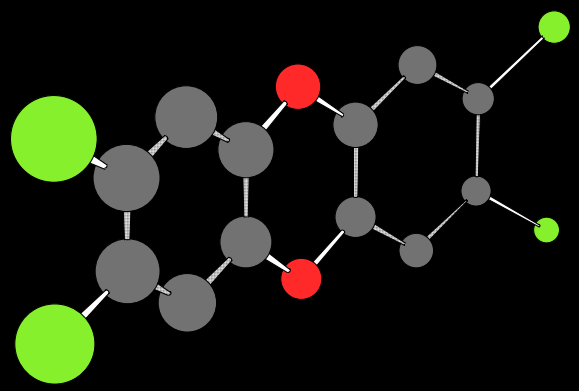
Emisiones durante la sustitución de combustibles en el horno de cemento de Alicante



Juan A. Conesa

Universidad de Alicante
Departamento de Ingeniería Química

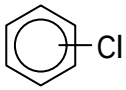
Fundación CEMA, Alicante 1 de Junio de 2010

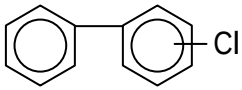
Residuos estudiados planta Alicante

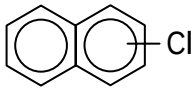
- Lodos de depuradora (2004)
- Neumáticos usados (2004)
- Combustible Derivado de Residuos (CDR) (2009)

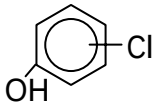
Análisis en la UA

CONTAMINANTES ANALIZADOS:

PAH's = Hidrocarburos aromáticos policíclicos 

PCB's = Policlorobifenilos 

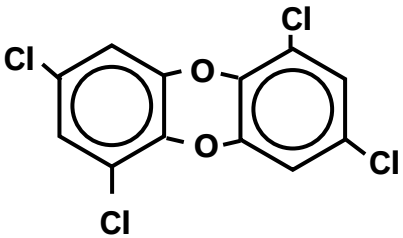
PCN's = Policloronaftalenos 

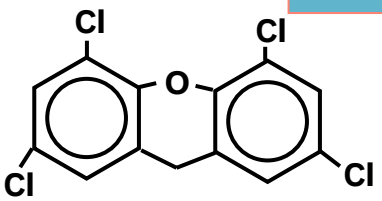
PCPh's = Policlorofenoles 

PCDD's = Policloro-dibenzo-p-dioxinas

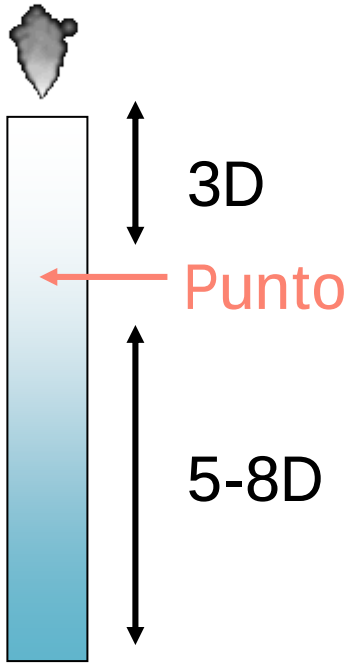
PCDF's = Policlorodibenzofuranos

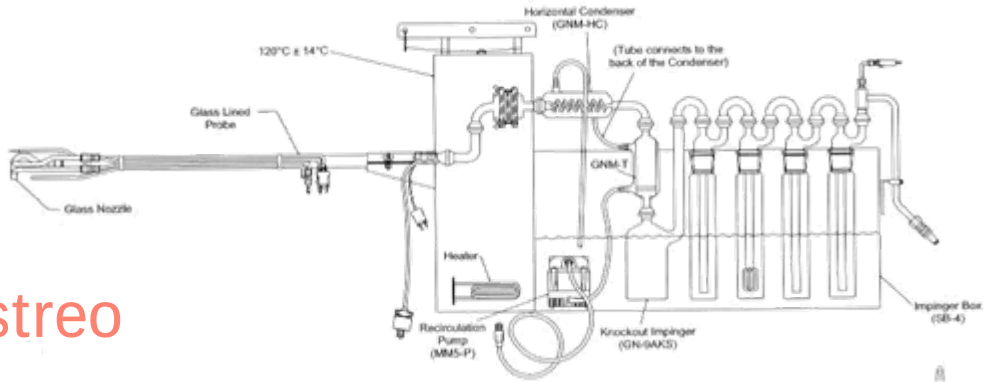
Todos los 210 isómeros, no solo los tóxicos





Muestreo: norma EN 1948-1 (1996)





