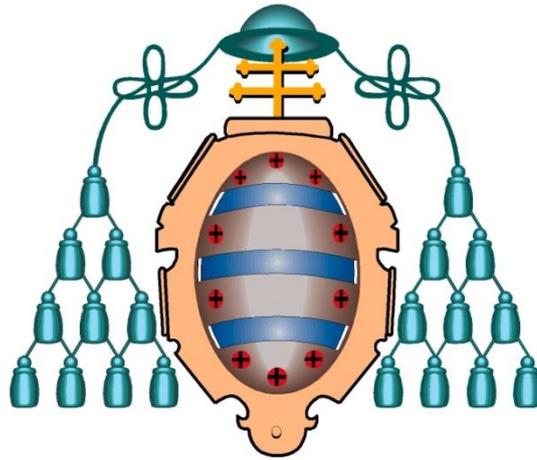


**Máster Universitario en Ciencia y Tecnología de los
Materiales**

TRABAJO FIN DE MÁSTER



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**ANÁLISIS DEL APROVECHAMIENTO DE
DIFERENTES FRACCIONES DE RESIDUOS
GENERADOS EN ASTURIAS COMO CSR**

Autor: Diego Garcés Alonso

Tutor: Inés Fernández Pariente

JULIO 2014

Agradecimientos

Deseo agradecer profundamente la oportunidad que COGERSA me brindó de colaborar en el proyecto Waste-to-Fuel, financiado por el Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación del Principado de Asturias y el Fondo de Desarrollo Regional (FEDER) del cual es fruto este trabajo.

También deseo agradecer a José Manuel González, responsable de I+D+i de COGERSA S.A.U., su labor de tutoría durante las prácticas de máster realizadas en esta empresa.

Y, por supuesto, al grupo de investigación de Catálisis, Reactores y Control del Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente donde he realizado este trabajo, especialmente a Salvador Ordóñez, Eva Díaz y mis compañero/as de sala.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	3
2. ESTADO DEL CONOCIMIENTO	6
2.1. Plan Estratégico de Residuos del Principado de Asturias	7
2.1.1. Justificación del Plan	7
2.1.2. Normativa relacionada con residuos	7
2.1.2.1. Normativa de ámbito comunitario	7
2.1.3. Ámbito material de aplicación del Plan	8
2.1.4. Gestión y tratamiento de residuos	8
2.1.4.1. Modelo inicial de gestión de residuos:COGERSA	8
2.1.4.2. Modelo de gestión actual. Residuos de interés	9
2.1.4.3. Modelo de gestión planteado	18
2.1.4.4. Jerarquía en la gestión de residuos	18
2.2. Valorización energética de residuos	21
2.2.1. Introducción	21
2.2.2. Combustibles alternativos: CDR/CSR	22
2.2.2.1. Concepto	22
2.2.2.2. Ventajas en la utilización de CSR	23
2.2.2.3. Clasificación	24
2.2.2.4. Problemática del cloro	25
2.2.2.5. Poder calorífico superior e inferior	25
2.2.2.6. Otros parámetros	25
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	28
3.1. Preparación de las muestras de ensayo	29
3.1.1. Separación en fracciones	31
3.1.2. Secado	32
3.1.3. Reducción del tamaño de partícula	32
3.2. Caracterización morfológica	33
3.3. Determinación del poder calorífico inferior	34
3.3.1. Calorímetro adiabático	35
3.3.1.1. Principio de funcionamiento	35
3.3.1.2. Principio de adiabaticidad	36
3.3.2. Determinación de la capacidad calorífica	37
3.3.3. Análisis calorimétrico de las muestras	39
3.4. Análisis de los residuos	40
3.4.1. Análisis elemental	40
3.4.2. Contenido en metales	41
3.4.3.1. Digestión asistida por microondas	41
3.4.3.2. Espectroscopía de absorción atómica de llama con generador de hidruros (HGAAS)	42

3.4.3.3. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inducido-----	43
3.4.4. Contenido en cenizas y humedad-----	45
3.4.5. Contenido en cloro -----	45
3.4.5.1. Calibrado del pHmetro -----	46
3.4.5.2. Muestra control -----	47
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	48
4.1. Fraccionamiento de residuos -----	49
4.2. Caracterización morfológica-----	50
4.3. Determinación del poder calorífico-----	56
4.3.1. Cálculo de la capacidad calorífica -----	56
4.3.2. Cálculo del poder calorífico superior -----	57
4.4. Análisis de residuos -----	59
4.4.1. Análisis elemental. Determinación del contenido en cenizas y humedad -----	59
4.4.2. Determinación del contenido en metales por técnicas de absorción atómica e ICP-MS-----	61
4.4.3. Análisis de cloro -----	65
4.4.3.1. Calibrado del electrodo selectivo -----	65
4.4.3.2. Muestra control -----	66
4.4.3.3. Determinación del contenido en cloro-----	66
4.5. Clasificación de los residuos como CSR-----	67
4.5.1. Comparativa del poder calorífico experimental y teórico -----	67
4.5.2. Clasificación de residuos -----	72
4.5.2.1. Clasificación en función del poder calorífico inferior --	72
4.5.2.2. Clasificación en función del contenido en mercurio ---	72
4.5.2.3. Clasificación en función del contenido en cloro -----	73
4.5.2.4. Comparativa con residuos empleados en la industria cementera -----	73
4.5.2.5. Clasificación final -----	74
5. CONCLUSIONES -----	76
6. BIBLIOGRAFÍA-----	79
7. ÍNDICE DE TABLAS -----	83
8. ÍNDICE DE FIGURAS-----	85

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El incremento de residuos generados se está convirtiendo en un grave problema para la sociedad. En la actualidad, gran parte de esta cantidad de residuos son reciclados o destinados a su depósito en un vertedero controlado.

Las políticas europeas de gestión de residuos pivotan, en estos momentos, sobre dos retos fundamentales: los objetivos de reciclaje para 2020 y las obligaciones relativas al vertido en 2016. Todo hace prever una situación a medio plazo donde se eleven los objetivos de reciclaje y se limite el vertido a los rechazos de las operaciones de valorización. Un reto así sólo será alcanzable por la combinación decidida en favor del reciclaje y de la valorización energética de los residuos, en un marco de esfuerzo máximo por la prevención.

La obtención de energía a partir de residuos es uno de los elementos esenciales de la gestión sostenible de los residuos en el ámbito de la Unión Europea y el complemento indispensable para los ambiciosos objetivos de reciclado dentro de la cultura de la prevención y el máximo aprovechamiento de los recursos, de acuerdo con la Jerarquía Europea de gestión de residuos plasmada en la Directiva 2008/98/CE de residuos que fue traspuesta al ordenamiento jurídico español mediante la Ley 22/2011, y que posterga el vertido a la última de las opciones de gestión de residuos.

En este contexto, la obtención de CDR y CSR se erige como una de las principales formas de aprovechamiento de residuos que hasta ahora estaban destinados al vertedero.

Para diseñar estrategias que permitan obtener CDR/CSR apropiados es necesario llevar a cabo previamente una clasificación de los residuos que se pretendan valorizar siguiendo la normativa de aplicación (UNE-EN 15359:2012). Para clasificar estos residuos como CSR, siguiendo los criterios establecidos la norma mencionada anteriormente, se deben tener en cuenta tres características importantes:

- Característica económica: poder calorífico inferior
- Característica técnica: contenido en cloro
- Característica medioambiental: contenido en mercurio

Por otra parte, para que estos residuos puedan ser incinerados o puedan utilizarse como combustible en industrias térmicas o cementeras, su contenido en metales está limitado por el informe de la Comisión Europea CO 5087-4 "*Combustibles Sólidos Recuperados, práctica actual y perspectivas*" de 2003 que recomienda unos valores límites de concentraciones de metales fijados por la Agencia Europea de Incineración y Valorización Responsable de Residuos (EURITS).

