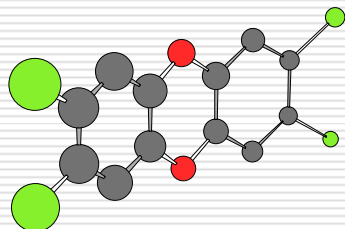


Emisión de dioxinas y furanos a la atmósfera en el sector cementero



Juan A. Conesa



Universidad de Alicante
Departamento de Ingeniería Química

Esquema de la presentación

1. El proceso de combustión

2. La co-incineración en
cementeras

3. Experiencia en planta de
Alicante

1^a parte:

El proceso de combustión

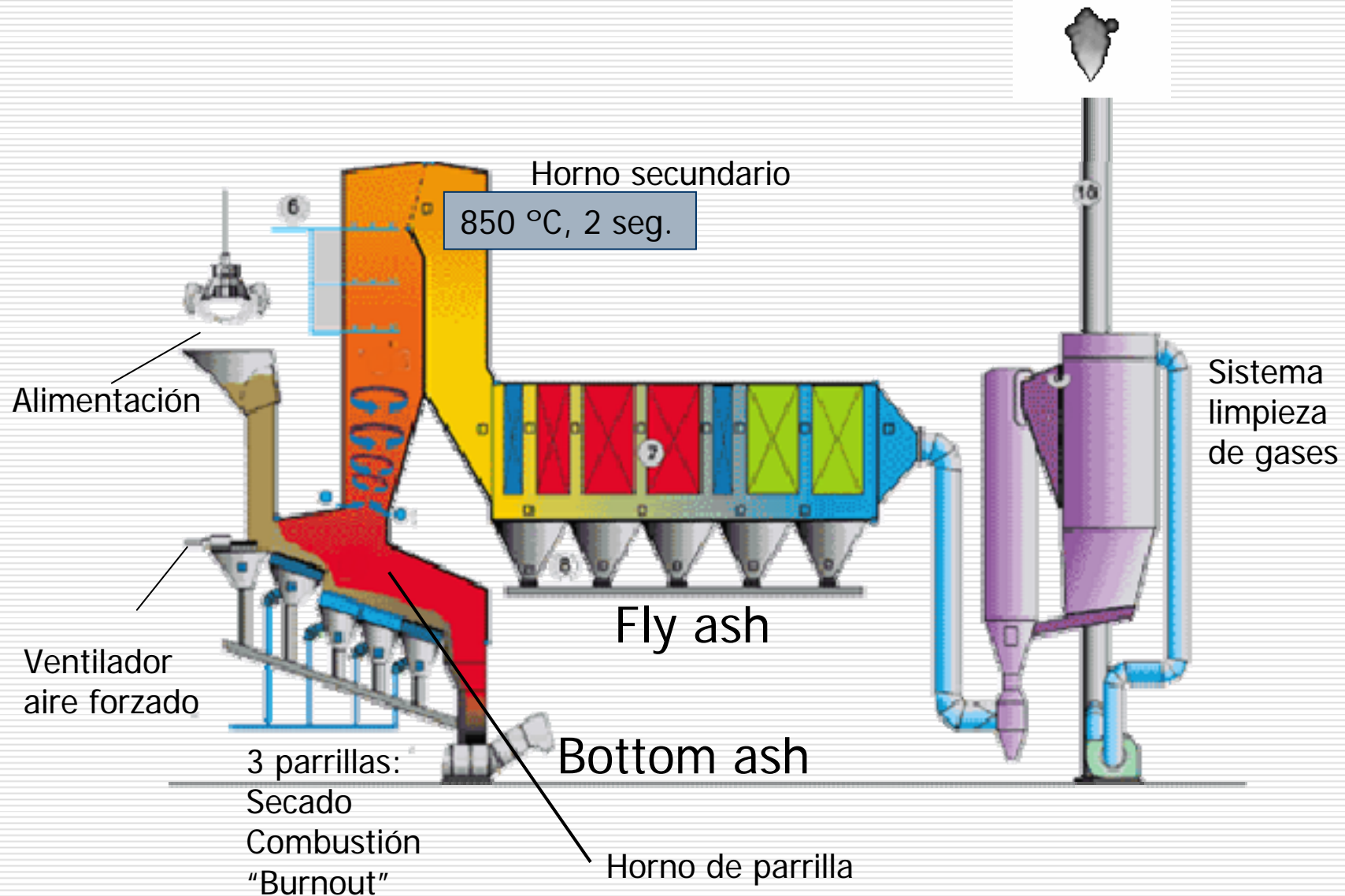
Factores más importantes.

Sistemas más implantados.

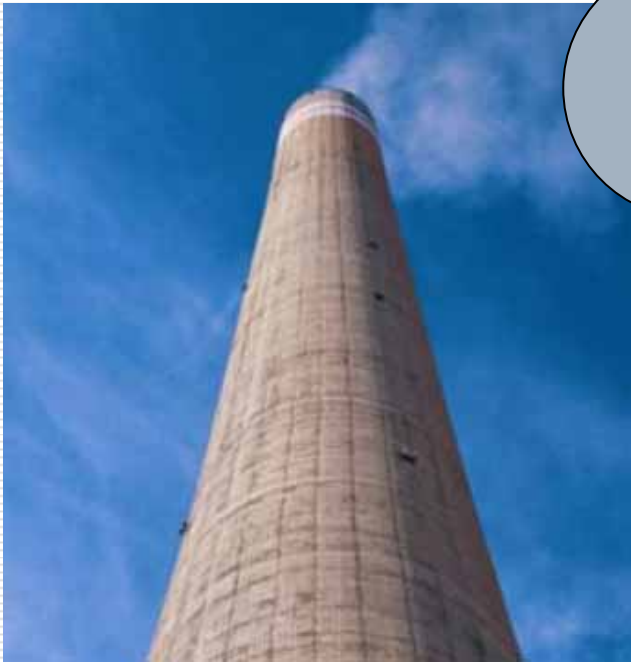
Producción de contaminantes.

El papel del cloro.

Esquema incinerador típico



Gases y "acompañantes"



Gases ácidos: (% vol)

- Consecuencia de la presencia de residuos con Cl, F y S. Incluyen al CO_2 .
- Son el producto final de una combustión completa.
- Su formación no se puede reducir por optimización de las condiciones de trabajo; sólo por tratamiento de los gases de salida.
- NO_x : Consecuencia de la excesiva oxidación del N orgánico.

Productos de combustión incompleta o pirolíticos:

- CO : condiciones tales que <0.1 % vol.
- Micropoluentes: tema complejo (siguientes diapositivas) (ppt)
- Hollín (es prod. comb. incomp. pero se estudia como sólido)

Gases invernadero (CO₂)

Contribución de los distintos sectores clave a las emisiones de gases de efecto invernadero



Cifras en millones de toneladas de CO₂ equivalentes. Cubren los quince Estados miembros de la Unión Europea.

Fuente: Comisión Europea.

