



CONAMA10
CONGRESO NACIONAL
DEL MEDIO AMBIENTE

COMUNICACIÓN TÉCNICA

Aspectos ambientales del empleo de residuos biomásicos en procesos de co- combustión: Emisión de metales traza.

Autor: María Luisa Contreras Rodríguez

Institución: CIEMAT

e-mail: mluisa.contreras@ciemat.es

Otros Autores: Alberto Bahillo (CIEMAT); Jose M. Arostegui (CIEMAT); Lourdes Armesto (MICINN);

RESUMEN

La co-combustión de mezclas de carbón y biomasa y/o residuos agroindustriales presenta una serie de ventajas tanto desde el punto de vista medioambiental como económico, que hacen de este proceso una posible alternativa para la reducción, no sólo de gases con efecto invernadero, sino de otros componentes como SO_2 y NO_x .

Sin embargo, en los últimos años se ha incrementado el interés de la comunidad científica por el comportamiento de metales traza en los procesos de combustión. Esta preocupación se plasma en la puesta en marcha de diversas leyes sobre el control de emisiones de elementos traza, que en las últimas décadas han entrado en vigor tanto en Estados Unidos como en Europa.

Aunque, en general, la biomasa suele contener bajos niveles de metales trazas, sí presenta contenidos en metales alcalinos y cloro que, junto con sus características de combustión (alto contenido en volátiles) afectan de forma importante al comportamiento de metales traza durante el proceso tanto de combustión de los combustibles biomásicos como de la combustión de mezclas con carbón.

La mayoría de los estudios llevados a cabo sobre emisiones de metales traza se centran en la combustión de carbón y en la incineración de lodos de depuradora. Durante los últimos años el Ciemat ha participado en diversos Proyectos a través de los cuales se han establecido procedimientos experimentales para la caracterización de los procesos de formación de emisiones de metales traza en sistemas de combustión en lecho fluidizado de biomasa y mezclas con otros combustibles, especialmente combustibles fósiles. El estudio de elementos traza se ha centrado principalmente en aquellos elementos de mayor toxicidad, persistencia y volatilidad (Hg, As, Cd), entre otros (Se, Tl, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Zn).

La presente comunicación pretende, por tanto, introducir los aspectos químicos de la utilización de diferentes combustibles biomásicos, así como la problemática ambiental asociada, constituyendo un apoyo en el establecimiento de pautas y medidas de control para la reducción de las emisiones de aquellos elementos traza de mayor impacto ambiental.

Palabras Clave: Combustión; biomasa; metales traza; residuos

INTRODUCCIÓN

La co-combustión de mezclas de carbón y biomasa y/o residuos agroindustriales presenta una serie de ventajas tanto desde el punto de vista medioambiental como económico, que hacen de este proceso una posible alternativa para la reducción no solo de gases con efecto invernadero sino de otros componentes como SO₂ y NO_x.

El Ciemat ha participado en diferentes proyectos a nivel nacional e internacional en la última década el Ciemat, en relación a la utilización de la biomasa como combustible alternativo, tanto en el área de la eficiencia de combustión como en la de las emisiones y su control.

Si bien la co-combustión de combustibles fósiles y biomasa tiene cada vez mayor utilización, existen una serie aspectos de la misma que requieren de un estudio más profundo para prosperar en la resolución de los mismos, entre los que destaca el estudio del impacto ambiental del proceso, con especial énfasis en el estudio de emisiones de metales traza, preocupación que se plasma en la puesta en marcha de diversas leyes sobre el control de emisiones de elementos traza: Directiva 2004/ 107/ CE, en relación a la concentración de As, Cd, Hg y Ni en el aire ambiente. Directiva 2000/76/CE, relativa a la incineración de residuos, que establece valores límite de emisión para Hg, As, Cd, Sb, Tl, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni y V. Directiva Marco sobre calidad del aire y RD 1073/2002, contempla valores límite tanto para partículas PM₁₀ como para el Pb.