Para un mayor aprovechamiento de la energía desprendida en la combustión de estos residuos, merecen también especial atención factores tales como la granulometría, el contenido en cenizas y en humedad de los residuos.

El objetivo de este trabajo, integrado en el proyecto Waste-to-Fuel realizado entre el grupo de Catálisis, Reactores y Control de la Universidad de Oviedo y COGERSA S.A.U., es explorar el potencial de distintas fracciones de materiales residuales procesados en COGERSA para la obtención de combustibles. Se explorará la obtención de combustibles derivados de residuos (CDR) y combustibles sólidos recuperados (CSR) a partir de residuos tales como residuos de los procesos de triaje, fracciones procedentes de vehículos fuera de uso (VFU) y residuos voluminosos. Se llevarán a cabo mediciones mediante diferentes técnicas de cada una de las características mencionadas anteriormente que permitan clasificar y conocer la idoneidad de cada tipo de residuo estudiado como combustible sólido recuperado.

El trabajo fin de master es uno de los resultados del proyecto *Obtención de combustibles a partir de fracciones de residuos recibidos en COGERSA (Waste-to-Fuel)* que cuenta con financiación del Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación de Asturias (PCTI) y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), con un presupuesto total subvencionable de 31 065.90 €, de los que el PCTI subvencionará hasta el 25 %.



ESTADO DEL CONOCIMIENTO

2. ESTADO DEL CONOCIMIENTO

2.1. Plan Estratégico de Residuos del Principado de Asturias 2014-2024

2.1.1. Justificación del Plan

La Directiva 2008/98/CE incorpora la obligación de establecer planes de prevención y gestión de residuos, que deben integrar en su proceso de desarrollo o revisión la toma en consideración de los impactos medioambientales asociados a su generación y gestión [1,2].

La Ley 22/2011 establece que corresponde a las comunidades autónomas la elaboración de los programas de prevención de residuos, y de los planes autonómicos de gestión de residuos. Los primeros son un instrumento novedoso introducido por la Directiva marco de residuos, incidiendo así en la transcendencia de las políticas de prevención [1,3].

En el Principado de Asturias las políticas de residuos se han regido, hasta 2010, por el “Plan Básico de Gestión de Residuos en Asturias 2001-2010”, elaborado conforme a lo establecido por la anterior norma básica en materia de residuos (Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos), hoy derogada.

Este plan permitió avanzar sustancialmente en materia de prevención, gestión y tratamiento de todos los residuos en el ámbito de la región. Sin embargo, la finalización de su periodo de vigencia, y las importantes novedades de la Directiva marco que ha venido a incorporar la Ley de Residuos al ordenamiento jurídico español, hacen necesario acometer la redacción de un nuevo instrumento de ordenación en materia de residuos de ámbito autonómico, y que comprenda todos los flujos de residuos que considera la normativa.

2.1.2. Normativa relacionada con residuos

2.1.2.1. Normativa de ámbito comunitario

A nivel de la Unión Europea existe un desarrollo normativo muy amplio, tanto en las temáticas dentro de las diferentes operaciones y tipologías de residuos, como en las fórmulas legales existentes para ello a través de Reglamentos, Directivas, Decisiones, Recomendaciones, etc.

Cabe destacar especialmente la *Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos, y por la que se derogan determinadas directivas*, también denominada *Directiva Marco de Residuos*, puesto que dota de un marco jurídico para controlar todo el ciclo de residuos, desde su producción a su eliminación, centrándose, en la valorización y el reciclaje de los mismos [2].

2.1.3. *Ámbito material de aplicación del Plan*

El Plan Estratégico de Residuos del Principado de Asturias 2014-2024, es aplicable a todos los residuos incluidos dentro del marco de aplicación de la Ley 22/2011, residuos y suelos contaminados, que se generen en territorio asturiano o que procedan del exterior de la Comunidad Autónoma pero sean gestionados a través de empresas localizadas en el Principado [1].

Se excluyen aquellos residuos que quedan fuera del ámbito de aplicación de la Ley 22/2011. En particular, se consideran excluidos los residuos de actividades mineras y lo referente a suelos contaminados [3].

Los residuos recogidos en este plan, por tanto, son los siguientes [1,3]:

- Residuos urbanos, incluyendo en esta categoría los residuos domésticos y comerciales.
- Residuos industriales.
- Residuos de construcción y demolición (RCD).
- Lodos de depuradora.
- Residuos agrícolas, ganaderos y pesqueros.
- Residuos sanitarios.
- Residuos con legislación específica como los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, vehículos fuera de uso, neumáticos fuera de uso y pilas y acumuladores.

2.1.4. *Gestión y tratamiento de residuos*

2.1.4.1. Modelo inicial de gestión de residuos: COGERSA

El modelo de gestión existente en el Principado de Asturias para los residuos urbanos es la evolución del modelo que se inició en el año 1982, cuando diez Ayuntamientos del centro de Asturias decidieron crear, con el apoyo del Gobierno del Principado, el Consorcio para la Gestión de los Residuos Sólidos en Asturias (COGERSA), construyendo un único centro de tratamiento de residuos, con un vertedero para los residuos sólidos urbanos, común para todos ellos.

Desde el año 2000, los 78 ayuntamientos de Asturias forman parte del Consorcio. Por tanto, excepto en el caso de las iniciativas puntuales que promueven algunos Ayuntamientos para tipos especiales de residuos urbanos, hablar de gestión de

residuos urbanos por COGERSA es sinónimo de gestión de residuos urbanos en el Principado de Asturias.

El actual centro de tratamiento de COGERSA, que ha ido paulatinamente incorporando otras instalaciones de gestión complementarias al vertedero, ocupa actualmente unas 250 hectáreas entre los valles Zoreda, Lloreda y Oscura, en la zona central de Asturias. Un emplazamiento excepcionalmente estratégico si se tiene en cuenta si se tiene en cuenta la concentración demográfica de la zona, con un 80 % de la población asturiana a menos de 40 km y las comunicaciones por autopista. Concretamente COGERSA se sitúa en los municipios de Corvera de Asturias, Gijón y Avilés [1].

2.1.4.2. Modelo de gestión actual. Residuos de interés

El modelo de gestión de los residuos urbanos en Asturias se basa en el funcionamiento de un conjunto de servicios e infraestructuras de recogida, transporte, tratamiento y valorización.

En la Fig. 2.1, se expone el escenario actual para los residuos domésticos y comerciales (también se incluyen otros flujos de residuos, como los lodos de EDAR y residuos industriales no peligrosos por compartir algunas infraestructuras), en lo relativo al tratamiento final de los mismos. En él, se muestra las cantidades gestionadas de cada flujo en el año 2011.