Fuentes de contaminación derivadas de tratamientos térmicos en incineradoras

- Emisiones a la atmósfera
 - I) Partículas sólidas
 - II) Gases y “acompañantes”:
 - Gases ácidos (HCl, SO₂, HF, CO₂)
 - Metales pesados (Hg, Cd, Pb)
 - CO y compuestos orgánicos (microcontaminantes)
- Producción de un residuo acuoso con diversos contaminantes
Origen: limpieza gases (algunos sistemas).
- Cenizas (incineradoras): “Fly ash” y “Bottom ash”

Fuentes de contaminación derivadas de tratamientos térmicos en incineradoras

- Emisiones a la atmósfera
 - I) **Partículas sólidas** ←
 - II) Gases y “acompañantes”:
 - Gases ácidos (HCl, SO₂, HF, CO₂)
 - Metales pesados (Hg, Cd, Pb)
 - CO y compuestos orgánicos (microcontaminantes)
- Producción de un residuo acuoso con diversos contaminantes
Origen: limpieza gases (algunos sistemas).
- Cenizas (incineradoras): “Fly ash” y “Bottom ash”

Partículas sólidas

- Diversos orígenes:
 - Cenizas que por su diámetro son arrastradas por los gases de emisión.
 - Condensación de metales evaporados y hollín.
 - Tratamientos mecánicos (molienda...).
- Efectos en la contaminación atmosférica:
 - Son un medio de transporte de los demás contaminantes.
 - Pequeño tamaño: aumento efecto invernadero, evitan fotosíntesis, obstruyen sistema respiratorio.
- Parámetro importante: distribución de tamaños de partícula.

Fuentes de contaminación derivadas de tratamientos térmicos

- Emisiones a la atmósfera
 - I) Partículas sólidas
 - II) Gases y “acompañantes”:
 - Gases ácidos (HCl, SO₂, HF, CO₂)
 - Metales pesados (Hg, Cd, Pb)
 - CO y compuestos orgánicos (microcontaminantes) ←
- Producción de un residuo acuoso con diversos contaminantes
Origen: limpieza gases (algunos sistemas).
- Cenizas (incineradoras): “Fly ash” y “Bottom ash”

Origen de los micro-contaminantes

- Compuestos formados en la zona de alta temperatura: aromáticos policíclicos (PAHs, PASCs, PANCs). Consecuencia de reacciones de descomposición del combustible (pirosíntesis y craqueo).
- Compuestos formados en la zona de post-combustión (reacciones catalíticas sobre partículas sólidas). Baja estabilidad térmica y fácilmente oxidables. Son:

- Cloroetano

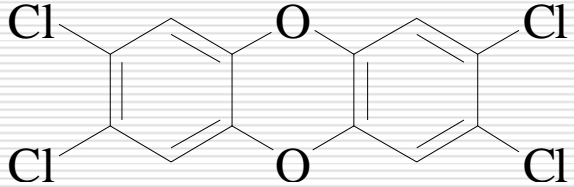
- Clorofenoles, clorobencenos, cloronaftalenos.

- Policlorobifenilos (PCBs), dioxinas y furanos.

} Productos clorados

“Síntesis de-novo”

Dioxinas y furanos

- ❑ Estructura tipo: Clc1ccc2c(c1)oc3ccc(Cl)cc3o2
- ❑ Sólo tienen H, C, O y Cl en su estructura
- ❑ 210 compuestos, 17 tóxicos (2,3,7,8).
- ❑ Congéner más tóxico: 2,3,7,8-TCDD
- ❑ La toxicidad total se expresa en unidades I-TEQ "international toxic equivalent units", de forma que cada compuesto 2,3,7,8 tiene un factor de equivalencia con la 2,3,7,8-TCDD
- ❑ El total se llama "toxicidad equivalente"

Dioxinas e incineración

- Procesos térmicos: mayor fuente de dioxinas
 - Incineración de todo tipo de residuos
 - Cementeras
 - Centrales térmicas
 - Incendios forestales y de vertederos
 - Tubos de escape de automóviles
 - Combustión de cigarrillos
- Otros:
 - Procesos metalúrgicos
 - Compostaje ←
 - Fabricación de plaguicidas, retardantes de llama ...



- Disminución efectiva del nivel de dioxinas en la población desde 1989 hasta nuestros días.

Dioxinas y relacionados

- Se puede minimizar el aporte al ambiente limpiando adecuadamente los gases.
- La producción de dioxinas no se puede eliminar no utilizando combustibles clorados.
 - El Cl_2 es la especie más activa en la síntesis “de-novo”. El HCl puede producir la cloración, pero mucho más lentamente.
 - El HCl puede producir Cl_2 en presencia de oxígeno.
- La temperatura (y la presencia de metales catalizadores) es el parámetro más importante en la síntesis de-novo: 250-400 °C

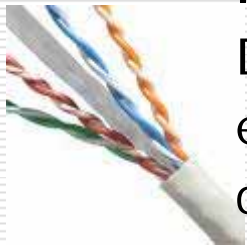


Relación (contenido en cloro)/ (producción dioxinas)

- Ha quedado suficientemente probado que:
 - Los niveles de cloro en el alimento no son el factor controlante de las cantidades de dioxinas en las emisiones de una incineradora.
 - Factores importantes que influyen en la producción de dioxinas:
 - eficiencia global de combustión
 - temperaturas de los gases en la zona de post-combustión
 - disponibilidad de superficies catalíticas
 - En incineradoras a escala industrial: no existe relación directa.
 - Para fuegos incontrolados si existe una relación directa (vertederos, hogueras, fuegos caseros).

Relación (contenido en cloro)/ (producción dioxinas)

- El principal factor que afecta a la cantidad de dioxinas es la configuración de la planta (equipos limpieza).



Diversos autores: si el proceso está bien controlado, la eliminación del PVC de la alimentación no disminuye la cantidad de dioxinas producidas.

- Cuando no se alimenta cloro pueden aparecer dioxinas: las pequeñas cantidades necesarias de cloro pueden estar presentes en el aire ambiente.



2^a parte:

La co-incineración en cementeras

Condiciones típicas.

El viaje de las dioxinas.

Pros y contras.

Datos producción dioxinas.

Conclusiones EPA.

Condiciones típicas en un horno de cemento y en un incinerador

Parámetro	Horno cemento	Incinerador
Temperatura máxima del gas	> 2200 °C	≤ 1480 °C
Temperatura máxima del sólido	1420-1480 °C	≤ 750 °C
Tiempo resid. gas a > 1100 °C	6-10 s.	0-3 s.
Tiempo resid. sólido a > 1100 °C	20-30 min.	2-20 min.
Turbulencia (Número Reynolds)	>100000	>10000
Tipo de flujo	En contracorriente	En paralelo

Formación de dioxinas en hornos de cemento

□ Teoría básica de combustión:

A 1300 °C el 99.99 % de las dioxinas se destruyen en 5 microseg.

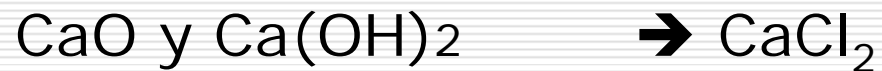
“El horno de cemento proporciona suficiente tiempo de reacción, concentración de oxígeno y temperatura para destruir todos los compuestos orgánicos presentes en el fuel con una eficiencia mayor del 99.9999 %”

□ Para producir dioxinas se necesita:

- materia orgánica
- cloro !!!

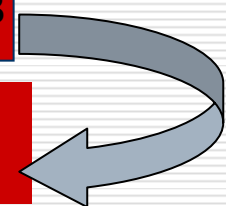
¿De dónde sale el cloro?

- La formación de cualquier hidrocarburo clorado en un horno de cemento es sorprendente, pues se espera que la fuente principal de cloro (el HCl) se elimine en las reacciones con el gran exceso de calcio, magnesio y potasio.