Aunque en general la biomasa presenta bajos niveles de metales trazas, sí presenta importantes contenidos en metales alcalinos y cloro que, junto con sus características de combustión (alto contenido en volátiles) hacen necesario un profundo estudio del efecto que el proceso de co-combustión provoca en las emisiones de metales traza y en las transformaciones de los mismos durante el proceso. Sin embargo, en la actualidad existe muy poca bibliografía en relación al comportamiento de metales traza en los procesos de co-combustión. Algunos de estos estudios se refieren a la co-combustión de carbón con residuos sólidos urbanos o con lodos de depuradora.

El trabajo que se presenta, muestra las últimas investigaciones que se están llevando a cabo en la Unidad de Valorización Energética del Ciemat, en relación a la caracterización de emisiones de metales traza potencialmente tóxicos durante la introducción de biomasa y residuos biomásicos en procesos de co- combustión.

METODOLOGÍA

Se ha llevado a cabo una caracterización completa de diferentes biomásas y residuos biomásicos, con el objeto de investigar posteriormente el comportamiento de diferentes metales traza durante los procesos de co- combustión de los mismos.

En estos ensayos se ha empleado una instalación de combustión en lecho fluidizado burbujeante perteneciente al CIEMAT, que presenta una potencia nominal de 5 kW. Las características que hacen especialmente interesante esta tecnología frente a otras son: Flexibilidad de combustibles, Relativamente bajas temperaturas de combustión, Elevada transferencia de calor, Posibilidad de adición de absorbentes junto con el combustible para reducir emisiones. Para la limpieza de gases se dispone de un filtro cerámico.

En relación al muestreo de metales traza en gases, éste se está realizando mediante el empleo del método Ontario Hydro para la determinación de mercurio, y del método 29 de la EPA, para la determinación del resto de los metales traza, completando así el balance global de estos elementos en el proceso. Durante cada ensayo se realiza también un muestreo de sólidos (Combustible de alimentación, Cenizas del lecho, Cenizas del filtro cerámico y partículas) para su caracterización.

Paralelamente se han desarrollado Estudios de Equilibrio Termodinámico de los diferentes metales traza en un proceso de co-combustión, empleándose un programa de equilibrio termodinámico, HSC Chemistry 6. 1, a través del cual se evaluarán diversos factores que podrían influir en la distribución y especiación de estos elementos en el proceso. Estos cálculos de equilibrio termodinámico han sido ampliamente empleados para predecir los comportamientos de vaporización y transformación de los elementos traza en procesos de combustión y gasificación del carbón. Los cálculos termodinámicos generalmente consideran un sistema multi- componente constituido por elementos inorgánicos mayoritarios, elementos orgánicos mayoritarios y elementos traza. Los cálculos proporcionan las fases y especies químicas más estables en función de diferentes variables como la presión, temperatura y composición elemental. Las conclusiones obtenidas en este estudio aportan una mejor comprensión de los resultados obtenidos experimentalmente.