<u>Condiciones:</u>

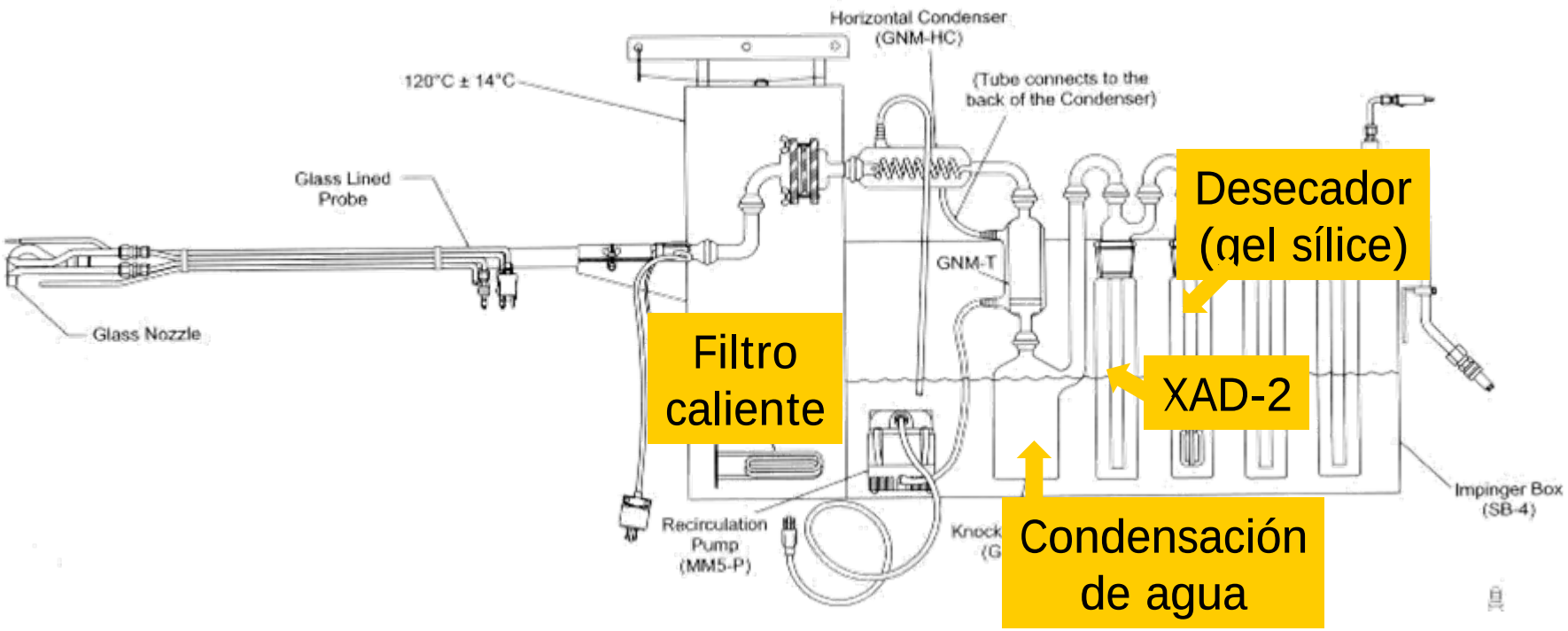
-Isocinético

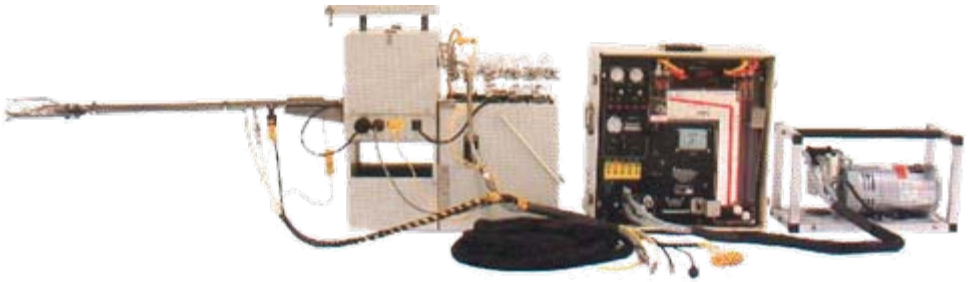
-Volumen necesario: 10 m^3 en 5-8 h.

-Se analiza por separado:

- -resina,
- -agua recogida en el frasco
- -disolvente de limpieza zona antes de la resina
- -disolvente de limpieza zona posterior a la resina

Captación dioxinas: Muestreo isocinético.





