

1. Resumen

Debido al desarrollo industrial experimentado en los últimos años, ha aumentado considerablemente el número de residuos industriales generados. Este hecho pone de manifiesto la necesidad de buscar aplicaciones concretas, a dichos residuos, que sean compatibles con las características de los mismos.

Este trabajo de investigación recoge los resultados iniciales realizados sobre la viabilidad de utilización de un subproducto procedente de la industria del petróleo, el coque de petróleo, como material en la industria de la construcción.

Atendiendo a sus propiedades físicas; baja densidad (real y aparente), alta porosidad abierta y configuración en forma de granos, el coque de petróleo presenta unas condiciones idóneas para comportarse como absorbente acústico.

Para la consecución de los objetivos propuestos se estudió la optimización de las fracciones granulométricas del coque, así como la preparación de morteros con la dosificación cemento/coque más adecuada, comprobando sus propiedades morfológicas y microestructurales.

De los resultados obtenidos se concluyó que con la adición de coque se pueden conseguir morteros de alta porosidad, adecuados para el fin buscado, aunque dichos morteros presentan menor resistencia mecánica con respecto al mortero patrón.

2. Introducción

La evolución experimentada por los países desarrollados en las últimas décadas se ha traducido en un aumento del consumo de materias primas y energía, dando lugar a una mayor producción de residuos industriales, domésticos, sanitarios, etc. Con el fin de conservar el medio ambiente, son cada vez más comunes las nuevas políticas que abordan la problemática de la generación de residuos, no sólo una vez originados, sino en la fase previa a su creación.

Dentro de la Unión Europea, la Directiva del Consejo 75/442/CEE de 15 de julio de 1975 [1], modificada por la Directiva del Consejo 91/156/CEE, de 18 de marzo de 1991 [2], establece que es responsabilidad de cada uno de los Estados Miembros tomar las medidas adecuadas para fomentar la prevención o la reducción en la producción de los residuos y de su nocividad mediante el desarrollo de tecnologías limpias, del mismo modo que los Estados deberán adoptar las me-

didas necesarias para prohibir el abandono, el vertido y la eliminación incontrolada de residuos.

La adecuación de la Directiva europea al Derecho español se ve reflejada en la Ley 10/1998, de 21 de Abril, de Residuos [3], cuyo objeto es la prevención de la producción de residuos, estableciendo el régimen jurídico de su producción y gestión y fomentando su reducción, reutilización, reciclado y otras formas de valorización de éstos.

Aunque los objetivos prioritarios respecto a los residuos sean disminuir su producción, el legislador no ha pasado por alto que es una práctica común su eliminación no controlada. Para evitar esta práctica la Ley regula las actividades de los productores, importadores y adquirientes intracomunitarios y, en general, las de cualquier persona que ponga en el mercado productos generadores de residuos, con el fin de lograr la estricta aplicación del principio “quien contamina paga”, haciendo recaer sobre el bien mismo, en el momento de su puesta en el mercado, los costes de la gestión adecuada de los residuos que origina dicho bien y sus accesorios.

Desde un punto de vista económico, técnico y ecológico, la adecuada gestión de los residuos se realiza mediante el reciclado y la valorización de éstos.

La valorización permite dar uso a los residuos, aprovechando los recursos materiales (reciclaje) o energéticos contenidos en ellos. La industria cementera permite, el aprovechamiento en el proceso productivo, tanto el reciclado como la valorización, incorporando los residuos bien como materia prima evitando así la explotación de los recursos naturales, o bien como aditivos para mejorar las o utilizando los mismos como combustibles alternativos en los hornos de clinkerización.

En el presente trabajo de investigación se aborda la valorización del coque de petróleo, producto secundario procedente de la industria petrolífera, incorporándolo al hormigón, con el fin de, aprovechando sus propiedades, dotar al hormigón de determinadas propiedades acústicas.

