

Factibilidad del aprovechamiento energético de neumáticos usados en la gran minería del cobre mediante pirólisis

Feasibility of harnessing energy used in copper mining tires by pyrolysis

Carolina Flores Vargas¹, Liliana Escalón Campos²

RECIBIDO: 20/10/2015 APROBADO: 22/12/2015

RESUMEN

Con el objeto de responder a la problemática ambiental de los residuos de neumáticos usados en grandes cantidades generados por la gran minería del cobre, se propuso y se probó experimentalmente el aprovechamiento energético de los neumáticos, basándose en la descomposición térmica del caucho a altas temperaturas y en ausencia de oxígeno, obteniendo como resultados tres productos principales en fases: líquida, gaseosa y sólida.

El trabajo experimental de la pirólisis se llevó a cabo en dos reactores cilíndricos de acero inoxidable en serie y alimentados por nitrógeno atmosférico. Las variables de operación que se estudiaron fueron: la masa inicial de materia prima, el tamaño de partícula, el caudal de N₂ y la temperatura en ambos reactores, dando como resultado que esta última variable es la que tiene mayor influencia sobre las características de los productos obtenidos. Finalmente, se demostró la factibilidad técnica y ambiental de la pirólisis, proponiéndose una alternativa de gestión para los neumáticos usados en la minería del cobre, constituida por cuatro etapas principales: trituración, separación, pirólisis y cogeneración de energía eléctrica, la cual se recomendó a escala piloto.

Palabras clave: Neumáticos, aprovechamiento energético, pirólisis, descomposición térmica, factibilidad técnica y ambiental.

ABSTRACT

In order to respond to the environmental problem of waste used in large quantities generated by copper mining, tire was proposed and experimentally tested, the energy use of the tires based on the thermal decomposition of rubber at high temperatures and in the absence of oxygen, obtaining as results three main products in phases: liquid, gaseous and solid. The pyrolysis experimental work was conducted on two stainless steel cylindrical reactors in series and fed by atmospheric nitrogen. Operating variables studied were: initial mass of raw material, the particle size, the N₂ flow rate and temperature in both reactors, resulting in the latter variable has the greatest influence on the characteristics of the products obtained. Finally the technical and environmental feasibility of pyrolysis is demonstrated, proposing an alternative management for tires used in copper mining consists of four main stages: crushing and separation, pyrolysis and electricity cogeneration, which recommended a pilot scale.

Keywords: tires, energy use, pyrolysis, thermal decomposition, the technical and environmental feasibility.

1 Universidad de Chile. Dirección postal Av. Angamos 071, Antofagasta, Chile.

2 Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Ciudad universitaria, Lima 1, Perú.

I. INTRODUCCIÓN

Debido a la rápida expansión del uso de vehículos, ya sea para fines personales, comerciales o industriales, existe alrededor del mundo una acumulación creciente de neumáticos usados, estimándose una tasa anual de 1,000 millones (Williams, 2002), que constituyen un problema ambiental cada vez mayor debido a que no son biodegradables y sus componentes son difíciles de recuperar (Mastral *et al*, 2000) (ATECH GRUP, 2001).

Las características voluminosas de estos residuos generan graves dificultades respecto del espacio para disponerlos, convirtiendo sus depósitos en reales bombas de tiempo, dada la probabilidad de generación de incendios con emisión de gases contaminantes. Ejemplo de esto es un incendio de 7 millones de neumáticos en Virginia en 1983, con una pluma de humo de 914 metros de alto y cerca de 81 km de longitud con emisión de contaminación al aire de tres estados que duró 9 meses (EPA, 1997). Se estima una generación de 2.5 millones de toneladas de neumáticos usados en EE.UU., 2.0 millones de toneladas en la Unión Europea y 0.5 millones en Japón (Fullana *et al*, 2000). En el caso chileno, la generación de neumáticos usados por la gran minería constituye un tema de gran importancia. Según Corfo (2003), cerca de 1,000 neumáticos mensuales son deshechados. Cada neumático usado por la gran minería pesa entre 2 y 3 toneladas. Consecuentemente, considerando la intensidad del desarrollo de la actividad minera y la gestión desarrollada actualmente, que se basa en la disposición de estos residuos al interior de las faenas, se requiere urgentemente que se investiguen alternativas de tratamiento que sean ambiental y técnicamente aceptables.