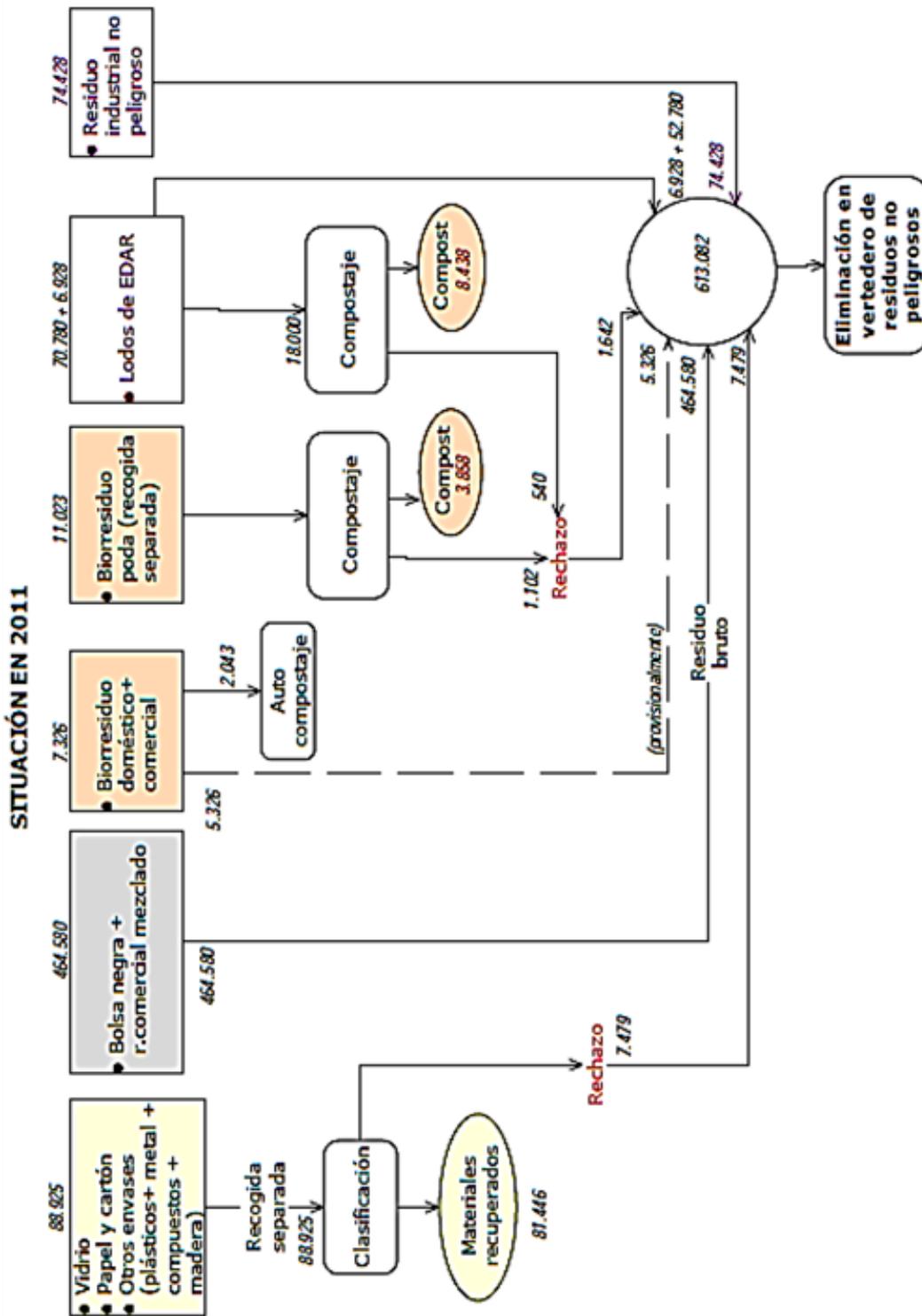


Fig. 2.1. Esquema del modelo de gestión actual [1]

Desde el punto de vista de este trabajo, los materiales que COGERSA – consorcio entre el gobierno del Principado de Asturias y los ayuntamientos para la gestión de residuos - pretende aprovechar para llevar a cabo estudios de adecuación de estos residuos a combustibles sólidos recuperados (CSR) son:

- Residuos urbanos: residuos de rechazos procedentes de la planta de reciclado de envases ligeros y residuos voluminosos.
- Residuos con legislación específica: residuos de vehículos fuera de uso (parte no metálica).

En los siguientes párrafos, se pretenden ubicar estos residuos de interés en el mapa de generación de residuos explicando dónde se generan, cuánto se genera, el sistema de recogida empleado en cada caso, etc.

➤ Residuos urbanos de recogida separada. Fracción envases ligeros

Dentro de la recogida separada municipal, se encuentran tres fracciones que se reciclan de manera separada: fracción papel/cartón, fracción envases y fracción vidrio, Fig. 2.2.



Fig. 2.2. Sistema de recogida separada municipal

En el año 2011 la cifra de contenedores de reciclaje selectivo ascendió a las 12,344 unidades (aumento de 4.8 % respecto al año anterior) [1]. Este esfuerzo en dotación de contenedores se ha traducido en un notable incremento de las cantidades recogidas separadamente hasta alcanzar en 2011 las 52,710 toneladas, que corresponden a una media de 48.6 kilogramos por asturiano y año (2.6 kilogramos menos que en 2010, lo que equivale a una merma del 5.2 % en la comparación interanual) [1].

Esta tendencia a la baja registrada en Asturias es muy similar a lo que ha sucedido en el resto de Comunidades Autónomas y guarda además una estrecha relación con la contracción del consumo de las familias provocada por la crisis económica.

En la actualidad los servicios de recogida municipal se han orientado al cumplimiento de la legislación vigente relativa a la recuperación de envases de papel-cartón, envases ligeros y de vidrio. Sin embargo, la Directiva Marco de residuos cambia dicho enfoque, considerando objetivos de recuperación y gestión de materiales, lo que amplía las actuaciones sobre reciclaje a considerar en el presente Plan [1].

Dentro del sistema de recogida selectiva municipal, la recogida separada de envases, iniciada por COGERSA en 1998, cuenta actualmente en 2011 con 3,744 contenedores, completándose con la recogida mediante cubos del núcleo urbano de Oviedo, las entregas en Punto Limpio y otros acuerdos puntuales de particulares o ayuntamientos con empresas recuperadoras [1].

De acuerdo con los datos de ECOEMBES, sistema integrado de gestión responsable de la recogida separada de envases y COGERSA, se presentan los datos contenido en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Recogida separada realizada por COGERSA de envases ligeros [1]

AÑO	Nº contenedores	Habitantes/ contenedor	Toneladas recogidas	kg/habitante-año
2010	3,537	257	10,284	9.5
2011	3,744	243	10,332	9.5

La tendencia de la recogida de envases ligeros es claramente ascendente, alcanzando los niveles medios similares al resto de España (10.2 kg/hab), como se puede observar en la Fig. 2.3.

