

# INDICE

<b>GLOSARIO.....</b>	<b>3</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>4</b>
<b>II. BASES DEL PROYECTO .....</b>	<b>6</b>
1. El protocolo de Kyoto .....	6
1.1 Sistema europeo de intercambio de cuotas de gases de efecto invernadero.....	9
1.2. Posición del programa francés.....	10
1.3. La tercera vía del protocolo de Kyoto: la absorción y retención del carbono .	11
2. Los residuos.....	12
2.1. Los residuos de procesos térmicos .....	12
2.2. Fangos de papeleras.....	20
3. Reglamentación .....	21
3.1. Caso de EIRSU .....	21
3.2. Caso de RDHBD .....	23
3.3. Caso de CFC de hornos de lecho fluido .....	23
3.4. Caso de fangos de papeleras .....	23
4. La carbonatación.....	24
4.1. Generalidades .....	24
4.2. Caso de EIRSU.....	26
4.3. Caso de RDHBD .....	27
<b>III. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN .....</b>	<b>28</b>
1. Objetivos.....	28
2. Planificación de los experimentos .....	28
2.1. Comparación inicial de los dispositivos .....	29
2.2. Estudio de los parámetros que influyen en la carbonatación.....	29
<b>IV. ENFOQUE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>31</b>
1. Los dispositivos .....	31
1.1. El dispositivo existente: La columna.....	31
1.2. El nuevo dispositivo: la bomba calorimétrica .....	33
1.3. Validación del nuevo dispositivo .....	36
2. Análisis químico .....	37
2.1. Lixiviación de escorias .....	37
2.2. Medida del pH .....	38
2.3. Análisis de la composición de los residuos .....	38
<b>V. RESULTADOS .....</b>	<b>40</b>
1. Optimización de la absorción del CO <sub>2</sub> .....	40
1.1. Estudio de la influencia del origen de las cenizas .....	40
1.2. Cinética de la reacción.....	47

1.3. Influencia de la presión.....	50
1.4. Influencia de la tasa de humedad.....	56
1.5. Influencia de la granulometría.....	63
1.6. Influencia de la naturaleza del residuo .....	64
2. Análisis químico .....	66
2.1. Efectos del pH .....	66
2.2. Efectos sobre la composición de lixiviados.....	68
3. Consideraciones finales .....	75
3.1. Emisiones contaminantes de una incineradora.....	75
3.2. Confrontación con los resultados obtenidos.....	76
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>80</b>

## GLOSARIO

- ADEME:** Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
- CMNUCC:** Comisión Marco de Naciones Unidas contra el Cambio Climático
- CFC:** Cenizas que se depositan en el Fondo de las Calderas
- EIRSU:** Escorias de Incineración de Residuos Sólidos Urbanos
- PNLCC:** Programa Nacional de Lucha contra el Cambio Climático
- RDHBD:** Residuo de Depuración de Humos de Basuras Domésticas
- RSU:** Residuos Sólidos Urbanos

# I. INTRODUCCIÓN

La gestión de los desechos es en la actualidad una apuesta medioambiental tanto para las colectividades locales como para numerosas industrias. Conforme a la ley, la mayor parte de los desechos son incinerados en lugar de ser depositados directamente en vertederos. La incineración ha permitido reducir el volumen ocupado por los desechos, pero la eliminación o utilización de los residuos producidos por esta operación, es un problema que queda aún por resolver.

La maduración es una fase que se produce al depositar las escorias resultantes de la incineración de residuos sólidos urbanos (RSU) y ponerlas en contacto con el aire ambiente durante varios meses, y tiene como resultado la estabilización de los contaminantes presentes en las escorias (principalmente sulfatos y metales pesados).

Durante esta fase, las escorias absorben  $\text{CO}_2$  y se carbonatan. Esta carbonatación es un fenómeno importante de la fase de maduración que permite fijar los metales pesados y de esta forma disminuir el impacto medioambiental de estas escorias.

Para cumplir los acuerdos de Kyoto será necesario que la mayoría de los países reduzcan sus emisiones de gases de efecto invernadero. Estudios precedentes al nuestro han probado que ciertos residuos de procesos térmicos absorben una cantidad no despreciable de  $\text{CO}_2$  durante la fase de maduración. Este Proyecto Fin de Carrera se centra principalmente en encontrar una utilidad a estos residuos utilizando su capacidad de absorción y retención de dióxido de carbono para limitar las emisiones de gases a la atmósfera.

Para ello, se va a proceder de la siguiente manera:

- desarrollo de un dispositivo experimental que permita evaluar la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>;
- estudio de diferentes parámetros (presión, humedad, etc.) para optimizar el fenómeno de la carbonatación;
- comparación de las capacidades de absorción de las escorias resultantes de la incineración de RSU de diferentes procedencias y de distintos residuos (escorias, cenizas y fangos de papeleras).

El objetivo final de este proyecto es ver la influencia que tendría la carbonatación de residuos en la reducción de gases de efecto invernadero y su aplicación para el cumplimiento de los acuerdos de Kyoto en el ámbito de Francia (donde se ha realizado la parte experimental).

## II. BASES DEL PROYECTO.

Con el fin de tener una visión conjunta del problema, se describen, en primer lugar, los conocimientos existentes sobre el convenio internacional de Kyoto, los residuos que se van a utilizar, la reglamentación en vigor y la reacción de carbonatación.

### *1. El protocolo de Kyoto*

Se adoptó en mayo de 1992 y entró en vigor en marzo de 1994, la CMNUCC (Convención-Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático) ha fijado la primera medida internacional para resolver el problema de la polución del aire. Este protocolo impone a todos los firmantes introducir programas nacionales de reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero y someterse a informes periódicos. Los países industrializados firmantes deberían haber llegado en el año 2000 a estabilizar sus emisiones de gases de efecto invernadero, con respecto a los niveles de 1990. Este requisito no se ha exigido a los países en vía de desarrollo.

Al establecer una distinción entre los países industrializados y los países en vía de desarrollo, la CMNUCC reconoce que los primeros son los responsables de la mayor parte de las emisiones de gases de efecto invernadero y que tienen la capacidad técnica y financiera de reducir las emisiones.

El protocolo de Kyoto fija valores límites para las emisiones de gases de efecto invernadero en los países industrializados y prevé la aplicación de mecanismos innovadores para mantener los costes de reducción de las emisiones a un nivel aceptable.

Según el protocolo de Kyoto, los países industrializados deben reducir las emisiones de seis gases de efecto invernadero (el CO<sub>2</sub>, el más importante, el metano, el óxido de nitrógeno, los hidrofluorocarburos, los perfluorocarburos y el hexafluoruro de azufre) una media de un 5,2 % con respecto a los niveles de 1990, durante el primer periodo de compromiso (2008-2012). Es en el año 2005 cuando se tiene previsto iniciar las negociaciones para un segundo periodo de compromiso (después del 2012) en el marco del protocolo de Kyoto. No se han fijados objetivos de emisión para los países en vía de desarrollo.

Los compromisos deberán contar con la entrada en vigor del protocolo de Kyoto y esta entrada está subordinada a su ratificación por al menos 55 países de la CMNUCC en la que los países industrializados fueron responsables de al menos el 55 % de las emisiones de CO<sub>2</sub> del año 1990. Los países que han ratificado el protocolo de Kyoto representan el 44,2 % de las emisiones de CO<sub>2</sub> (a la UE le corresponde un 24,2 %).

Cinco países industrializados no han ratificado aún el protocolo: Australia, Liechtenstein, Mónaco, Rusia y los Estados Unidos. Sin embargo, sólo la ratificación del protocolo de Kyoto por Rusia, responsable del 17,4 % de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub>, o de los Estados Unidos, que representa el 36,1 % de las emisiones, podría hacer inclinar la balanza, ya que los otros tres países representan en conjunto el 2,1 %. Es de Rusia de quien depende esta apuesta ya que los Estados Unidos se retiraron del protocolo a principios del 2001. Rusia ha anunciado que procederá pronto a la ratificación.

La UE ha contribuido de manera apreciable a las negociaciones del protocolo de Kyoto y en particular después de la retirada de los Estados Unidos.

La UE está comprometida a reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero en un 8 % durante el primer periodo de compromiso (2008-2012). Este objetivo es compartido por los estados miembros tras un acuerdo comunitario sobre el reparto de la carga que fija los objetivos de las emisiones para cada estado

miembro. El 31 de mayo del 2002, la UE y todos sus estados miembros, ratificaron el protocolo de Kyoto.

Los progresos iniciales se debieron en gran parte, a la reducción de las emisiones por Alemania (del 18,3 % debido a la reestructuración económica de la antigua Alemania del Este); a las del Reino Unido (del 12 % debida en parte al paso de carbón a gas); así como a Luxemburgo (44,2 %, esta reducción es debida esencialmente a la reestructuración de la industria siderúrgica). Diez de los 15 estados miembros, están lejos de respetar las obligaciones sobre el reparto de la carga.

La bajada de las emisiones con respecto a las de 1990, está centrada en las industrias manufactureras, el sector de la energía (producción de la electricidad y de calor), y a las pequeñas instalaciones de combustión. Sin embargo, las emisiones de CO<sub>2</sub> por los medios de transporte, han aumentado el 18 % entre 1990 y 2000, la contribución de los transportes en las emisiones totales de gases de efecto invernadero se sitúa en el 21 %.

El protocolo de Kyoto prevé tres “mecanismos de flexibilidad”: intercambio de derechos de emisión, aplicación conjunta y mecanismos de desarrollo propio. Estos mecanismos consisten en permitir a los países industrializados el intercambio de derechos de emisión y de introducir proyectos de reducción de las emisiones en el extranjero. La aplicación conjunta cuenta con los países que deben también respetar los objetivos de las emisiones, y los mecanismos de desarrollo propio concierne a los proyectos dirigidos en los países en desarrollo a los que no les han sido atribuidos objetivos. Las reducciones pueden ser realizadas allí donde los costes sean menos elevados, al menos durante la primera fase de la lucha contra el cambio climático.

## 1.1 Sistema europeo de intercambio de cuotas de gases de efecto invernadero

La Unión Europea está tratando de introducir un sistema de **mercado de permisos** de emisión para los gases de efecto invernadero con el fin de respetar los compromisos del protocolo de Kyoto. Se trata de una primera fase de tres años, experimental, a partir del 2005 y después una segunda fase del 2008-2012, que corresponde al periodo de los objetivos de Kyoto.

El programa debería incluir multitud de instalaciones industriales (más de 14.000 de las cuales 1.500 se encuentran en Francia) a partir del 2005 y que representan más del 40 % de las emisiones europeas de dióxido de carbono.

Durante la primera fase, sólo se considerará el CO<sub>2</sub>. En la segunda, los estados miembros deberán tener en cuenta cinco de los siguientes gases: metano (CH<sub>4</sub>), óxido de nitrógeno (N<sub>2</sub>O), hidrocarburos fluorados (HFC), hidrocarburos perfluorados (PFC), hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>).

Los estados miembros son responsables de la concesión de permisos de emisión. Durante la primera fase, los permisos serán concedidos gratuitamente. En la segunda, deberán otorgar gratuitamente al menos el 90 % de las cuotas y podrán vender el 10 %.

Las sanciones se han fijado a 40 € por tonelada equivalente de CO<sub>2</sub> emitida en exceso, durante la primera fase, y en 100 € por tonelada durante la segunda fase.

[1]

## 1.2. Posición del programa francés

Francia se ha comprometido a través de su firma en el protocolo de Kyoto y de acuerdo a la decisión conjunta de los estados miembros de la UE, a mantener en el 2008-2012 sus emisiones de gases de efecto invernadero en los niveles de 1990.

En el año 2000, Francia introdujo un **programa nacional de lucha contra el cambio climático (PNLCC)**. El balance elaborado en noviembre del 2002, reveló que este programa no ha permitido contener las emisiones de gases de efecto invernadero en Francia. El sector industrial ha reducido sus emisiones de gases de efecto invernadero con respecto a 1990, sin embargo los sectores de los transportes y la construcción son responsables de la subida de las emisiones en Francia.

Francia ha elegido un método que compagina el mantenimiento de la competitividad económica y el respeto de sus compromisos internacionales.

Este método conduce al siguiente resultado: la cantidad total de cuotas adoptadas por Francia en su territorio es de **368,13 MtCO<sub>2</sub>** para los años 2005 a 2007.

Estas cuotas serán adoptadas de forma gratuita por los explotadores de las instalaciones. En media anual:

- **58,83 MtCO<sub>2</sub>** corresponden a **sectores industriales**;
- **65,88 MtCO<sub>2</sub>** corresponden a la **producción de energía**;

En total, **122,71 MtCO<sub>2</sub>** serán distribuidas cada año entre los sectores industriales y de producción de energía. Se está realizando un esfuerzo por reducir las emisiones en un 2,47 % con respecto a la primera evaluación de cuotas. Este es un esfuerzo ambicioso pero compatible con las posibilidades técnicas y económicas de los sectores.

En una aproximación global Francia espera, de acuerdo con el protocolo de Kyoto, mantener sus emisiones globales en los niveles de 1990.

### **1.3. La tercera vía del protocolo de Kyoto: la absorción y retención del carbono**

Cumplir el protocolo de Kyoto requiere un enfoque que comprende la reducción del consumo de la energía (ya sea a nivel doméstico, industrial o de transporte), la utilización de fuentes de energía pobres en carbono (por ejemplo la energía eólica), así como la absorción y retención del carbono. Esto último consiste en capturar y almacenar el carbono emitido por fuentes puntuales o difusas.

El carbono puede ser capturado en cuatro tipos de depósitos de características diferentes: La biomasa que constituye un depósito a corto plazo de carbono, ofrece la ventaja suplementaria de mejorar los ecosistemas; los océanos son un vasto depósito de carbono; los depósitos geológicos que ofrecen un potencial significativo para almacenar el carbono durante un largo periodo de tiempo; la carbonatación natural que es la única forma de absorción y retención permanente. Se puede absorber y retener el carbono convirtiéndolo en minerales carbonatados.

La alternativa que consiste en la reducción del consumo de la energía es limitada para las sociedades industrializadas como la francesa porque el aumento de la población y del nivel de vida a escala mundial, va acompañado automáticamente de un crecimiento del consumo de la energía. En consecuencia, las alternativas que consisten en el uso de fuentes de energía pobres en carbono y en la absorción y retención del carbono, ofrecen soluciones tecnológicas a largo plazo para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [3].

En línea con la investigación de soluciones para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, este proyecto fin de carrera tiene como objetivo el estudio de la absorción y retención del CO<sub>2</sub> por residuos de procesos térmicos. Este tema encaja perfectamente en los objetivos fijados por el protocolo de Kyoto.

## ***2. Los residuos***

Un deshecho es definido como: “todo residuo de un proceso de producción, de transformación o de utilización; toda sustancia, material, producto o más generalmente, todo bien mueble abandonado, o que sean destinados al abandono” (artículo 1 de la ley nº 75-633 del 15 de julio 75) [4].

En este proyecto se estudian principalmente los residuos de procesos térmicos (especialmente de la incineración), no obstante también se consideran los fangos de papeleras, ya que el tratamiento de estos fangos mediante calcinación les confiere propiedades interesantes al nivel de la carbonatación.

### **2.1. Los residuos de procesos térmicos**

#### **2.1.1. Características de los residuos de procesos térmicos**

Para este estudio, las propiedades de los residuos (en particular las físico-químicas) son muy importantes. Son ellas las que van a influir en la carbonatación, es decir, en la eficacia de la absorción y retención del CO<sub>2</sub> por los residuos.

##### **a) Escorias resultantes de la incineración**

###### ***a.1. Características***

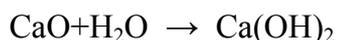
- Composición:

La composición media de las escorias de incineración (Tabla 1) indica que se asemejan a una ganga silico-aluminosa de óxidos de sodio y calcio, conteniendo óxido férrico y en una pequeña cantidad, óxidos de zinc, plomo manganeso, incluso cobre y titanio, sin olvidar los inquemados [5].