De este modo, en este trabajo se abordan dos temas medioambientales de sumo interés: por un lado, como se ha comentado previamente, la valorización de un residuo, y por otro, la creación de pantallas acústicas que permitan la reducción de ruido y por tanto la contaminación acústica.

Respecto a la contaminación acústica, la normativa vigente es abundante, destacando tanto aquella que regula aspectos medioambientales como aquella que regula aspectos referentes a prevención de riesgos derivados de la exposición del ruido de los trabajadores [4-10]. Esta preocupación por parte de las organizaciones políticas e incluso de los ciudadanos, se debe a las graves molestias que origina este tipo de contaminación, que acarrea diversos efectos sobre la salud, tanto fisiológicos como psicológicos, pudiendo influir negativamente en el comportamiento y actividad de las personas.

En la Directiva 2002/49/CE [4], se instituye como uno de sus objetivos el de establecer la adopción de planes de acción por parte de los Estados Miembros, tomando como base los resultados de los mapas de ruido, con vistas a prevenir y reducir el ruido ambiental siempre que sea necesario y, en particular, cuando los niveles de exposición puedan tener efectos sobre la salud humana, y a mantener la calidad del entorno acústico cuando ésta sea satisfactoria.

Respecto a las disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la exposición de los trabajadores frente a los riesgos derivados a la exposición del ruido, la Directiva 2003/10/CE [9] establece como obligación de los empresarios la de evitar o reducir la exposición al ruido de los trabajadores, adoptando para ello los medios técnicos para reducir el ruido, tanto aéreo como el transmitido por cuerpos sólidos.

Para poder lograr una buena calidad medioambiental desde el punto de vista acústico, una de las soluciones se basa en la colocación de pantallas acústicas, que permitan la absorción de las ondas acústicas, evitando su propagación.

Por otro lado, la Ley 10/1991, de 4 de abril [8], se establece en su artículo 31.2 que constituirá una infracción ambiental la descarga en el medio ambiente, bien sea en las aguas, la atmósfera o en el suelo, de productos o sustancias, tanto en estado sólido, líquido o gaseoso, o de formas de energía, incluso la sonora, que pongan en peligro la salud humana y los recursos naturales, supongan un deterioro en las condiciones ambientales o afecten el equilibrio ecológico general.

El coque de petróleo es un subproducto que resulta de la pirólisis de las fracciones obtenidas en el refino del petróleo, que pasa a través de un estado líquido cristalino (mesofase) durante el proceso de carbonización. Está constituido principalmente por carbono no granítico pero grafitizable, de modo que dentro del Catálogo Europeo de Residuos [11] se clasificaría dentro de los códigos de 2 dígitos como 05 (residuos procedentes de refino de petróleo, purificación del gas y tratamiento pirolítico del carbón).

Los distintos tipos de coque de petróleo pueden clasificarse en cuatro calidades distintas, en función del modo de operarlo y de las características de los residuos de partida:

- Coques de petróleo de combustión.
- Coque de petróleo regular.
- Coque de petróleo de aguja.
- Coque de petróleo de recarburación.

En la industria petroquímica (figura1), en primer lugar se somete al crudo, tras acondicionarlo, a una destilación a presión ligeramente superior a la atmosférica, obteniéndose gases, naftas y otros destilados más pesados formados por un residuo que contiene la mayor parte del azufre, nitrógeno, metales pesados y fracciones pesadas del petróleo (asfaleno, resinas, etc.) y que se denomina crudo reducido. Este crudo se introduce en una columna de destilación a vacío obteniendo una serie de fracciones y un residuo denominado residuo de vacío. Tanto el crudo reducido como el residuo de vacío, en función de las características del crudo de partida, dan lugar al coque de combustión o al coque regular.

