones de hidratación y formación de etringita pueden continuar incluso por largos periodos de tiempo (hasta meses o años), produciendo presiones por expansión que pueden causar hinchamiento y una reducción de la resistencia a la compresión. Por otro lado, si no se logra una buena impermeabilidad, el acceso de agua y CO_2 al interior del material produce reacciones a partir del yeso y la etringita, con lo que se forman minerales secundarios como el carbonato de calcio reduciendo la durabilidad del material (Fuente: Universidad de Purdue).

2.2.2 Utilización de cenizas FBC

La principal fuente de información sobre el uso de cenizas FBC proviene del trabajo realizado en el Departamento de Servicio Exterior de la Universidad Purdue en West Lafayette, Indiana, donde se lleva a cabo un programa de manejo de todo tipo de residuos, en particular de varios tipos de cenizas.

(a) Estabilización de Suelos

No existen muchos antecedentes sobre el uso de cenizas FBC en estabilización de suelos. La Universidad Purdue realizó algunas pruebas entre 1995 y 1999, sin embargo se abandonó dicha línea de investigación. La razón por la cual la



Universidad Purdue dejó de estudiar la estabilización de suelos con cenizas FBC, tiene que ver con la durabilidad de la estabilización. Descubrieron que al cabo de dos o tres años, al transformarse la etringita en minerales secundarios, se perdía la estabilización y los caminos se tornaban polvorientos.

Cabe hacer notar que la investigación de dicha universidad se realizó en carpetas de rodado, y que además se buscaba un método de estabilización permanente para caminos secundarios.

(b) Rellenos

La Universidad Purdue ha utilizado las cenizas FBC para construir lo que han llamado un relleno estructural. Esto corresponde al relleno controlado de un antiguo pozo de empréstito de material, sin embargo, en el futuro podría eventualmente ser utilizado como terraplén para un camino o áreas verdes.

3. ESTUDIOS DESARROLLADOS Y TRAMO DE PRUEBA A ESCALA REAL

3.1 ANTECEDENTES GENERALES

En el presente estudio se proyectó la realización de diversos estudios a nivel de laboratorio y la materialización de 2 tramos de prueba, el primero de los cuales se realizó en un camino interior de la planta de ENAP Refinerías Bío Bío, cuyos resultados preliminares se presentan a continuación.

En el proceso de diseño de mezclas de este tramo de pruebas, se definieron tanto la dosis de ceniza FBC como la cantidad de agua necesaria para maximizar la resistencia mecánica de la base granular estabilizada. A partir de lo anterior, se determinó que el porcentaje de ceniza FBC que maximiza la resistencia del suelo estabilizado corresponde a un 6,4% respecto al peso del material granular.



ESTUDIO DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO PARA APLICACIONES EN INGENIERIA VIAL

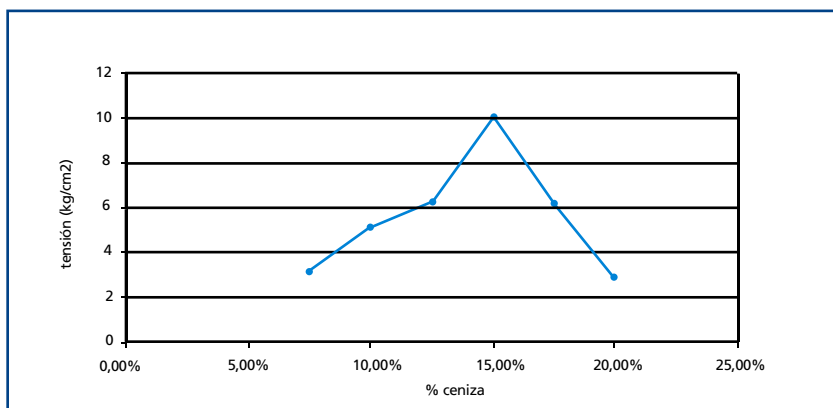


Figura 1. Resultados Ensayo UCS para Suelo Tramo de prueba ENAP.

La Figura 1, presenta los resultados de los ensayos de compresión no confinada realizados al material del tramo de pruebas estabilizado con ceniza FBC. El valor de 15% obtenido en la figura es en relación al material bajo malla 3/8", lo cual equivale a un 6,4% respecto del peso total del material.

3.2 DESCRIPCION DEL TRAMO DE PRUEBAS

El tramo de pruebas fue construido en el camino de acceso de los contratistas en la planta de ENAP Refinerías Bio Bío ubicada en Talcahuano. La **Figura 3.2** presenta un esquema con la configuración definitiva de este, donde se definen las características de cada subtramo.

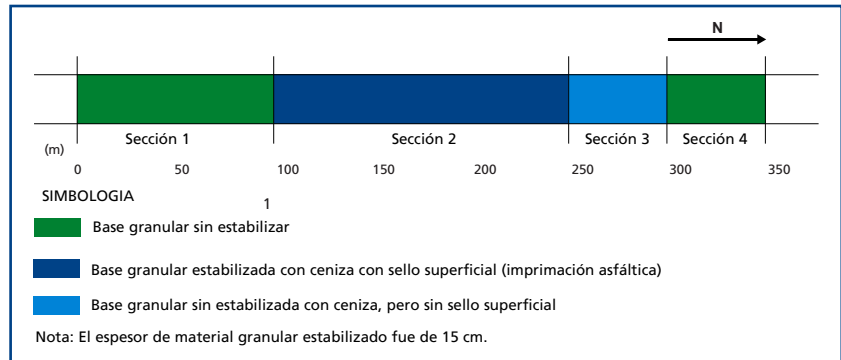


Figura 2. Configuración Tramo de Prueba

Como se puede apreciar de la **Figura 2**, el tramo de pruebas posee 2 tramos patrón (Secciones 1 y 4), los cuales fueron contruidos sin la incorporación de ceniza. Estos tramos tuvieron como objetivo contrastar en terreno, bajo las mismas condiciones de solicitaciones de tránsito y clima, el desempeño de los tramos estabilizados con ceniza FBC con el desempeño de tramos normales.