**Tabla 1: Composición tipo de escorias de incineración [3]**

<b>Parámetro</b>	<b>Escorias de incineración desferradas (%)</b>
Inquemados	1,60
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>50,40</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>6,52</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>12,13</b>
<b>CaO</b>	<b>14,97</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>8,43</b>
MgO	2,30
K <sub>2</sub> O	0,64
CO <sub>3</sub>	3,80
SO <sub>4</sub>	1,68
Cl	0,30
F	0,02
Zinc	0,20
Plomo	0,15
Bario	0,12
Manganeso	0,07
Cobre	0,13
Titanio	0,38
Cromo	0,03
Níquel	0,009
Cadmio	0,002
Cobalto	0,001
Plata	0,001
Arsénico	0,0005
Mercurio	0,00002

Las escorias de incineración están compuestas principalmente por cuarzo (SiO<sub>2</sub>), calcita (CaCO<sub>3</sub>), anhidrita (CaSO<sub>4</sub>) y amorfos (silicatos y aluminos-silicatos) con algunas fases inestables (portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>), halita (NaCl) y silvita (KCl)). La portlandita (cal apagada) proviene del temple de EIRSU a la salida del horno para enfriarlas; que se produce según la reacción siguiente:



Las composiciones cuantitativas medias de cenizas provenientes de Lons y las provenientes de Lyon Norte [6] son:

**Tabla 2: Composición de EIRSU de recogidas diferentes.**

	<b>Compuestos</b>	<b>Unidad</b>	<b>EIRSU Lyon Norte</b>	<b>EIRSU Lons</b>
<b>Compuestos principales</b>	SiO <sub>2</sub>	%	49,5	30,8
	CaO		16,3	22,1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7,5	11,6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7,5	11,2
	Na <sub>2</sub> O		5,8	3,7
	MgO		2,6	2,8
	K <sub>2</sub> O		1,1	1,3
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1,3	2,6
	Perdidas fuego(inquemados+H <sub>2</sub> O)		7,0	11,5
	H <sub>2</sub> O tot		3,0	5,3
<b>Otros compuestos (trazas)</b>	Cu 63	mg/kg	4079,7	3308,9
	Zn 66		1065,0	958,4
	Pb total		1036,5	777,6
	Sr 86		704,1	305,6
	Cr 53		499,1	449,0
	Sn 118		212,4	327,3
	CO <sub>2</sub> tot	%	7,5	9,8
	C org		1,1	1,2
	S tot		0,3	0,4
	Cl		0,4	0,9
	Hg	µg/kg	150	14,3

La tabla muestra la composición de dos EIRSU muy diferentes:

- Las **EIRSU de Lyon Norte** provienen de una incineración clásica donde la separación selectiva de vidrio está poco desarrollada; es por esto por lo que su contenido en sílice es más importante que el de EIRSU de Lons, que proviene de una separación selectiva. Su contenido en agua es de 19 %.
- Las **EIRSU de Lons** son resultantes de una separación selectiva. Su contenido en agua es del 23 %.

La separación selectiva del vidrio disminuye el contenido en sílice y de esta forma, aumenta el nivel relativo de calcio; este fenómeno tiene un impacto importante sobre la carbonatación.

Un análisis elemental proporciona los siguientes resultados:

**Tabla 3: Análisis elemental de EIRSU [7]**

Elementos	% atómico
<b>Si</b>	<b>38</b>
<b>Ca</b>	<b>33</b>
Al	7
Na	5
S	4
K	<3
Cl	<3
Cu	<3

- Granulometría:

Las escorias se componen de elementos de granulometrías muy variadas. Los elementos de mayor tamaño que forman parte de una muestra de EIRSU raramente sobrepasan los 4 cm de diámetro medio. Según la escoria considerada, la proporción de partículas de un cierto tamaño varía.

- Humedad:

El porcentaje de agua es un parámetro importante en lo que concierne al fenómeno de la carbonatación. Este porcentaje varía según el tipo de escoria considerado.

El porcentaje de agua en las escorias brutas se determina por diferencia de peso entre la muestra de escorias húmedas y la de escorias secas después de permanecer en un horno a 105 °C durante 24 horas. Por lo general, la tasa de humedad está próxima al 20 % en masa.

### ***a.2. Muestreo***

Debido a la gran heterogeneidad de las cenizas, es difícil obtener una muestra representativa. Normalmente el muestreo se hace mediante la técnica de cuartales.

### ***b) RDHBD***

#### ***b.1. Características***

- Composición:

La composición mineral de estos residuos es muy variada según el modo de tratamiento de los humos, el tipo y la posición de los filtros. Los reactivos de neutralización en exceso y los productos de reacción constituyen frecuentemente, más de la mitad de la masa de estos residuos.

Las principales fases cristalinas presentes son la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) y el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). La composición elemental es la siguiente:

Tabla 4: Análisis elemental de RDHBD [7]

Elementos	% atómico
Ca	39
Cl	27
Si	9
S	6
Na	5
K	5
Al	4
Zn	<3
Cu	<3

- Granulometría :

Los RDHBD generalmente tienen una granulometría fina. La mayoría de las partículas son de tamaño comprendido entre 40 y 200  $\mu\text{m}$  de diámetro.

- Humedad:

El porcentaje en agua de los RDHBD es prácticamente nulo durante su recogida.

### ***b.2. Muestreo***

El muestreo de RDHBD no presenta dificultades ni particularidades especiales. Debido al pequeño tamaño de las partículas constituyentes hace que una recogida de algunos kilogramos de los filtros después del tratamiento de los humos, sea suficiente para tener una muestra representativa.

### ***c) Cenizas de calderas de incineradores de lecho fluido***

Las cenizas de calderas están comprendidas en la denominación de RDHBD. Sin embargo, como ellas constituyen más del 40 % de la composición de RDHBD en el caso de hornos de lecho fluido, se van a representar sus características. En los

hornos de lecho fluido, la combustión tiene lugar en el seno de una mezcla de desechos y de arena mantenidos en suspensión por el aire inyectado bajo presión. Existen tres tipos de hornos: lecho fluido denso, lecho fluido rotativo y lecho fluido circulante.

Las principales características de las incineradoras con hornos de lecho fluido son:

- los lechos fluidos necesitan una molienda previa de los desechos.
- Los subproductos generados son diferentes de los resultantes de una incineración clásica, como consecuencia de la mezcla arena/basuras quemadas.

Las cenizas de calderas son las partículas recogidas durante el enfriamiento de los gases de combustión y durante el mantenimiento de las líneas de combustión de desechos. Pueden tener multitud de orígenes y generarse por condensación de vapores, por reacción química de fluidos y por corrosión de las paredes de las calderas [7].

### *c.1. Características*

- Composición

Las cenizas de calderas están compuestas por cenizas y por agregados minerales con algunas partículas metálicas resultantes de la corrosión de las paredes de las calderas. Las principales fases cristalinas son: **la calcita, la anhidrita y el cuarzo**. La galena ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) parece ser una fase específica de las cenizas de calderas.

Un análisis elemental proporciona los siguientes resultados:

Tabla 5: Composición media de cenizas de calderas [7]

Elementos	Proporción (%)
Si	28,1
Ca	26,7
Al	14
S	7,3
Fe	5,2
K	3,7
Cl	2,5
P	2,4
Zn	2,4

- Granulometría

La granulometría es intermedia entre los RDHBD y las escorias de incineración. Es algo más basta que la de los RDHBD con más del 65 % de partículas de tamaño superior a 200  $\mu\text{m}$ .

- Humedad

Como en el caso de RDHBD el porcentaje de agua en las cenizas es casi nulo. Estos residuos son menos hidrófilos que los RDHBD, se recomienda su almacenamiento en un desecador.

### *c.2. Muestreo*

Como en el caso de RDHBD, el muestreo no requiere de precauciones especiales. Debido al pequeño tamaño de las partículas, la toma de algunos kilogramos de residuos es suficiente para tener una muestra representativa [7].

## 2.2. Fangos de papeleras

Estos fangos no son residuos de procesos térmicos. Sus características se presentan a continuación. Posteriormente se considerará su calcinación.

Las industrias papeleras utilizan importantes cantidades de agua para convertir:

- fango en pasta de papel,
- pasta en papel cartón,
- papeles viejos en papel reciclado.

Los fangos de papeleras no son residuos peligrosos. Contienen entre el 20 y 50 % de materia seca y pueden tener un interés agronómico según su contenido en materia orgánica o mineral.

- Composición química

El estudio de la materia seca de estos fangos muestra las siguientes características generales:

- Materia orgánica (fibra de celulosa): 35-75 %;
- Materia mineral (caolín, calcita, talco, moscovita y cuarzo): 25-65 %.

Las características de los fangos de papeleras varían según su origen (físico-químicos, biológicos, destintado y mezclados), el proceso de fabricación y la materia prima utilizada.

A continuación se presentan las composiciones extremas de estos fangos:

**Tabla 6: Composición extrema de fangos de papeleras [8]**

Parámetro		Tipos de fangos							
		Biológico		Físico-químico		Destinado		Mezclado	
Sequedad	(%)	5,4	32,1	29,4	52,7	38,1	62,1	24,7	58,5
Cenizas	(%)	35,0	85,5	25,5	76,1	32,9	63,6	46,7	83,3
Poder calórico	(kJ/kg)	215	2315	40	5751	1236	4321	1140	3020
pH		5,9	8,6	6,8	8,5	6,8	8,3	6,6	7,7
C <sub>org</sub>	(%)	17,3	43,4	13,1	37,2	19,1	35,8	24,5	41,6
N <sub>org</sub>	(%)	0,9	8,1	0,2	0,9	0,21	0,5	0,3	1,3
Ca	(%)	1,2	9,6	0,4	21,1	1,5	14,9	0,4	16,0
Mg	(%)	0,2	1,0	0,2	1,7	0,2	0,8	0,2	0,6
Al	(%)	-	-	0,8	5,7	2,8	6,5	3,3	5,7
Fe	(%)	-	-	0,1	1,3	0,1	0,5	0,2	1,8
Si	(%)	-	-	2,3	7,2	3,3	7,6	4,0	7,4
Pb	(mg/kg)	10,8	394,0	10,0	10,0	9,5	79,4	14,0	93,0
Cd	(mg/kg)	0,2	9,1	0	0,1	0	1,5	0,1	1,1
Cr	(mg/kg)	5,8	118,0	8,8	903,0	4,8	96,6	2,9	311,1
Cu	(mg/kg)	33,6	494,0	19,9	195,0	64,2	345,0	18,0	206,0
Hg	(mg/kg)	0,2	3,3	0,1	1,1	0,1	0,9	0,1	0,2
Zn	(mg/kg)	90,0	2350,0	64	480,0	34,2	1320,0	84,6	320,0

### 3. Reglamentación

#### 3.1. Caso de EIRSU

La reglamentación existente sobre la eliminación de EIRSU depende del carácter contaminante de éstas. Conforme a la reglamentación en vigor, las escorias de incineración de basuras domésticas pueden ser, en función de sus características, eliminadas en centros de almacenamiento de clase II o utilizados como base y sub-base de carreteras.

Su impacto medioambiental está sobre todo ligado a su capacidad de liberar, mediante el contacto con agua, un cierto número de elementos químicos y sobre todo, sales solubles y metales pesados [9].

Las cenizas se clasifican en tres categorías según el porcentaje en un conjunto de elementos presentes en los lixiviados (solución resultante de la lixiviación):

- **escorias valorizables** (clase “V”), con pequeña fracción lixiviable, pueden ser utilizadas inmediatamente como material de relleno de terraplenes o en carreteras, por ejemplo;

- **escorias madurables** (clase “M”), de características intermedias. Deben ser sometidas a un periodo de maduración o de estabilización con el fin de hacerlas valorizables. Se ha observado que existe una carbonatación al contacto con el aire, que reduce la solubilidad de los metales presentes y, por consecuencia, la fracción lixiviable. Las escorias son dispuestas en montones al aire libre durante un periodo máximo de un año (3 meses en la mayoría de los casos).
- **escorias stockables** (clase “S”), eliminadas directamente en centros de almacenamiento. En ningún caso pueden ser objeto de valorización [10].

Los límites entre las categorías se fijan mediante unos umbrales y se determinan para un residuo dado.

**Tabla 7: Categorías de escorias en función de su potencial contaminante (test de lixiviación) [11]**

Elementos (extraídos)	Escoria V	Escoria M	Escoria S
Pb lixiviable	< 10 mg/kg	< 50 mg/kg	> 50 mg/kg
Cd lixiviable	< 1 mg/kg	< 2 mg/kg	> 2 mg/kg
Hg lixiviable	< 0,2 mg/kg	< 0,4 mg/kg	> 0,4 mg/kg
As lixiviable	< 2 mg/kg	< 4 mg/kg	> 4 mg/kg
Cr <sup>6+</sup> lixiviable	< 1,5 mg/Kg	< 3 mg/Kg	> 3 mg/Kg
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> lixiviable	< 10000 mg/Kg	< 15000 mg/Kg	> 15000 mg/Kg
COT lixiviable	< 1500 mg/Kg	< 2000 mg/Kg	> 2000 mg/Kg

En Francia, el 46 % de las escorias producidas son valorizables, el 14 % son valorizables o bien deben sufrir un periodo de maduración, el 23 % deben ir

directamente a un centro de maduración y solamente el 17 % van a un centro de almacenamiento, de clase II.

### **3.2. Caso de RDHBD**

Es necesario estabilizar o solidificar estos RDHBD para reducir su carácter contaminante y su capacidad de liberar estos contaminantes al medio ambiente. Son inmediatamente depositados en centros de almacenamiento para residuos peligrosos (vertedero de clase I).

### **3.3. Caso de CFC de hornos de lecho fluido**

La reglamentación se aplica mal a los residuos de lecho fluido ya que éste produce algo de escorias y una gran cantidad de cenizas. Después de 1998 los humos y residuos de hornos de lecho fluido obedecen a las mismas reglas que los procedentes de otros procesos [12].

### **3.4. Caso de fangos de papeleras**

Los fangos de papeleras son desechos triviales que pueden dar lugar a una valorización. Los principales procesos de eliminación de estos fangos de papelería son:

- abono agrícola;
- valorización energética;
- centros de almacenamiento de clase II;
- centros de almacenamiento interno;
- valorización en hormigón por calcinación.

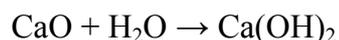
## 4. La carbonatación

Para permitir su valorización ciertos residuos (entre ellos las escorias de incineración) pueden sufrir una fase de estabilización llamada maduración. En esta estabilización por depósito al aire libre tiene lugar una carbonatación, por tanto estos residuos son, susceptibles de retener el CO<sub>2</sub>. A continuación se va a estudiar la reacción de carbonatación.

### 4.1. Generalidades

La carbonatación es uno de los fenómenos preponderantes que interviene durante la fase de maduración. Antes de esta fase, las escorias de incineración están compuestas por alrededor del 86 % en masa de silicatos, 5 % de metales ( plomo, zinc, cadmio, mercurio...), 1 % de sulfatos, 6 % de carbonatos y 2 % de cloruros.

El calcio se encuentra principalmente contenido en la portlandita (cal apagada):

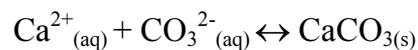


Pariendo de la hipótesis de la portlandita como el elemento que interviene principalmente en el fenómeno de la carbonatación, nos vamos a centrar principalmente en el calcio (estas reacciones también pueden tener lugar con otros iones presentes en pequeñas cantidades tales como K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y Mg<sup>+</sup>).

La carbonatación corresponde a una transformación progresiva de compuestos que contienen calcio como la **portlandita**, en calcita al contacto con dióxido de carbono (que proviene frecuentemente del aire ambiente) y en presencia de humedad.

Esta transformación se acompaña de una disminución del pH en el medio donde se desarrolla la reacción.

La carbonatación es un proceso lento donde la velocidad depende de numerosos parámetros como la permeabilidad, el contenido en agua, la composición mineral del material, la concentración en  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , la humedad relativa y la temperatura del aire ambiente. El  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  disuelto en el agua absorbida por los poros, reacciona con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La reacción principal de carbonatación puede representarse por:

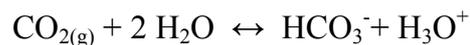


Las reacciones intermedias son las siguientes:

- disolución de la portlandita (por ejemplo) en agua:



- disolución del dióxido de carbono en agua:



La carbonatación es solamente posible en presencia de humedad. Es un fenómeno particularmente lento en condiciones muy secas o muy húmedas. Sin agua, no hay disolución de la portlandita ni del dióxido de carbono, y al contrario, el  $\text{CO}_2$  no puede difundirse en la fase gaseosa de la red de poros, si éstos son taponados por el agua.

## 4.2. Caso de EIRSU

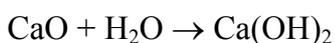
Desde que las EIRSU son depositadas sometidas a los agentes atmosféricos, se observa una elevación de temperatura del material. Directamente ligado al contenido en inquemados de EIRSU y a la presencia de hierro oxidable, este efecto térmico provoca la evaporación de cantidades significativas del agua recibida por el material.

En las EIRSU también tiene lugar otro fenómeno, llamado carbonatación, en el que se produce la formación de carbonato de calcio y tiene como consecuencias principales el endurecimiento del material, la captura de ciertos elementos como por ejemplo los cationes metálicos y hacer de obstáculo a la progresión de lixiviados.

Para que la carbonatación tenga lugar, es necesaria la presencia de un compuesto cálcico y  $\text{CO}_2$ , los dos en estado disuelto en el agua.

Se ha visto previamente que las EIRSU contienen cantidades significativas de óxidos alcalino-térreos (en particular de calcio). Estos óxidos son hidratados en hidróxidos durante el temple de las escorias.