En numerosas refinerías utilizan otra serie de procesos, con el fin de aumentar el rendimiento de algunas de las fracciones ligeras (gasolinas, gas-oil, etc.), como en craqueo catalítico o la pirólisis. Por medio de este tipo de procesos se obtienen otra serie de residuos, que se caracterizan por presentar un menor contenido en impurezas que los anteriormente citados. Estos residuos se denominan aceites de curado cuando son obtenidos a través del craqueo catalítico y fuel-oil de pirólisis cuando son obtenidos por esta vía. A partir de estos residuos por coquerización se obtiene el coque de aguja y el de recarburación respectivamente.

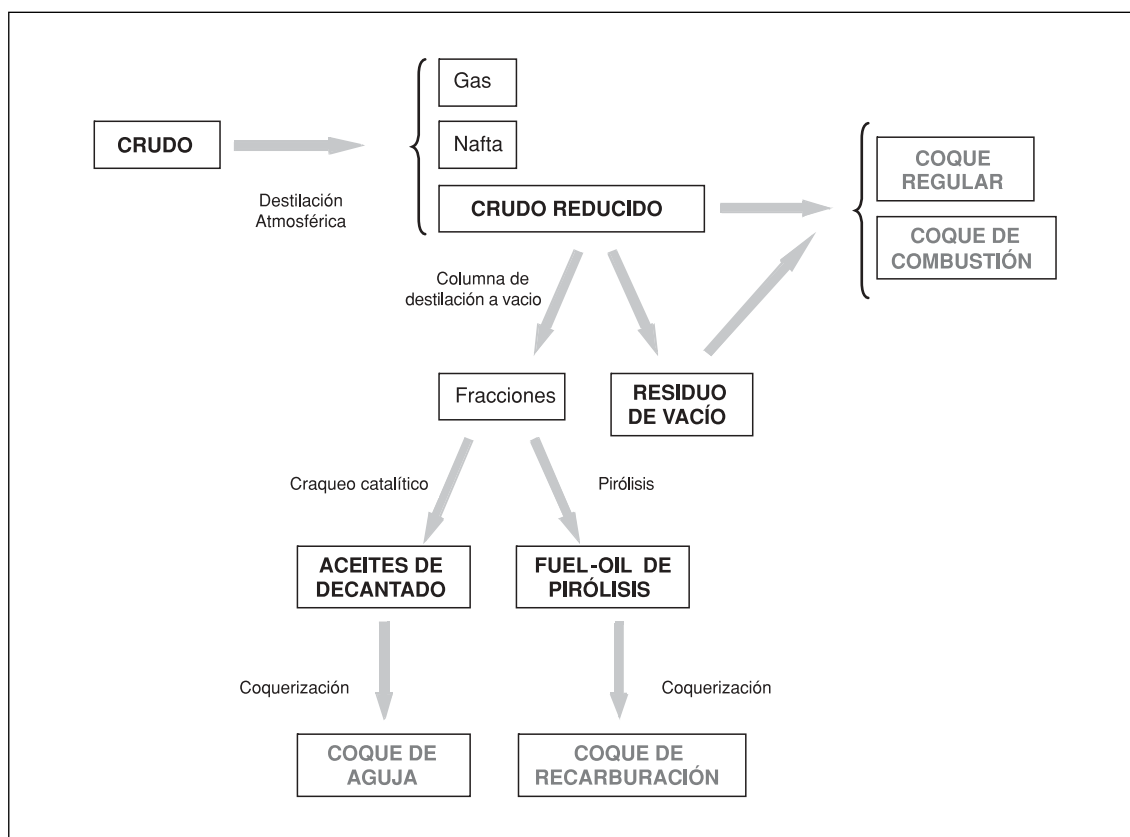


Figura 1. Esquema de la producción de los distintos tipos de coque.

Estos residuos pueden ser sometidos a un tratamiento térmico entre 400 y 600° C, obteniéndose un producto sólido primario, con un contenido en materia volátil comprendido entre el 6 y el 20%, que se denomina coque de petróleo verde. El 90% de la industria utiliza la técnica de carbonización, o coquización denominada como coquización retardada frente a la coquización en lecho fluidizado.