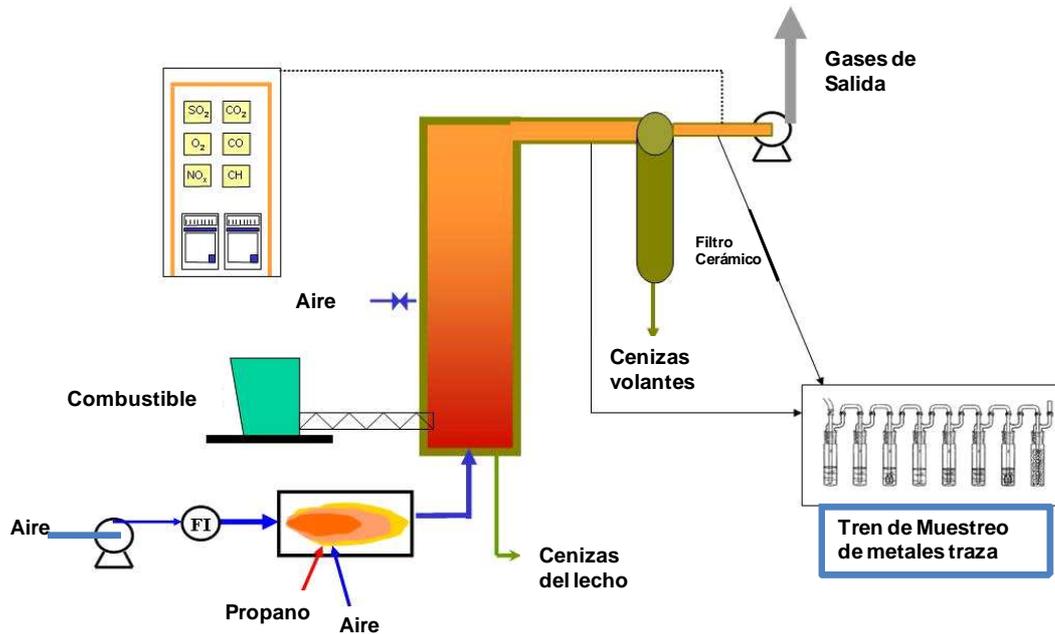


Fig. 1- Esquema de la instalación empleada y tren de muestreo de metales traza.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Contenido de Metales Traza en biomásas y residuos biomásicos.

La biomasa puede contener cierta concentración en metales tóxicos que debería ser tenida en cuenta, principalmente en cuando ésta es empleada en plantas de combustión a pequeña escala, que no suelen estar provistas de sistemas para el control de estas emisiones. En residuos biomásicos origen industrial, se pueden hallar concentraciones significativas de algunos metales tóxicos, mientras que en residuos agrícolas, las concentraciones de estos elementos suelen ser muy bajas.

En cualquier caso, el contenido de estos metales en el combustible, y la presencia de sistemas de control de emisiones, no son los únicos factores involucrados en las emisiones generadas, puesto que se ha observado que la existencia de algunos elementos presentes en la biomasa pueden ejercer una influencia importante en el comportamiento de estos elementos durante la combustión.

La concentración de elementos traza presenta una gran variación de unos combustibles a otros. Los residuos de madera, por ejemplo, presentan un alto contenido en cenizas e

impurezas. La paja y los residuos de olivar tienen un alto contenido en azufre y cloro. Los residuos de la industria del cuero, normalmente presentan un alto contenido en azufre, nitrógeno, cloro y cromo, por lo que las cenizas de combustión pueden estar contaminadas con metales pesados.

En los resultados obtenidos en los ensayos experimentales, se observa que los residuos del sector curtidos contienen la mayor concentración de elementos traza (Cd, Cu, Hg, Sb, Zn), seguido por los residuos sólidos urbanos, con altas concentraciones Cr, Cu and Zn. El orujillo y la poda de vid, también presentan un alto contenido en Cr.

La mayor concentración de arsénico se ha hallado en los residuos de olivar, en la poda de vid y en los residuos de pinar. El orujillo y la corteza de pino presentan el mayor contenido en Sb mientras que el Se se encuentra principalmente en la poda de vid y en los residuos de olivar. En todos los casos el contenido en Hg es muy bajo.

Los residuos de pinar y la paja presentan la menor concentración en metales traza, aunque el elevado contenido en cloro en estos combustibles podría incrementar la volatilidad de estos elementos durante la combustión.