Captación isocinética

CDR: combustible derivado de residuos

- Las características más importantes de los CDR destinados al sector cementero son:
  - poder calorífico elevado, en torno a 16 - 18 MJ/kg
  - reducido contenido de cloro (< 0,5%)
  - reducido contenido de mercurio (< 10 mg/kg)
- Esta especificación se corresponde con un CDR de alta calidad, en términos de la norma CEN/TC 343.

Fases del proyecto de investigación

- El proyecto de investigación consta de las siguientes fases:
  - Caracterización del residuo que se pretende utilizar como combustible en el horno de clinker.
    - Se determinarán metales, dioxinas y furanos.
  - Pruebas en blanco:
    - Captación y análisis de contaminantes (metales pesados, dioxinas y furanos, gases ácidos,…) en condiciones de no alimentación de CDR al horno de clinker.
  - Pruebas 10, 20, 40, 60 % de sustitución energética:
    - Captación y análisis de contaminantes (metales pesados, dioxinas y turnaos, gases ácidos,…) en cuatro distintas condiciones de alimentación de CDR al horno de clinker.

Caracterización CDR

- Tres CDR distintos:
  - Muestra CDR1: RECIPLASA
  - Muestra CDR2: SABATER
  - Muestra CDR3: ABORNASA

Pérdida a 105 ºC

CDR1	18,78	%
CDR2	18,42	%
CDR3	12,82	%

Pérdida a 500 ºC

CDR1	93,0	%
CDR2	87,2	%
CDR3	89,1	%

Análisis elemental:

- *Nitrógeno: 1.07 %*
- *Carbono: 40.85 %*
- *Hidrógeno: 5.33 %*
- *Azufre: 0.15 %*
- *Oxígeno: 42.39 % (por diferencia)*

Metales pesados (mg/Kg)

V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Tl	Hg	Te	Pb
15	78	354	4	52	240	658	25	2	18	32	4	0.2	2	235

Poder calorífico inferior

4239,5 Kcal/Kg

Caracterización CDR

- Contenido en dioxinas+furanos y PAHs:

Congéner	pg/g	pg i-TEQ / g muestra
2378-TCDF	2,98	**0,30**
12378-PeCDF	1,78	**0,09**
23478-PeCDF	3,47	**1,74**
123478-HxCDF	4,18	**0,42**
123678-HxCDF	3,24	**0,32**
234678-HxCDF	4,82	**0,48**
123789-HxCDF	2,07	**0,21**
1234678-HpCDF	21,08	**0,21**
1234789-HpCDF	3,23	**0,03**
OCDF	139,01	**0,14**
2378-TCDD	0,30	**0,30**
12378-PeCDD	2,22	**1,11**
123478-HxCDD	1,37	**0,14**
123678-HxCDD	3,53	**0,35**
123789-HxCDD	0,16	**0,02**
1234678-HpCDD	109,65	**1,10**
OCDD	1655,40	**1,66**
Total	---	**8,61**

Compuesto	mg/Kg
naphthalene	0,0423
acenaphthylene	nd
acenaphthene	nd
fluorene	0,0134
phenanthrene	0,0171
anthracene	nd
fluoranthene	0,0452
pyrene	0,0118
benzo(a)anthracene	0,0447
chrysene	0,0446
benzo(b)fluoranthene	nd
benzo(k)fluoranthene	nd
benzo(a)pyrene	nd
indeno(1,2,3-cd)pyrene	nd
dibenz(a,h)anthracene	nd
benzo(g,h,i)perylene	nd

Caracterización CDR

- Contenido en biomasa: hemicelulosa, celulosa y lignina (estándar ASTM):

Muestra	% Biomasa en CDR	% Lignina en biomasa	% Holocelulosa en biomasa	% Celulosa en biomasa	% Hemicelulosa en biomasa
CDR1	81,5	36,8	63,1	55,0	8,0
CDR2	90,5	33,1	65,6	66,8	0,0
CDR3	87,5	23,9	76,0	61,4	14,5

Muestreos realizados

Fecha	Carbón (ton/h)	Lodos (ton/h)	Neumáticos (ton/h)	Chips (ton/h)	CDR (ton/h)	Harinas (ton/h)	% CDR (sustitución energética)	Muestra tomada
19/11/2008	8,4	0,5	1,33	0	0	3,5	0%	Dioxinas
01/12/2008	4,95	0	1,125	0,375	0	2,9	0%	HCL/HF
08/01/2009	8,95	0	1,2	0	0	0,83	0%	Metales
04/12/2008	6,25	0,375	1,4	0	3	3,1	13%	Dioxinas
10/12/2008	5,87	0,5	1,37	0	3	4	13%	Metales
18/12/2008	5,375	0	1,1	0	3	2,58	15%	HCL/HF
13/01/2009	8,04	0	1,08	0	6	0	23%	HCL/HF
20/01/2009	8,4	0	0,54	0	6	0	23%	Metales
22/01/2009	8,33	0	0,58	0	6	0	24%	Dioxinas
06/03/2009	7,96	0,3	1,44	0	12	0,3	36%	HCL/HF
10/03/2009	6,52	1,17	0,2	0	12	0	43%	Metales
11/03/2009	5,75	0,75	0,37	0	12	0	46%	Dioxinas
18/03/2009	2,5	0,25	0	0	16	0	74%	Dioxinas
26/03/2009	2	1	0,29	0	15	0	73%	Metales
27/03/2009	2,2	1	0,29	0	15	0	74%	HCL/HF