Existe la necesidad de búsqueda de fuentes de energía alternativas al consumo de combustible fósiles y el alto contenido de carbón y materia volátil de los neumáticos, con su alto poder calorífico, lo convierte en un excelente material para el aprovechamiento energético (González *et al*, 2001; Leung y Wang, 1999).

El análisis de la experiencia internacional respecto al tratamiento de los neumáticos desechados y el estudio de la factibilidad de aprovechamiento energético, mediante pirólisis, que es el objetivo de este estudio, puede plantearse como una aproximación a la solución del problema.

II. MATERIALES Y METODOLOGÍA

2.1. Materiales

2.1.1. Neumáticos usados de la gran minería

Existen diferentes tipos de neumáticos utilizados en la gran minería; los de mayor tamaño corresponden a los camiones, que normalmente pesan entre 2 y 3 toneladas, aunque ya se encuentra en el mercado un neumático que pesa 4 toneladas, el cual ya está siendo utilizado en algunas minas del norte grande. Los neumáticos de cargadores, en tanto, varían desde 1 a 2 toneladas de peso.

En cuanto a la estructura se utilizan principalmente dos tipos: uno con mallas de acero, que es el más usado, y otro con nylon. Ver Figuras N° 1 y N° 2.



Figura N° 1. Neumático reforzado con mallas de acero. Gentileza Minera. El Tesoro y empresa Bailac. Figura N° 2. Neumático con mallas de nylon.

El material de neumático utilizado en este estudio fue facilitado por una empresa minera ubicada en la II Región de Antofagasta y pertenece al neumático usado más típico de camiones de gran tonelaje, es decir, con mallas de acero, del cual fue retirado un trozo sin metal mediante herramientas manuales cortantes.

2.2.2. Equipos

La instalación experimental en la que se han llevado a cabo los experimentos de pirólisis de neumáticos consta de las siguientes partes:

a. Reactores

Se han utilizado dos sistemas de reacción. El primer sistema estaba constituido por dos reactores cilíndricos de aceros inoxidable conectados en serie, provistos de sistema de control de temperatura, sistema de control de flujo de gas de arrastre y de un sistema de sujeción de la cestilla contenedora de la muestra. Además de estos accesorios, la segunda de las unidades conectadas en serie posee en su parte inferior un orificio para la salida de gases y productos condensables. El segundo sistema de reacción consistía en un equipo termogravimétrico, constituido por una termo balanza modelo SETARAM TGA, que permite un registro continuo de los datos masa/temperatura/tiempo y en el que se puede llevar a cabo un estudio cinético preciso del proceso de pirólisis.

b. Sistema de calefacción y control de temperatura

El sistema de calefacción consta de dos hornos, que exteriormente presentan un contorno hexagonal mientras que interiormente son cilíndricos, en cuyo seno están instalados los reactores. Estos hornos están construidos en material cerámico, con sus resistencias pertinentes y forrados en chapa, alcanzando temperaturas de hasta 1,200 °C. Los hornos presentan una abertura lateral por donde se introducen sendos termopares conectados a un regulador que, en función de la señal procedente del termopar y de la regulación programada, puede variar el suministro de potencia al horno. El control de temperatura se realiza ajustando los parámetros del regulador para mantener una temperatura constante, según las exigencias de cada reacción, durante el tiempo deseado, con un error de ± 5 °C.

c. Sistema de control de alimentación de gas

El gas de arrastre utilizado como agente inerte en los procesos de pirólisis fue N_2 . Este gas, almacenado a presión, procede de una botella de acero provista de un manorreductor. Alimenta al reactor a través de una entrada situada en la parte superior de la primera de las unidades conectadas en serie. Para la regulación del caudal de N_2 , la instalación cuenta con un rotámetro.

d. Sistema de condensación y recogida de alquitranes

El objetivo de este sistema es garantizar que los productos condensables, los cuales están constituidos por una fase orgánica de alquitranes y una fase acuosa, se queden retenidos en los frascos condensadores, de tal manera que los gases impulsados por la corriente de nitrógeno sean conducidos al sistema de recolección de gases. El sistema de condensación consiste en un baño termostático, con hielo y agua, en el que se introducen tres frascos lavadores dispuestos en serie, de forma que el producto fluido de la pirólisis tenga un recorrido suficiente para ser enfriado y queden retenidos todos los condensables. Este sistema está situado, como se ha indicado, a la salida de la segunda de las unidades conectadas en serie. De ella saldrán arrastrados, mediante N_2 , los productos resultantes de la descomposición pirolítica.