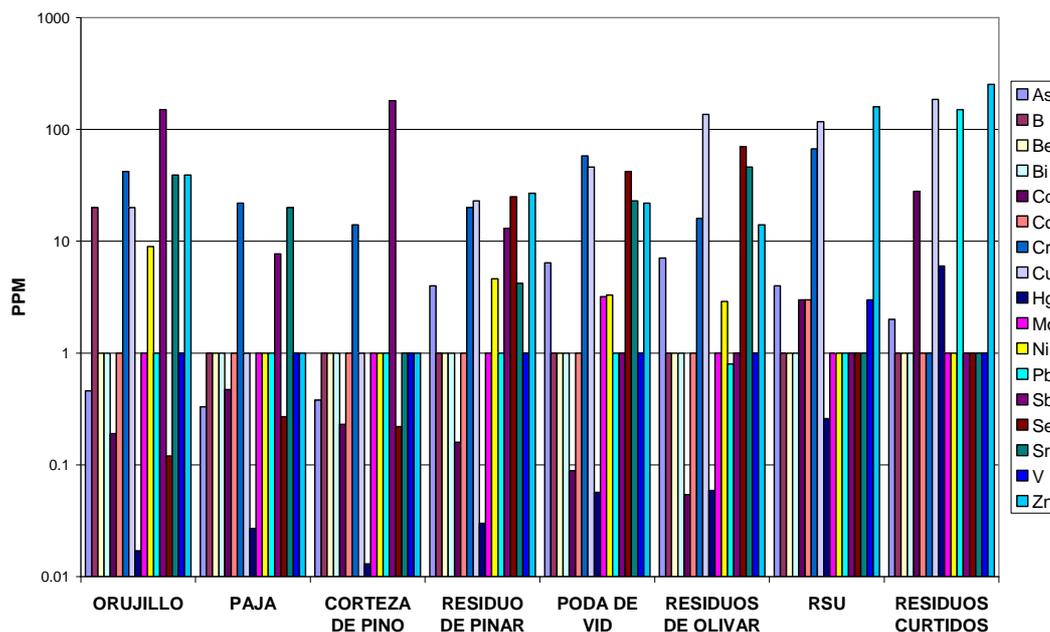


Fig. 2- Concentración de metales traza en diferentes residuos biomásicos (ppm).

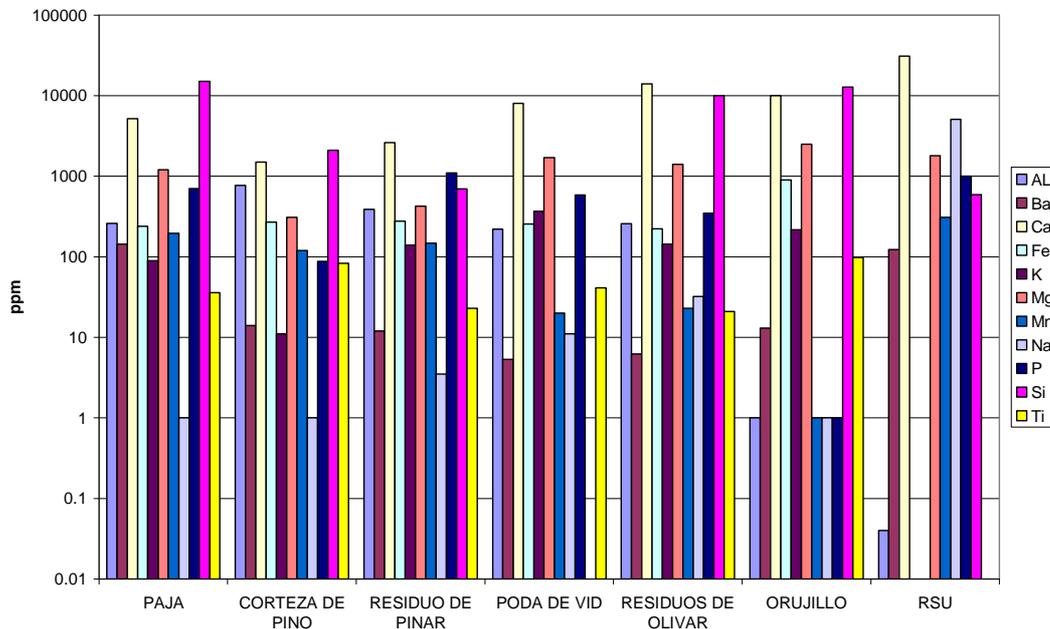


Fig. 3- Concentración de elementos formadores de cenizas en diferentes residuos biomásicos (ppm).

Caracterización de Emisiones.

La figura 3 muestra la concentración de metales traza emitidos a la fase gas, durante la combustión de aquellas biomásas de mayor contenido en elementos traza.

Los residuos del sector curtidos emiten la mayor concentración de metales traza a la fase gas, con unos altos valores de emisión de cromo. La combustión de RSU genera unas emisiones de estos elementos más elevadas que en el caso del carbón, excepto para el Hg y Se, lo que puede asociarse al menor contenido de calcio del carbón. Los residuos de olivar también emiten mayor concentración de metales a la fase gas que el carbón, sobretodo en el caso del arsénico, como consecuencia del alto contenido de este elemento presente en el combustible, junto al elevado contenido en silicio que, según los estudios de equilibrio termodinámico, podría incrementar la volatilidad del arsénico presente en el combustible, tal y como muestra la figura 5 [5].