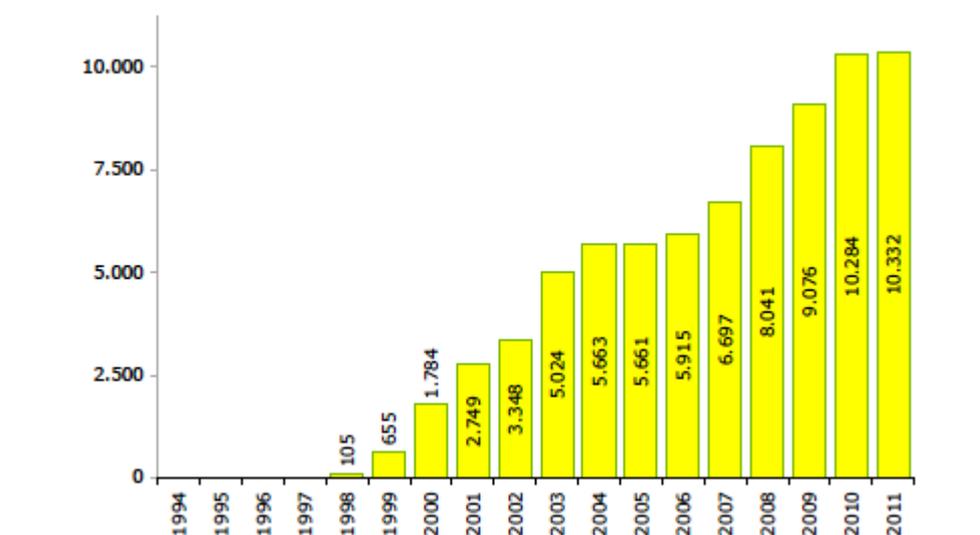


Fig. 2.3. Evolución de la recogida separada de envases ligeros (t) [1]

Todos los envases recogidos – a través de la red de contenedores amarillos y el sistema puerta a puerta de Oviedo- se clasifican en la planta de envases de COGERSA, con una capacidad anual de selección y clasificación de alrededor de 10,000 toneladas [1]. La financiación del coste de la recogida y la clasificación por parte de ECOEMBES se realiza condicionada a criterios de calidad del material recogido.

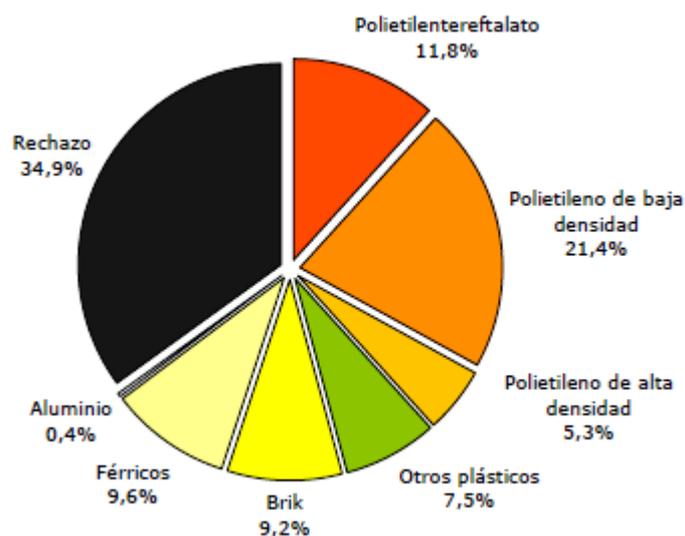


Fig. 2.4. Salidas de la planta de clasificación de envases de COGERSA en 2011 [1]

Como se puede observar en la Fig. 2.4., de todas las salidas de la planta de clasificación de envases, la fracción de rechazo es la más abundante con una producción anual de 3,352 toneladas en el año 2012 y, en la actualidad, según se muestra en la Fig. 2.1, es depositada en vertedero de residuos no peligrosos sin darle ningún tipo de utilidad. Por todo ello resulta un tipo de residuo atractiva para su aprovechamiento en el nuevo sistema de gestión como CSR.



Figura 2.5. Residuos del rechazo de la planta de envases

➤ Residuos urbanos especiales. Residuos voluminosos

Los residuos especiales sin regulación específica disponen en la actualidad de varios canales para su recogida separada. De forma general, en el ámbito doméstico los ciudadanos tienen garantizada su gestión mediante la red de Puntos Limpios de Asturias, que permite la entrega de todos los residuos especiales domésticos (con y sin regulación específica), asumiendo COGERSA su gestión, bien directamente, bien mediante acuerdos con los Sistemas Integrados de Gestión responsables [1].

Como muestra la Fig. 2.6., la cantidad de residuos voluminosos recogida en 2011 ascendió a más de 10,460 toneladas, cifra muy superior a la de 2003, máxime si se tiene en cuenta que con anterioridad a 2005 gran parte de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos se gestionaban como voluminosos.

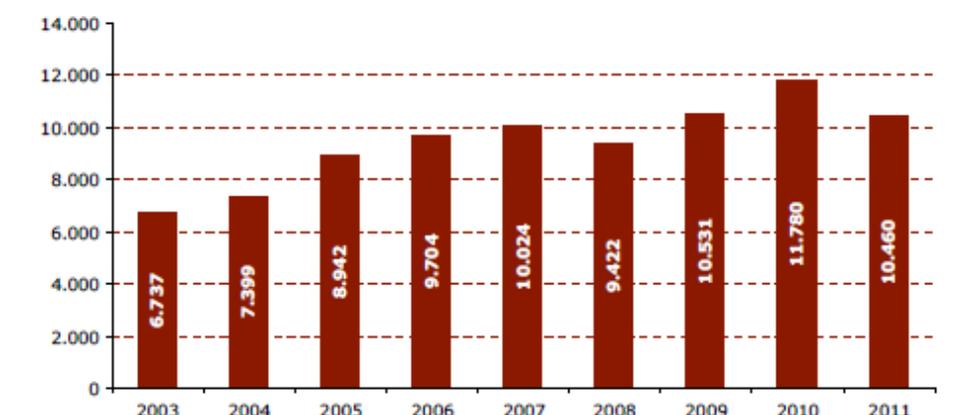


Fig. 2.6. Residuos voluminosos recogidos (toneladas/año) [1]

A estos residuos se les realiza el aprovechamiento de los materiales, su clasificación, segregación y reciclaje. Esta actividad se realiza en las instalaciones de COGERSA, con aprovechamiento de la madera mediante troceado para posterior valorización (la madera tratada, pintada y barnizada se destina a la fecha de valorización energética en cementera, mientras que la no tratada se utiliza como agente estructurante para la producción de compost) [1]. Sin embargo, existe una fracción de rechazo de residuos voluminosos, con una producción de 5,763 toneladas en el año 2012, que se deposita en vertedero, sin ningún tipo de utilidad y es la que se pretende aprovechar en el caso de este trabajo

En 2011, se centralizaron las operaciones de selección y trituración de residuos voluminosos en un área del vertedero, para incrementar la recuperación de estos residuos y optimizar el proceso. La ampliación de las actividades de trituración, tanto en superficie, como en maquinaria, permite, por un lado, el incremento de la producción de materiales para su venta y, por otro, reducir los problemas que genera en el vertedero algunos rechazos demasiado voluminosos.



Figura 2.7. Residuos voluminosos en COGERSA

➤ Residuos con legislación específica. Vehículos Fuera de Uso (VFU)

Desde el punto de vista de su clasificación como residuo, los vehículos al final de su vida útil se encuentran en la lista de LER (Lista Europea de Residuos) con el código 16 01 04* considerado como residuo peligroso y como residuo no peligroso una vez descontaminado (código 16 01 06).

Los vehículos fuera de uso, en adelante VFU, son aquellos automóviles que dejan de ser operativos, bien por quedar obsoletos, o abandonados, o debido a un accidente [1]. La gestión de los VFU está regulada por el *Real Decreto 1383/2002, de 20 de diciembre, sobre gestión de residuos de vehículos al final de su vida útil* [4].

El sector automovilístico constituye la actividad principal generadora de los vehículos que se convertirán en residuo, al final de su vida útil.

El alcance del diagnóstico de la generación de los VFU contempla aquellos vehículos sujetos al Real Decreto 1383/2002, que incluye vehículos turismos y asimilados, furgones y furgonetas hasta 3.5 toneladas, y vehículos de 3 ruedas con cilindrada superior a 50 cc y aquellos no sujetos a la citada normativa, que también constituyen residuos peligrosos.