e. Sistema de recolección de muestras gaseosas

Los gases provenientes del proceso pirolítico son conducidos por medio de un tubo de goma hasta un conjunto de 14 unidades de toma muestras, que cuentan con una llave de entrada y de salida y un septum en la parte central. Este último permite que mediante el uso de una jeringa se extraigan las muestras gaseosas para su análisis mediante cromatografía de gases.

f. Cromatógrafo

El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases KONIC modelo HRGC-4000 A, provisto de dos detectores de conductividad térmica y dos canales de inyección. El canal A está conectado a una columna Carboxen 1000 60/80 y el canal B a una columna Porapak Q 100/120, ambas de 3 m de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro. El equipo se completa con un ordenador conectado en línea, que permite registrar el cromatograma y calcular el área de cada uno de los máximos

cromatográficos. Los gases utilizados como portadores en el análisis cromatográfico fueron nitrógeno y helio.

2.2. Metodología

El esquema general de la instalación experimental se muestra en la siguiente Figura N° 3:

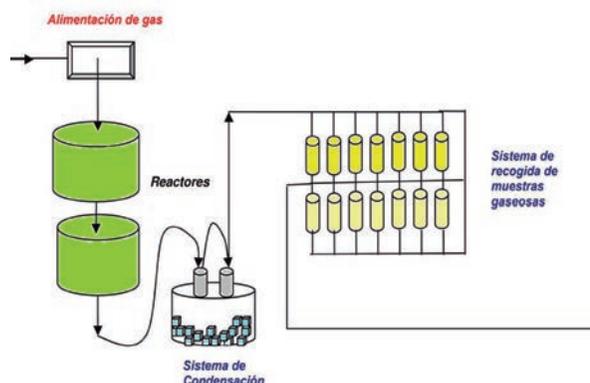


Figura N° 3: Esquema general de la instalación experimental

2.2.1. Preparación de materia prima

El caucho proveniente de neumáticos usados por camiones de la minería de cobre de Chile, fue triturado y tamizado, obteniendo los siguientes tamaños de partículas: $0,63 < \phi < 1$ mm, $1 < \phi < 1,6$ mm, $1,6 < \phi < 2$ mm y $2 < \phi < 2,5$ mm.

2.2.2. Experimento de pirólisis

En total se hicieron 14 experimentos para cuatro series de análisis considerando tres tamaños de partículas (0,63 a 1 mm, 1 a 1,6 mm, 1,6 a 2 y 2 a 2,5 mm), tres flujos de gas de arrastre N_2 (100, 150 y 200 $cm^3 \cdot min^{-1}$), cuatro masas iniciales (2,5, 5,0, 7,5 y 10 g) y cinco temperaturas en ambos reactores (525, 650, 750, 850 y 925 °C). Las operaciones realizadas durante cada una de los experimentos fueron: primero, una vez que la muestra fue pesada e introducida al reactor, se abre el flujo de nitrógeno y se programa la temperatura deseada. Segundo, el gas portador con los gases generados se dejan pasar por la primera unidad del sistema de recolección de gases, cerrándola y abriendo simultáneamente la siguiente unidad hasta el tiempo planificado. Esta operación se repite sucesivamente para cada muestra hasta completar el tiempo total del experimento, y tercero, una vez completado el tiempo total del experimento se pesan los residuos sólidos. Lo mismo se hace para la fase líquida condensada.

2.2.2.1. Análisis inmediato

El análisis inmediato consistió en la determinación de humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas de muestras según normas estandarizadas. En el presente estudio se aplicaron las normas UNE 32.001, UNE 32.019 y UNE 32.004. El poder calorífico superior se determinó mediante una bomba calorimétrica modelo PARR 1351, siguiendo la norma ISO 1928. Los gases analizados fueron: hidrógeno (H_2), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), acetileno (C_2H_2) y nitrógeno (N_2). Para ello, previamente se procede al calibrado cromatográfico de cada gas, inyectando volúmenes conocidos de cada uno de ellos y determinando el área bajo el correspondiente punto cromatográfico.