El coque verde obtenido mediante tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 400 y 600°C sólo es utilizable para combustible. Para la fabricación de electrodos para la producción de aluminio por medios electrolíticos, se utiliza el denominado coque regular, el cual debe ser tratado a una temperatura de aproximadamente 1.350° C, debido a su tendencia a contraerse cuando se somete a tratamiento térmico. El coque de aguja utilizado para la fabricación de electrodos de grafito se debe someter a una temperatura de 2.600-2.800° C.

El tratamiento térmico más enérgico, al que pueden someterse los coques verdes, se denomina calcinación y da lugar al denominado coque de petróleo calcinado. La calidad de este producto depende de la calidad del material de partida, de las condiciones de calcinación (velocidad de producción, temperatura del horno, tiempo de residencia y procedimiento de enfriado), que depende a su vez del tipo de equipo utilizado, horno rotatorio u horno de solera, siendo este último el más utilizado.

Los coques que presentan un mayor valor añadido son: el coque de recarburación, que se utiliza para ajustar el contenido en carbono del acero, de modo que no debe contener impurezas, y el coque de aguja, que debido a sus altas exigen-

cias requiere el uso de aceite de decantado como materia prima y de una selección muy rigurosa de las variables de coquización y calcinación. En un lugar intermedio se encontraría el coque regular, utilizado en la fabricación de ánodos para la producción de aluminio, tal y como se ha comentado anteriormente. El coque más barato de todos, ya que además es el de más baja calidad, no se somete a ningún proceso de calcinación y además se comercializa en su estado de coque verde. Este coque es el de mayor producción a nivel mundial, lo que unido al descenso de la demanda que está experimentando por parte de los consumidores tradicionales (centrales térmicas, industrias cementeras, etc.) hace necesario la búsqueda de nuevos campos de aplicación.

Dentro de las diferentes aplicaciones que han sido objeto de estudio podemos citar; como colector de metales pesados [12], como materia prima en la fabricación de grafito y acero [13], como filler en la realización de morteros eléctricamente conductores [14-15], como recubrimiento para la protección catódica de la ferralla del hormigón armado [16-20] o como protector frente a radiaciones electromagnéticas tras mezclarlo con cemento [21-24].

Además de todas estas aplicaciones, el coque gracias a sus propiedades físicas; baja densidad (real y aparente), alta porosidad abierta y configuración en granos, presenta unas propiedades idóneas para comportarse como absorbente acústico.

El objetivo principal de este trabajo de investigación es la *valorización de productos secundarios procedentes de la industria petrolera (coques de petróleo) en la elaboración de hormigones con propiedades de absorción acústica* [25].

Para poder lograr dicho objetivo se plantean diferentes áreas de estudio:

- Determinar las características del coque.
- Establecer la granulometría del coque y la dosificación más adecuada para conseguir una buena absorción acústica de los morteros elaborados.
- Optimización de la absorción acústica de los morteros y su resistencia mecánica.
- Estudio del efecto del coque en las características de los morteros en los que se incorpora (estudio de la interfase árido/cemento).

3. Estudios experimentales

3.1. MATERIALES

- Cemento: En este estudio se utilizó cemento Pórtland CEM 42,5 R, según la designación de la norma UNE EN 197-1:2000/ A1: 2005: "Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes" [26]. Este tipo de cemento se caracteriza por presentar un contenido en clínker igual o superior al 95%, y que puede incorporar hasta un 5% de otros componentes adicionales.
- Árido: Para la elaboración de los morteros de referencia, o morteros patrón, se utilizó como árido una arena silíceo normalizada según norma UNE EN 196-1:2005: Métodos de ensayo de cementos. Parte 1. Determinación de resistencias mecánicas" [27]. Este tipo de arena presenta un contenido en sílice superior al 98% y un tamaño de partícula menor a 2 mm.