3.3 EVALUACION Y SEGUIMIENTO PRELIMINAR

La evaluación preliminar efectuada sobre el tramo de pruebas se realiza sobre la base de 2 elementos principales: Evaluación Funcional y Evaluación Estructural.

La evaluación funcional permite definir el desempeño superficial que ha tenido el tramo durante el período de análisis, Respecto a esto, es posible afirmar que el tramo de pruebas ha tenido un adecuado desempeño. Las Figuras 3 y 4, presentan el estado del tramo luego de 1 mes abierto al tráfico. A la fecha, se está realizando el seguimiento correspondiente con el fin de establecer el grado de deterioro que tendrá en el tiempo la superficie del tramo debido a las acciones del tránsito y el clima,



Figura 3. Sección 2 húmeda.



Figura 4. Sección 2 seca.

La evaluación estructural permite definir el la capacidad de soporte o resistencia que posee el material estabilizado con ceniza FBC. Respecto a esto, durante los días posteriores a la construcción, la base estabilizada fue evaluada mediante el uso del Martillo Clegg. Los resultados del seguimiento se presentan en la Figura 5. En ella se puede apreciar que el aumento de resistencia a los 14 días fue de 3,5 veces la resistencia inicial.

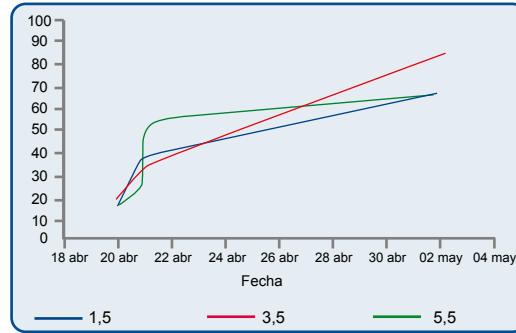


Figura 5. Evolución capacidad de soporte tramo de pruebas ENAP

4. CONCLUSIONES PRELIMINARES

Sobre la base de los antecedentes recopilados y las actividades realizadas tanto en terreno como en laboratorio, es posible realizar una serie de afirmaciones, las cuales se detallan a continuación:

- La ceniza FBC compuesta seca (FBA.d), proveniente de la planta Petropower, ubicada en las instalaciones de ENAP refinерías Bío Bío, se puede utilizar para la estabilización de bases granulares. Los ensayos realizados tanto a nivel de laboratorio como de terreno han demostrado que la utilización de ceniza FBC genera un aumento de la capacidad de soporte de los materiales granulares estabilizados.
- La evaluación estructural de las capas granulares estabilizadas se realiza en dos etapas: La primera para evaluar el aumento de resistencia inicial y la segunda para evaluar la capacidad estructural definitiva del material. A la fecha solo se ha realizado la primera etapa, y en ella fue posible establecer que el material estabilizado logró en promedio triplicar su resistencia inicial durante los primeros 15 días, para el material granular del tramo de prueba analizado.



ESTUDIO DE CENIZAS DE COKE DE PETROLEO PARA APLICACIONES EN INGENIERIA VIAL

- No se tienen a la fecha resultados concretos respecto de la posible utilización de la ceniza FBC como agente estabilizador de materiales finos de subrasante de origen arcilloso. Es necesario realizar estudios adicionales para evaluar el posible efecto expansivo que podría generar el uso de esta ceniza en suelos arcillosos por su alto contenido de sulfatos.
- Dado que el espectro de materiales es muy amplio, es necesario realizar un factorial de ensayos detallado a nivel de laboratorio, de tal forma de definir aquellos materiales en los cuales la ceniza FBC posee un mejoramiento marginal o eventualmente no se recomiende su utilización. Tal factorial de ensayos está considerado en el presente proyecto y está en proceso de desarrollo.
- Es necesario se realice un estudio más acabado de la capacidad de soporte en terreno que poseerán distintos materiales estabilizados con ceniza FBC. Este ítem no está considerado en el presente proyecto y se recomienda su estudio para la siguiente etapa de investigación.
- Es necesario investigar el efecto que producen distintos tipos de superficie de rodado, debido a que se comprobó en esta etapa que el material estabilizado con ceniza FBC no es capaz de resistir la abrasión generada por los vehículos.
- Es necesario realizar un estudio respecto a las tecnologías constructivas disponibles, con objeto de definir la mejor opción que garantice una mezcla homogénea entre la ceniza FBC, el agua y el material a estabilizar.



GESTION INTEGRAL DE LAS
CENIZAS GENERADAS POR
LA UTILIZACION DEL
COKE DE PETROLEO



Universidad de Concepción



**Centro de Ciencias Ambientales
EULA-CHILE**



GOBIERNO DE CHILE
COMISION NACIONAL
DEL MEDIO AMBIENTE
CONAMA BIO BIO



GOBIERNO DE CHILE
MINISTERIO DE SALUD
SECRETARIA REGIONAL MINISTERIAL
REGION DEL BIO BIO