Por ejemplo en el caso del calcio, se tiene:



Todo el  $\text{Ca(OH)}_2$  no está forzosamente disponible para la reacción. En efecto, una parte solamente puede disolverse en el agua intersticial contenida en los poros de las EIRSU.

En lo que concierne al  $\text{CO}_2$ , proviene esencialmente del aire ambiente.

La fase de maduración es una etapa clave. Durante ésta, el potencial contaminante de las escorias va a estabilizarse, lo que permite a las escorias pasar de la clase M a la V.

El interés de la carbonatación, es que permite estabilizar una parte del potencial contaminante de las EIRSU, ya que da lugar a la captura de metales pesados disueltos en la fase acuosa de las escorias, precipitándolos.

Al comienzo de la carbonatación, el pH es del orden de 12 ó 13, el medio es muy básico (debido a la disolución del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). La mayoría de los hidróxidos, generalmente anfóteros, se encuentran bajo la forma de hidróxidos solubles, tales como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

La carbonatación provoca una disminución del pH hasta valores de 8 ó 9 porque se consume el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (fuente de iones  $\text{OH}^-$ ). A un cierto pH los metales, bajo la forma de hidróxidos anfóteros, se vuelven insolubles y son capturados por las escorias.

### **4.3. Caso de RDHBD**

Como consecuencia de las características particulares de los RDHBD, tales como una porosidad pequeña en comparación con las escorias de incineración, una higroscopía y una fracción soluble importantes, o tener una gran cantidad de reactivos de neutralización en exceso, no se puede afirmar que la cinética de carbonatación se restrinja a la neutralización de iones  $\text{OH}^-$  por el  $\text{CO}_2$ .

Este fenómeno tiene lugar en una escala de tiempo, sin duda, mucho más larga que para el caso de las escorias.

### III. Objetivos y planificación

Los experimentos realizados tienen por meta cuantificar la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> por diferentes residuos carbonatables. La bibliografía utilizada no ha proporcionado hasta ahora ningún dato cuantitativo con respecto a la carbonatación. Este estudio cuantifica los volúmenes absorbidos de CO<sub>2</sub> en función de diversos parámetros: origen de las escorias, contenido en agua, presión, etc.

#### *1. Objetivos fijados*

Los principales objetivos son los siguientes:

- Estudio de la influencia del origen de las cenizas en un dispositivo ya existente;
- Poner a punto un nuevo dispositivo de carbonatación más simple y pequeño que el existente y que soporte presiones superiores a la atmosférica;
- Validación de su fiabilidad por comparación de los resultados obtenidos con los dos dispositivos sobre el mismo material;
- Utilizar los resultados y las especificaciones del nuevo dispositivo para desarrollar nuevos estudios, en particular en función de la presión;
- Estudiar la carbonatación sobre varios residuos carbonatables.

#### *2. Planificación de los experimentos*

Se ha organizado el trabajo de la siguiente manera:

## **2.1. Comparación inicial de los dispositivos**

Para obtener resultados de referencia sobre la carbonatación, se ha realizado un primer experimento con un dispositivo ya existente que ha permitido estudiar la influencia del origen de las cenizas.

A continuación, se han utilizado las mismas EIRSU para carbonatarlas en el nuevo dispositivo, obteniendo resultados del mismo orden de magnitud. Esto ha permitido deducir que es interesante centrarse en este dispositivo para precisar un protocolo experimental y realizar los estudios posteriores.

## **2.2. Estudio de los parámetros que influyen en la carbonatación**

La primera etapa ha sido determinar la duración óptima del experimento en el nuevo dispositivo bajo la presión de 1 bar.

Se ha estudiado la reproductividad para saber el número de experimentos necesarios para validar los resultados obtenidos.

A continuación se han realizado diferentes estudios para determinar la influencia de:

- 1) La presión;
- 2) La humedad;
- 3) La naturaleza del material a carbonatar (EIRSU, cenizas que se depositan en el fondo de calderas, fangos de papeleras calcinados o no).

Con el fin de disponer de una fracción suficientemente fina para realizar los experimentos, las EIRSU han sido tamizadas a 4mm. Las cenizas y los fangos son suficientemente finos, por lo que no ha sido necesario realizar el tamizado.

## IV. ENFOQUE EXPERIMENTAL

### *1. Los dispositivos*

#### **1.1. El dispositivo existente: La columna**

##### **1.1.1. Principio**



**Figura 1: Foto del dispositivo existente**

Está constituido por un cilindro metálico de un volumen total de 6,9 litros compuesto de una precámara de un volumen de 3,4 litros para estabilizar el flujo de gas inyectado y de una parte superior donde se colocan las escorias a tratar.

La entrada del dispositivo está conectada a una botella a presión de CO<sub>2</sub> puro. A la salida de la botella el CO<sub>2</sub> puro pasa por el primer caudalímetro que mide el caudal de entrada, a continuación atraviesa la botella de abajo a arriba antes de pasar por el segundo caudalímetro que mide el caudal de salida. La diferencia entre

los dos caudales integrados en función del tiempo permite obtener el volumen de CO<sub>2</sub> absorbido por las escorias [13].

### **1.1.2. Incertidumbres**

Según los datos obtenidos en trabajos anteriores, las medidas están afectadas de una incertidumbre relativa de  $\pm 8\%$ . Por tanto, para obtener resultados reproducibles, cada ensayo debe realizarse al menos 3 veces.

Para ganar tiempo, dado que los experimentos son muy largos, se ha planificado realizar sólo dos experimentos para la columna. Sin embargo, si la diferencia entre los dos resultados obtenidos fuera superior al dominio de incertidumbre, se realizará otro experimento.

Se deben tener en cuenta las incertidumbres no cuantificables debidas a la heterogeneidad del material.

## 1.2. El nuevo dispositivo: la bomba calorimétrica

### 1.2.1. Principio



La bomba calorimétrica (capacidad de alrededor 150 ml) va permitir trabajar a presiones superiores a 20 bares.

Una pequeña cantidad de escorias (alrededor 100 mg) se introduce dentro de la bomba. A continuación se inyecta el CO<sub>2</sub> bajo presión durante un tiempo que queda por determinar.

**Figura 2:** Foto del nuevo dispositivo

Las escorias son pesadas antes y después de la carbonatación, lo que permite determinar la masa de escorias y del CO<sub>2</sub> absorbido.

### 1.2.2. Protocolo

La manipulación es muy simple:

- 1) Pesar el recipiente vacío con tapadera.
- 2) Pesar una cantidad de residuo (alrededor 100 mg) y cerrar el recipiente herméticamente.
- 3) Regular la presión de CO<sub>2</sub>.
- 4) Introducir el recipiente en la bomba calorimétrica bajo presión.

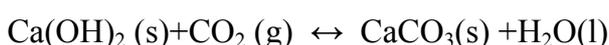
- 5) Mantener en contacto el residuo con el CO<sub>2</sub> hasta la carbonatación completa, es decir, hasta que la masa de la muestra permanezca constante.

### 1.2.3. Explotación de las medidas

Este dispositivo va permitir determinar las capacidades de absorción de CO<sub>2</sub> por los residuos de procesos térmicos. Durante el tiempo de contacto con el CO<sub>2</sub>, el residuo se carbonata y su masa aumenta. Esta ganancia de masa corresponde a la formación de carbonatos y por tanto a la absorción de CO<sub>2</sub>. La diferencia de masa de la muestra antes y después del contacto con el CO<sub>2</sub> va permitir calcular el número de moles de CO<sub>2</sub> y por tanto el volumen absorbido y retenido por el residuo.

Se considera un recipiente de masa m<sub>1</sub> (con la tapadera), se llena el recipiente con el residuo (masa m<sub>2</sub> = recipiente+residuo+tapadera) y se introduce en la bomba calorimétrica, al cabo de un cierto tiempo se obtiene un residuo carbonatado (masa m<sub>3</sub> =recipiente+residuo carbonatado+tapadera).

Suponiendo que la reacción de carbonatación sea la siguiente:



La ganancia de masa corresponde únicamente a la fijación de CO<sub>2(g)</sub> bajo la forma de carbonatos sólidos. Para obtener el volumen de CO<sub>2</sub> absorbido por kilo de residuo se han realizado los siguientes cálculos:

$$m_{\text{CO}_2} = (m_3 - m_2) \text{ g.}$$

$$n_{\text{CO}_2} = (m_{\text{CO}_2} / M_{\text{CO}_2}) \text{ mol con } M_{\text{CO}_2} = 12 + 2 \times 16 = 44 \text{ g/mol}$$

$v_{\text{CO}_2} = (n_{\text{CO}_2} \times V_{\text{mol}}) \text{ L con } V_{\text{mol}} = RT/P$  (siendo P y T la presión y la temperatura a las que se considera la carbonatación)

$$V_{\text{CO}_2} = [v_{\text{CO}_2} \times 1000 / (m_2 - m_1)] \text{ L/kg de residuo.}$$

En resumen:  $V_{CO_2} = [(m_3 - m_2) / M_{CO_2} \times RT / P \times 1000 / (m_2 - m_1)]$  L/kg de residuo

Los experimentos se han realizado con EIRSU cuyas características son las siguientes:

- Origen: Lyon Sur 04/04.
- Granulometría: Tamizado a 4 mm.
- Humedad: entorno al 14 % y 15 % (EIRSU secados al aire libre hasta el equilibrio).
- Presión: alrededor de 1 bar.

Se ha anotado la ganancia de masa de la muestra a diferentes intervalos de tiempo con el fin de comparar los resultados de las dos muestras. Se ha representado el porcentaje de ganancia de masa en función del tiempo de carbonatación.

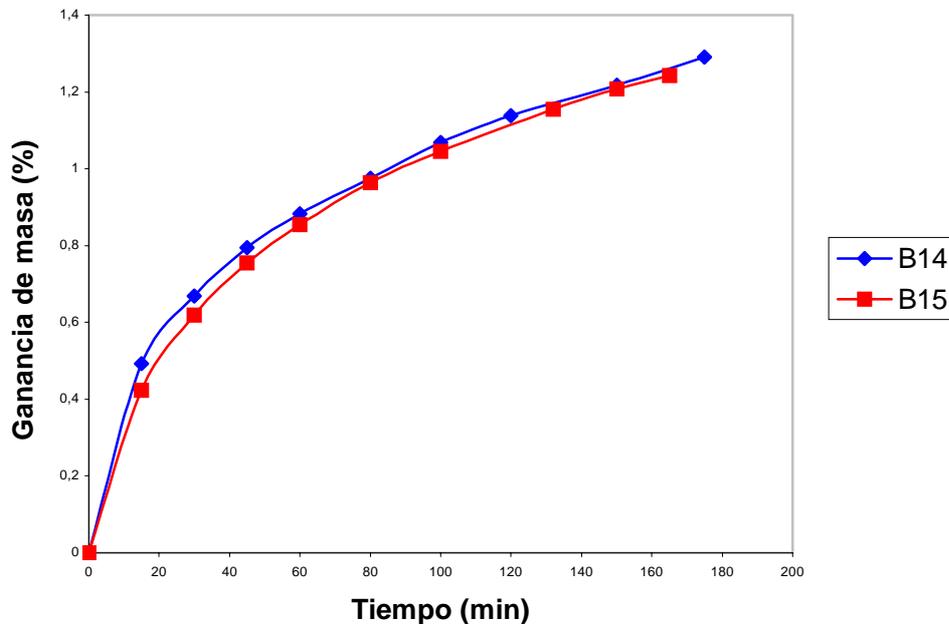


Figura 3: Comparación de dos muestras diferentes

Los datos muestran que dos experimentos son suficientes para obtener una reproducibilidad correcta de los resultados.

### 1.3. Validación del nuevo dispositivo

Se han realizado dos experimentos con la columna y tres con la bomba calorimétrica en las mismas condiciones y con las mismas EIRSU, cuyas características son las siguientes:

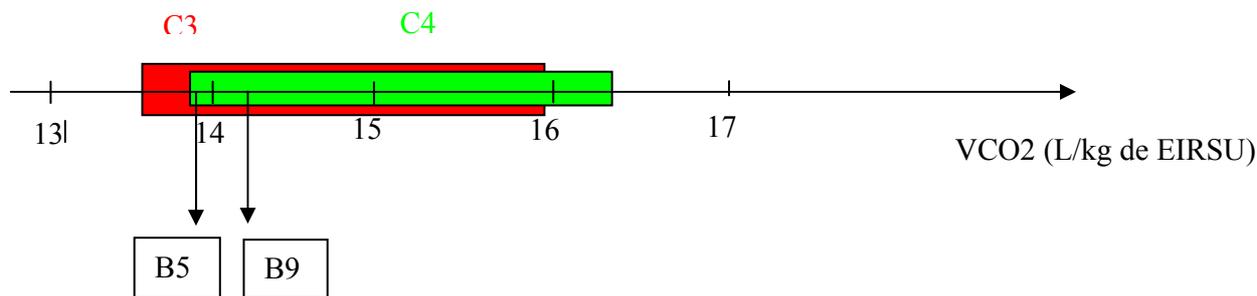
- Origen: Lyon Sur 04/04.
- Granulometría: Tamizado a 4mm.
- Humedad: alrededor de 30% (humedad en bruto).
- Presión: en torno a 1,5 bares.

Se han obtenido los siguientes resultados del volumen de CO<sub>2</sub> retenido por kilo de EIRSU.

**Tabla 8: Comparación de los dos dispositivos**

EXPERIENCIA	VCO <sub>2</sub> RETENIDO
C3	13,6 L/kg<14,8 L/kg<16 L/kg
C4	13,9 L/kg<15,13 L/kg<16,3 L/kg
B5	13,9 L/kg+/-2 %
B6	12,8 L/kg+/-2 %
B9	14,3 L/kg+/-2 %

Los resultados de la columna (C3 y C4) están comprendidos en el intervalo de error del 8 %. Para la bomba calorimétrica, los resultados B5 y B9 son coherentes. Por el contrario los resultados de B6 no se tomarán en cuenta ya que se encuentran fuera del intervalo de medida de los resultados de la columna Se han representado los resultados de la manera siguiente:



**Figura 4: Comparación de los dos dispositivos**

B5 y B9 están comprendidos dentro del intervalo de medida de la columna. La bomba calorimétrica y la columna proporcionan resultados del mismo orden de magnitud, por tanto se pueden efectuar los experimentos en el nuevo dispositivo y tener confianza en los resultados obtenidos.

## ***2. Análisis químico***

Se ha realizado la lixiviación de residuos siguiendo un protocolo establecido antes y después de la carbonatación, a continuación se han realizado las medidas de pH y el análisis de constituyentes mediante espectroscopia de emisión atómica.

### ***2.1. Lixiviación de escorias***

Se busca conocer si existe alguna relación entre el calcio que pasa a solución y el disponible para reaccionar con el CO<sub>2</sub>. Para ello, se ha realizado la extracción

sólido/líquido (lixiviación) de residuos (escorias y cenizas) antes y después de la carbonatación.

Para la lixiviación se han puesto en contacto 10 g de deshecho bruto sólido (con una granulometría de 4 mm) y 100 ml de agua destilada (líquido/sólido =10) bajo agitación continua durante 3 días.

La velocidad de agitación del lixiviado ha sido de 5 r.p.m y a continuación se pasa por un filtro de 4 µm.

## **2.2. Medida del pH**

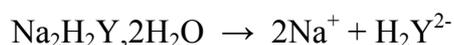
Se ha medido el pH antes y después de la carbonatación con ayuda de un pHmetro. Éste debe ser calibrado, para ello se han utilizado dos soluciones, una de pH =10 y otra de pH =7.

La medida del pH se realiza sobre el lixiviado obtenido tras filtración.

El interés de esta medida es verificar que el pH sufre una bajada como consecuencia del fenómeno de la carbonatación.

## **2.3. Análisis de la composición de los residuos**

Para determinar el calcio que pasa en solución, se ha empleado el mismo método que para determinar la dureza del agua. Se trata de un método volumétrico que utiliza como valorante una solución de sal disódica de ácido etilendiaminotetracético (EDTA) de fórmula simplificada  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}, 2\text{H}_2\text{O}$ :



En solución acuosa, el ión  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  puede combinarse con numerosos iones metálicos para formar compuestos solubles llamados complejos. El problema de utilizar este método es que las escorias pueden dar lugar a interferencias ya que contienen elementos que son complejados antes que el calcio.

Para resolver este problema, se ha realizado el análisis de los lixiviados mediante espectroscopia de absorción atómica (ICP-AES), no solamente del calcio, sino también de otros elementos como el cadmio (Cd), el cromo (Cr), el plomo (Pb), el estaño (Sn), el zinc (Zn) y el sodio (Na).

## V. RESULTADOS

### 1. Optimización de la absorción del CO<sub>2</sub>

#### 1.1. Influencia del origen de las cenizas

Para este estudio se dispone de cuatro escorias que se presentan en la tabla siguiente: Lyon Norte, Lyon Sur, Tatare y Lons.