Muestreos realizados

Imagen 1

Imagen 2

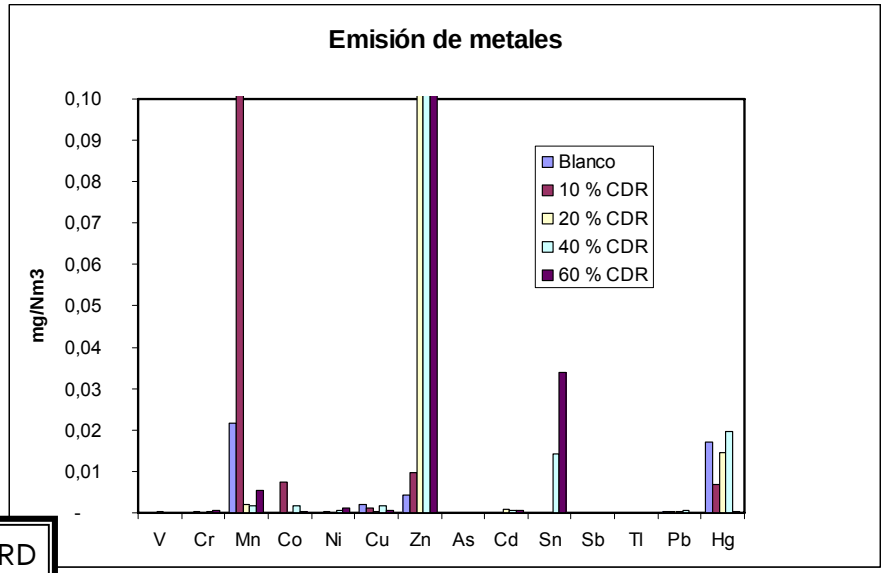
Imagen 3

Imagen 4

Resultados emisiones

- Metales y sus compuestos: EPA 0060 (isocinético), digestión + ICP/MS (EPA 0060)

% sustitución	0	10	20	40	70	Límite RD
Fecha	08/01/2009	10/12/2008	20/01/2009	10/03/2009	26/03/2009	
Volumen muestreado (Nm3)	3,27	4,1	2,78	1,68	3,04	
V (mg/Nm3)	0,00004	0,00008	0,00029	0,00000	0,00002	
Cr (mg/Nm3)	0,00012	0,00027	0,00006	0,00021	0,00058	
Mn (mg/Nm3)	0,02157	0,23733	0,00202	0,00178	0,00531	
Co (mg/Nm3)	0,00006	0,00728	0,00006	0,00182	0,00040	
Ni (mg/Nm3)	0,00013	0,00031	0,00003	0,00068	0,00107	
Cu (mg/Nm3)	0,00194	0,00108	0,00016	0,00180	0,00069	
Zn (mg/Nm3)	0,00423	0,00973	0,28307	0,14145	0,24002	
As (mg/Nm3)	0,00003	0,00007	0,00000	0,00010	0,00005	
Cd (mg/Nm3)	0,00007	0,00014	0,00077	0,00043	0,00060	0.05
Sn (mg/Nm3)	0,00000	0,00000	0,00000	0,01423	0,03395	
Sb (mg/Nm3)	0,00000	0,00000	0,00000	0,00001	0,00001	
Tl (mg/Nm3)	0,00004	0,00001	0,00003	0,00005	0,00006	0.05
Pb (mg/Nm3)	0,00026	0,00016	0,00034	0,00069	0,00003	
Hg (mg/Nm3)	0,01711	0,00692	0,01446	0,01954	0,00038	
Cd+Tl (mg/Nm3)	0,00011	0,00015	0,00080	0,00048	0,00066	
Sb+As+Pb+Cr+Cu+Co+Mn+Ni+V (mg/Nm3)	0,02415	0,24659	0,00297	0,00710	0,00816	0.5