2.2.2.2. Poder calorífico superior

El poder calorífico superior es la energía que se desprende en la combustión de una determinada cantidad de muestra en condiciones tales que el agua formada quede en estado líquido. El poder calorífico superior se determinó mediante una bomba calorimétrica modelo PARR 1351, siguiendo la norma ISO 1928.

2.2.2.3. Análisis de gases

Los gases analizados fueron: hidrógeno (H_2), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), acetileno (C_2H_2) y nitrógeno (N_2). Para ello, previamente se procede al calibrado cromatográfico de cada gas, inyectando volúmenes conocidos de cada uno de ellos y determinando el área bajo el correspondiente punto cromatográfico. Un ajuste por mínimos cuadrados del volumen inyectado frente al área proporciona, finalmente, la ecuación de calibrado para cada gas.

2.2.3. Gestión para neumáticos usados de la gran minería del cobre

Los productos obtenidos de la pirólisis de neumáticos usados de la gran minería del cobre pueden tener diferentes usos en el proceso minero. El producto más relevante lo constituyen los gases combustibles, los cuales podrían satisfacer los diferentes requerimientos de energía en cada una de las etapas de producción del cobre, las que actualmente poseen diferentes fuentes de energía. La principal limitación (sobre todo desde el punto de vista comercial), para la aplicación de la pirólisis como proceso, es lo que correspondería a la etapa de corta y trituración de neumáticos, los cuales, debido a sus grandes dimensiones son difíciles de manejar y tratar. Analizando el problema, desde el punto de vista ambiental la pirólisis de neumáticos es una alternativa que perfectamente puede ser aplicada en las empresas mineras por dos razones: reduce el uso de grandes extensiones de terreno para la disposición de los neumáticos usados y los problemas ambientales potenciales asociados, y reduce el uso de combustibles fósiles u otro tipo de energías convencionales.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las variables de operación estudiadas fueron la masa inicial de materia prima (2,5 a 10 g), el tamaño de partícula (0,63 a 2,5 mm de diámetro), el caudal de N_2 (100-200 cm^3min^{-1}) y la temperatura en ambos reactores (525, 650, 750, 850 y 925°C).

3.1. Rendimiento de las fases

Para las masas iniciales utilizadas, su aumento implica un descenso en el orden de un 2-0,6% para el rendimiento de la fase gaseosa y un incremento del orden del 1-0,3% para la fase líquida y de 2-0,4% para la fase sólida. La explicación para esto, es que si se considera la muestra como una macropartícula, cuanto mayor es la masa, se produce un mayor gradiente de temperatura, ya que se producen diferencias de temperatura entre las diferentes partículas de material y, en consecuencia, la descomposición de las mismas tendría lugar en diferentes condiciones dando lugar a una distribución diferente de productos. En principio pues, debería esperarse, como así sucede, un incremento en el rendimiento de la fase sólida (que está

favorecido por temperaturas progresivamente más pequeñas) y un incremento en la fase líquida, ya que el craqueo de éstos estaría desfavorecido a medida que la temperatura desciende. Como resultado se tiene una disminución del rendimiento de la fase gaseosa, que es tanto más pequeño cuanto mayor es la masa inicial. En todo caso hay que indicar que las diferencias son del orden del 2 al 0,4%.

El tamaño de partícula estudiado no permite establecer su influencia, ya que no se encontró una tendencia definida. Con esto se confirma que las partículas en conjunto se comportan como una macropartícula dentro del lecho y, por tanto, el tamaño individual de las mismas, para el rango analizado, no introduce ninguna variabilidad.

La temperatura origina un descenso en el rendimiento de la fase líquida y consecuentemente un aumento de la fase gaseosa. Por el contrario, la fase sólida sufre una variación menor al 1%. Así pues, la temperatura favorece claramente el craqueo de los líquidos y con ello la formación de gases. Estos resultados, particularmente en lo que se refiere a la generación de sólidos, confirman los obtenidos en trabajos previos (González et al, 2001) en el sentido de que temperaturas superiores a 500 ° C no modifican el rendimiento de la fase sólida. Así, a medida que aumenta la temperatura la generación de sólidos se hace insensible a la misma.