Tabla 9: Composición (en % masa) de los elementos

Princ. Compuestos.	Lyon Norte frío, salida incinerador en enero	Lyon Norte frío, salida incinerador en febrero	Lyon Norte madurado 3 meses, salida incinerador en febrero	Tatare frío, salida incinerador en febrero	Tatare madurado 3 meses, salida incinerador en febrero	Lyon Sur frío, salida incinerador en enero	Lyon Sur frío, salida incinerador en enero	Lons frío, salida incinerador en enero
SiO <sub>2</sub>	49,5	53,4	48,1	43,2	39,6	44,6	30,8	29,9
CaO	16,3	15,3	16,3	12,1	13,8	18,6	22,1	21,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	8,0	8,4	13,2	11,3	8,7	11,2	11,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	7,3	7,4	16,2	15,8	8,2	11,6	16,0
MnO		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,2
MgO	2,6	2,3	2,8	3,2	3,0	2,6	2,8	2,7
Na <sub>2</sub> O	5,8	6,4	7,1	4,2	4,7	5,9	3,7	3,5
K <sub>2</sub> O	1,1	1,2	1,1	1,6	1,4	1,1	1,3	1,0
TiO <sub>2</sub>		0,6	0,6	0,5	0,5	0,7		1,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,3	1,1	1,7	1,3	1,5	1,4	2,6	2,1
Pérdidas fuego (Inquemados + H <sub>2</sub> O tot)	7,0	4,7	6,9	3,7	8,6	7,8	11,5	9,0
H <sub>2</sub> O tot	3,0						5,3	
Total	98,6	100,3	100,5	99,3	100,2	99,6	97,6	98,0
CO <sub>2</sub> tot	7,5	6,7	8,8	6,0	12,8	7,4	9,8	8,0
C org	1,1	1,0	1,2	1,2	2,7	0,9	1,2	0,8
C carbonatos	0,9	0,9	1,2	0,4	0,8	1,2	1,5	1,4

### **1.1.1. Descripción de las muestras de escorias utilizadas.**

Las escorias de Lyon Norte, provienen de una incineración clásica mediante la cual los elementos más voluminosos se eliminan gracias a una rejilla colocada antes de la incineración. A la salida del incinerador la tasa de humedad es de 19 %.

Las escorias de Lyon Sur y de Tarage provienen igualmente de una incineración clásica. La humedad de las escorias de Lyon Sur es de alrededor del 20 % mientras que la de Tataré es del 22 %.

Las escorias de Lons son resultantes de una separación selectiva de vidrio. Las escorias estudiadas son recuperadas a la salida del horno desferradas. Su tasa de humedad es del 23 %.

Las condiciones en las que son depositadas las escorias pueden también influir en los resultados. Las EIRSU de Lons son cubiertas mientras que las otras (Lyon Norte, Lyon Sur y Tarage) son depositadas al aire.

### **1.1.2. Resultados y gráficas**

En la figura 5 y en la tabla 5 representan los volúmenes de CO<sub>2</sub> absorbidos en función del origen de las cenizas.

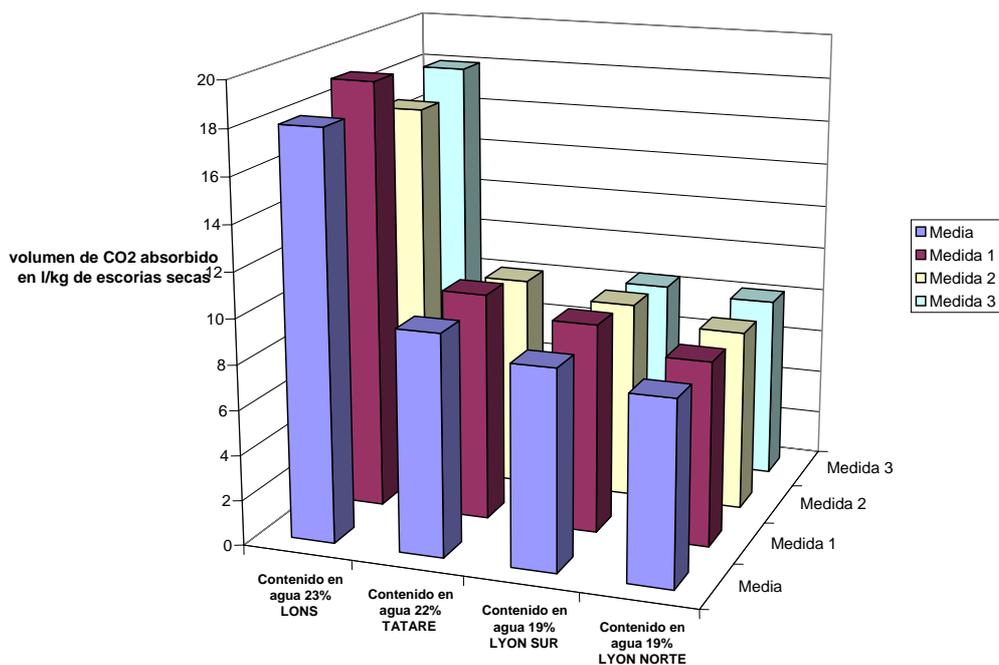


Figura 5: influencia del origen de las cenizas sobre la carbonatación de EIRSU

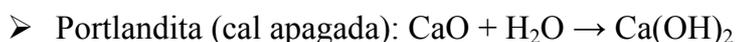
Tabla 10: Volumen de CO<sub>2</sub> absorbido por EIRSU de diferentes procedencias

Volumen de CO <sub>2</sub> medio absorbido por carbonatación acelerada de CO <sub>2</sub> puro (en L/ Kg de escorias secas)	LONS Contenido en agua 23%	TATARE Contenido en agua 22%	LYON SUR Contenido en agua 19%	LYON NORTE Contenido en agua 19%
Media	18,01	9,81	8,86	8,14
Medida 1	19,07	10,14	9,29	8,2
Medida 2	16,96	9,48	8,85	8,06
Medida 3	18,01		8,42	8,15

Se observa que el volumen de CO<sub>2</sub> absorbido por Lyon Sur, Lyon Norte y Tatare es prácticamente el mismo (entre 8 y 10 L por Kg de escorias secas) mientras que para las escorias de Lons este valor es mayor (18 L/Kg de escorias secas), casi el doble de los resultados obtenidos con las otras procedencias. Esto puede deberse a la composición de estas escorias, ya que una de las consecuencias de la separación selectiva del vidrio es la reducción por una parte de la sílice y por tanto un aumento de su contenido relativo en calcio.

### **1.1.3. Parámetros físico-químicos que influyen.**

La principal fuente de calcio para la carbonatación es la portlandita:



La portlandita es fácilmente soluble. En las experiencias se acelera la disolución de la portlandita (trabajando con  $\text{CO}_2$  puro) para llegar a su agotamiento y de esta forma constatar la capacidad de cada escoria para carbonatarse.

Existe una relación entre el contenido relativo en CaO y el volumen de  $\text{CO}_2$  absorbido.

**Las escorias de Lons tienen una mayor cantidad de CaO (21,5 % frente al 15,3 %), por tanto es lógico que se carbonaten mucho más.**

No todo el calcio presente en las escorias reacciona con el  $\text{CO}_2$ : se plantea un problema de disponibilidad de iones  $\text{Ca}^{2+}$ .

### **1.1.4. Relación entre el contenido en calcio de las escorias y el volumen de $\text{CO}_2$ absorbido: disponibilidad de calcio.**

El análisis mineralógico del Servicio de Análisis de Rocas y Minerales de Nancy, muestra una diferencia del contenido en CaO de 6 % entre las EIRSU de Lons (21,5 %) y Lyon Norte (15,3 %) ( tabla 9), mientras que los resultados indican una diferencia del volumen de  $\text{CO}_2$  absorbido del 50 %.

Un cálculo simple permite evaluar el volumen de  $\text{CO}_2$  que habría sido absorbido si todo el calcio hubiera reaccionado.

**Para Lons:**

Contenido en CaO: 21,5 %  $\longrightarrow$  3,8 mol de CaO/ Kg de escorias.

Hipótesis: todo el CaO se carbonata

$\longrightarrow$  3,8 mol de CO<sub>2</sub>/ Kg de escorias.

$\longrightarrow$  93,7 L de CO<sub>2</sub> absorbido/ Kg de escorias  
(hipótesis: gas perfecto a 25 °C)

Resultado obtenido: 18 L de CO<sub>2</sub> absorbido/ Kg de escorias.

**Conclusión:** 19,2 % del CaO reacciona (18/93,7).

**Para Lyon Norte:**

Contenido en CaO: 15,3  $\longrightarrow$  2,7 mol de CaO/Kg de escorias.

Hipótesis: todo el CaO se carbonata

$\longrightarrow$  2,7 mol de CO<sub>2</sub>/ Kg de escorias

$\longrightarrow$  66,6 L de CO<sub>2</sub> absorbido/ Kg de escorias

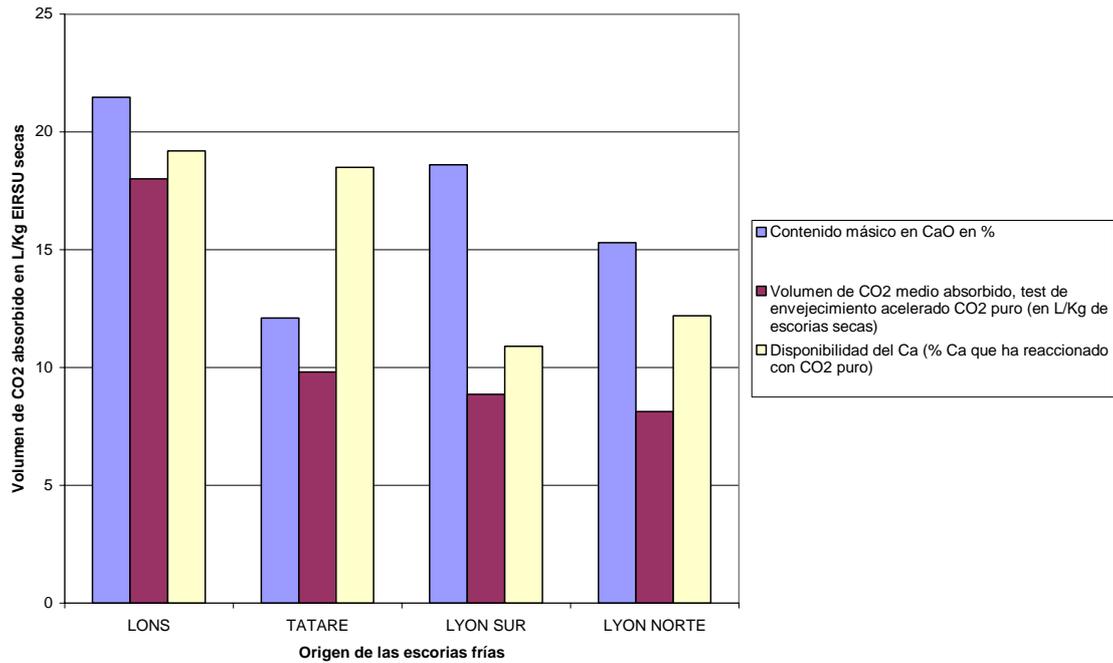
Resultados obtenidos: 8,1 L de CO<sub>2</sub> absorbido/ Kg de escorias.

**Conclusión:** 12,2 % del CaO reacciona (8,1/66,6).

De esta forma se han calculado en la tabla 11 las disponibilidades en calcio para cada tipo de escoria en función de los contenidos en calcio indicados en la tabla 9. Los resultados se representan en la figura 6.

**Tabla 11: influencia de la separación selectiva del vidrio sobre la disponibilidad de calcio**

<b>Origen de las escorias</b>	<b>LONS</b>	<b>TATARE</b>	<b>LYON SUR</b>	<b>LYON NORTE</b>
Tasa de humedad a la salida del horno (en % masa.)	23,0	22,0	19,0	19,0
Tasa de sílice (SiO <sub>2</sub> en % másico sobre EIRSU secas)	29,9	43,2	44,6	53,4
<b>Tasa de cal (CaO en % másico.)</b>	<b>21,47</b>	<b>12,1</b>	<b>18,6</b>	<b>15,3</b>
Contenido molar en Ca (mol Ca/Kg de escorias)	3,8	2,2	3,3	2,7
Volumen de CO <sub>2</sub> medio absorbido si todo el Ca presente en las EIRSU carbonatan (en L/Kg de escorias secas)	93,7	52,9	81,4	66,6
<b>Volumen de CO<sub>2</sub> medio absorbido, test de envejecimiento acelerado CO<sub>2</sub> puro (en L/Kg de escorias secas)</b>	<b>18,01</b>	<b>9,81</b>	<b>8,86</b>	<b>8,14</b>
<b>Disponibilidad del Ca (% Ca que ha reaccionado con el CO<sub>2</sub> puro)</b>	<b>19,2</b>	<b>18,5</b>	<b>10,9</b>	<b>12,2</b>



**Figura 6: influencia del origen de las EIRSU y de la separación selectiva de vidrio sobre la disponibilidad del Ca para la carbonatación**

La diferencia de la disponibilidad entre el calcio de Lons y de Lyon Norte (o Lyon Sur) se puede explicar por el hecho de que las escorias de Lons poseen una menor cantidad de silicatos. Se puede tomar como hipótesis que la disminución del contenido en sílice aumenta la disponibilidad de calcio.

La gran disponibilidad de calcio de las EIRSU de Tatare con respecto a las otras escorias resultantes de un tratamiento clásico, puede deberse a que tiene una menor cantidad de calcio.

**En resumen, la disminución del contenido en sílice aumenta el contenido relativo en calcio y aumenta la disponibilidad de éste.**

**Teniendo en cuenta las hipótesis, se puede estimar que las EIRSU de Lons contienen 19,2% de portlandita disponible y las de Lyon Norte solamente el 12,2 %.**

La cantidad de calcio realmente disponible para la carbonatación (en condiciones de envejecimiento acelerado) es relativamente pequeña: la mayor parte se encuentra en las matrices silicatadas.

## 1.2. Cinética de la reacción

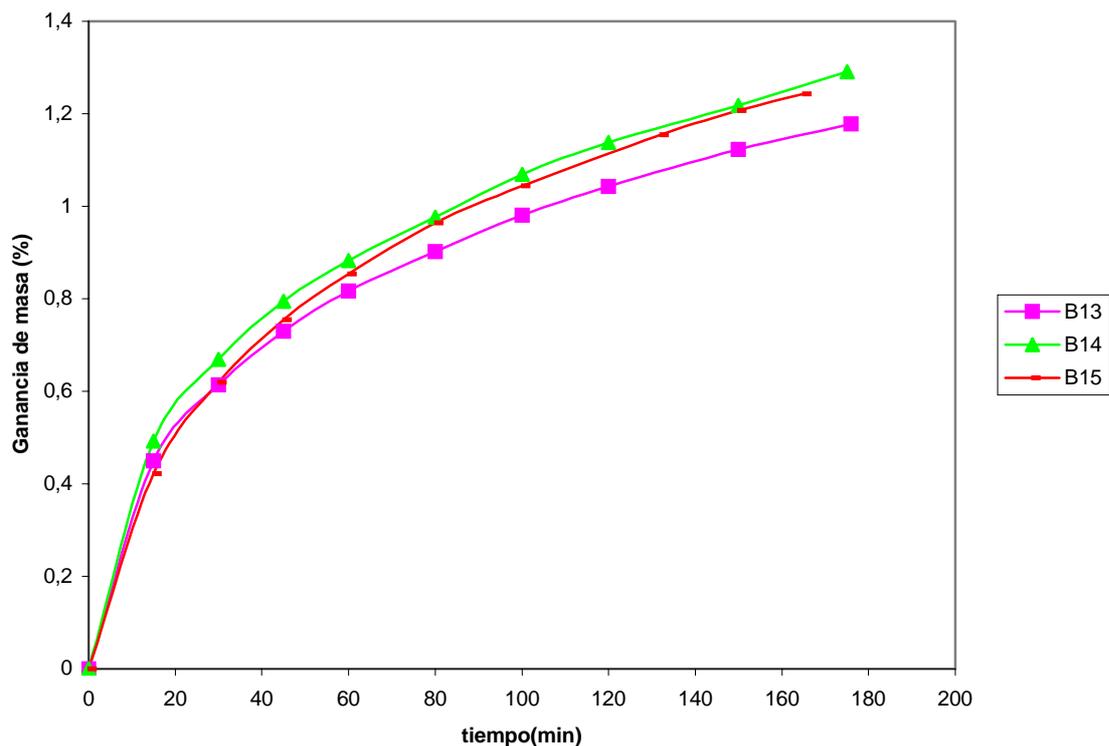
La reacción de carbonatación no es instantánea, es necesario un cierto tiempo de contacto entre el residuo y el CO<sub>2</sub> antes de que éste se transforme totalmente en carbonatado.

Se va a trazar la curva de evolución de la ganancia de masa de la muestra (referida a la masa inicial) en función del tiempo.