Resultados emisiones

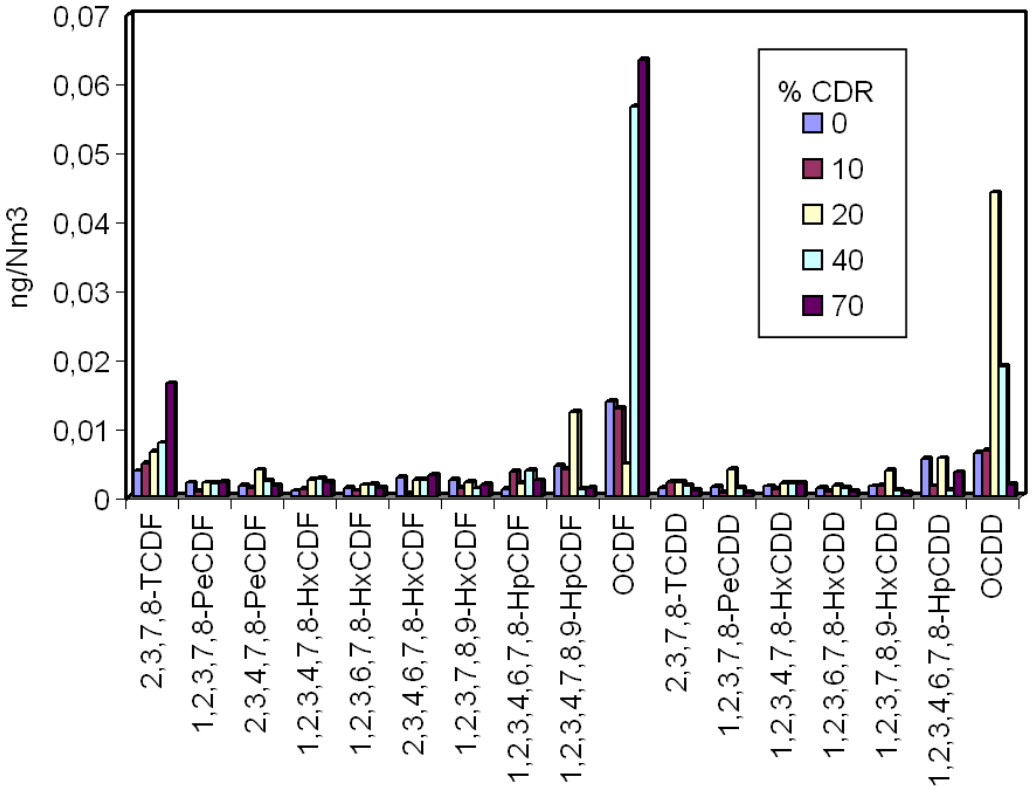
- Dioxinas y furanos (ng I-TEQ/Nm3)
  - Métodos EPA 0023a (captación isocinética) y EPA 1613 (análisis isotópico)

% sustitución	0	10	20	40	70
Fecha	19/11/2008	04/12/2008	22/01/2009	11/03/2009	18/03/2009
Volumen muestreado (Nm3)	4,803	8,473	5,903	4,652	3,720
2,3,7,8-TCDF	3,730E-04	4,850E-04	6,542E-04	7,778E-04	1,644E-03
1,2,3,7,8-PeCDF	9,790E-05	3,540E-05	1,000E-04	9,884E-05	1,024E-04
2,3,4,7,8-PeCDF	8,120E-04	6,490E-04	1,932E-03	1,107E-03	7,979E-04
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8,330E-05	1,010E-04	2,356E-04	2,578E-04	2,128E-04
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,190E-04	7,790E-05	1,644E-04	1,719E-04	1,170E-04
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,750E-04	4,130E-05	2,373E-04	2,407E-04	3,138E-04
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,390E-04	1,290E-04	2,119E-04	1,139E-04	1,755E-04
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,040E-05	3,630E-05	1,949E-05	3,760E-05	2,340E-05
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4,520E-05	3,890E-05	1,232E-04	1,074E-05	1,170E-05
OCDF	1,380E-05	1,280E-05	4,712E-06	5,651E-05	6,332E-05
2,3,7,8-TCDD	1,250E-03	2,140E-03	2,034E-03	1,590E-03	9,574E-04
1,2,3,7,8-PeCDD	6,870E-04	3,190E-04	1,949E-03	6,339E-04	2,926E-04
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,520E-04	1,060E-04	1,881E-04	1,848E-04	1,888E-04
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,230E-04	7,200E-05	1,559E-04	1,246E-04	7,181E-05
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,500E-04	1,560E-04	3,712E-04	9,240E-05	6,117E-05
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5,500E-05	1,490E-05	5,559E-05	9,454E-06	3,511E-05
OCDD	6,270E-06	6,580E-06	4,407E-05	1,893E-05	1,782E-06
Total	4,492E-03	4,421E-03	8,481E-03	5,527E-03	5,070E-03

Como se observa, las emisiones de dioxinas y furanos son muy inferiores al límite legal (0.1 ng I-TEQ/Nm^3) en todas las determinaciones realizadas

Resultados emisiones

- Dioxinas y furanos (ng/Nm3)



El perfil de congéneres obtenido es el típico de muestras medioambientales, con predominio de los congéneres hepta y octaclorados, tanto de dioxinas como furanos.