- Coque de petróleo: Se emplean dos tipos diferentes de coque, que se diferencian entre sí, en función del tipo de proceso que lleva a su obtención y su lugar de procedencia. La denominación de éstos es: C₃₋₄ y C₄, y fueron aportados por la empresa Repsol YPF.

3.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS

En este estudio se utilizan distintas técnicas instrumentales de análisis:

- Difracción de Rayos X: El difractómetro empleado para realizar el análisis de las muestras fue un PHILIPS modelo PW-1730, el cual consta de un generador de alta tensión, que opera a 3 Kw, un tubo de rayos X con ánodo de Cu, rendija automática de divergencia y monocromador de grafito,
- Microscopía Electrónica de Barrido: Para realizar los análisis de las muestras se utilizó un microscopio JEOL 5400 con energía dispersiva de rayos X, lo que permite realizar análisis elementales semicuantitativos.
- Porosimetría de mercurio: El equipo utilizado para la realización de los ensayos de porosimetría fue un equipo Micromeritics Autopore IV 9500 V1.05.
- Tubo de impedancia para ensayos acústicos: Se utiliza un tubo de impedancia calibrado Brüel & Kjaer modelo 4206, de acuerdo con los puntos especificados en la Norma ISO 10534-2: 1998, Acoustics – Determination of sound absorption coefficient and impedance in impedance tubes – Part 2: Transfer-function method 10534 [25].
- Ensayos mecánicos: Los equipos utilizados para la realización de ensayos mecánicos fueron los recogidos en la Norma UNE EN 196-1: 2005 [27].

4. Resultados y discusión

4.1. CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DEL COQUE

4.1.1. Caracterización química y mineralógica del coque

La empresa Repsol facilita los análisis químicos de los dos coques investigados en este trabajo (Tabla 1). Estos productos están constituidos principalmente de carbono, con porcentajes alrededor del 90%, con presencia también de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. En estos productos también existen elementos minoritarios, en concentraciones de ppm, como calcio, sodio, magnesio, vanadio, hierro y níquel.

TABLA 1
Composición de los dos tipos de coque

Composición (%)	C	H	N	S	O	Residuo Tolueno
Coque C ₃₋₄	92,78	3,92	1,72	0,27	1,29	98,4
Coque C ₄	88,10	3,60	1,20	6,65	0,40	91,7

El residuo insoluble en tolueno pone de relieve la pureza en coque de las muestras investigadas, de forma que el coque C_{3-4} presenta un valor más elevado lo que indica una mayor pureza que en el caso del coque C_4 .

El estudio mineralógico se realiza mediante difracción de rayos X. En las figuras 1 y 2, se muestran los difractogramas de los dos tipos de coques de petróleo estudiados, C_{3-4} y C_4 respectivamente. De éstos se deduce que la naturaleza de ambos coques es principalmente amorfa, distinguiéndose en ambos difractogramas dos picos anchos situados a 26° y 44° 2θ que corresponden a las reflexiones (002) y (100) de los microcristales de grafito.