Para este estudio, se ha utilizado un residuo de las siguientes características:

- Origen: EIRSU de Lyon Sur
- Humedad: alrededor del 14 %
- Granulometría: tamizado a 4 mm
- Presión: 1 bar

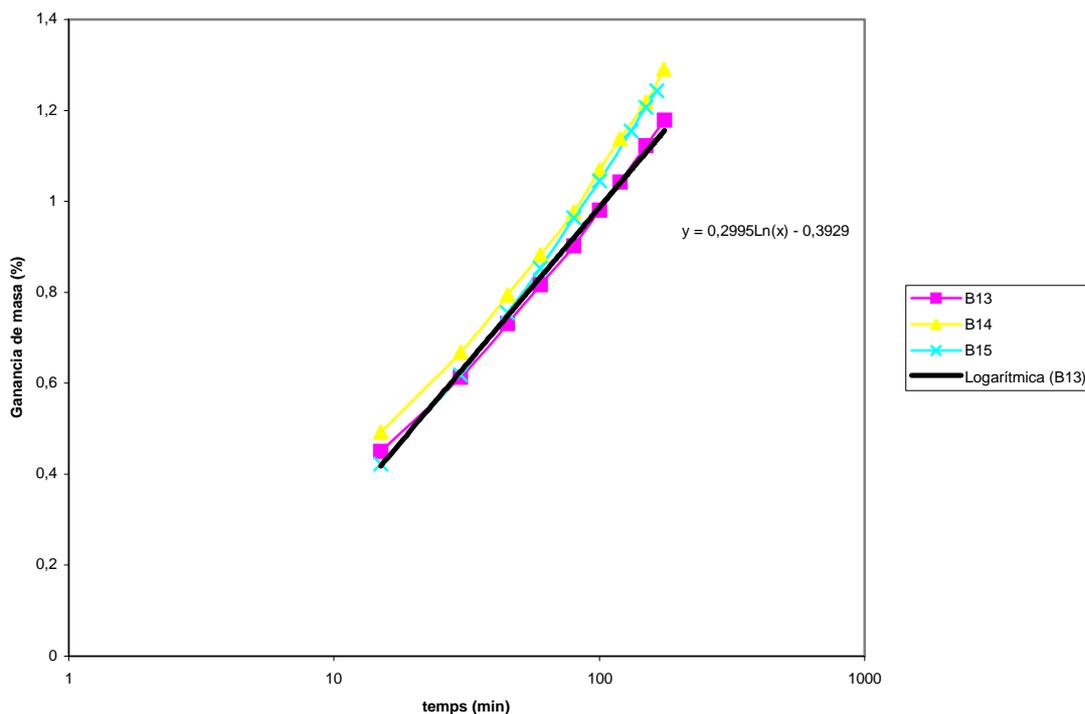
Para este estudio se han utilizado cuatro muestras de las mismas características. Se han obtenido las curvas siguientes:



**Figura 7: Cinética de la reacción de carbonatación**

Las curvas son muy similares. Las pequeñas diferencias se deben seguramente a la dificultad de obtener exactamente las mismas condiciones de presión en la bomba calorimétrica de una muestra a otra, ya que la lectura del manómetro es poco precisa en el dominio de las bajas presiones.

Se observa que todas las curvas siguen la misma evolución logarítmica. Si se representan las curvas en escala logarítmica, se obtienen rectas. Se trata, por tanto, de una **cinética de primer orden**.



**Figura 8: Cinética de la carbonatación (escala logarítmica)**

La ganancia de masa de la muestra responde a una fórmula del tipo:

$$\text{Ganancia de masa} = A \ln(t) + B$$

Estas curvas muestran que la mayor parte de la reacción de carbonatación tiene lugar al comienzo de la experiencia. En nuestro caso, al cabo de 50 min, la ganancia de masa es de 1 g. Sabiendo que la ganancia media de masa correspondiente a una carbonatación completa es de alrededor 2 g, esto significa que la carbonatación está prácticamente a la mitad al cabo de 1h, mientras que serán necesarias más de 7 h (a 1 bar) para la carbonatación completa.

También puede observarse, que al cabo de un cierto tiempo el residuo no se carbonata más en presencia de CO<sub>2</sub> y su masa se estabiliza.

El experimento realizado corresponde a un **envejecimiento acelerado** de EIRSU.

La cinética de la reacción depende de las condiciones a las que se realiza el experimento (principalmente la presión) mientras que el tiempo necesario para la carbonatación completa varía en función de estas condiciones.

A continuación se va a estudiar la influencia de la presión sobre la reacción de carbonatación.

### **1.3. Influencia de la presión**

Se han trazado una serie de curvas cinéticas a diferentes presiones con el mismo residuo de las siguientes características:

- Origen: EIRSU de Lyon Sur
- Humedad: alrededor del 14 %
- Granulometría: tamizado a 4 mm

Para validar los resultados obtenidos, cada curva se ha obtenido mediante valores medidos por duplicado. Se ha variado la presión de la bomba de 2 a 17 bares.

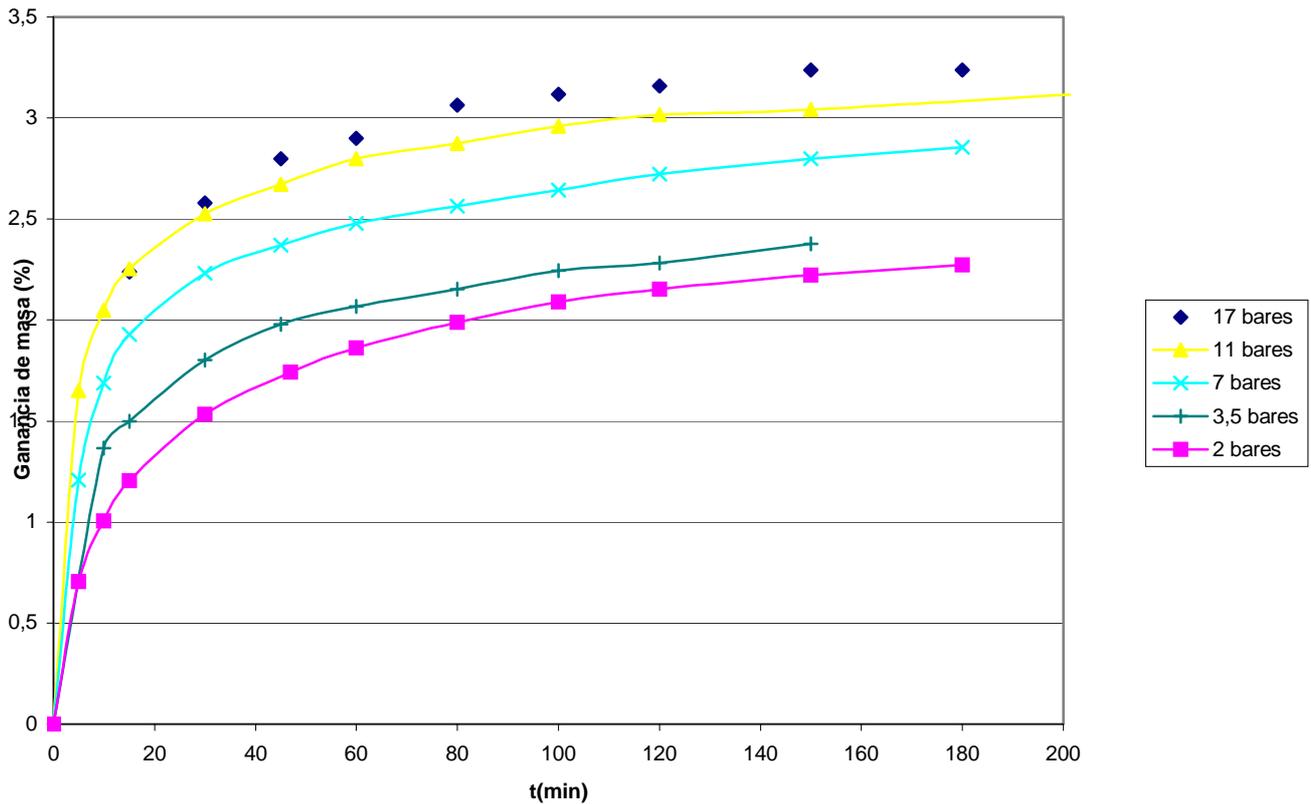
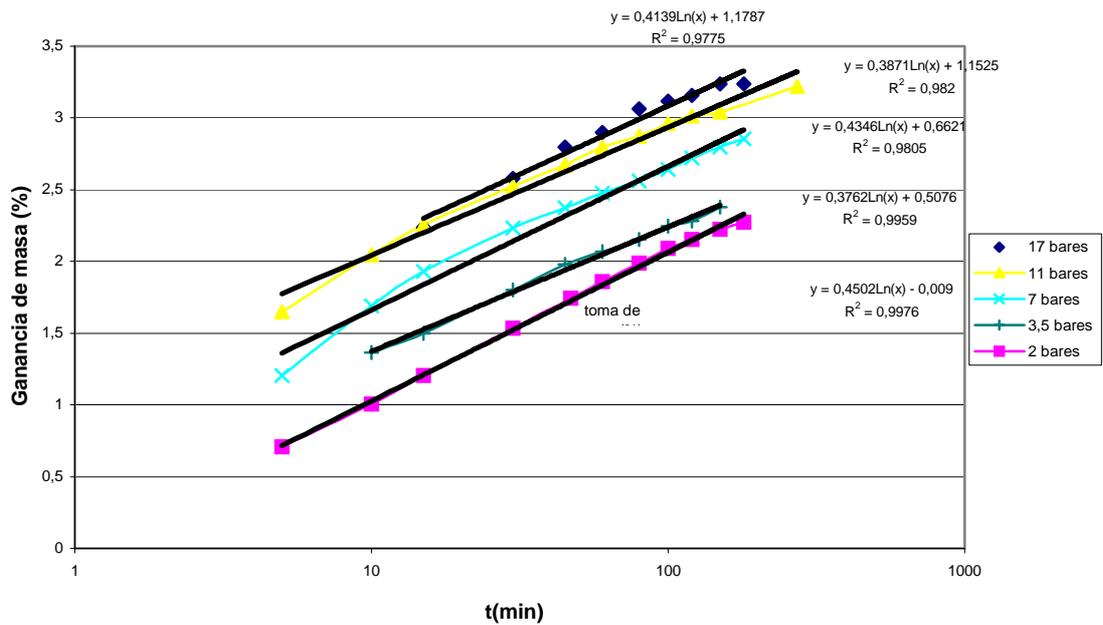


Figura 9: Influencia de la presión en la cinética de reacción

- **Observaciones**

Se puede observar que la presión influye sobre la velocidad de la reacción y esto ocurre sobre todo al principio del experimento. También se observa que las tangentes a las curvas en el origen tienen pendientes cada vez mayores a medida que la presión aumenta. Por ejemplo, al cabo de 15min, la ganancia de masa a 17 bares es el doble que a 2 bares.

Todas estas curvas tienen el mismo aspecto y sólo las pendientes en el origen varían, de acuerdo con una ley logarítmica.

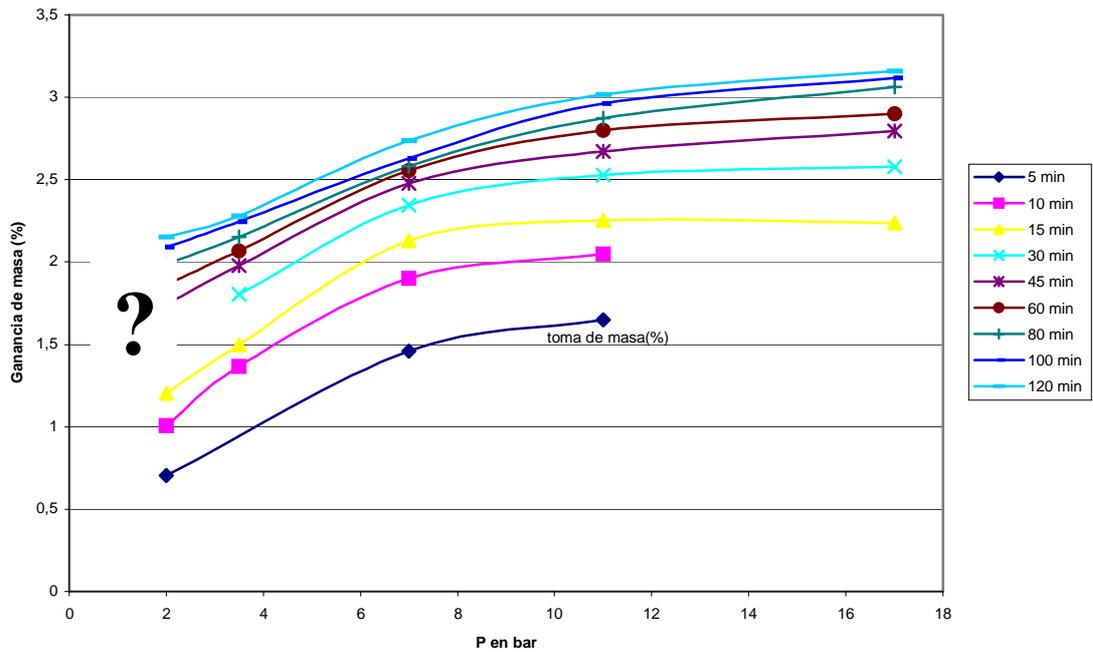


**Figura 10: influencia de la presión (escala logarítmica)**

Todas las rectas tienen prácticamente la misma pendiente (en torno 0,4 %/min) y es sobre todo la ordenada en el origen la que aumenta con la presión (en la representación logarítmica).

**La reacción es más rápida al aumentar la presión.**

Al hacer otra representación de la ganancia de masa en función de la presión y este parámetro en función del tiempo se obtiene lo siguiente:

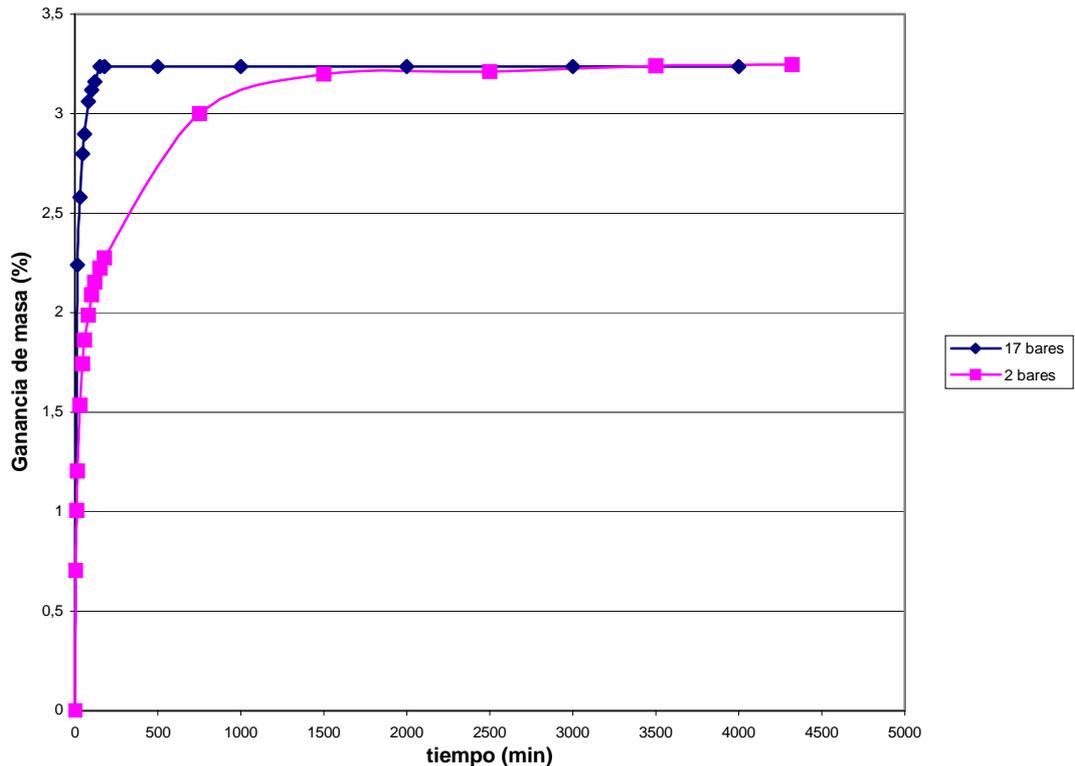


**Figura 11: Evolución de la ganancia de masa en función de la presión**

Sobre esta gráfica se puede observar como a medida que la presión de  $\text{CO}_2$  es más elevada, la ganancia de masa aumenta. Como consecuencia del dispositivo utilizado, no se sabe exactamente lo que ocurre entre 0 y 2 bares. Sin embargo sería interesante conocer estos valores, ya que entre ellos se encuentran las condiciones atmosféricas ( $P(\text{CO}_2)$  en el aire = 0,00036 bar), es decir, a las condiciones a las que se realiza la maduración.