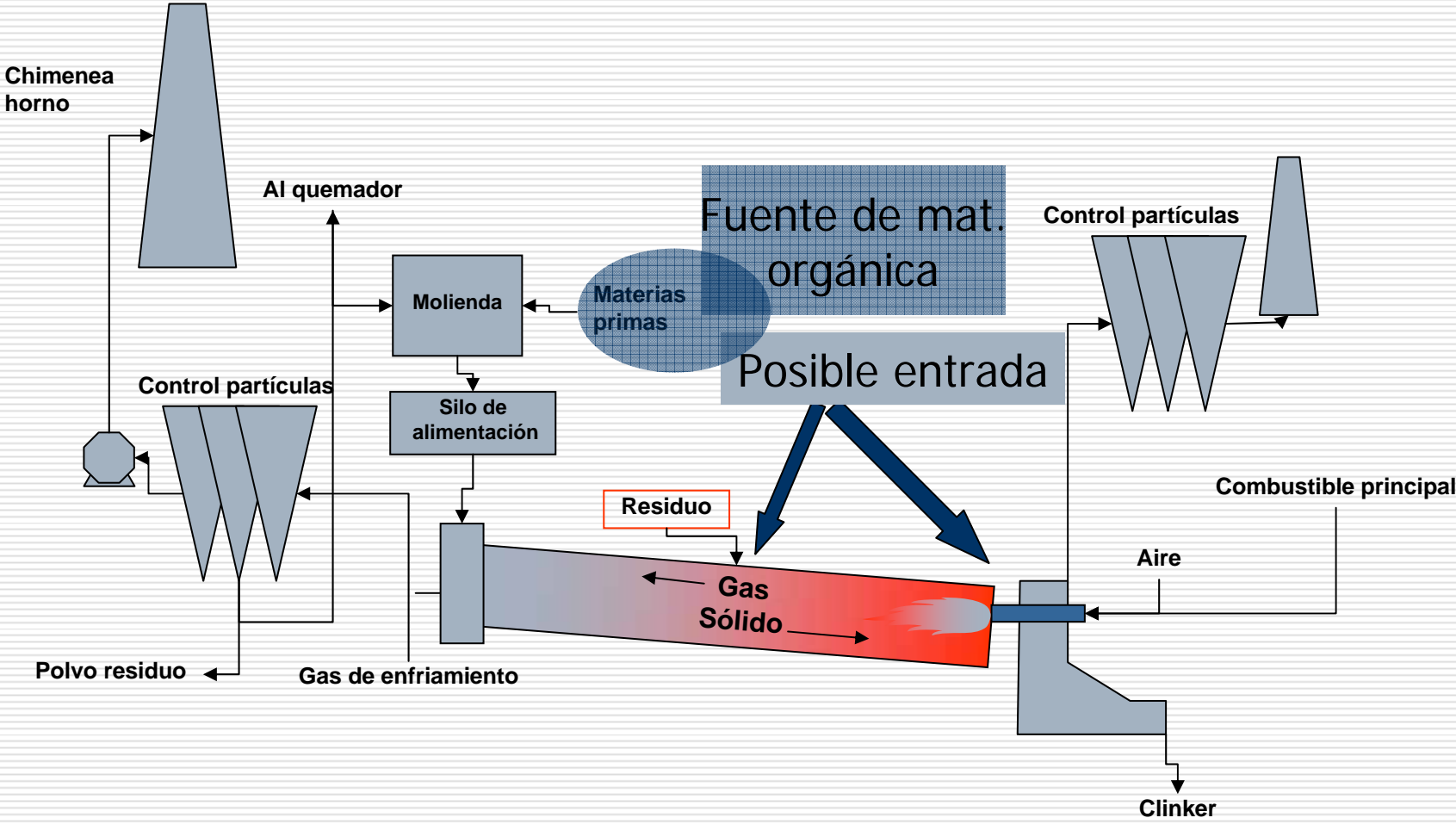


0.1 ng dioxina /m³ ⇔ 0.01 ng cloro/m³

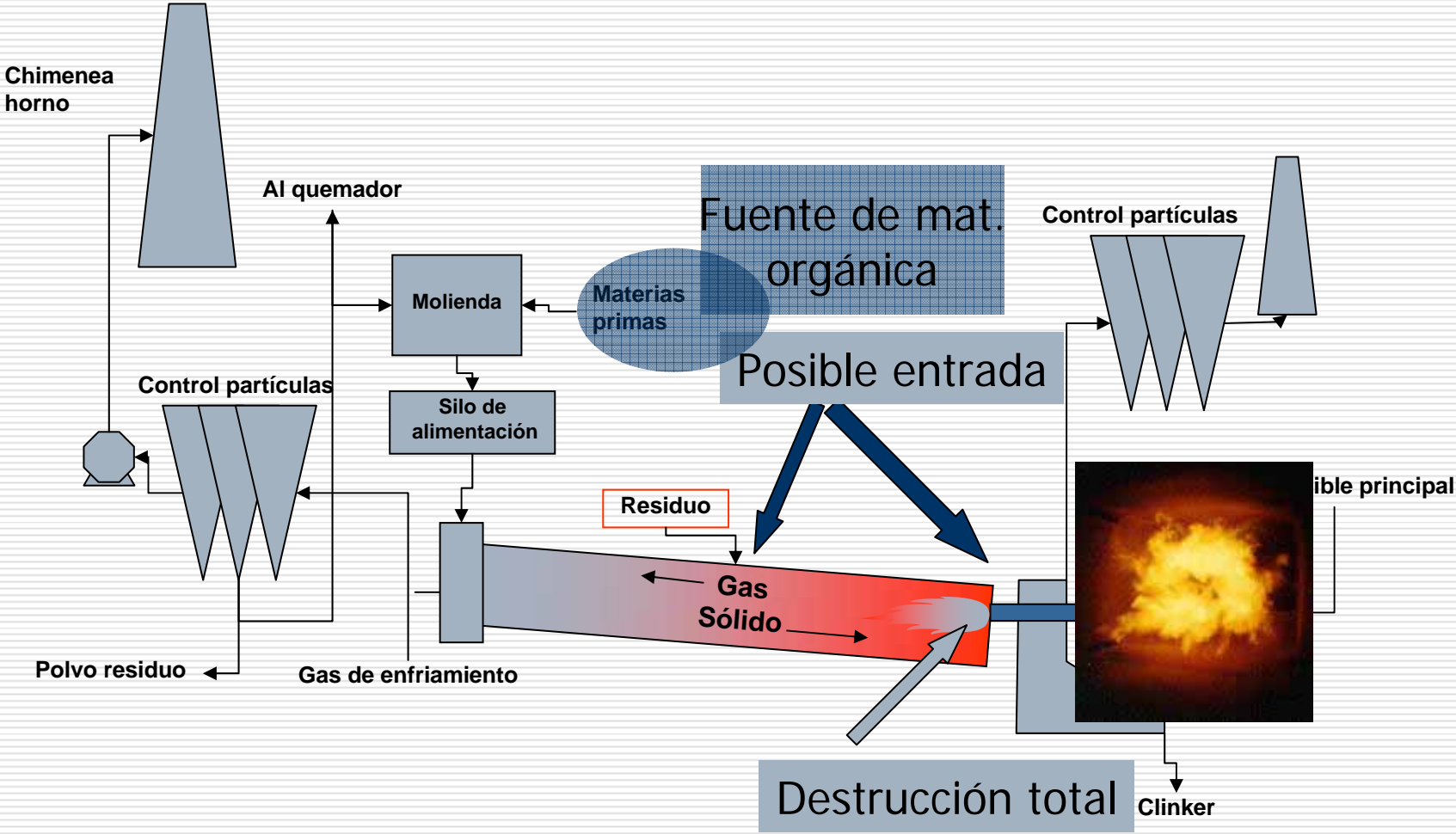
0.000000000001 g cloro iónico



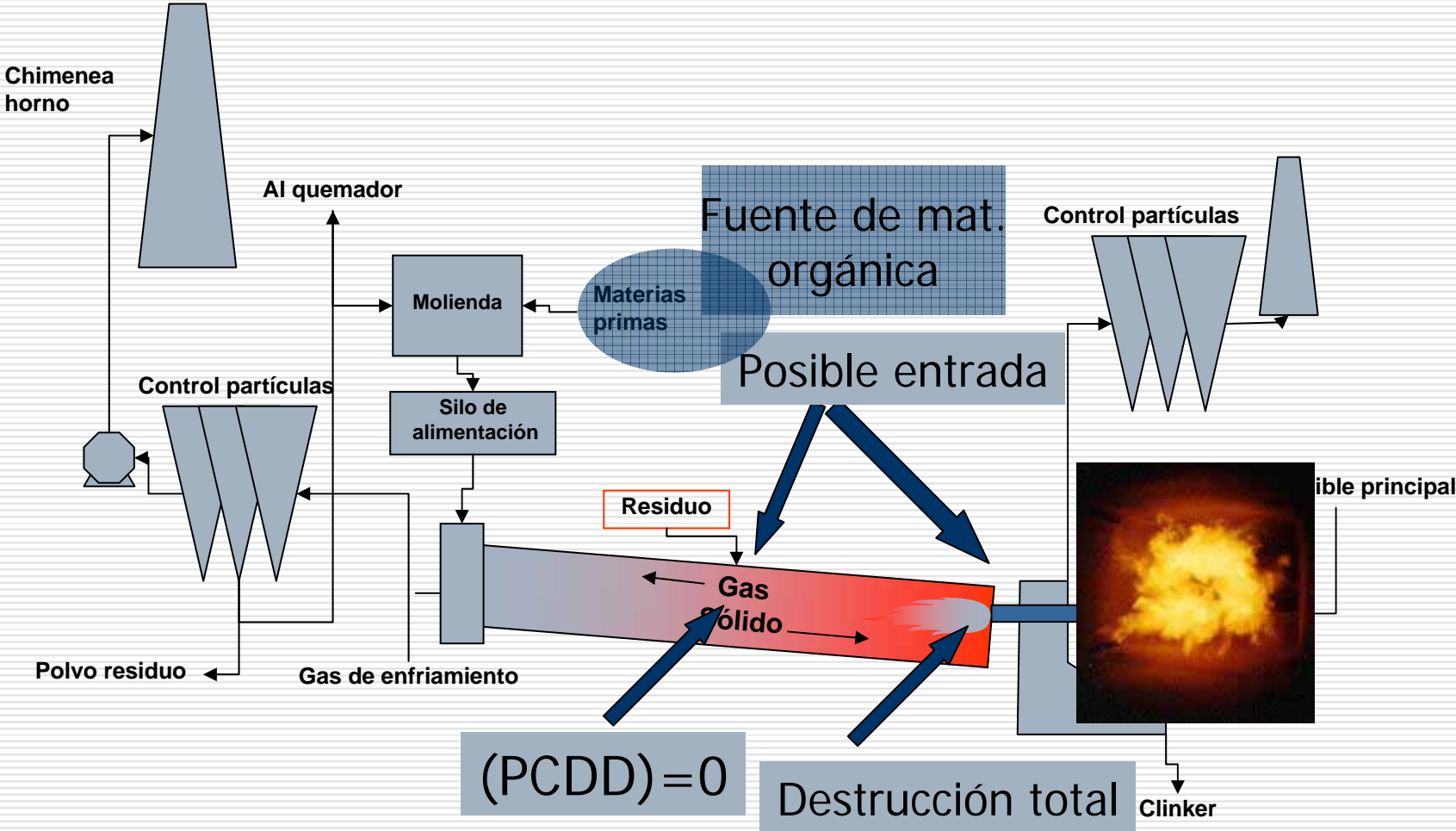
EL viaje de las dioxinas



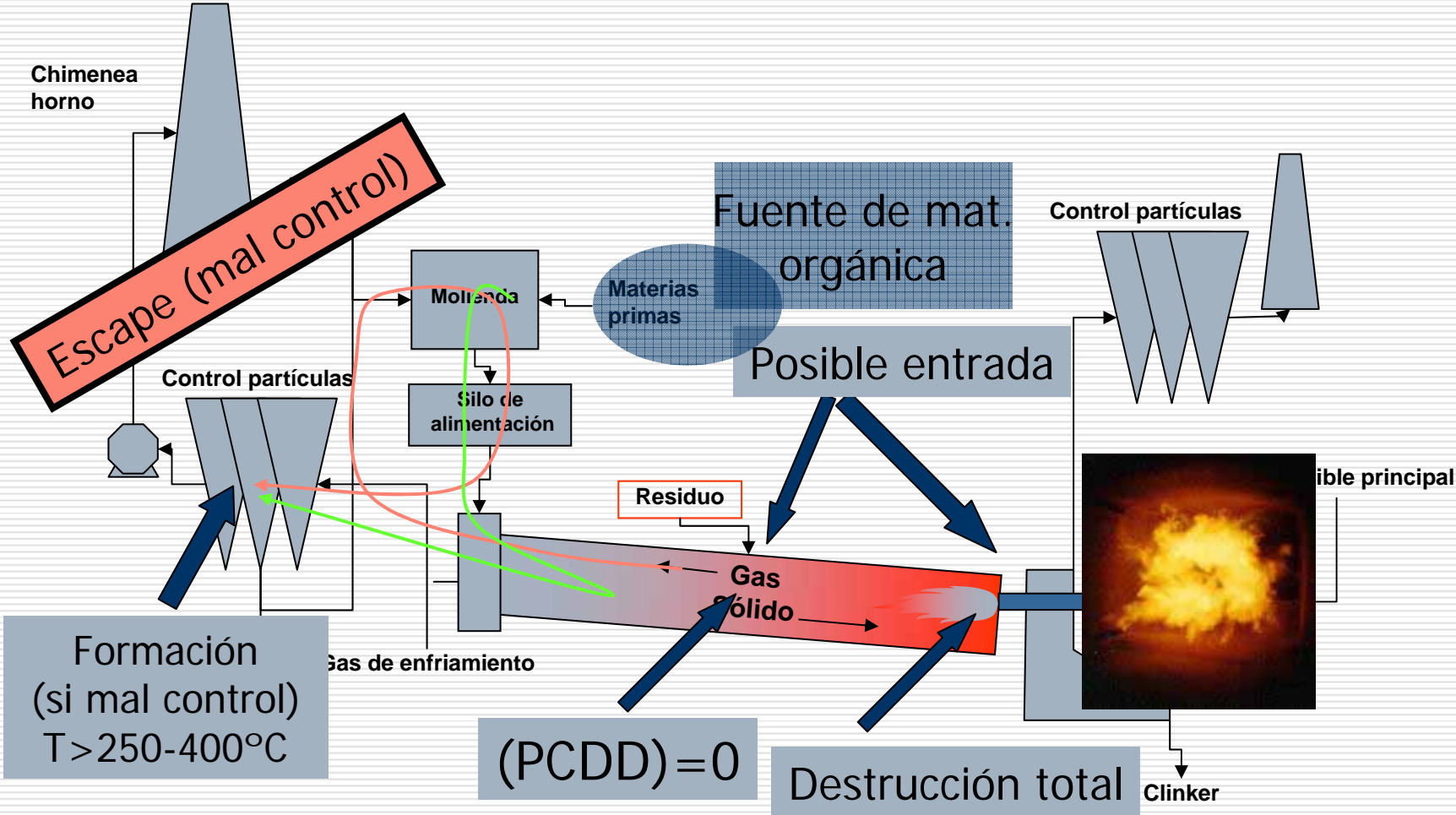
EL viaje de las dioxinas



EL viaje de las dioxinas



EL viaje de las dioxinas



Sector cementero/Inventario Nacional

- ❑ Datos del Inventario Español de Dioxinas y Furanos.
- ❑ Evaluados 70 % de los hornos (59 hornos de clinker)
- ❑ Muestreos entre 2000 y 2003
- ❑ Muestras en condiciones de operación reales
- ❑ Instalaciones con y sin utilización de residuos