No existe correlación alguna con el alimento introducido.

Resultados emisiones

- Gases ácidos (HCl, HF) (EPA 0031)

% sustitución	0	10	20	40	70
Fecha	01/12/2008	18/12/2008	13/01/2009	06/03/2009	27/03/2009
Volumen muestreado (Nm3)	1,87	1,87	1,81	1,23	1,270
HCl (mg/Nm3)	*1,80*	*0,20*	*0,70*	*2,10*	*3,70*
HF (mg/Nm3)	*<0,1*	*<0,2*	*<0,3*	*<0,4*	*<0,5*

- Carbono Orgánico Total (EPA 0021 y 8260)

% sustitucion	0	10	20	40	60
Fecha	*08/01/2009*	*10/12/2008*	*20/01/2009*	*10/03/2009*	*23/03/2009*
benceno	0,04	0,05	0,24	0,42	0,02
triclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
clorobenceno	0,07	0,00	0,00	0,00	0,08
tolueno	0,05	0,21	0,32	0,57	0,18
etilbenceno	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
m-xileno	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
o-xileno	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
benzaldehido	0,18	0,21	0,24	0,12	0,05
benzonitrilo	0,07	0,02	0,01	0,02	0,02
decano	0,00	0,00	0,07	0,11	0,00
trimetilbenceno	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
undecano	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
acetofenona	0,01	0,04	0,05	0,03	0,00
ácido benzoíco	0,23	0,13	0,43	0,71	0,04
nitroestireno	0,13	0,00	0,00	0,00	0,04
C.O.V. Totales	**3,88**	**3,24**	**4,64**	**2,64**	**1,40**

Resultados emisiones

- Hidruros aromáticos policíclicos (PAHs)
  - Métodos EPA 0023a y 8100 (mg/Nm^3):

% sustitución	0	10	20	40	70
Fecha	*19/11/2008*	*04/12/2008*	*22/01/2009*	*11/03/2009*	*18/03/2009*
Naftaleno	2320	1424	136	1960	1470
Acenaftileno	0	138	10	0	43
Acenafteno	0	0	38	0	8
Fluoreno	0	0	0	0	0
Fenantreno	0	0	2	40	16
Antraceno	0	73	0	0	22
Fluoranteno	23	30	0	1	12
Pireno	17	25	0	3	11
Benzo(a)antraceno	0	29	0	35	23
Criseno	0	54	0	0	16
Benzo(b)fluoranteno	0	0	0	0	0
Benzo(k)fluoranteno	0	0	0	0	0
Benzo(a)pireno	0	0	0	26	10
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0	9	0	0	3
Dibenz(a,h)antraceno	0	0	0	0	0
Benzo(g,h,i)perileno	0	0	0	0	0

No se observan diferencias significativas en las muestras recogidas.

Conclusiones

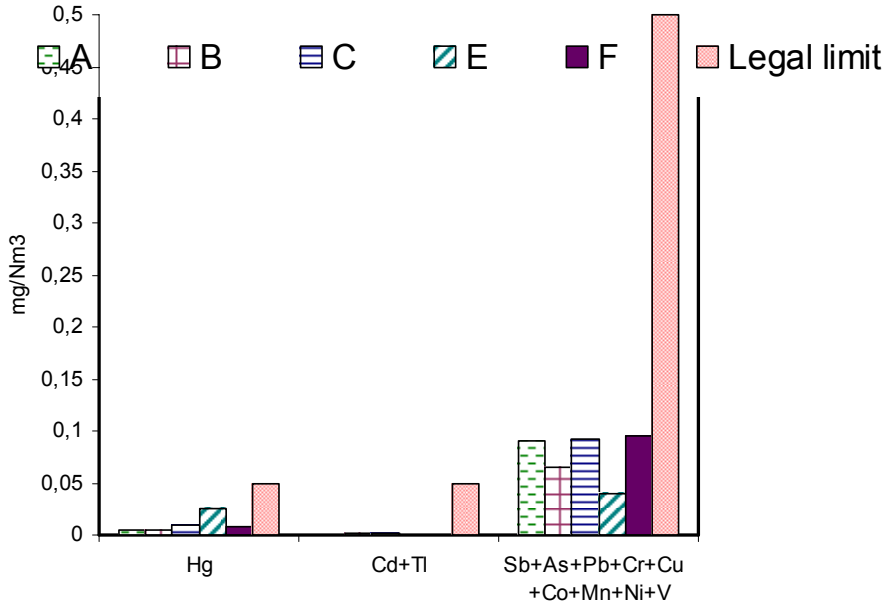
- Se han medido las emisiones de dioxinas+furanos, metales pesados, HCl, HF, volátiles, semivolátiles y gases en el horno de cemento funcionando con diferentes proporciones de CDR como combustible.
- Los porcentajes de sustitución térmica se situaron entorno al 10, 20, 40 y 70 %.
- Los resultados se encuentran por debajo de los límites de emisión fijados por la normativa correspondiente.
- Los valores determinados de los diversos contaminantes no suponen un impacto añadido en el entorno de la fábrica estudiada como consecuencia del empleo de CDR como combustible.