La tabla 1 muestra los valores límite de emisión a la atmósfera de metales traza recogidos en el Anexo V para instalaciones de combustión que incineren residuos, establecidos por el Real Decreto 653/2003 sobre incineración de residuos (que transpone la Directiva 2000/76/CE), el cual establece los condicionantes ambientales con el objetivo de impedir o limitar los efectos negativos sobre el medio ambiente así como los riesgos para la salud humana derivados de las actividades de incineración de residuos. Los

valores determinados en los ensayos de combustión realizados son, en todos los casos, inferiores a los límites de emisión establecidos por el Real Decreto.

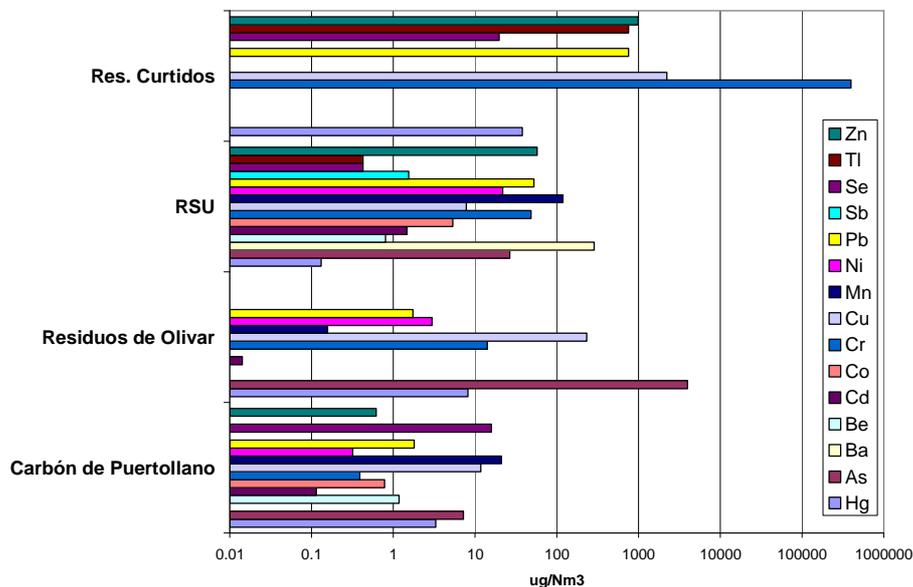


Fig. 4- Emisión de metales traza en fase gas, durante la combustión de diferentes residuos biomásicos.

Tabla 1. Valores límite de emisión a la atmósfera según el Anexo V del R.D. 653/2003 para la incineración de residuos.

Contaminante	Límite emisión- Anexo V R.D. 653/2003
Cadmio y sus compuestos, expresados en cadmio (Cd).	< 50 µg/m ³
Talio y sus compuestos, expresados en talio (Tl).	
Mercurio y sus compuestos, expresados en mercurio (Hg).	< 50 µg/m ³
Antimonio y sus compuestos, expresados en antimonio (Sb).	< 500 µg/m ³

Arsénico y sus compuestos, expresados en arsénico (As).

Plomo y sus compuestos, expresados en plomo (Pb).

Cromo y sus compuestos, expresados en cromo (Cr).

Cobalto y sus compuestos, expresados en cobalto (Co).

Cobre y sus compuestos, expresados en cobre (Cu).

Manganeso y sus compuestos, expresados en manganeso (Mn).

Níquel y sus compuestos, expresados en níquel (Ni).