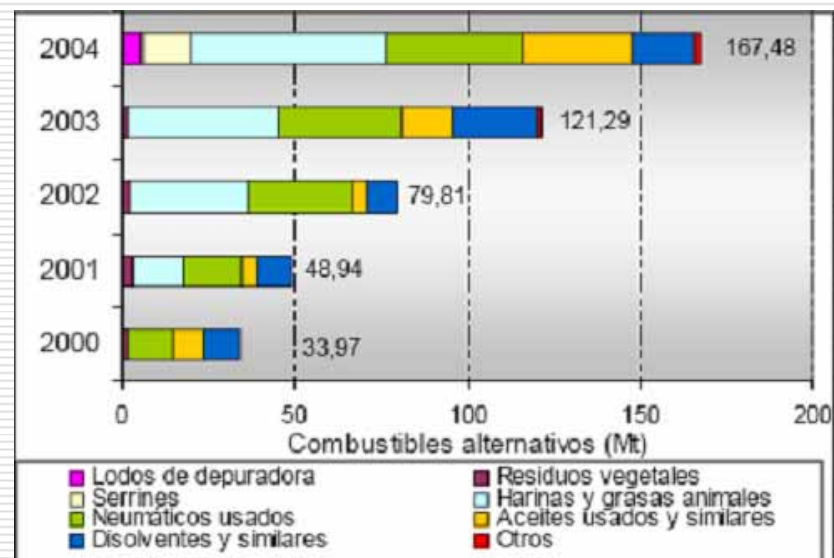


Inventario Nacional: co-incineración de residuos

□ 12 tipos de combustible:

Combustible	Muestras
Aceite usado	2
Aceite usado/disolventes	1
Aceite usado/Fracción ligera NFU	1
Aceite usado/NFU	3
Aceite usado/NFU/Disolventes	3
Grasa animal/NFU/Disolventes	1
Grasa animal/NFU/Disolventes/Harinas	1
Harinas	5
Harinas/NFU	2
Mezcla disolventes	6
NFU	4
Serrín y astillas	1