Finalmente, el caudal del gas de arrastre incide en incrementar el rendimiento de la fase líquida y en disminuir el de la fase gaseosa. Los sólidos apenas sufren incidencia. Un importante aspecto de la pirólisis en general, es la interacción entre los vapores calientes que escapan de la matriz sólida sometida a descomposición y el carbón que se está formando. Estas interacciones implican reacciones exotérmicas que conducen a la formación de más fase sólida, es decir más carbón. Estos efectos son minimizados empleando condiciones experimentales que conduzcan a la rápida evacuación de los vapores citados, por ejemplo usando vacío o una alta velocidad de flujo del gas de arrastre. Así entonces, el flujo de nitrógeno afecta al tiempo de residencia de los vapores producidos en la pirólisis y, en consecuencia, una alta velocidad de flujo sirve para expulsar rápidamente los vapores pirolíticos de la zona de reacción y minimizar las reacciones de craqueo o formación de carbones (Beaumont y Schwob, 1984). Los resultados obtenidos confirman estas ideas. Efectivamente, al aumentar el caudal de nitrógeno aumenta el rendimiento de la fase líquida ya que los vapores permanecen menos tiempo en el reactor y por tanto se craquean menos. Como consecuencia, la formación de fase gaseosa disminuye.

3.2. Evaluación energética

Desde un punto de vista energético, las fases sólida y gaseosa, son las que permiten una fácil y rápida recuperación de la energía que contienen. La fase líquida puede ser adecuada para recuperar de ella algunos componentes valiosos, o bien, mediante procesos de hidrogenación y licuefacción, transformarla en un aceite tipo bio-diesel. El valor energético de la fase sólida, basado en su contenido en carbono fijo, podría ser utilizado como materia prima en procesos de gasificación para obtener gases de poder calorífico medio o productos de interés como carbón activo. Por su parte, el contenido energético de los gases pue-

de estimarse a través de su poder calorífico, obteniendo éste a partir del calor de combustión. En la Tabla N° 1 se muestran los poderes caloríficos de gases y sólidos para las diferentes temperaturas ensayadas.

Tabla N° 1. Poderes caloríficos superiores (PCS) de los gases y sólidos. Influencia de la temperatura

PCS	Temperatura, °C				
	525	650	750	850	925
Gases (MJ/kg de residuo)	0,11	1,36	2,83	3,93	5,21
Sólido (MJ/kg sólido)	30,60	31,50	32,05	32,60	33,10

El poder calorífico superior de los gases se incrementa con la temperatura como consecuencia del aumento de rendimiento en la producción de gases, contribuyendo a este efecto el hidrógeno. Por otra parte el PCS del sólido también aumenta, pero porcentualmente en una cantidad mucho menor que los gases, ya que a la ganancia en carbono fijo se opone la pérdida de volátiles, compensándose ambas contribuciones en el PCS total.

IV. CONCLUSIONES

1. De los resultados obtenidos de la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:
2. La pirólisis de residuos de neumáticos origina tres fases: sólida, líquida y gaseosa, cuyos rendimientos dependen fundamentalmente de la temperatura y en menor medida del caudal de nitrógeno. Esto significa que un aumento de la temperatura, implica un aumento en el rendimiento de la fase gaseosa y una disminución en el rendimiento de la fase líquida, lo contrario sucede para el aumento de caudal de nitrógeno. Por otra parte, el rendimiento de la fase sólida permanece prácticamente constante, considerando ambas variables.
Para el rango utilizado, el tamaño de partícula y la masa de la muestra no ejercen influencia significativa en el proceso de pirólisis, en tanto que, el aumento de la temperatura produce más gas y menos líquido; lo contrario sucede para el aumento del flujo de nitrógeno. La fase sólida permanece casi constante.
3. Las características de la fase sólida generada en la pirólisis, dependen fundamentalmente de la temperatura, de manera que al aumentar ésta, aumenta el porcentaje en carbono fijo, disminuye el contenido en volátiles, mientras que las cenizas generadas apenas sufren variación.
4. Los carbones obtenidos tienen un poder calorífico superior medio de 32 MJ.kg⁻¹ y son aptos para la fabricación de briquetas, o bien para la obtención de carbón activado.
5. El rendimiento de la fase líquida está en torno al 20%. Esta fracción puede ser utilizada como combustible líquido o como fuente de hidrocarburos líquidos.
6. La fase gaseosa está constituida por H₂, CO, CH₄ y un incremento de la temperatura da lugar a un con-

secuente incremento en el PCS del gas efluente total, variando entre 0.11 y 5,3 MJ kg⁻¹ de materia prima.