- *Producción*

El Principado de Asturias cuenta con un parque automovilístico por encima de los 600,000 vehículos, cifra que ha ido aumentando en los últimos años en consonancia con el desarrollo económico experimentado en la región [1].

El número de vehículos que se dan de baja o llegan al final de su vida útil en Europa es cada vez mayor. En España, se venían dando de baja hasta el año 2009 una media de unos 900,000 vehículos al año, cifra que se ha visto considerablemente reducida en los dos últimos años [1].

La composición media de los vehículos puestos en el mercado, ha ido cambiando ligeramente a lo largo de los años, pero según los diferentes estudios consultados, se puede decir que alrededor de un 75 % del peso de un VFU corresponde a metales, y el 25 % restante se reparte entre otros tipos de componentes como son: plásticos, vidrios, neumáticos, textiles, etc.

En la Tabla 2.2, se desglosa el porcentaje medio de cada uno de los materiales que componen un vehículo puesto en el mercado.

Tabla 2.2. Composición media de los vehículos puestos en mercado [1]

Clase	Tipo de material	Porcentaje 1990	Porcentaje 2000	Porcentaje 2001-2006	
Metales	Chapa	41	39		
	Metales férricos	Fundición	6.40	18	70.10
		Acero mecanizado	18	13	
	Metales no férricos	Aluminio	7	4.50	4.90
		Cu, Zn, Pb, Mg	2	0.40	
		Suma	74.40 %	74.90 %	75.00 %
Otros materiales	Plásticos	10	8.50	8.50	
	Vidrio	2.80	3.20	3.5	
	Neumáticos	3.80	4	4	
	Fluidos	1.50	1.80	1.30	
	Textiles	1.20	1.50		
	Resto	4.50	6.10	7.70	
		Suma	25.60 %	25.10 %	25 %

Como resultado del proceso de descontaminación y desmontaje de los vehículos al final de su vida útil, se generan una serie de residuos tanto peligrosos como no peligrosos, que constituyen residuos de producción secundaria de la actividad de gestión de los VFU.

La relación de generación de residuos no peligrosos respecto al peso total del vehículo, se corresponde con un 75-85 % aproximadamente, derivada fundamentalmente de los metales [1]. No existen datos específicos sobre las cantidades de la descontaminación, dado que parte de los componentes metálicos del vehículo se reutilizan como piezas de segunda mano y no son considerados residuos.

El Real Decreto 1383/2002 estableció un nuevo marco regulador para la gestión de los vehículos fuera de uso y, en particular, para las actividades de desguace de los mismos [4]. En 2003 se firmó un Acuerdo Marco de colaboración entre las asociaciones nacionales de fabricantes (ANFAC), importadores (ANIACAM), desguazadores (AEDRA) y fragmentadores de vehículos (CAT), que facilitase a los ciudadanos desprenderse de sus vehículos de acuerdo con la normativa vigente.

En cuanto a los residuos no peligrosos, entre los que se encuentran los residuos suministrados por COGERSA, como son los neumáticos, componentes plásticos, vidrios, textiles y sistemas air-bag explosionados, son almacenados en las instalaciones del CAT hasta su retirada por parte de gestores autorizados. El destino final del vehículo una vez que ha sido descontaminado y se le ha retirado todos aquellos componentes susceptibles de ser reutilizables (LER 160106) es una fragmentación.

En Asturias, los VFU descontaminados llegan a la fragmentadora de Daniel González Riestra, S.L. en Gijón, en ella los VFU son triturados y el resultado de la fragmentación se separa en las siguientes fases:

- Chatarra férrica.
- **Fracción ligera:** plásticos, fibras, textiles, goma, etc. Esta fracción, con una producción de 14,338 toneladas en el año 2012, es la que nos ocupa en este trabajo.
- Fracción pesada: metales no férricos mezclados con residuos del tipo de la fracción ligera que no han sido separados por la aspiración de la fragmentadora.

Según diversas fuentes, la tasa de recuperación de los residuos de VFU es elevada debido al alto contenido en metales férricos y no férricos que contienen los vehículos, pero sin embargo, en el caso de la fracción que nos ocupa, es necesario conseguir nuevas vías de recuperación ya que la normativa vigente exige que en el año 2015 se alcance el 95 % de recuperación.



Fig. 2.8. Residuos de VFU en COGERSA

2.1.4.3. Modelo de gestión planteado

El sistema de gestión de residuos vigente tiene un inconveniente fundamental: la mayor parte de los residuos que llegan a COGERSA están siendo destinados actualmente a su depósito en vertedero. Este hecho trae consigo dos problemas básicos que se tratan de paliar con el nuevo modelo de gestión.

Por un lado, dentro de la jerarquía de gestión de residuos, el vertido es la última de las opciones a considerar después de la reducción de las emisiones de residuos, del reciclaje, de la reutilización y valorización energética y material de los mismos. Por otro lado, el continuo aporte de residuos al vertedero no es sostenible en el tiempo ya que la superficie disponible del mismo está disminuyendo rápidamente y, en estos momentos, no se dispone de sistemas de eliminación de los mismos como sería el caso de la incineración.

Todo ello hace necesario plantear soluciones que den lugar a un nuevo sistema de gestión de residuos más sostenible y rentable.

2.1.4.4. Jerarquía en la gestión de residuos

La jerarquía en los modos de gestión de los residuos se ha visto modificada por la Ley 22/2011, de residuos y suelos contaminados, introduciendo nuevos conceptos que es preciso integrar en el modelo propuesto por el Plan.

La jerarquía adoptada por la normativa establece el siguiente orden de prioridad, de mayor a menor: prevención; preparación para la reutilización; reciclaje; otro tipo de valorización incluyendo la valorización energética; y eliminación [3].

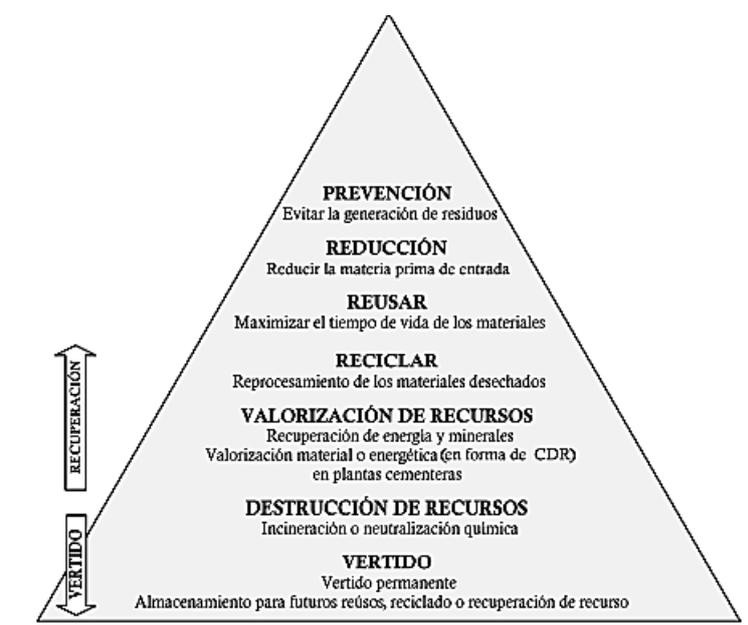


Fig. 2.9. Jerarquía de gestión de residuos [3]

Esto es: la prioridad se centra en evitar que el residuo se produzca, si esto no se consigue y una vez agotadas las vías de reutilización, reciclaje y valorización material o conversión de residuos en materiales de provecho, y siempre antes de considerar la eliminación de los residuos restantes, la Ley de Residuos establece la necesidad de proceder a la **valorización energética**. Por tanto ésta será aplicable a aquellos residuos no reutilizables ni reciclables-por inviabilidad técnica, ambiental o económica-

pero que reúnen condiciones que los hacen aptos para aprovechar la energía que contienen [3].