La presión influye sobre la velocidad de reacción, pero ¿influye en el resultado final?

Para responder a esta pregunta se carbonatan completamente la muestra a 2 bares, con el fin de comparar el resultado final con el obtenido a 17 bares. Para tener la seguridad de que la muestra está totalmente carbonatada, se deja en contacto con  $\text{CO}_2$  durante 3 días. Se obtiene lo siguiente:



**Figura 12: Comparación entre 2 y 17 bares**

Las dos curvas se unen, a 2 y a 17 bares el volumen total de CO<sub>2</sub> absorbido por kilo de EIRSU es prácticamente el mismo.

La presión parcial de CO<sub>2</sub> no modifica la capacidad de las EIRSU de carbonatarse, el nivel de carbonatación es el mismo cualquiera que sea la presión, sólo influye en la cinética.

- **Discusión**

La reacción de carbonatación parece seguir una cinética de orden 1 y la influencia de la presión sobre la cinética es importante.

Esto puede explicarse de la siguiente manera: la disolución del CO<sub>2</sub> en el agua de los poros depende de su presión parcial. Según la ley de Henry, la concentración del CO<sub>2</sub> en solución aumenta con la presión parcial de CO<sub>2</sub>.

$$[\text{CO}_2] = K \times P(\text{CO}_2)$$

$P(\text{CO}_2)$  es la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en atm

$K$  es la constante de Henry en  $(\text{g/L}).\text{atm}$

$[\text{CO}_2]$  es la concentración de  $\text{CO}_2$  disuelto en g/L en agua pura en equilibrio con  $\text{CO}_2$  gaseoso.

Al aumentar la presión del  $\text{CO}_2$  se produce un incremento en la concentración del  $\text{CO}_2$  disuelto y por tanto se acelera la reacción. El hecho de que la cinética de carbonatación aumente con el incremento de la presión de  $\text{CO}_2$ , muestra que la cantidad de  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua es un factor limitante. Por otro lado, el aumento de la presión de  $\text{CO}_2$  no va a tener influencia sobre la cantidad de iones calcio en solución. Se tiene la misma concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  cualquiera que sea la presión.

La velocidad de disolución del  $\text{CO}_2$  en el agua va a influir en la cinética de la reacción de carbonatación. Sin embargo, el hecho de que el volumen final del  $\text{CO}_2$  absorbido por los residuos sea el mismo cualquiera que sea la presión, muestra que el factor limitante de la carbonatación es la fuente de iones  $\text{Ca}^{2+}$  [13]. En nuestro experimento, la fuente de  $\text{CO}_2$  es casi infinita (capacidad de la botella). En cuanto a los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , no son producidos infinitamente. La cantidad de iones disponibles va depender fundamentalmente de la cantidad de portlandita presente en las EIRSU y de la solubilidad en función del pH.

**La etapa determinante (o la más lenta) del fenómeno de carbonatación es la difusión del  $\text{CO}_2(\text{aq})$  en el agua y el « consumo » de iones  $\text{OH}^-$  resultantes de la disolución de la portlandita [4].**

**El factor más influyente en el resultado final de la carbonatación es la fuente de iones calcio. La carbonatación está limitada por el agotamiento de la portlandita disponible [11]**

Actualmente, las escorias se estabilizan por maduración al aire libre. El aire atmosférico contiene 0,036 % de CO<sub>2</sub>. Las escorias son carbonatadas por el CO<sub>2</sub> a una presión de 0,00036 atm. Esto explica porqué la estabilización completa de las escorias es muy lenta en la realidad. Los resultados obtenidos muestran el interés de un tratamiento de las escorias a una presión de CO<sub>2</sub> más elevada para estabilizarlas más rápidamente y limitar su carácter contaminante.

## **1.4. Influencia de la tasa de humedad**

El contenido en agua de un material es un parámetro que tiene una gran influencia en el fenómeno de carbonatación. La carbonatación es imposible en ausencia de agua y es muy lenta en condiciones muy secas o muy húmedas.

El objetivo de este estudio ha sido verificar estos resultados teóricos y determinar para cada uno de los materiales la humedad para una carbonatación óptima.

### **1.4.1. Determinación de la tasa de humedad**

Para calcular la tasa de humedad de un determinado material, se ha operado de la siguiente manera:

- i. Pesada del material bruto para determinar la masa inicial  $m_0$
- ii. Secado en el horno durante 24 h o más
- iii. Pesada del material para determinar la masa final  $m_1$  después de la evaporación de agua.

La tasa de humedad se calcula de la siguiente forma:

$$\%humedad = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0}\right) \times 100$$

De esta forma se ha determinado la tasa de humedad de los materiales brutos que se disponían para realizar los estudios.

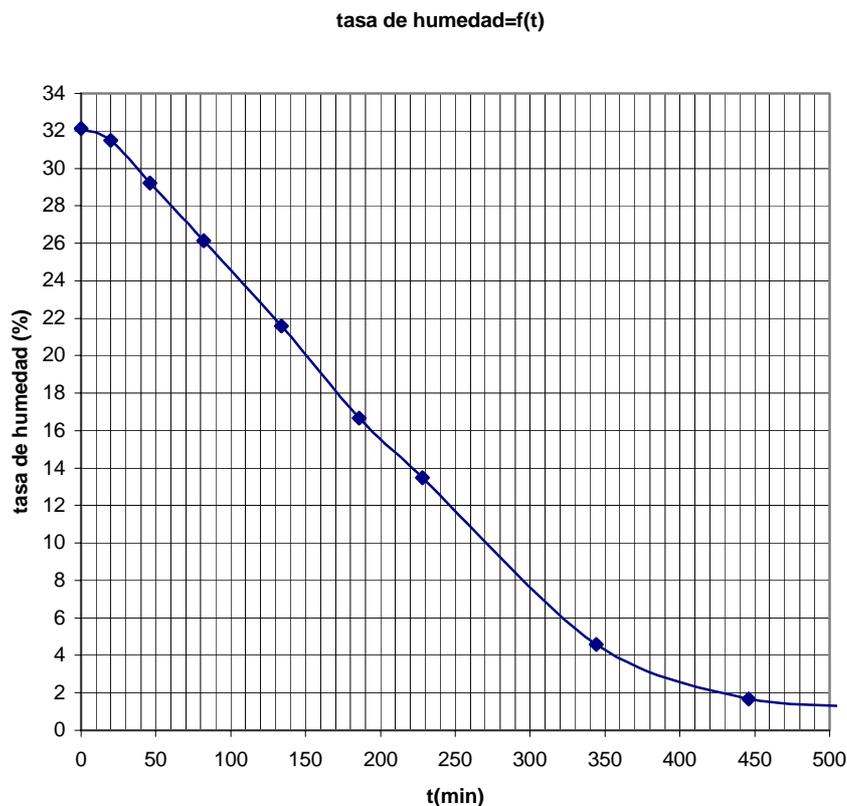
### **1.4.2. Fijación de una tasa de humedad dada**

Para el estudio de la influencia del contenido en agua de los materiales sobre la carbonatación, se ha ido modificando la tasa de humedad, con el fin de obtener un abanico de diferentes tasas de humedades.

Para un material dado se ha evaluado la evolución de su tasa de humedad después de un tiempo de residencia en un horno a 105 °C.

De esta forma se ha podido obtener EIRSU con diferentes tasas de humedades, comprendidas entre 5 y 30 % gracias a la ayuda de la curva obtenida en este experimento.

Así por ejemplo, si se quiere tener unas EIRSU con un 14 % de tasa de humedad, es necesario dejarlas en horno durante 220 min (3 h 40 min). Debido a la heterogeneidad del material, estos resultados son aproximados y no se obtiene exactamente un 14 % de tasa de humedad, pero sí una humedad entre el 13 y el 15 %.



**Figura 13: evolución de la tasa de humedad en función del tiempo de secado en el horno**

### **1.4.3. Influencia de la humedad en la carbonatación de EIRSU**

Gracias al estudio precedente, se ha podido trabajar con EIRSU de tasas de humedades muy variadas comprendidas entre 0 y 22 %: 5,2 %, 8,4 %, 11,3 %, 14 %, 15,3 %, 15,4 %, 17,1 %, 18,2 %, 18,8 %, 19,1 %, 21,2 % y 21,8 %.

Para cada una de estas EIRSU, se ha realizado una carbonatación completa y se ha calculado el volumen de CO<sub>2</sub> absorbido por kilogramo de EIRSU.

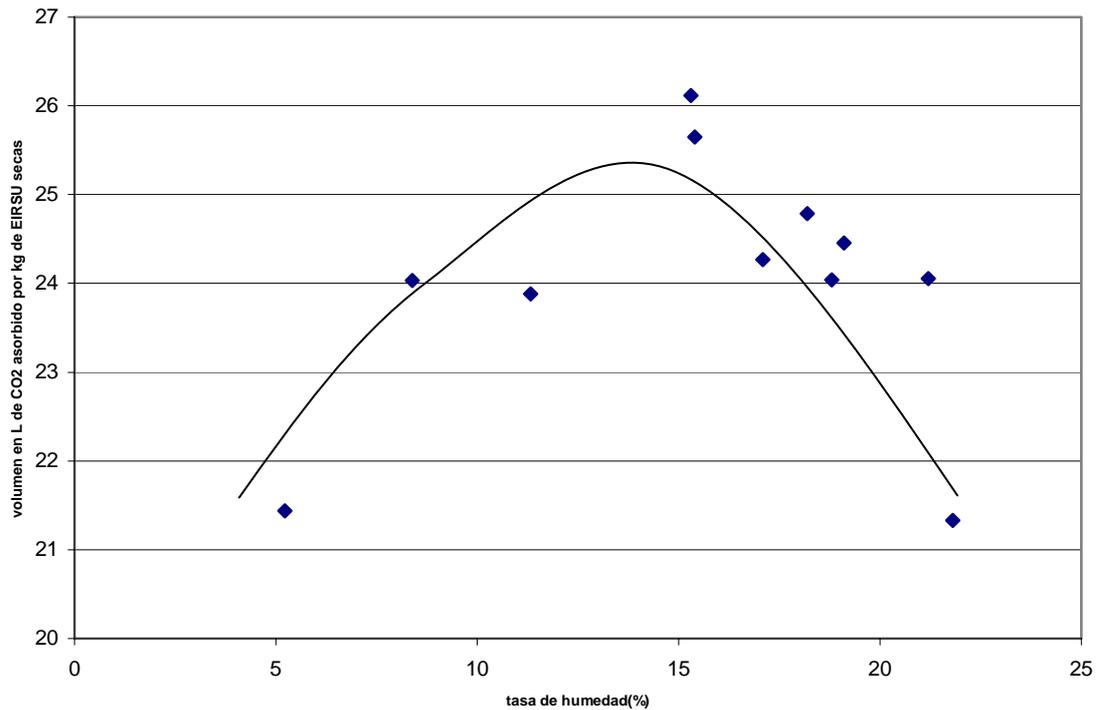


Figura 14: influencia de la humedad en la carbonatación de EIRSU de LS 04/04 (1 bar)

- **Observaciones**

La curva tiene forma de “campana”, lo que indica que existe una tasa de humedad óptima a la cual las escorias se carbonatan más, que en este caso se sitúa en torno al 15 %. También se puede observar que a pequeña o a elevada tasas de humedades, la eficacia de la carbonatación es muy débil.

- **Discusión**

El agua es el medio indispensable para la reacción de carbonatación, ésta no puede tener lugar en ausencia de humedad ya que el CO<sub>2</sub> y la portlandita no pueden estar en solución. Por otro lado, una gran cantidad de agua, supone una disminución de la concentración del CO<sub>2</sub>.

Para las EIRSU de Lyon Sur y bajo la presión de 1 bar, la carbonatación óptima se sitúa en tasas de humedades en torno a 15 %.

#### 1.4.4. Estudio de la influencia de la humedad en la carbonatación de CFC

El contenido en agua de las cenizas brutas es tan sólo del 1 %. En estas condiciones la carbonatación es difícil y solamente 2,1 L de CO<sub>2</sub> son absorbidos por kg de cenizas.

Para el estudio de la influencia de la tasa de humedad, se disponía de cenizas humidificadas a 4 tasas diferentes: 10, 20, 25 y 30 %. Se ha procedido en dos etapas, un primer lote de 4 muestras fueron carbonatadas a mediados de mayo y el segundo lote tres semanas después.

Las graficas muestran que los resultados de los dos lotes son diferentes:

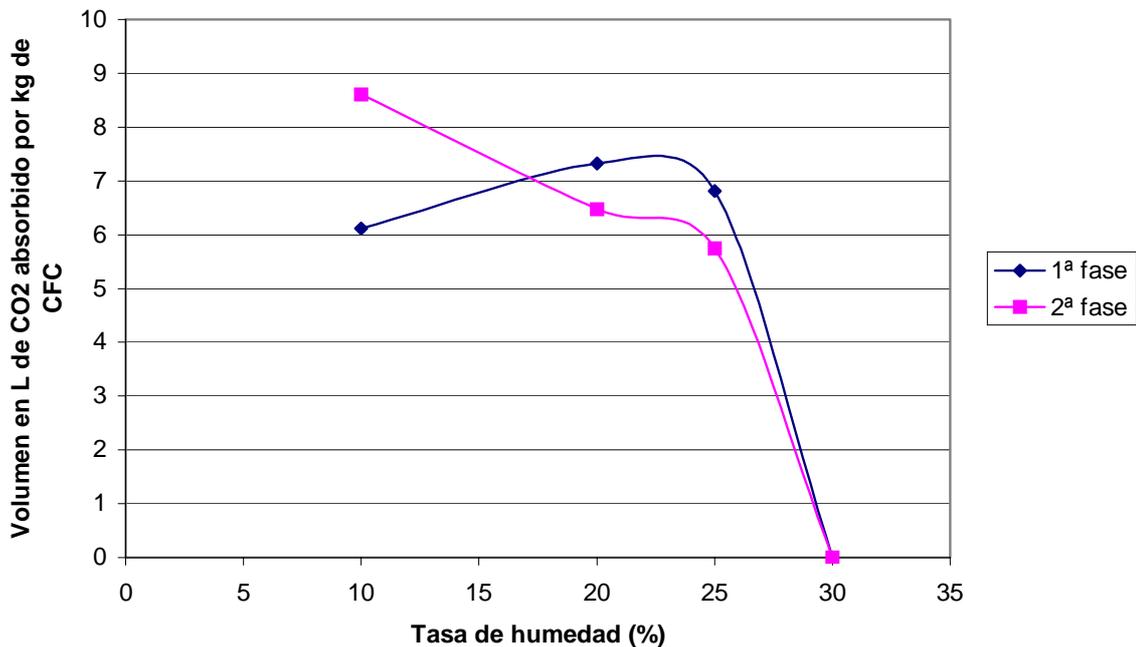


Figura 15: influencia de la humedad y del tiempo en la carbonatación de CFC

- **Observaciones**

Durante la primera fase, el volumen de CO<sub>2</sub> absorbido aumenta con la tasa de humedad hasta un óptimo, situado en torno a 23 % de ésta. Por otro lado, para una tasa de humedad del 30 % no se han obtenidos resultados coherentes, la muestra perdía masa en lugar de ganarla.

Después de tres semanas, los resultados fueron diferentes. La carbonatación es óptima para una tasa de humedad en torno al 10%, a medida que la tasa aumenta, el volumen absorbido disminuye.

- **Discusión**

¿Qué es lo que ocurre durante las tres semanas de espera? Estas cenizas son actualmente el objeto del estudio de una tesis y numerosos estudios están aún por realizar para comprender este comportamiento.