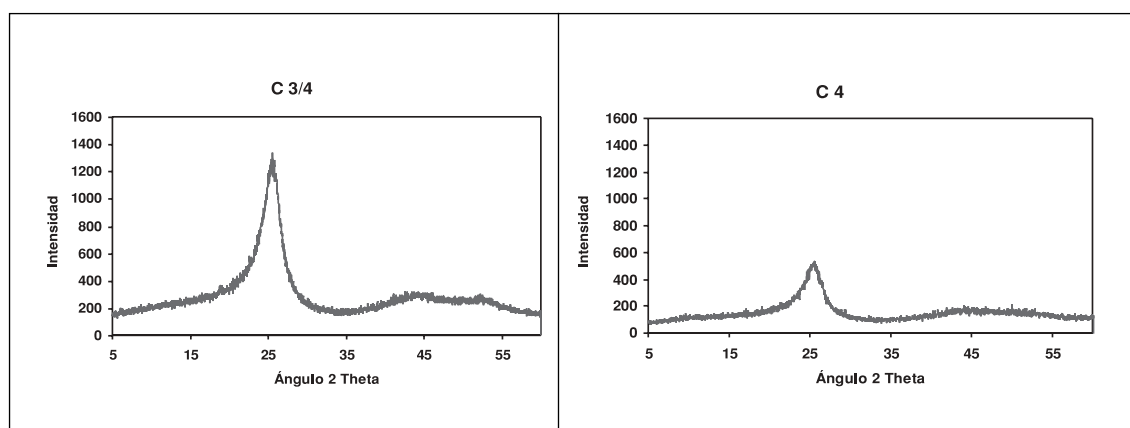


Figura 1. Difractograma del coque C_{3-4}

Figura 2. Difractograma del coque C_4

El pico situado a 26° 2θ es mucho más agudo e intenso en el C_{3-4} , lo que sugiere un mayor número de microcristales de grafito.

Debido a la baja cristalinidad del coque, esta técnica no permite determinar otros posibles compuestos presentes en la muestra.

4.1.2. Caracterización por SEM-EDX

Con el fin de conocer la y morfología de los coques de petróleo objeto de estudio, se procedió a su caracterización por SEM-EDX.

La técnica EDX permite detectar los elementos presentes en la muestra, o en alguna de las partículas que la forman, aunque ciertos elementos como el del carbono e hidrógeno no pueden ser detectados.

En las figuras 3 a 7 se muestran diferentes micrografías del coque tipo C_{3-4} , realizadas a distintos aumentos. En ellas se aprecian como el coque está constituido por partículas de tamaños y morfología diferentes, aunque de composiciones químicas muy semejantes. Así, en todos los casos no existe evidencia de elementos químicos en altas concentraciones, a excepción presumiblemente del carbono, que es el elemento mayoritario, aunque como se ha comentado no identificado por esta técnica. Lo que es de destacar es la presencia, en muy baja concentración, del azufre, que es un elemento ya detectado en la composición química recogida anteriormente.

En las figuras 3 y 4 se muestran dos aspectos generales del coque tipo C_{3-4} a 750 y 2.000 aumentos respectivamente. Como se puede apreciar, el coque presenta una morfología irregular con agregados de muy distintos tamaños y morfologías.

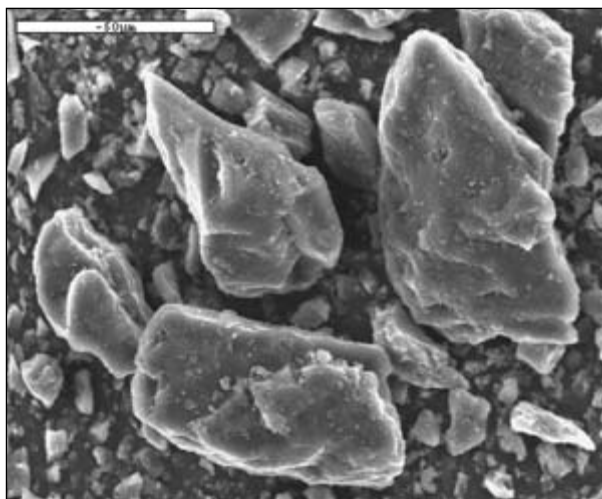


Figura 3. Micrografía del coque tipo C_{3-4} .