En el caso que nos ocupa, los residuos suministrados por COGERSA corresponden a fracciones de rechazo o fracciones de residuos de legislación específica que no se pueden valorizar materialmente y no se reciclan sino que básicamente acaban en vertedero. Por ello, el objetivo de este proyecto es evaluar la idoneidad de estos residuos para que se pueda llevar a cabo una valorización energética de los mismos evitando así el último peldaño en la pirámide de la gestión de residuos: el vertido.

En la Fig. 2.10, se muestra un esquema con el modelo de gestión seleccionado para los próximos diez años en Asturias. En él, cabe destacar la aparición de una nueva forma de valorización energética de residuos (CDR) que constituye el aspecto base del proyecto realizado con COGERSA.

2.2. Valorización energética de residuos

2.2.1. Introducción

La valorización energética es la sustitución de combustibles fósiles como el coque de petróleo por combustibles derivados de residuos con alto poder calorífico.

La valorización energética de residuos en el horno de cemento es una operación segura, limpia y eficiente que se inició hace ya varias décadas y se viene desarrollando con éxito en la mayoría de los países de la Unión Europea, Estados Unidos y Japón [5]. En el caso de Asturias, la existencia de un tejido industrial con capacidad para incorporar CDR/CSR (industrias cementeras, etc) u otros residuos para valorización energética hace interesante la exploración de esta vía de aprovechamiento de residuos.

En los países europeos más concienciados en protección medioambiental, como por ejemplo Alemania, Noruega, Austria o Bélgica, los porcentajes de sustitución de combustibles fósiles por residuos oscilan entre el 50 y el 65%. En España este porcentaje fue del 26% en 2012, con lo que todavía nos queda mucho camino por recorrer [5].

En la Fig 2.11, se representa el grado de sustitución de combustibles fósiles por combustibles alternativos en varios países de la Unión Europea en el año 2011.

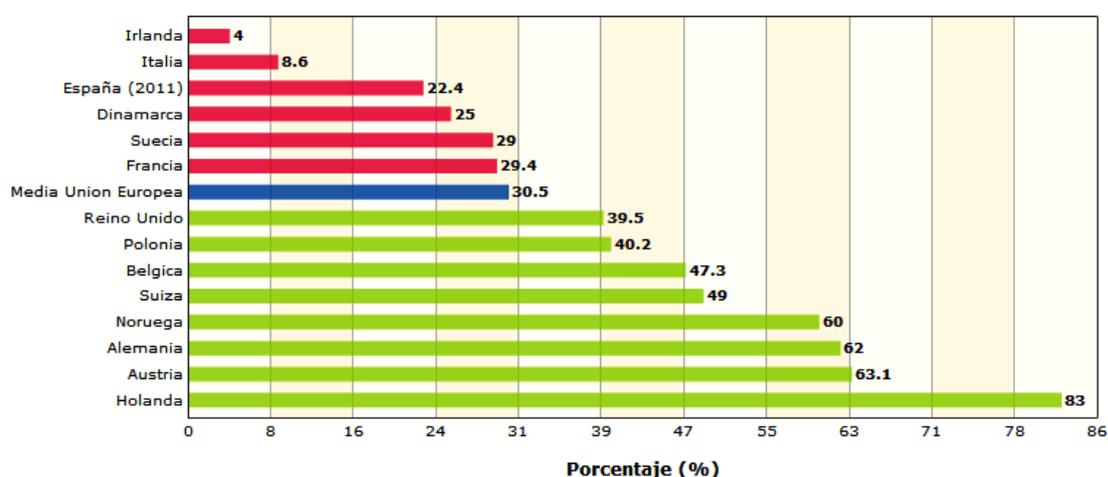


Fig. 2.11. Grado de sustitución de combustibles fósiles por alternativos en la industria cementera [6]

En la Fig. 2.12., se puede observar cómo, a pesar de que España se encuentre dentro de la lista de países de la Unión Europea con menor grado de sustitución de combustibles, en los últimos años, se ha producido un incremento en la utilización de los CDR en la obtención de combustibles alternativos a los combustibles fósiles constituyendo el principal componente de los combustibles alternativos. Esto indica que la obtención de CDR a partir de residuos está siendo una opción novedosa y muy tenida en cuenta en lo que respecta al modelo de gestión de residuos del país.

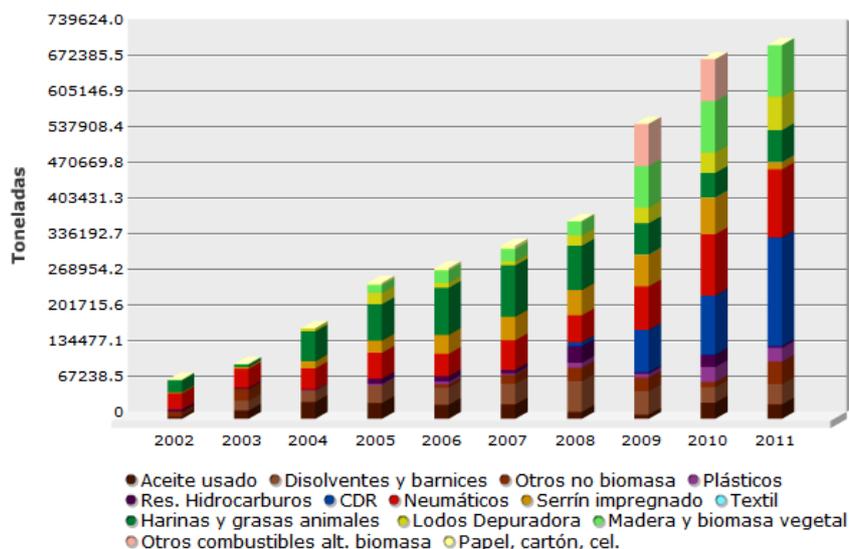


Fig. 2.12. Evolución de la composición de combustibles alternativos 2002-2011 [6]

A la hora de obtener el CDR, los residuos van en primer lugar a instalaciones de tratamiento adecuadas (en este caso, COGERSA), y a partir de los mismos se elabora un combustible adecuado para su utilización en los hornos de cementos.

2.2.2. Combustibles alternativos: CDR/CSR

2.2.2.1. Concepto

Cuándo se habla de combustibles alternativos, se debe diferenciar entre los Combustibles Derivados de Residuos (CDR) y los Combustibles Sólidos Recuperados (CSR).

En la Fig. 2.13 se puede observar un esquema del proceso de caracterización de residuos como CDR y CSR.



Fig. 2.13. Principio de distinción entre CDR y CSR [7]

Los **Combustibles Sólidos Recuperados (CSR)** son combustibles sólidos preparados a partir de residuos no peligrosos para ser valorizados energéticamente en plantas de incineración o co-incineración (entre las que estarían incluidas las plantas cementeras), que cumplen la clasificación y especificación establecidas en la especificación técnica CEN/TS 15359 del Comité Europeo de Normalización [7,8].