Lodos. Fábrica de cemento (2004)

Muestreo	*A*	*B*	*C*	*E*	*F*
Coque de petróleo (kg/h)	12000	9800	9000	11450	11300
Neumáticos usados (kg/h)	4500	1500	1000	1100	----
Lodo 1 (kg/h)	----	1500	3000	----	----
Lodo 2 (kg/h)	----	----	----	5200	5600
% peso NEUMATICOS	27	12	8	6	0
% peso LODOS	0	12	23	30	33

Analizado:

- **Gases/COVs**
- **Semivolátiles**
- **Dioxinas**
- **Metales**
- **HF, HCl**



Lodos. Fábrica de cemento (2004)

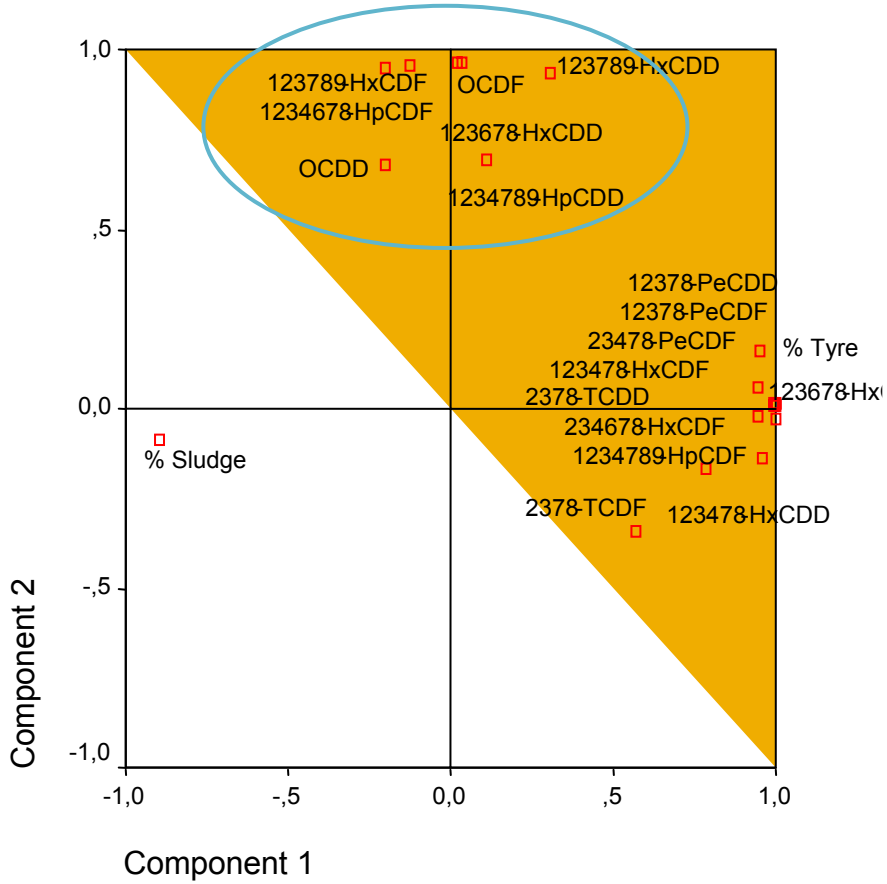
Muestreo	A	B	C	D	F	G
Dioxins and furans (pg/Nm3)						
2378-TCDF	13.6	20.5	0.8	0.2	5.0	0.8
12378-PeCDF	4.5	2.4	0.5	0.4	0.5	0.8
23478-PeCDF	17.3	3.5	0.2	1.0	0.9	0.9
123478-HxCDF	26.8	4.3	0.2	0.8	0.5	0.6
123678-HxCDF	14.5	2.3	0.3	1.2	0.4	0.6
234678-HxCDF	18.2	2.9	0.3	1.1	0.6	0.3
123789-HxCDF	4.1	0.1	29.3	0.7	0.8	0.2
1234678-HpCDF	45.5	6.8	157.7	4.1	8.7	0.9
1234789-HpCDF	7.7	2.3	1.2	1.3	1.3	1.1
OCDF	30.5	7.1	210.1	14.5	61.7	2.4
2378-TCDD	1.4	0.1	0.1	nd	0.4	0.8
12378-PeCDD	3.6	0.2	0.1	0.3	0.9	0.5
123478-HxCDD	3.6	0.1	0.2	0.8	0.3	0.3
123678-HxCDD	4.5	0.4	14.5	1.0	0.2	0.3
123789-HxCDD	4.5	0.5	7.3	0.8	0.9	0.4
1234678-HpCDD	25.0	5.0	31.7	35.5	16.8	0.8
OCDD	42.7	13.5	88.9	68.0	91.2	1.8
Dioxinas (total I-TEQ)	22.1	5.4	7.7	2.1	2.5	1.9