7. El estudio cinético del proceso pirolítico sigue un modelo que supone que los gases desprendidos durante la pirólisis lo hacen a través de reacciones independientes en paralelo, de primer orden y, por tanto, cada una tiene una energía de activación diferente. Los resultados obtenidos validan el modelo.
8. El rendimiento de la fase gaseosa que se obtuvo como resultado de este trabajo es mayor al rendimiento de la fase gaseosa revisado en la literatura, que corresponde principalmente a neumáticos automotrices, es decir para la instalación experimental y material utilizado se obtuvo una mayor producción de gas.
9. Las variables de operación de la pirólisis de neumáticos de camiones de la gran minería tienen la misma influencia sobre el rendimiento de los productos, que para el caso de los neumáticos automotores.
10. El impacto ambiental del aprovechamiento energético de los neumáticos usados propuesto en este estudio es menor al impacto ambiental producido por las prácticas desarrolladas actualmente en la gran minería del cobre.
11. Todos los productos de la pirólisis son utilizables, ya sean como insumos del proceso del cobre y/o como materia prima de otros productos.
12. La pirólisis resulta ser una alternativa atractiva por no producir gases contaminantes a la atmósfera, por permitir un aprovechamiento energético al eliminar el residuo y por generar productos que pueden ser utilizados y son comercialmente valiosos.
13. Desde el punto de vista técnico y ambiental, es factible instalar una planta de pirólisis de neumáticos usados de la gran minería del cobre, que permitiría transformar un pasivo ambiental en una fuente alternativa de energía. Para ello, se requiere de los estudios previos necesarios, así como de la prueba a escala piloto.
14. Dado que la pirólisis de estos neumáticos es técnicamente posible, sería conveniente desarrollar los estudios necesarios para reemplazar la gestión actual de ellos, por la alternativa que se desprende de este trabajo y que asegura el aprovechamiento integral del neumático.

V. AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos del autor van dirigidos a diferentes personas que apoyaron en el desarrollo del trabajo: a la directora del trabajo de investigación y responsable del proyecto Alfa de la Universidad de Chile, la Dra. Margarita Préndez, por la confianza, dedicación y sabiduría por el impulso y compromiso en el desarrollo de la investigación; al profesor José María Encinar, director del departamento de Ingeniería Química y Energética de la Universidad de Extremadura, Badajoz, España y al profesor Juan Félix González.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Atech Group (2001). A National Approach to Waste Tyres. Australia. Commonwealth Department of Environment, 141p.
2. Beaumont, O. y Schwob. (1984). Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* 23:637-641.
3. EPA. (1997). Air Emissions From Scrap Tire Combustion. National Technical Information Service, Springfield, Virginia. 43 p.
4. Fullana, A.; Font, R.; Conesa, J.A. Y Blasco, P. (2000). Evolution of Products in the Combustion of Scrap Tires in a Horizontal Laboratory Scale Reactor. *Environmental Science Technology*, 34:2092- 2099.
5. González, J. F.; Encinar, J.M.; Canito, J. L. Y Rodríguez, J. J. (2001). Pyrolysis of Automovile Tyre Waste. Influence of Operating Variables and Kinetics Study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58 – 59:667-683.
6. Leung, D. y Wang, C. (1999). Kinetic Modeling of Scrap Tire Pyrolysis. *Energy & Fuels*. 13:421- 427.
7. Mastral, A.M; Murillo, R.M; Callén, S; García, T y Snape, C.E. (2000). Influence of Process Variables on Oils from Tire Pyrolysis and Hydrolysis in a Swept Fixed Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 14:739- 744.
8. Williams, P. Y Brindle A. (2002). Temperature Selective Condensation of Tyre Pyrolysis Oils to Maximise The Recovery of Single Ring Aromatic Compounds. Noviembre 2002. Elsevier Science [en línea] <<http://www.sciencedirect.com>> [Consulta: 26/10/2004].