Los **Combustibles Derivados de Residuos (CDR)** pueden ser preparados a partir de residuos peligrosos o no peligrosos, pueden presentar un estado físico líquido o sólido, y en cualquier caso, aquellos CDR sólidos producidos a partir de residuos no peligrosos no están sometidos a la especificación técnica CEN/TS 15359 del Comité Europeo de Normalización [7,8].

2.2.2.2 Ventajas en la utilización de CSR

La utilización de residuos en el proceso de fabricación de cemento presenta beneficios desde la triple dimensión de la sostenibilidad: ambientales, sociales y económicos.

Entre los beneficios que trae consigo la valorización energética de residuos se encuentran [5]:

- Evita el depósito de residuos en vertedero.

- Facilita a la sociedad una herramienta complementaria para la gestión de sus residuos, y reduce las inversiones necesarias al aprovechar instalaciones ya existentes, como son las fábricas de cemento.
- Recupera la energía que contienen los residuos que ya no se pueden reutilizar ni reciclar y que irían a parar a un vertedero.
- Reduce las emisiones de gases de efecto invernadero gracias a la sustitución de combustibles fósiles.
- Disminuye el uso de materias primas porque se sustituyen parte de las materias primas que se necesitan para fabricar cemento por residuos que tienen características similares en su composición. Ej: contenido en Fe.
- Disminuye el consumo de combustibles fósiles.
- Mejora la competitividad de la industria cementera porque reduce los costes de fabricación.
- Garantiza la destrucción de los compuestos orgánicos existentes en el residuo.
- No se genera ningún residuo al final del proceso de valorización. La valorización no genera ni escorias ni cenizas, ya que éstas se incorporan al clínker (material intermedio necesario para la fabricación de cemento).

2.2.2.3. Clasificación

El sistema de clasificación y las especificaciones técnicas de los CSR (las cuales constituyen la principal diferencia con los CDR), se encuentran recogidas en la especificación técnica CEN/TS 15359 del Comité Europeo de Normalización y están basadas en valores límites para tres propiedades importantes del combustible [7]:

- El valor medio para el poder calorífico inferior (PCI)
- El valor medio para el contenido de cloro en base seca
- El valor medio para el contenido en mercurio en relación al PCI

En la Tabla 2.3., se muestra el sistemas de clasificación de CSR en función a los diferentes criterios que dicta la norma.

Tabla 2.3. Sistema de clasificación para Combustibles Sólidos Recuperados [9]

Propiedad	Medida estadística	Unidad	Clases				
			1	2	3	4	5
Poder Calorífico Inferior	Valor medio	MJ/kg	≥25	≥20	≥15	≥10	≥3
Contenido en cloro	Valor medio	%	≤0,2	≤0,6	≤1,0	≤1,5	≤3
Contenido en mercurio	Valor medio	mg/MJ	≤0,02	≤0,03	≤0,08	≤0,15	≤0,50
	Percentil 80%	mg/MJ	≤0,04	≤0,06	≤0,16	≤0,30	≤1,00

2.2.2.4. Problemática del cloro

La presencia de cloro tiene que estar limitada debido a que los cloruros generados en la combustión de los residuos utilizados como CSR forman anillos en el interior del horno que pueden llegar a taponarlo [10], lo cual genera interrupciones en el proceso de obtención del cemento. Desde el punto de vista medioambiental, la presencia de cloro en procesos de combustión de compuestos orgánicos da lugar a la producción de una serie de productos secundarios como son las dioxinas, furanos y hexaclorobenceno [11]. Estos compuestos son sustancias altamente tóxicas para el organismo incluso a muy bajas concentraciones, se encuentran dentro de la lista de sustancias consideradas carcinógenas [11]. Se producen en el proceso de enfriamiento de los gases de combustión (entre 650 °C y 250 °C [12]) mediante una serie de reacciones reversibles. Se generan en los principales sistemas de combustión como la incineración de residuos, la combustión de diferentes combustibles, los hornos de plantas cementeras y la quema no controlada de basuras [11].

2.2.2.5. Poder calorífico superior e inferior

El poder calorífico de un combustible es la cantidad de energía (kJ o kcal) que produce la combustión de 1 kilo del mismo. Existen diferentes formas de medir el calor desprendido por un combustible. Por un lado, el poder calorífico superior (PCS o GCV por sus siglas en inglés) y, por otro, el poder calorífico inferior (PCI o NCV por sus siglas en inglés).

El poder calorífico superior es el calor que desprende 1 kilo de combustible completamente seco, contando con el calor latente de vaporización del agua formada por la combustión del hidrógeno.

En los procesos industriales no se aprovecha el calor de condensación del vapor, puesto que los gases se evacúan a una temperatura superior al punto de rocío. De ahí que en la práctica se use el poder calorífico inferior, el cual no tiene en cuenta el calor latente de vaporización del agua formada [13].

2.2.2.6. Otros parámetros

Se debe tener en cuenta la calidad química del combustible de acuerdo a los estándares Europeos y los criterios EURITS como recomendación para la protección del medio ambiente. Para ello es necesario prestar atención al **contenido en metales**

de los residuos seleccionados para la obtención de CSR, a su vez, es preciso disponer de un **tamaño de partícula** adecuado que permita un transporte estable y un flujo constante en la planta de cemento.

El principal problema del uso de residuos mixtos como CSR en la fabricación del clínquer del cemento radica en la presencia de los metales pesados. Sabido es que la co-combustión o la incineración no destruyen los metales, sino que los dispersa. En esta tesitura el metal se halla libre en un medio a elevada temperatura donde se llevan a cabo reacciones en estado sólido propias de la síntesis del clínquer. Llegados a este punto habría que distinguir el comportamiento de los metales pesados más comunes según [14]:

- **Metales altamente volátiles:** como el mercurio o el talio. Ambos volatilizan a muy baja temperatura y son evacuados por la corriente gaseosa, tal y como sucedería con cualquier otro tipo de tratamiento térmico. Por ello debe evitarse la presencia de estos metales en los residuos a valorizar o limitar estas clases de tratamientos, sin medidas correctoras, cuando hay constancia en su presencia. La norma UNE 15359 de especificaciones y clases de CSR tiene como uno de los parámetros fundamentales la concentración de Hg en los residuos [14].
- **Metales volátiles:** principalmente son el plomo y el zinc. En las condiciones del horno los metales se oxidan pero los óxidos también volatilizan, en especial los del plomo. El problema del Pb y Zn es que precisan de un medio líquido para su retención pero, si pasan a la fase gaseosa las posibilidades de retención son muy bajas [14].
- **Metales refractarios:** son aquellos en que tanto el metal como sus óxidos son estables a altas temperaturas como el Cr, Ni y, en menor escala, el Mn, Cu y el propio Fe. La problemática de estos metales, o bien de sus óxidos es diferente ya que permanecen mucho tiempo junto al clínquer no obstante su integración es problemática ya que su refractariedad (estabilidad mecánica a alta temperatura que se traduce en una baja reaccionabilidad) dificulta la integración en la red cristalina del clínquer [14].