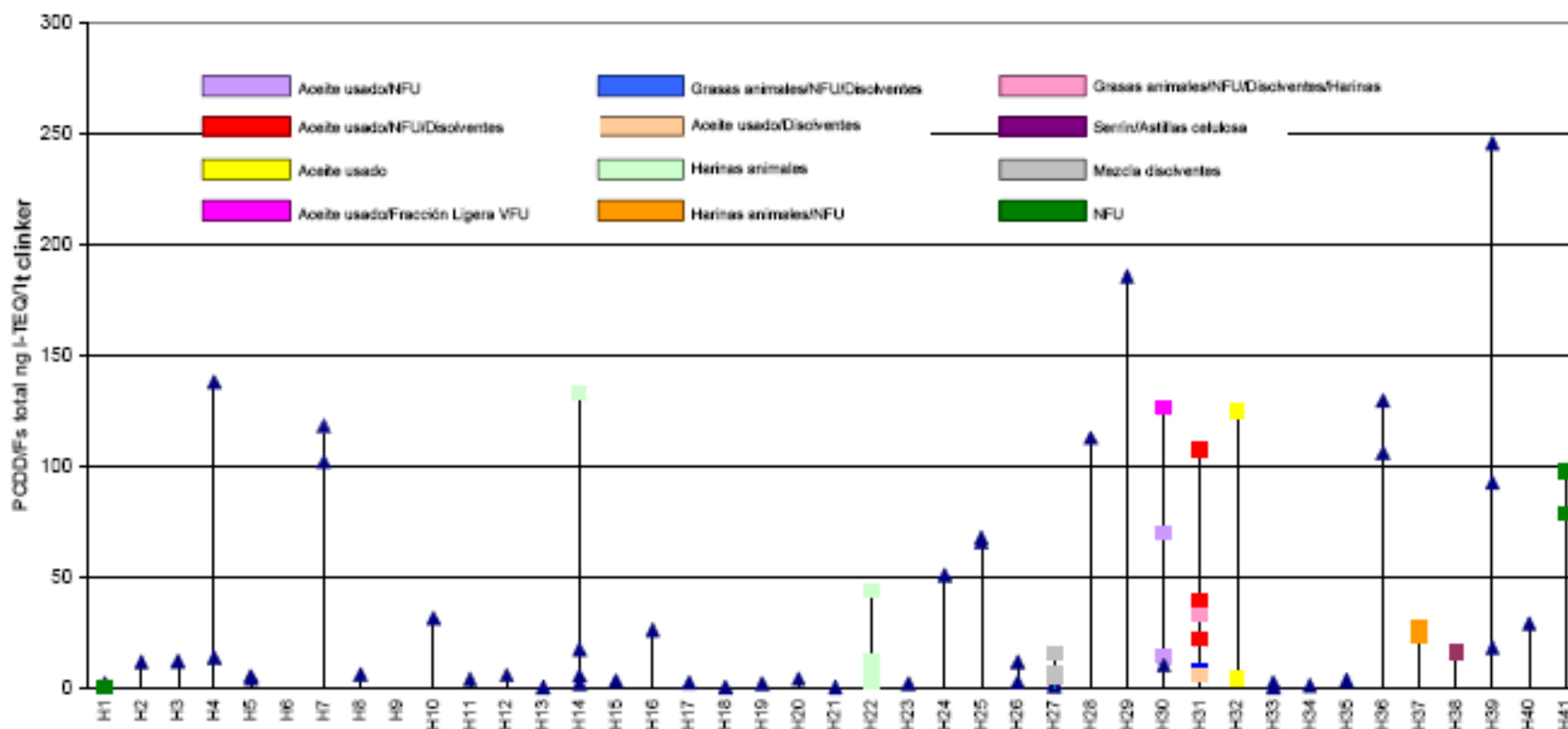
□ Evolución alimentación residuos →



Resultados muestreos

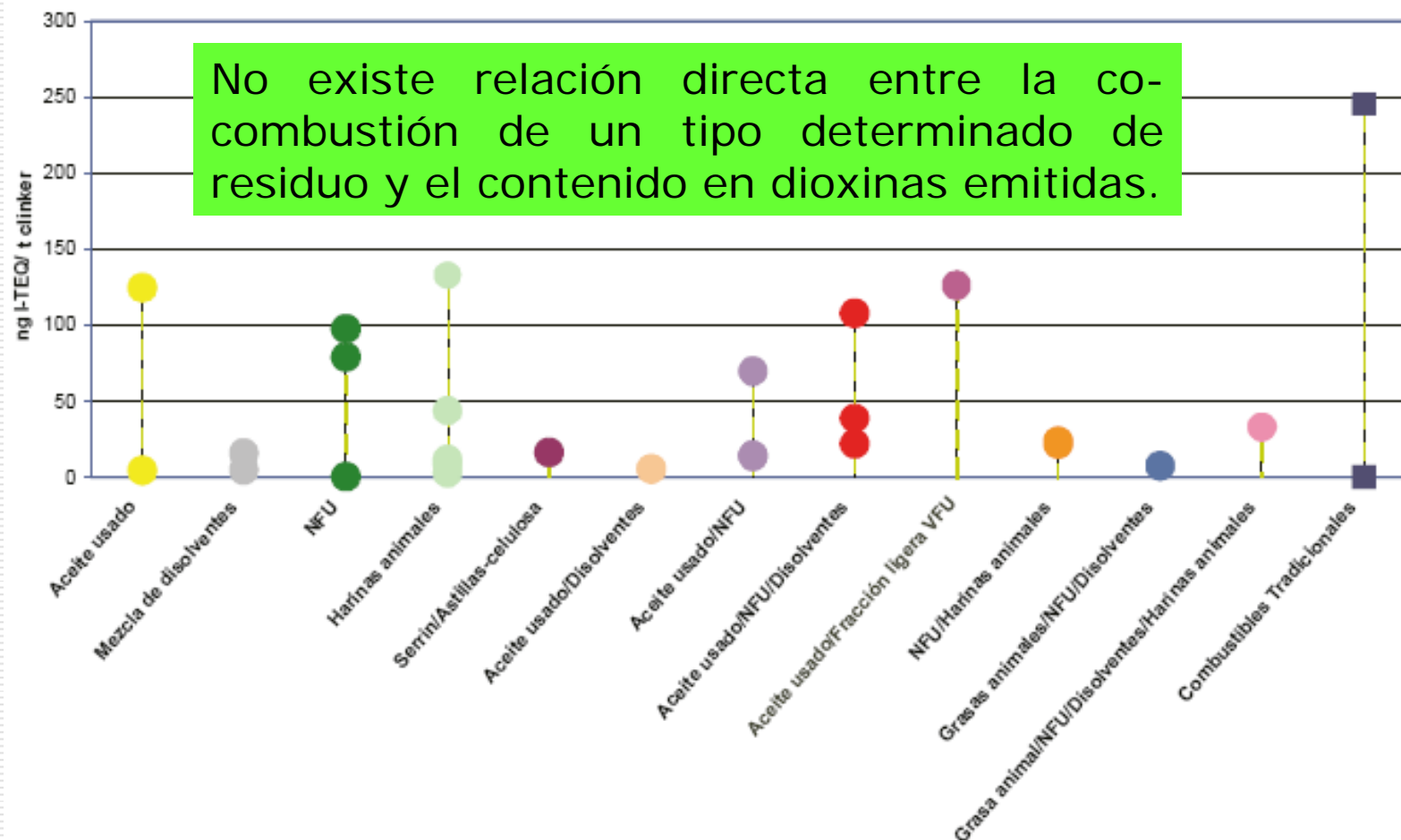
Rango de emisiones (ng I-TEQ/Nm3)	
Combustible Convencional	0,0002-0,054
Combustible Alternativo	0,0004-0,049
Valor medio (n= 89)	0,0113

pg I-TEQ/Nm3
0,2-54
0,4-49
11,3



Resultados muestreros

□ Por tipo de residuo



[PCDD/Fs] = f (condiciones de operación, características del horno)

Algunos puntos interesantes

- Neumáticos: los constituyentes orgánicos se queman completamente en el horno, mientras que la parte metálica se incorpora al clinker. No contienen cloro, por lo que no deben dar problemas de dioxinas.

PERO EL CONTROL ES NECESARIO
(CONDICIONES Y EMISIONES)

- Inventario EPA:

Industria del cemento → TOTAL: 33.2 g/año

5 ug/ton APCD > 300 °C

0.6 ug/ton APCD entre 200 y 300 °C

0.05 ug/ton si APCD < 200 °C

No distingue con y sin residuos

Fuegos no controlados → 472.6 g/año

US EPA: Best Demonstrated Available Technology

- La agencia de protección medioambiental de EEUU considera que la incineración de residuos en cementeras es la mejor tecnología disponible para su eliminación.
 - En un horno en el que los gases se muevan en la misma dirección que el sólido, cualquier equilibrio químico se desplazará al gas, aumentando las emisiones.
 - En el horno de cemento, el flujo en contracorriente hace que los metales se queden en el clinker.
- La EPA concluye que el uso de residuos peligrosos como combustibles en las cementeras NO tiene un impacto negativo en el medio ambiente.

Uso de residuos como combustible en la industria cementera: pros & cons (Univ. Veszprém, Hungría)

□ Pros:

- Ahorro en combustibles primarios.
- Eliminación eficaz de residuos.
- Algunos casos de aumento calidad producto.

□ Cons:

- Se requieren equipos complejos para la introducción de los residuos (alto coste).
- Necesidad de un cuidado especial para evitar la combustión incompleta.

3^a parte

Experiencia planta Alicante

Método captación.

Descripción de experimentos.

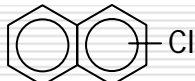
Resultados.

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

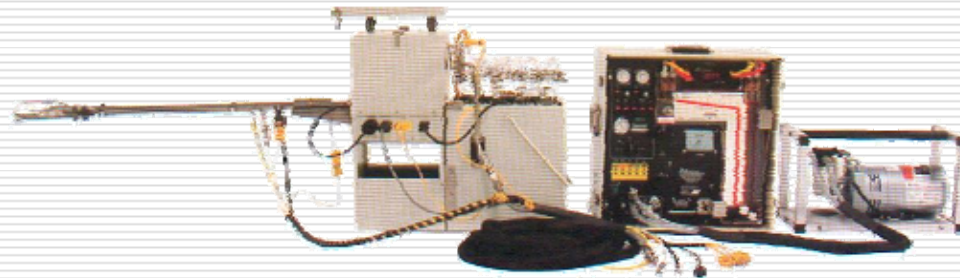
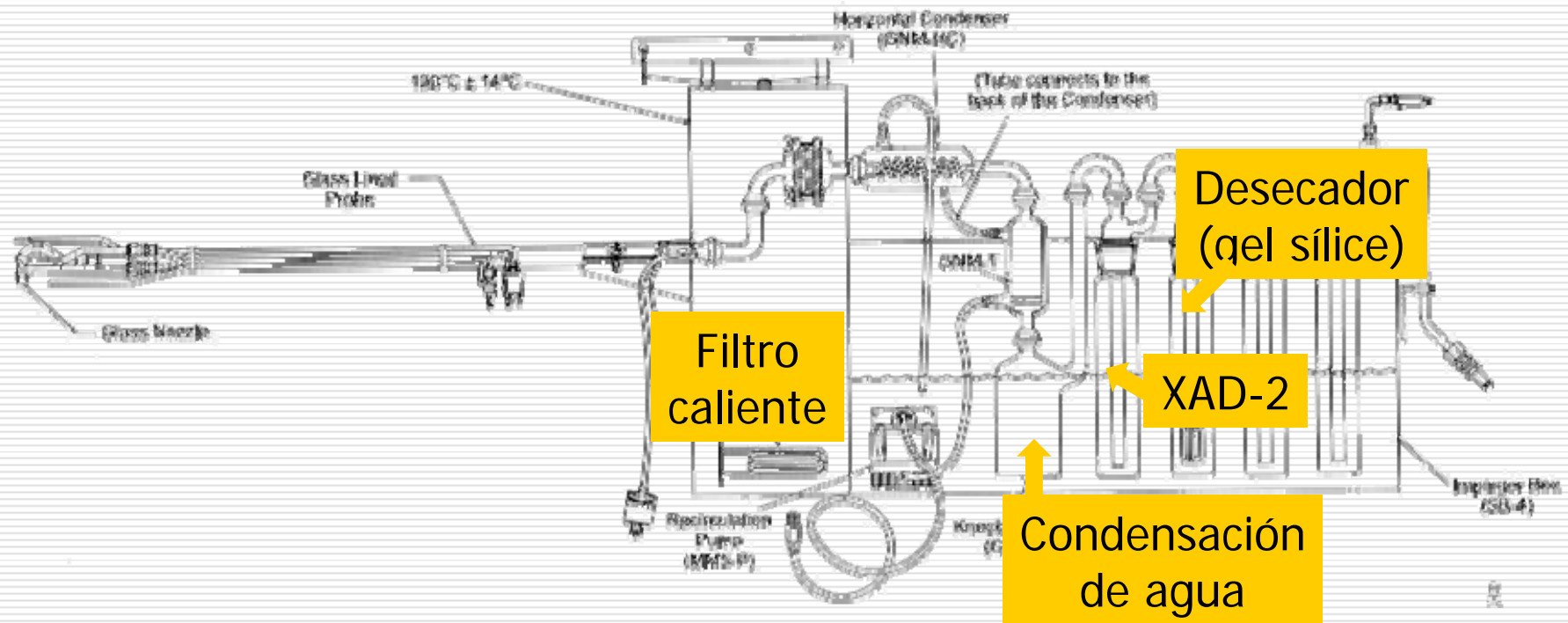
COV's = Compuestos orgánicos volátiles