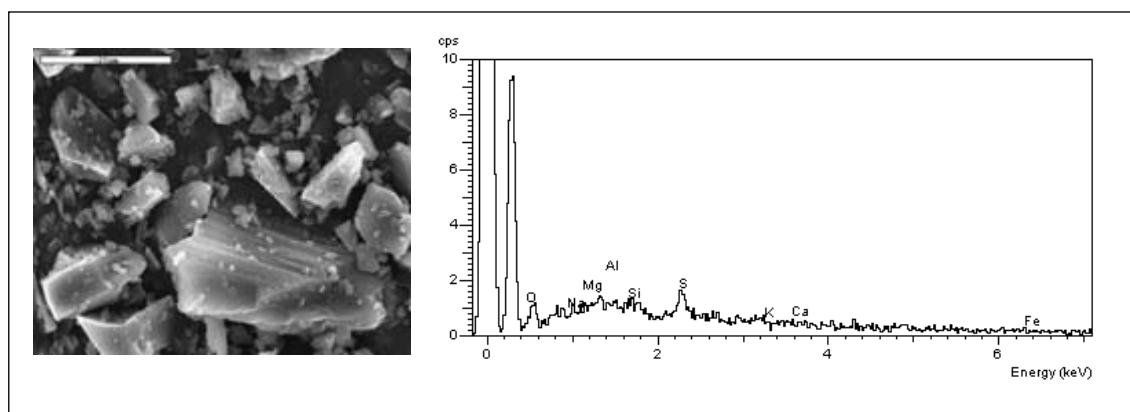


Figura 4. Micrografía del C_{3-4} a 2.000 aumentos y microanálisis del mismo.

Existen partículas de coque de aspecto rugoso (figura 5) con numerosos poros y otras más lisas como las recogidas en la micrografía de la figura 6, aunque las fracciones analizadas por EDX den resultados equiparables.

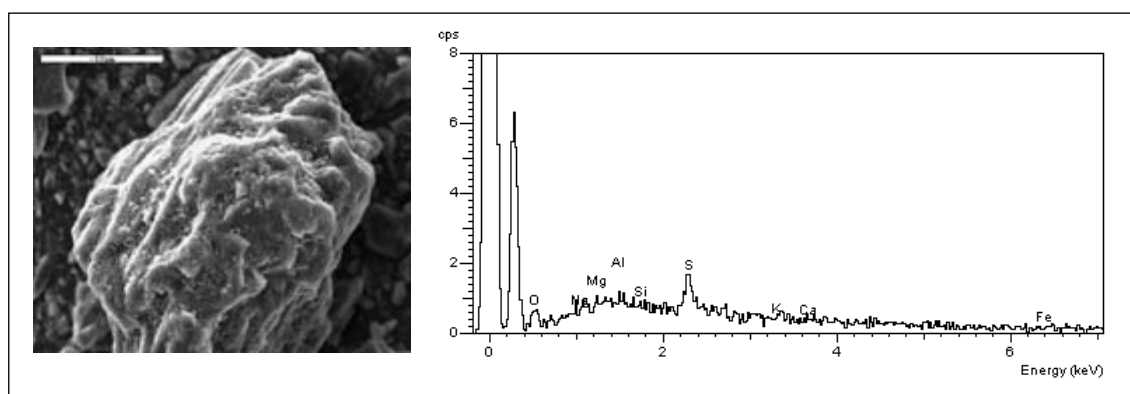


Figura 5. Micrografía a 750 aumentos y análisis correspondiente del coque C_{3-4} .