#### **1.4.5. Influencia de la humedad en la carbonatación de fangos de papeleras calcinados**

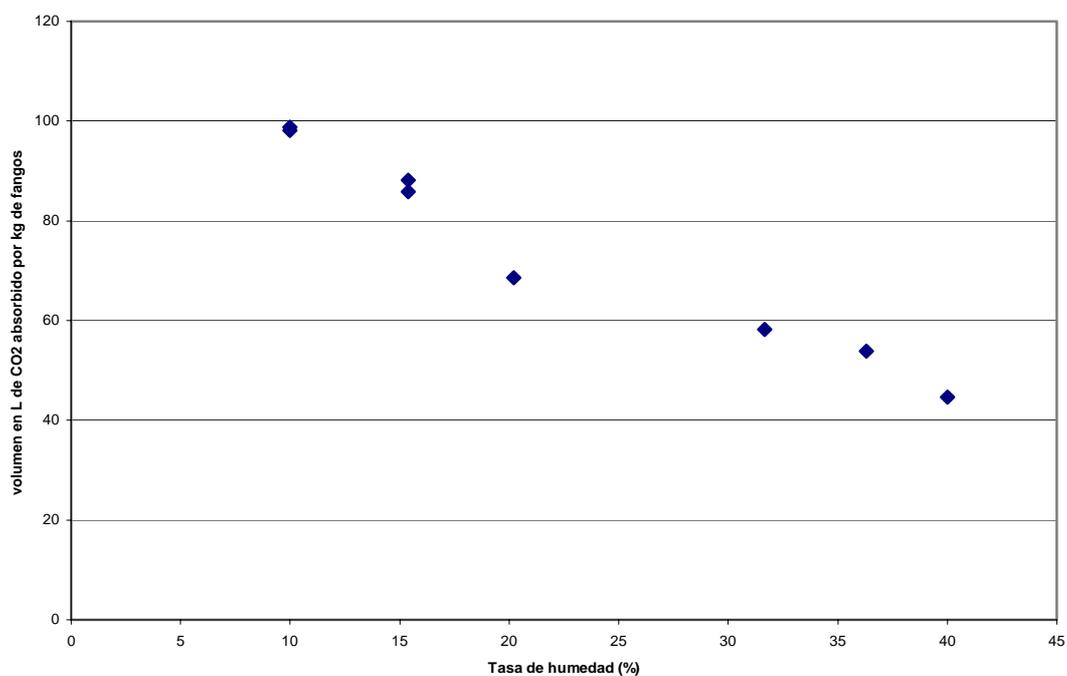
Los fangos de papeleras no son resultantes de procesos térmicos. Además, son materiales que en bruto tienen un contenido en agua casi nulo. Estos fangos no se carbonatan casi nada, se han obtenido como resultado 0,2 L de CO<sub>2</sub> absorbido por kilogramo de fangos brutos, no calcinados.

Se ha realizado la calcinación de estos fangos (a 800 °C durante 5 horas). Tras esta operación, los fangos tenían un contenido en agua nulo. A continuación se han humidificado a diferentes tasas de humedades y se ha llevado a cabo su carbonatación completa.

- **Observaciones**

Se han obtenido excelentes resultados en comparación con las EIRSU, con un volumen óptimo absorbido de casi 100 litros de CO<sub>2</sub> por kg de fangos calcinados. Los fangos calcinados y humidificados se carbonatan 5 veces más que las escorias.

Por otro lado, la carbonatación parece óptima para una tasa de humedad en torno al 10 % (no se conocen los resultados del volumen absorbido para humedades inferiores al 10 %) y el volumen de CO<sub>2</sub> absorbido por kg de fangos disminuye a medida que el contenido en agua aumenta.



**Figura 16: influencia de la humedad en la carbonatación de fangos de papeleras (1 bar)**

- **Discusión**

La calcinación de los fangos de papeleras permite la formación de cal y, como consecuencia, hace posible la carbonatación de este material. Al igual que para las EIRSU, el contenido en agua es un parámetro que influye en la carbonatación.

#### **1.4.6. Conclusión**

Se puede decir que el contenido en agua de estos materiales es un factor que juega un papel importante en la carbonatación. Tanto para las escorias como para las cenizas o fangos, la ausencia de agua hace imposible la reacción y una humedad demasiado grande la hace ineficaz. Además, el volumen de CO<sub>2</sub> absorbido por kg de material varía con la tasa de humedad, pasando por el óptimo.

### **1.5. Influencia de la granulometría**

No se ha podido realizar este estudio propiamente dicho. Tan sólo se ha hecho un experimento con las EIRSU de Lyon Sur brutas y también se disponían de resultados de las escorias tamizadas a 4 mm.

Las EIRSU brutas tienen una humedad del 20 %. A continuación se van a comparar los resultados con EIRSU tamizadas y con una humedad de 20 %.

**Tabla 12: Influencia de la granulometría**

<b>TIPO DE RESIDUO</b>	<b>VOLUMEN DE CO2 ABSORBIDO (L/kg)</b>
EIRSU LYON SUR tamizadas a 4 mm (21,2 %)	24,05 L/kg
EIRSU LYON SUR no tamizadas (20 %)	12,5 L/kg

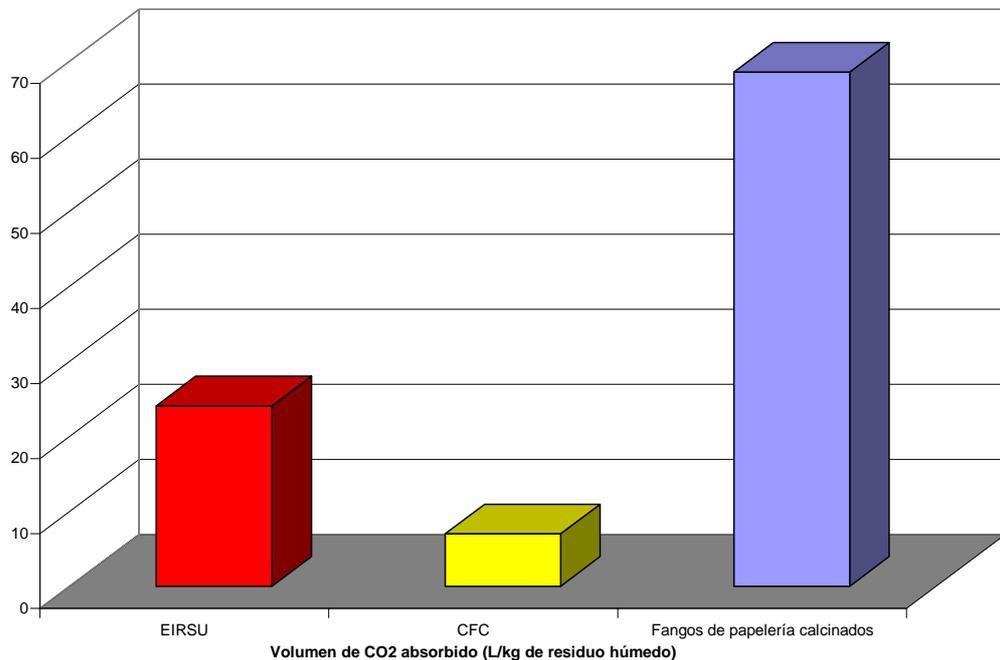
Se observa que el volumen de CO<sub>2</sub> absorbido es mayor para las escorias tamizadas (el doble) que para las escorias brutas.

La cal, la especie que proporciona los iones calcio, se encuentra principalmente contenida en las fracciones finas. Al tamizar, se elimina una gran cantidad de inertes tales como los grandes trozos de vidrio (sílice). Esta operación permite aumentar el porcentaje de cal en la muestra.

**Las EIRSU tamizadas absorben más CO<sub>2</sub>. La eliminación de sílice y otros inertes presentes en las EIRSU permite aumentar el potencial de captura de CO<sub>2</sub> de las EIRSU. Este experimento muestra el interés de la separación del vidrio para la absorción de CO<sub>2</sub>.**

## 1.6. Influencia de la naturaleza del residuo

Los volúmenes de CO<sub>2</sub> capturado para una tasa de humedad de 20 % se representan en la gráfica siguiente:



**Figura 17: Influencia de la naturaleza del residuo**

Se observa que la carbonatación es mucho mayor para los fangos que para las cenizas, estas últimas a penas se carbonatan.

Por otro lado, la composición elemental de estos residuos indica que los fangos contienen más calcio que las EIRSU, las cuales a su vez, tienen más calcio que las cenizas. El calcio está implicado en la reacción de carbonatación, por lo que estos resultados son lógicos y son los que se podían esperar.

A continuación se van a estudiar los fangos y las escorias, ya que las reacciones que tienen lugar en las cenizas no se conocen de forma precisa.

La tabla siguiente muestra los porcentajes de calcio contenidos en los diferentes residuos:

**Tabla 13: Influencia de la composición en calcio en la carbonatación**

<b>RESIDUO</b>	<b>CaO (porcentaje másico sobre residuo seco)</b>	<b>Volumen de CO<sub>2</sub> absorbido si todo el calcio reaccionase)</b>	<b>Volumen de CO<sub>2</sub> absorbido en realidad</b>
<b>EIRSU LS</b>	18,6 %	65 L/kg de residuo húmedo	24 L/kg de residuo húmedo
<b>FANGOS DE PAPELERAS</b>	21,21- 23,77 %	77 L/kg de residuo húmedo	69 L/kg

Los fangos de papeleras contienen más calcio que las EIRSU. Todo este calcio no reacciona forzosamente con el CO<sub>2</sub>.

Los cálculos siguientes muestran que sólo una parte de calcio se utiliza durante la carbonatación:

- Las EIRSU de Lyon Sur contienen un 18,6 % en masa de CaO. Si todo el calcio reaccionase con el CO<sub>2</sub>, un kilo de estas EIRSU sería capaz de absorber casi 65 L de CO<sub>2</sub>. En realidad, absorben solamente 24 L (para las EIRSU tamizadas a 20 % de humedad), esto es, casi 3 veces menos. Lo que demuestra que todas las especies que contienen calcio no reaccionan con el CO<sub>2</sub>.

- En lo que concierne a los fangos de papeleras calcinados, si todo el calcio reaccionase, un kilo de fangos (a 20 % de humedad) absorbería 77 L de CO<sub>2</sub>. En realidad, absorben 69 L. Lo que muestra que casi todo el calcio reacciona con el CO<sub>2</sub>.

En el caso de los fangos, su calcio parece tener una mayor capacidad de reaccionar que en el de las EIRSU. Prácticamente todo el calcio se consume durante la carbonatación. Para tasas de humedad más pequeñas, el volumen de CO<sub>2</sub> realmente absorbido es superior al calculado a partir del porcentaje de calcio. Esto podría ser debido a que hay otras especies que participan en la reacción de carbonatación, tales como sodio, potasio y magnesio.

Estos experimentos muestran el interés de llevar a cabo investigaciones sobre los fangos de papeleras ya que es un material importante con respecto a la carbonatación.

## 2. Análisis químico

### 2.1. Efectos del pH

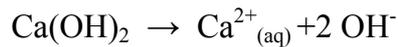
Se han medido los pH de los lixiviados de EIRSU y de cenizas antes y después de la carbonatación.

Tabla 14: pH de lixiviados antes y después de la carbonatación

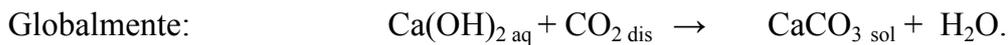
<i>pH antes carbonatación</i>	<i>pH después carbonatación</i>
<b>ESCORIAS</b>	<b>ESCORIAS</b>
11,37	7,82
11,94	7,78
11,89	7,77
<b>CENIZAS</b>	<b>CENIZAS</b>
11,22	8,37
11,22	8,37

- Se puede observar que debido al fenómeno de la carbonatación el pH cae desde valores próximos a 12 hasta valores inferiores a 9.

La disolución de la portlandita tiene como consecuencia aumentar el pH hasta valores próximos a 12 debido a la liberación de iones  $\text{OH}^-$ , según la reacción:



Durante la carbonatación, la portlandita reacciona con el  $\text{CO}_2$  disuelto para formar carbonato cálcico (o calcita  $\text{CaCO}_3$ ), que es muy poco soluble (a pH básicos) y precipita. El pH disminuye como consecuencia del consumo de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ , provocando de esta forma una mayor disolución del  $\text{Ca}^{2+}$ .



Los residuos envejecidos de forma artificial sufren la misma evolución del pH que los residuos envejecidos naturalmente.

- Se observa una pequeña diferencia entre los pH de escorias y cenizas antes y después de la carbonatación. Antes de la carbonatación, el pH de las cenizas es ligeramente inferior y después de la carbonatación el pH es ligeramente superior.

Esto puede ser debido a que las cenizas están constituidas por una menor cantidad de portlandita, o que la portlandita de las cenizas está menos disponible y por tanto se disuelve con más dificultad. El pH de las cenizas sería inferior porque habría menos iones  $\text{OH}^-$  en solución.

El hecho de que el pH después de la carbonatación sea más elevado, puede mostrar que las cenizas se carbonatan menos, esto es coherente con los volúmenes de  $\text{CO}_2$  absorbidos y calculados anteriormente.

La disminución del pH tiene consecuencias sobre la composición de los lixiviados ya que afecta a la solubilidad de los metales. Ciertos metales de carácter anfótero se vuelven muy insolubles cuando el pH está próximo a la neutralidad.

## 2.2. Efectos sobre la composición de lixiviados

Se ha obtenido la siguiente composición de lixiviados:

Tabla 15: composición de lixiviados antes y después de la carbonatación

ESCORIAS							
	Ca 393,36nm mg/L	Cd 228,80nm mg/L	Cr 267,72nm mg/L	Na 589,59nm mg/L	Pb 220,35nm mg/L	Sn 189,99nm mg/L	Zn 213,862nm mg/L
<i>LD µg/L</i>	0,162	4,6	1,77	8,86	3,26	13	0,327
<b>1A</b>	113	<LD	0,019	248	0,022	0,072	0,036
<b>2A</b>	79,1	0,012	0,017	243	0,020	0,023	0,023
<b>3A</b>	110	<LD	0,013	246	0,021	<LD	0,046
<b>1C</b>	315	<LD	0,005	232	<LD	<LD	0,081
<b>2C</b>	334	<LD	<LD	234	<LD	<LD	0,165
<b>3C</b>	318	<LD	<LD	236	<LD	<LD	0,151
CENIZAS							
	Ca 393,36nm mg/L	Cd 228,80nm mg/L	Cr 267,72nm mg/L	Na 589,59nm mg/L	Pb 220,35nm mg/L	Sn 189,99nm mg/L	Zn 213,862nm mg/L
<i>LD µg/L</i>	0,162	4,6	1,77	8,9	3,26	13	0,327
<b>1A</b>	243	<LD	0,103	68,0	<LD	<LD	0,037
<b>2A</b>	231	<LD	0,106	64,1	<LD	<LD	0,032
<b>1C</b>	327	<LD	0,776	53,8	<LD	<LD	0,045
<b>2C</b>	311	<LD	0,798	50,5	<LD	<LD	0,038

(LD: Límite de Detección)

A: antes de la carbonatación

C: después de la carbonatación

- **Observaciones**

Globalmente, se observa que el calcio liberado en solución es mayor después de la carbonatación que antes de ésta. Por el contrario, las concentraciones de plomo y sodio son más pequeñas después que antes de la carbonatación. Las concentraciones de zinc están débilmente influenciadas por la carbonatación para el caso de las cenizas.

A partir del análisis del calcio que pasa a solución, se quiere determinar cuanto de este calcio reacciona con el  $\text{CO}_2$  y ver si existe alguna relación entre los moles de calcio en solución y los de calcio que han reaccionado con el  $\text{CO}_2$ . Si se observa la tabla 15, se puede ver que la cantidad de calcio después de la carbonatación es mayor que antes de ésta y por tanto no se puede decir que la diferencia entre los dos sea el calcio que ha reaccionado con el  $\text{CO}_2$  y se ha transformado en calcita (que es prácticamente insoluble).

Es necesario tener en cuenta otros fenómenos que tienen lugar y que juegan un papel muy importante en el desarrollo de la reacción de carbonatación, como es la solubilidad de los elementos en función del pH. Como se ha dicho anteriormente, el pH sufre una bajada y la solubilidad de los elementos cambia. Además, no todo el calcio pasa a solución cuando se hace la lixiviación; por tanto resulta difícil encontrar una relación.

Se puede también remarcar que, como consecuencia del fenómeno de la carbonatación, la cantidad de metales pesados es menor después de la carbonatación que antes de ésta, debido a que los metales bajo la forma de hidróxidos anfóteros se vuelven insoluble y se encuentran capturados.

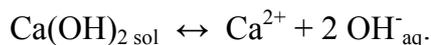
El interés de la carbonatación se debe, a que permite capturar a los metales pesados disueltos en la fase acuosa, precipitándolos.

- **Discusiones**

- a. Calcio.**

Como ya se ha dicho, se quiere encontrar una relación entre el calcio que pasa a solución y el disponible para reaccionar con el CO<sub>2</sub>. El problema es que en los lixiviados, no todo el calcio que podría reaccionar con el CO<sub>2</sub> está disuelto. Solamente una parte de éste pasa a solución como consecuencia del pH elevado de la solución. Por tanto, resulta difícil encontrar una relación.

Se observa que tanto para las escorias como para las cenizas, la cantidad de calcio es mayor después de la carbonatación que antes de ésta. Esto se explica de la siguiente manera: se ha supuesto que la portlandita es la fuente principal de iones Ca<sup>2+</sup> según la reacción:



La constante de solubilidad de esta reacción a 25 °C es:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = 5,5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

La cantidad de iones calcio en solución depende por tanto del pH:

- a pH=12, [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-2</sup> M [Ca<sup>2+</sup>] = 5,5x10<sup>-2</sup>M.

- a pH=11, [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-3</sup> M [Ca<sup>2+</sup>] = 5,5 M.