HCl, HF

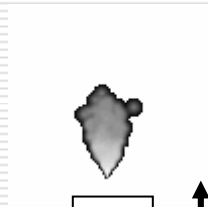


Metales pesados: Hg, Tl, Zn...

Captación dioxinas: Muestreo isocinético.



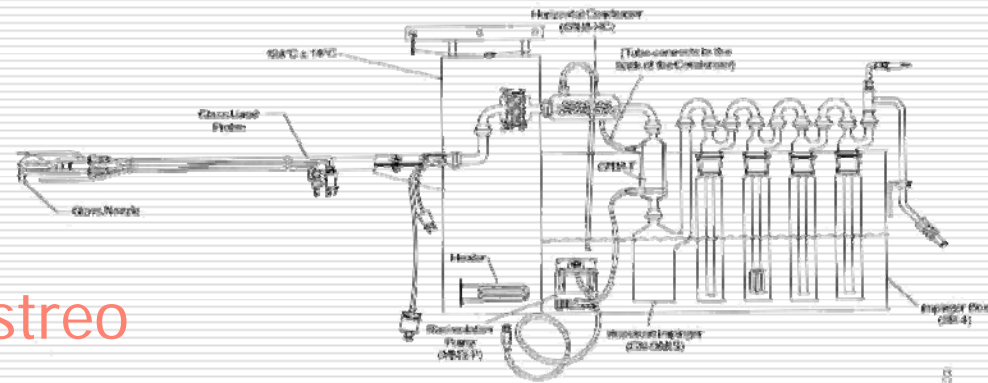
Muestreo: norma EN 1948-1 (1996)



3D

Punto de muestreo

5-8D



Condiciones:

- 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

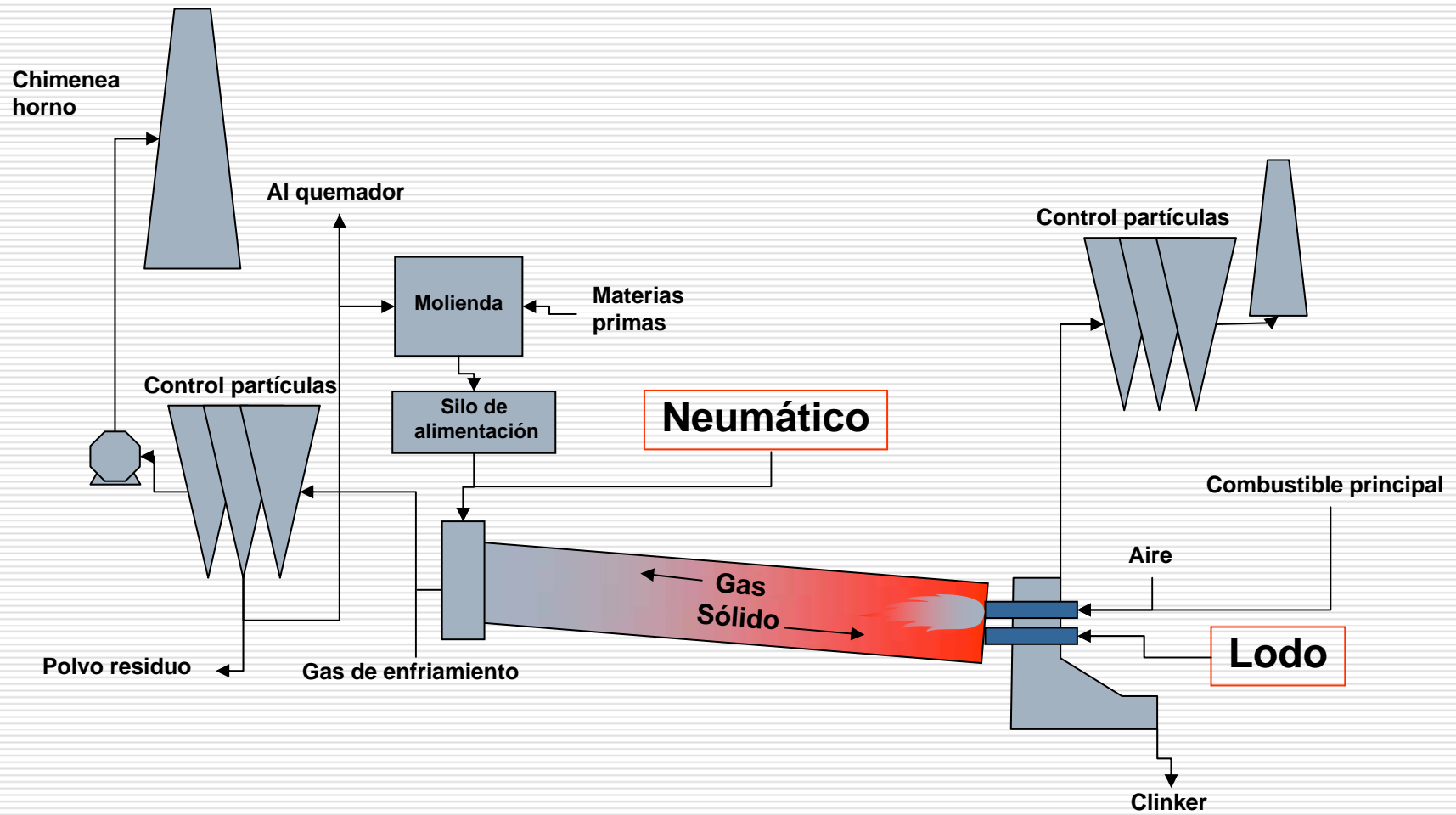


Captación isocinética



Planta cemento.