Limite legal: 0.1 ng/Nm^3 = 100 pg/Nm^3

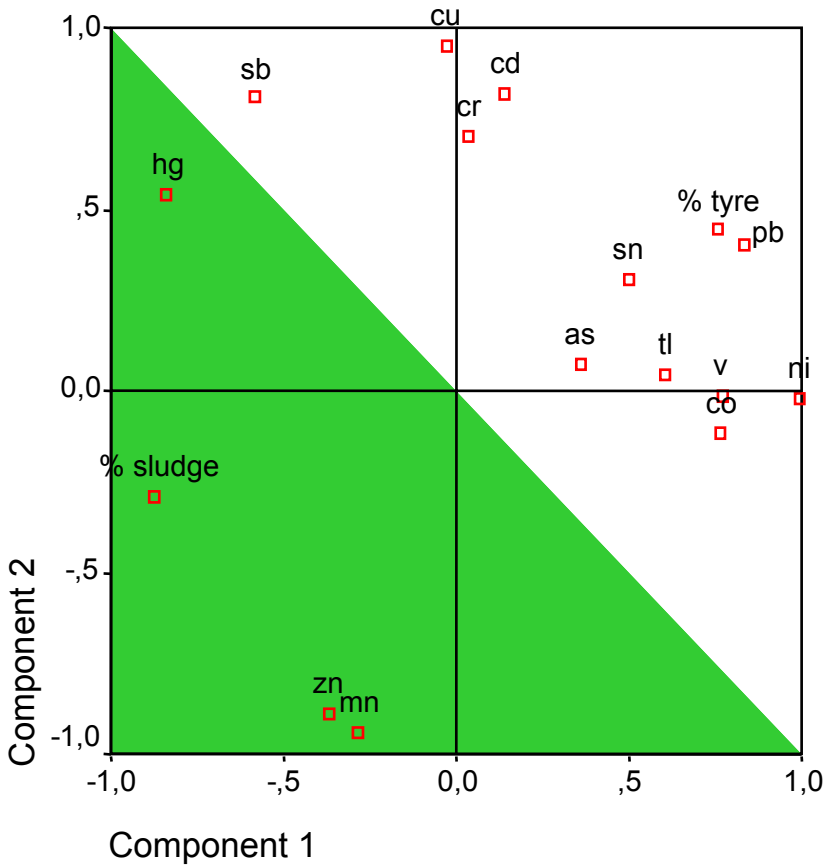
Lodos. Fábrica de cemento (2004)

Análisis de componentes principales

Congéneres más clorados



DIOXINAS



METALES

Otros contaminantes analizados

Emisiones de metales y sus compuestos

Metales (mg/Nm3)	Blanco	5 % lodos	10 % lodos	20 % lodos	Límite RD
Cd+Tl	0.0004	0.0015	0.0014	nm	0.05
Hg	<0.005	<0.004	0.0091	nm	0.05
Sb+As+Pb+Cr+Cu+Co+Mn+Ni+V	0.0899	0.0635	0.0919	nm	0.5

Emisiones de HCl y HF

mg/Nm^3	Blanco	5 % lodos	10 % lodos	20 % lodos	Límite RD
HCl	0.96	<0.1	6.96	1.02	10
HF	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1

Emisiones de COT (Carbono Orgánico Total)

mg/Nm3	Blanco	5 % lodos	10 % lodos	20 % lodos	Límite RD
COVs totales	9.4	5.1	7.5	nd	10

Juan A. Conesa

Universidad de Alicante
Departamento de Ingeniería Química

http://iq.ua.es

E-mail: JA.CONESA@UA.ES