A medida que el pH disminuye, una mayor cantidad de iones calcio pasa a solución [11]. Estos resultados se ilustran en la siguiente figura:

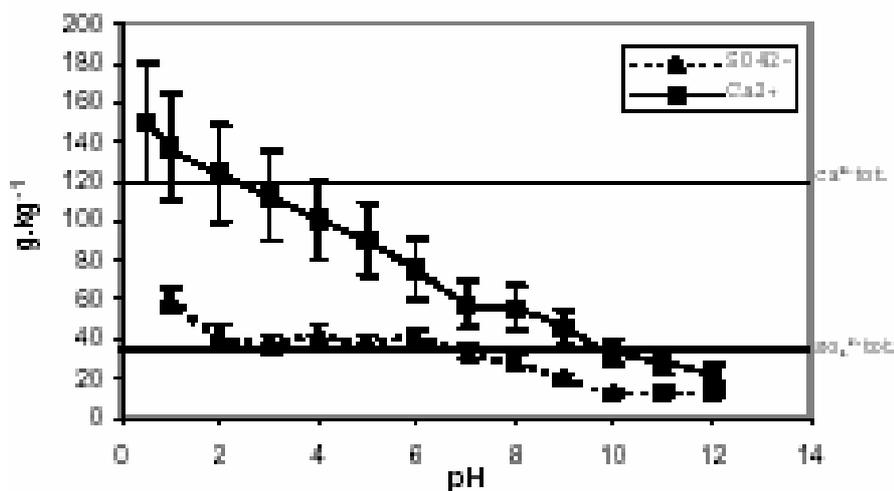


Figura 18: Liberación de iones calcio en función del pH [7].

La disolución no es por tanto el fenómeno limitante de la carbonatación. El agotamiento de los iones calcio se debe probablemente a la no disponibilidad de la portlandita [11].

- Como ya se ha dicho, a medida que el pH disminuye la cantidad de iones calcio en solución aumenta. Por esto seguramente, antes de la carbonatación, se tiene una cantidad de calcio mayor para las cenizas que para las escorias porque su pH es inferior. Esto se puede explicar porque o bien hay una parte que ya está carbonatada, o bien, porque en las cenizas hay otros compuestos cálcicos que también pueden influir.

#### b. Sodio.

El sodio es un elemento que está poco influenciado por las variaciones del pH, por eso tanto para las escorias como para las cenizas, la cantidad de este metal permanece aproximadamente constante. La influencia del pH sobre la liberación de iones sodio se representa en la figura siguiente:

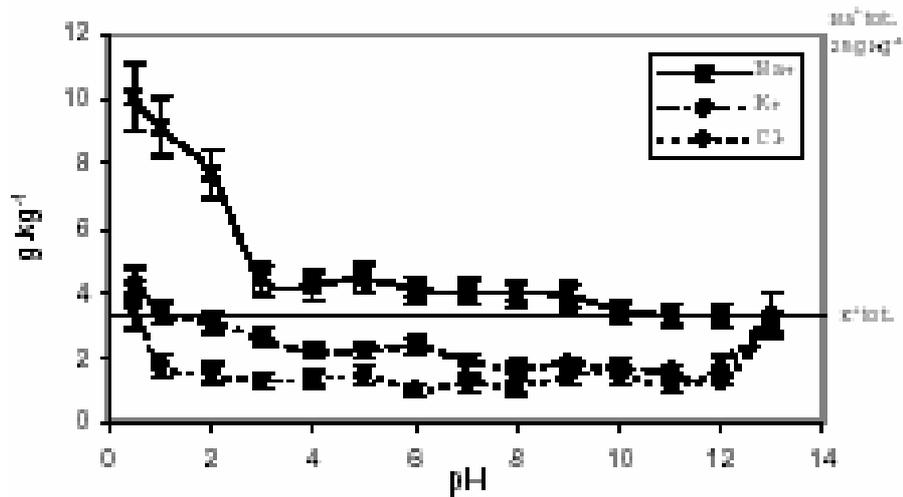


Figura 19: Liberación de iones sodio en función del pH [7]

### c. Metales pesados.

Las elevadas concentraciones de metales pesados en las escorias se deben probablemente a la presencia en los desechos incinerados de residuos, como latas de conserva, plásticos, pinturas y sobre todo a las pilas de mercurio y cadmio, o de una manera general a todo objeto o embalaje que contiene una fracción importante de metales pesados.

Debido a su concentración relativamente elevada, los óxidos alcalinos y alcalinotérreos contenidos en las EIRSU conducen por su disolución, a soluciones a  $\text{pH} > 11$  que favorecen la disolución de hidróxidos anfóteros de aluminio, plomo, zinc y de cadmio.

- Plomo

El plomo es un elemento que con frecuencia desclasifica las escorias en categoría M o S.

Un gran número de trabajos se han interesado en estudiar el plomo durante la lixiviación de las escorias. En función de la naturaleza y del estado de integridad

física de la ganga silico-alumino-cálcica de las escorias, muestras con la misma cantidad de plomo total, pueden tener cantidades diferentes de plomo lixiviable.

La carbonatación natural de las escorias puede favorecer la disminución de la solubilidad del plomo de dos formas:

- Bajada del pH de las escorias

Esta bajada favorece la estabilidad de especies poco solubles como el  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  en detrimento de especies solubles, tales como  $\text{HPbO}_2^-$ . La solubilidad del plomo a  $\text{pH} < 9$  es relativamente pequeña, al contrario, a pH elevados, la solubilidad de las especies que contienen plomo es elevada.

Se puede observar, tanto en las escorias como en las cenizas, una disminución en la cantidad de plomo en los lixiviados después de la carbonatación, lo que permite disminuir el potencial contaminante de las escorias, al igual que ocurre en la carbonatación natural.

- Síntesis de una especie poco soluble según la reacción:



La bajada del pH como consecuencia de esta reacción es pequeña, la evolución del pH viene impuesta por la especie mayoritaria que es el calcio [3].

- Zinc

El zinc tiene también un carácter anfótero marcado. El mínimo de solubilidad del zinc se encuentra en torno a un pH de 11. La gráfica siguiente muestra como a medida que el pH disminuye una mayor cantidad de iones zinc pasa a solución.

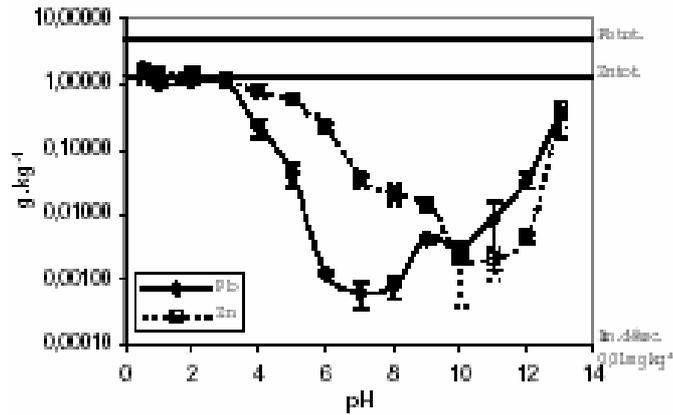


Figura 20: Liberación de iones plomo y zinc en función del pH [7].

## Conclusiones

La carbonatación natural de los residuos tiene la característica de permitir la estabilización de ciertos metales pesados. Los resultados anteriores han demostrado que la carbonatación “artificial” acelerada presenta también esa característica.

**El envejecimiento acelerado presenta el interés de permitir una absorción más rápida y más completa del dióxido de carbono. Como ocurre en el caso de la maduración natural, esta absorción conduce a la estabilización del residuo como consecuencia de la disminución de una parte de su potencial contaminante.**

### ***3. Consideraciones finales***

#### **3.1. Emisiones contaminantes de una incineradora**

La incineración descompone la materia a través de la oxidación, y reduce el volumen de los desechos en un 90 %. Durante la incineración se producen cinco tipos de emisiones:

- agua,
- gases (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl),
- polvo mineral (cenizas),
- metales pesados (plomo, cobre, mercurio, cadmio, níquel, arsénico),
- moléculas orgánicas (carbono...)

La incineración genera **dióxido de carbono** (CO<sub>2</sub>), como consecuencia de la combustión de residuos de vegetales, de madera, de plástico, de pape, etc. y de la inyección de aire. Es necesario un exceso de aire para quemar a alta temperatura; una tonelada de desechos incinerados genera 5000 m<sup>3</sup> de humos compuestos de un 12 % de CO<sub>2</sub>. Se pueden regular las cantidades de CO<sub>2</sub> regulando los caudales de aire y la calidad de la combustión, pero no se puede captar el CO<sub>2</sub> resultante de la descomposición de la materia orgánica. Desgraciadamente el CO<sub>2</sub> es el gas que más contribuye al efecto invernadero.

La contribución de la incineración en las emisiones de CO<sub>2</sub> parece sin embargo despreciable si se la compara con otras fuentes (automóviles, actividades industriales, combustión del carbón).

Numerosos estudios han demostrado que una tonelada de desechos incinerados emite una cantidad total equivalente de CO<sub>2</sub> de 972 kg, o aún más, esta misma tonelada genera 5000m<sup>3</sup> de humos compuestos en un 12 % de CO<sub>2</sub> que corresponde a una emisión de 1078 kg de dióxido de carbono.

**En lo que sigue se va a considerar que una tonelada de basuras domésticas supone una emisión de 1075 kg de CO<sub>2</sub>.**

## **3.2. Confrontación con los resultados**

### **3.2.1. Lo que es emitido por las incineradoras**

En Francia se incineran 10186 Kt de basuras domésticas cada año, lo que genera una producción de 2,9 millones de toneladas de EIRSU y una emisión no despreciable de CO<sub>2</sub> a la atmósfera de 9,9 millones de toneladas.

**9,9 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> son emitidas cada año por las incineradoras en Francia.**

### **3.2.2. Lo que puede ser absorbido por las EIRSU**

El objetivo principal de este Proyecto Fin de carrera ha sido estudiar la capacidad de absorción y retención del dióxido de carbono por los residuos de procesos térmicos y en particular por las escorias de incineración de basuras domésticas. La mayoría de los resultados se han obtenido para las EIRSU tamizadas a 4 mm.

Para tener una idea de lo que podría absorber las EIRSU brutas, se han realizado dos experiencias con 1 kg de EIRSU a 1 bar. Se ha obtenido lo siguiente:

- Primera muestra: 11,6 L/kg (volumen de CO<sub>2</sub> absorbido por kg de EIRSU)

- Segunda muestra: 13,5 L/kg (volumen de CO<sub>2</sub> absorbido por kg de EIRSU).

**Se puede deducir que de media, 1 kilogramo de EIRSU absorbe 12,5 L de CO<sub>2</sub>.**

### **3.2.3. Confrontación de los 2 resultados**

Si se refiere este resultado al conjunto de yacimientos franceses, 36,6.10<sup>3</sup> millones de litros de CO<sub>2</sub> serían susceptibles de ser absorbidos, lo que equivale a 65,2 millones de kilogramos de este gas contaminante y representaría 0,66 % de la masa total de CO<sub>2</sub> emitido por las incineradoras francesas en un año.

**En Francia las EIRSU tienen la capacidad de absorber 65,2 millones de kg de CO<sub>2</sub>, esto es, el 0,66% de la masa total del gas emitido por las incineradoras en un año.**

Teniendo en cuenta las políticas medioambientales actuales de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, este porcentaje es pequeño pero no nulo y no se puede despreciar. El problema que se plantea es el siguiente: ¿cómo se puede explotar esta capacidad de las EIRSU de absorber el CO<sub>2</sub> para reducir las emisiones de las incineradoras? Una solución sería hacer pasar los humos a la salida de la incineradora por las escorias. Los intereses serían múltiples ya que esta operación permitiría consumir parte del CO<sub>2</sub> contenido en los humos y también contribuiría a acelerar la maduración de las EIRSU y a hacerlas estables antes de colocarlas en las plataformas de maduración. Esto disminuiría igualmente la liberación de metales pesados.

El problema es que según la legislación actual, las escorias que han sido sometidas a humos de instalaciones tipo Seveso no son valorizables y deben ser

colocadas en vertederos de tipo I. Ellas no son explotables, y no pueden utilizarse por ejemplo como base de carreteras, lo que supone una desventaja. La operación de carbonatación de las EIRSU por los humos, permitiría reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, pero haría estas escorias no valorizables. Se debe tener en cuenta además que en el año 2005 se van a fijar límites de emisión de CO<sub>2</sub>, lo que va a representar un gran coste para los industriales que no traten de reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero.

Finalmente, si se compara la masa total de CO<sub>2</sub> emitido en Francia en el 2000, aproximadamente 108 millones de toneladas, se podría decir que las EIRSU francesas podrían consumir el 0,06 % de estas emisiones.

## VI. ESTUDIOS FUTUROS

Los objetivos inicialmente fijados en este Proyecto Fin de Carrera se han alcanzado, sin embargo, los resultados obtenidos en este Proyecto se podrían completar si se realizaran una serie de estudios complementarios tales como:

- Determinar la influencia de la granulometría en el fenómeno de la carbonatación. Se estima de interés trabajar con diferentes granulometrías para determinar la evolución del dióxido de carbono absorbido por Kg de EIRSU, y de la misma forma llevar a cabo un estudio de la cinética de la reacción en función de la granulometría.
- Analizar la influencia de la humedad en la cinética de la reacción. Como ya se ha demostrado, en función de la tasa de humedad, el volumen de dióxido de carbono absorbido varía, siendo máximo para una tasa de humedad del 15 %. Durante el estudio de la influencia de la presión se ha visto que cualquiera que sea la presión, el resultado final era el mismo. La presión no influye en el volumen final de dióxido de carbono absorbido. Sin embargo, se ha demostrado que la presión influye en la cinética de reacción, siendo tanto más rápida cuanto mayor es la presión.
- Completar el estudio de la presión en la absorción del CO<sub>2</sub>. En este trabajo no se han podido realizar estudios entre 0 y 2 bares, como consecuencia de la falta de precisión de los manómetros. Sería interesante solucionar este problema y llevar a cabo estudios a presiones próximas a las atmosféricas, que son las condiciones a las que se lleva a cabo la maduración natural.
- Realizar un análisis químico de los fangos de papeleras calcinados, al igual que se ha hecho con las escorias y las cenizas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] BOURGOIN-BAREILLES A. *Guide de l'environnement : à l'usage des citoyens et des collectivités territoriales*. 2e ed. Paris : Frison-Roche, 2000. 388 p.
- [2] WISE-PARIS. *Bilan et projection des émissions de CO<sub>2</sub> en France en 2010 et 2020*. Disponible en <<http://www.wise-paris.org/français/nosgraphes.html>>.
- [3] AMOKRANE A. & BLANCHARD J-M.. *Elaboration d'un guide de stockage des mâchefers en vue de leur réemploi en technique routière*.
- [4] ADEME. *Enquête sur les installations de traitement des déchets ménagers et assimilés en 2000 : ITOM 2000*. Disponible en : <<http://www.ademe.fr/Collectivites/Dechets-new/Mots-chiffres/ITOM2000.asp>>.
- [5] MESSI A. *Propriétés des ciments pouzzolaniques élaborés à partir de latérites activées thermiquement*. Thèse Science des Matériaux. Lyon : INSA, 1988, 256p
- [6] KAIBOUCHI S. Comunicación personal.
- [7] GUERIN L. *Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration de tests de mobilité en vue de leur stockage ou de leur valorisation*. Thèse. Chimie appliquée. Université de Toulon et du Var : U.F.R. de sciences et techniques, 2000, 201p

- [8] ADEME. *Boues de papeterie (date d'actualisation Février 2003)*. Disponible en: <http://www.ademe.fr/entreprises/Dechets/dechets/dechet.asp?ID=3&o=6>
- [9] LE GOUX J.Y., LEDOUCE C. *L'incinération des déchets ménagers*. Paris. Economica/Anthropos, 1995, 226p.
- [10] DAMIEN A. *Guide du traitement des déchets*. 2e éd. Paris. Dunod : Industrie et technologies, 2003, 379 p. (Technique et ingénierie. Série Environnement; 1624-1843)
- [11] INERIS. *Circulaire DPPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains*.  
Disponible en :  
<[http://aida.ineris.fr/sommaires\\_textes/sommaire\\_chronologique/cadre\\_chronologique.htm](http://aida.ineris.fr/sommaires_textes/sommaire_chronologique/cadre_chronologique.htm) >
- [13] ADEME, AGHTM. *Incineration des déchets ménagers en France, situation en 2000. Evolution et perspectives au 31/12/2002*. Disponible en [http://www.ademe.fr/htdocs/publications/publipdf/rap\\_aghtm.pdf](http://www.ademe.fr/htdocs/publications/publipdf/rap_aghtm.pdf)
- [14] DUFOUR A. *Mise au point d'un indicateur de l'état de maturation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) en vue de valorisation*. Science et Techniques du déchet. DEA. Lyon, INSA 2003
- [15] MIQUEL G. et POIGNANT S. *Les nouvelles techniques de recyclage et de valorisation des déchets ménagers et des déchets industriels banals*.  
Disponible en: <http://www.senat.fr/rap/o98-415/o98-41514.html>