Alimentación residuos

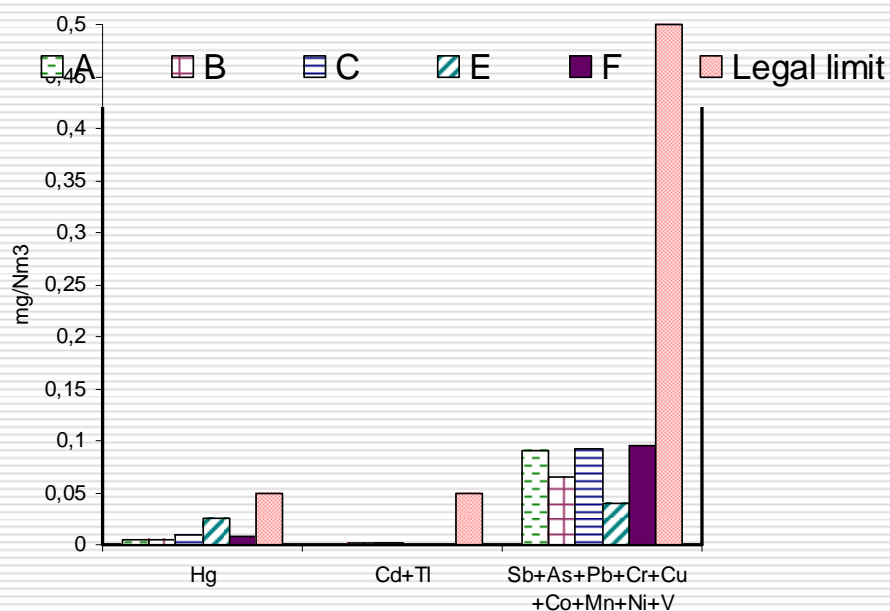


Lodos. Fábrica de cemento

<i>Muestreo</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
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

Muestreos:

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



Lodos. Fábrica de cemento

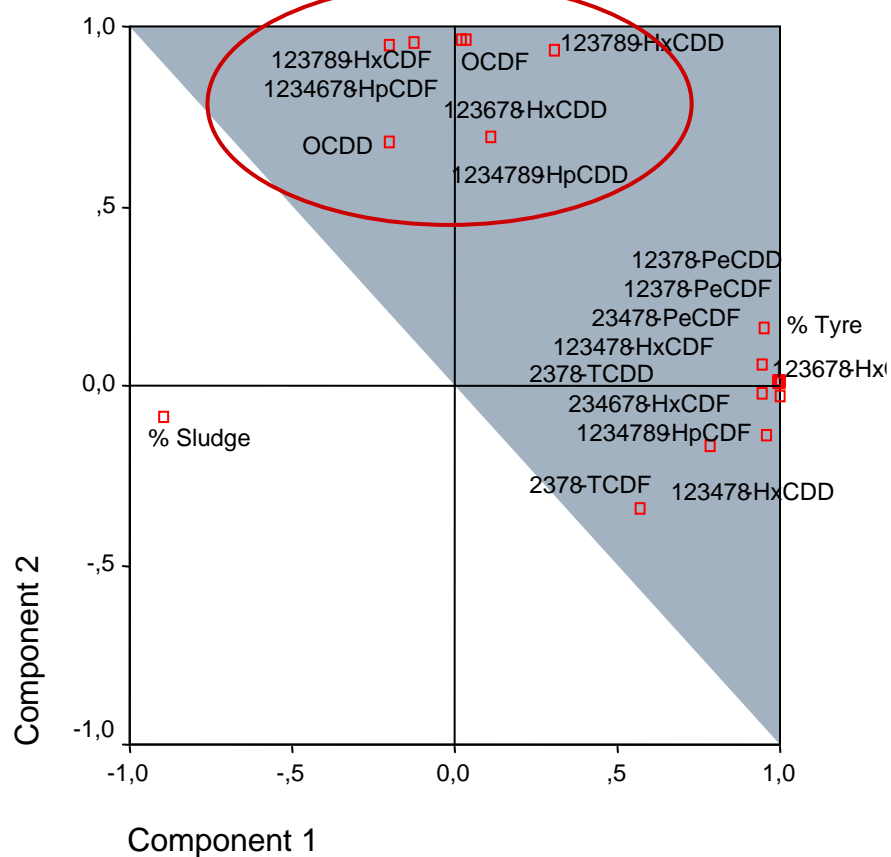
Muestreo	A	B	C	D	F	G
Dioxins and furans (pg/Nm³)						
2378-TCDF	13.6	20.5	0.8	0.2	5.0	0.8
12378-PeCDF	4.5	2.4	0.5	0.4	0.5	0.8
23478-PeCDF	17.3	3.5	0.2	1.0	0.9	0.9
123478-HxCDF	26.8	4.3	0.2	0.8	0.5	0.6
123678-HxCDF	14.5	2.3	0.3	1.2	0.4	0.6
234678-HxCDF	18.2	2.9	0.3	1.1	0.6	0.3
123789-HxCDF	4.1	0.1	29.3	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/Nm³ = 100 pg/Nm³

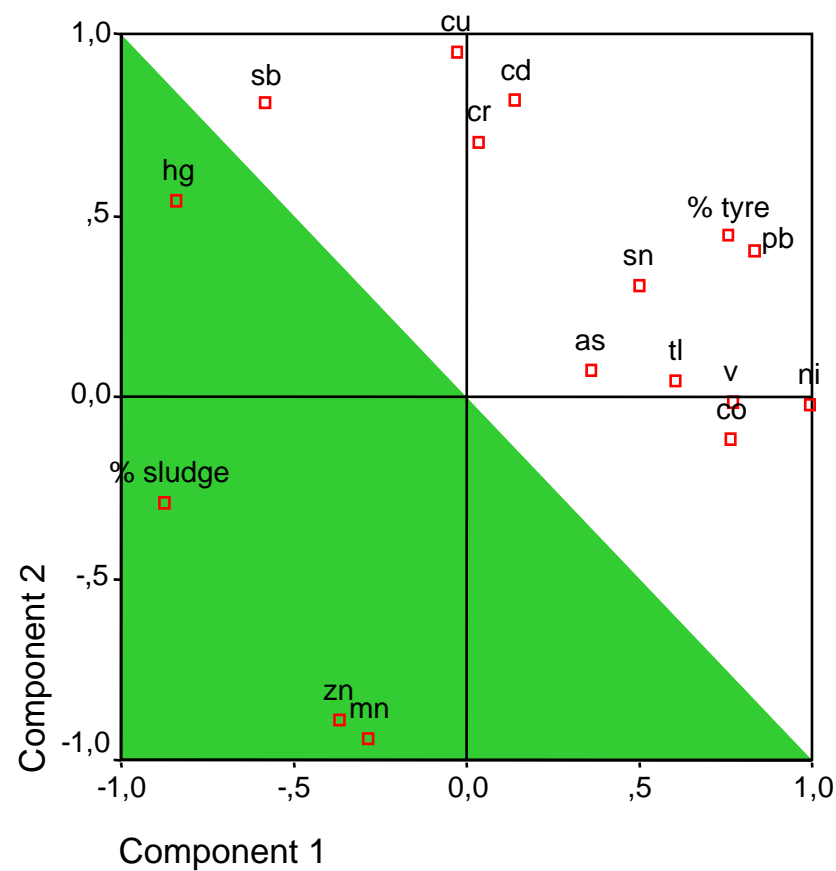
Lodos. Fábrica de cemento

Análisis de componentes principales

Congéneres más clorados



DIOXINAS



METALES

Otros contaminantes analizados

Emissiones de metales y sus compuestos

Metales (mg/Nm ³)	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

Emissiones de HCl y HF

mg/N m 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

Emissiones de COT (Carbono Orgánico Total)

mg/Nm ³	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