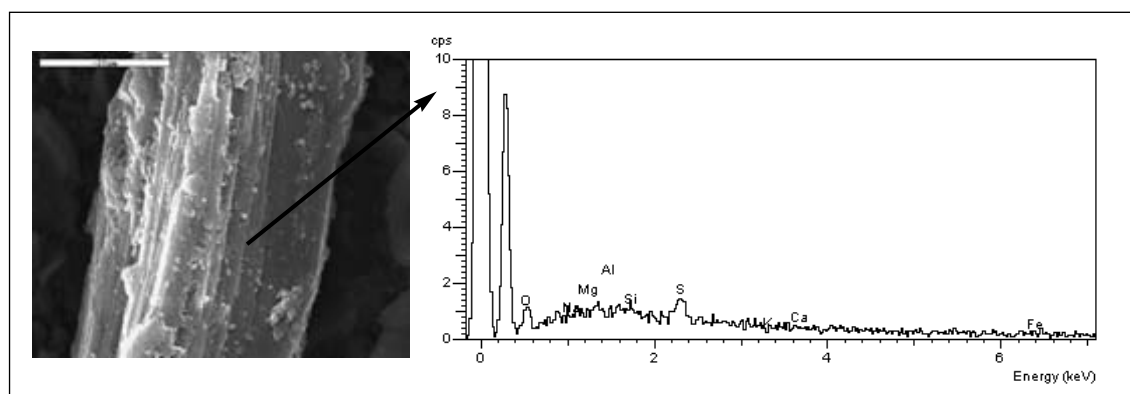


Figura 6. Micrografía del C₃₋₄ a 2.000 aumentos y microanálisis del mismo.

En la figura 7 se aprecia la morfología que presenta este tipo de coque a 3500 aumentos, y como su microanálisis por EDX es muy similar a los anteriores.

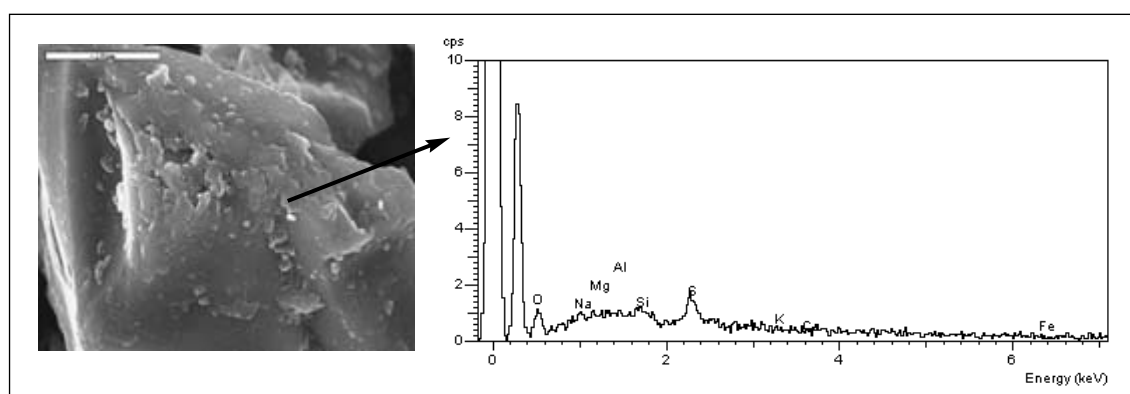


Figura 7. Aspecto del coque tipo C₃₋₄ a 3.500 aumentos y análisis correspondiente.

Las figuras 8 a 12 muestran el aspecto morfológico del coque tipo C₄ y sus análisis correspondientes. Este tipo de coque presenta una mayor proporción de elementos distintos al carbono, pudiendo destacar entre los mismos el aluminio, el azufre y el zinc. Así, en la figura 8, se observa el aspecto del C₄ a 2.000 aumentos, donde destaca la presencia de partículas brillantes, que al incrementar los aumentos se comprueba que están compuestas de azufre (figura 9) y de azufre y zinc (figura 10). También, existen partículas, como la recogida en la figura 11, con presencia de aluminio.

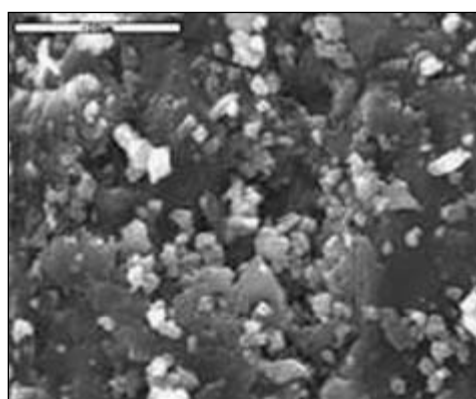


Figura 8. Micrografía a 2.000 aumentos del C₄