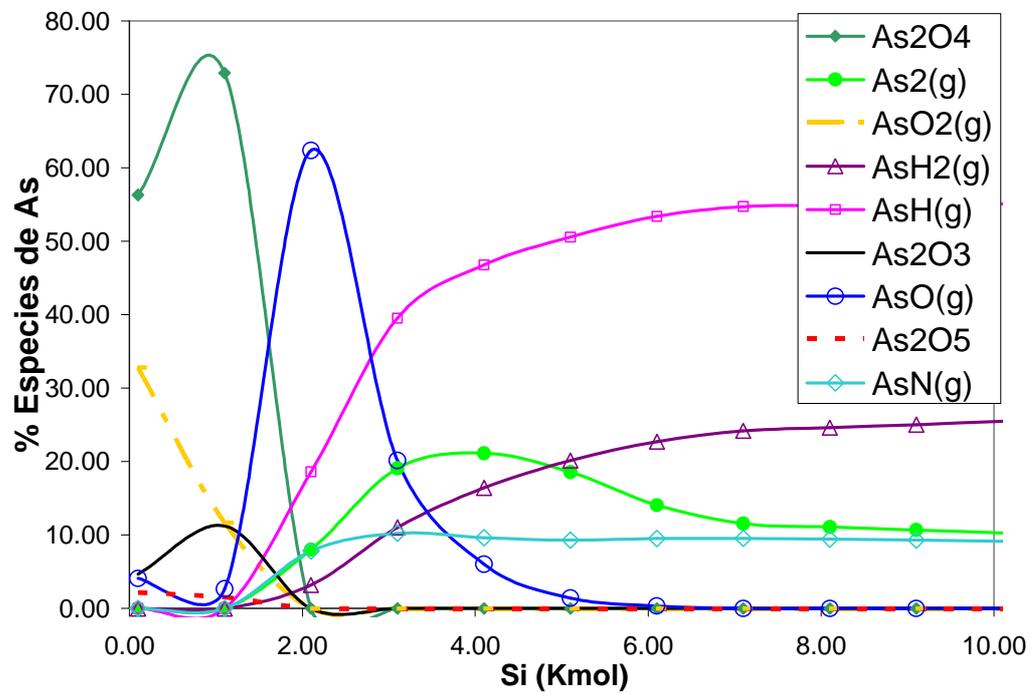


Fig. 5- Efecto del silicio en la volatilidad del arsénico.

CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo la caracterización de diferentes residuos agrícolas representativos de España, y otros residuos biomásicos, con especial atención al contenido en metales potencialmente tóxicos. El mayor contenido en metales se ha encontrado en los residuos procedentes del sector curtidos (Cd, Cu, Hg, Sb, Zn), y secundariamente, en los residuos sólidos urbanos (RSU), con elevadas concentraciones en Cr, Cu and Zn. Los residuos de olivar presentan mayor contenido en Hg, As, Se, Cu y Sr que el resto de los residuos agrícolas estudiados, mientras que los residuos de pinar y la paja contienen una baja concentración en estos metales y un alto contenido en cloro.

Durante la combustión de aquellas biomásas de mayor contenido en metales trazas, se ha obtenido la mayor concentración de estos elementos en la fase gas, en el caso de los residuos del sector curtidos, con valores de emisión elevados en el caso del cromo. Todas las biomásas estudiadas emiten mayor cantidad de metales traza a la fase gas que el carbón estudiado, excepto en el caso de Hg y Se, durante la combustión de RSU.

Los cálculos de equilibrio termodinámico desarrollados para evaluar la influencia de los elementos formadores de cenizas en las emisiones de metales traza concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente

REFERENCIAS

- [1] A. A. Khan, W de Jong, P.J. Jansens, H. Spliethoff. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 21-50.
- [2] P. García-Ibáñez, A. Cabanillas, J.M. Sánchez, Gasification of leached orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidized bed reactor: Preliminary results, *Biomass and Bioenergy* 27 (2004) 183-194.
- [3] L.L. Baxter, Influence of ash deposit chemistry and structure on physical and transport properties, *Fuel Processing Technology* 56 (1-2) (1998) 81-88.
- [4] B. Miller, D.R Dugwell, R. Kandiyoti, The influence of injected HCl and SO₂ on the behaviour of trace elements during wood-bark combustion, *Energy Fuels* 2003; 17: 1382-91.
- [5] ML. Contreras, J.M. Arostegui, L. Armesto, Arsenic interactions during the co-combustion processes based on thermodynamic equilibrium calculations, *Fuel* 88 (2009) 539-546.