En el caso de los metales refractarios tales como el Fe, su presencia en los residuos que se utilicen como co-combustibles permite un ahorro importante en el coste de materia prima adicional ya que garantiza la presencia de Fe en el clínquer.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, la Asociación Europea para una Incineración Responsable y el Tratamiento de Residuos Especiales (EURITS) [15] ha publicado los criterios para la co-incineración de residuos en plantas cementeras como combustible alternativo que aparecen en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Criterios de EURITS para la co-combustión de residuos en hornos de cemento [7, 15]

Parámetro	Unidad	Valor
Poder calorífico	MJ/kg	15
Cl	%	0.5
S	%	0.4
Br/I	%	0.01
N	%	0.7
F	%	0.1
Be	mg/kg	1
Hg/Ti	mg/kg	2
As, Se (Te), Cd, Sb	mg/kg	10
Mo	mg/kg	20
V, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Mn, Sn	mg/kg	200
Zn	mg/kg	500
Contenido en ceniza (excl. Ca, Al, Fe, Si)	%	5

En el caso del contenido en metales, tan sólo se tendrán en cuenta aquellos que se incluyen en la norma europea UNE-EN 15411:2012.

La presencia de ciertos metales tales como el Fe en los CSR es beneficiosa para la fabricación del clínker ya que se puede aprovechar la presencia de metales en los CSR para ahorrar costes de materias primas adicionales.

Por su parte, las plantas cementeras también determinan a nivel interno unas especificaciones mínimas, correspondientes a determinados parámetros considerados críticos, a efectos de asegurar un adecuado funcionamiento de la instalación y/o calidad del producto. De las exigencias expuestas cabe destacar la **granulometría** (véase Tabla 2.5) que han de tener estos residuos que se va a ver influenciada por el método de molienda utilizado.

En el caso de Asturias, las plantas cementeras toleran como tamaño máximo del CDR/CSR hasta 100 mm.

Tabla 2.5. Requisitos exigidos al CSR/CDR por plantas cementeras de País Vasco [16]

PARÁMETROS	CEMENTERA CAPV
PCI	>4000 kcal/kg
Humedad relativa máxima	< 15 %
Granulometría media	< 10 mm (para inyección en quemador principal) < 50 mm (para inyección en precalcinador)
Fluoruros	< 0.2 %

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de las muestras de ensayo

El procedimiento de toma de muestras se ha llevado a cabo según la norma UNE-EN 15413:2011 [17] que regula la preparación de muestras de ensayo a partir de muestras de laboratorio para combustibles sólidos recuperados.

La preparación industrial de las muestras se llevó a cabo en COGERSA. Una vez seleccionadas los tres residuos prioritarios (Rechazo de planta de envases, voluminosos y VFU) se procedió a la toma de muestra, cuarteo y acopio. Dichas muestras se sometieron a trituración industrial, como se puede observar en la Fig 3.1., y tras un cuarteo, se tomó muestra de 1 m³ aproximadamente (big-bag) de cada una de ellas de la que, posteriormente se tomó una pequeña porción para enviar al laboratorio. En el caso de los residuos de VFU triturados, se obtuvieron dos fracciones, una de tamaño superior a 40 mm más heterogénea y otra de finos más homogénea. En el caso de los otros residuos, la fracción fina se descartó por presentar a simple vista una concentración elevada de intertes sin poder calorífico.



Fig. 3.1. Alimentación a la trituradora con el rechazo de voluminosos

Tras el proceso de trituración industrial, las muestras (Rechazo de planta de envases, voluminosos y VFU) llegaron al laboratorio en bolsas de 5 kg cada una junto con una bolsa de 2 kg con residuos de VFU finos. Estas muestras se entregaron en envases sellados de plástico de alta densidad, tal y como dicta la norma.

Una vez recibidas las muestras, se llevó a cabo un proceso de submuestreo debido a la heterogeneidad de las muestras y al elevado tamaño de algunos de sus componentes siguiendo un procedimiento similar al sugerido por la norma.

En la Fig. 3.2 se muestra un diagrama de flujo con las operaciones que se han llevado a cabo durante el proceso de submuestreo.

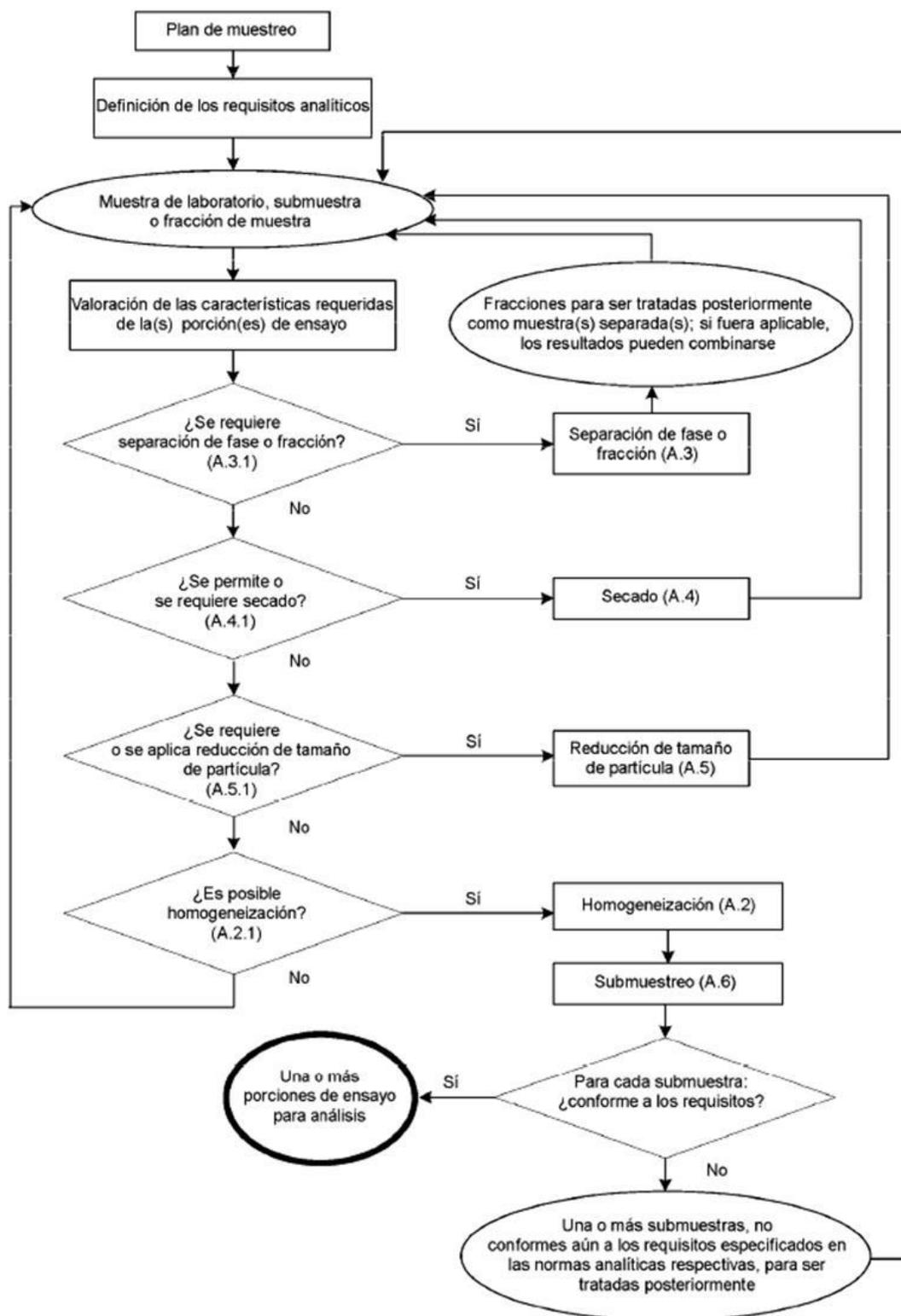


Fig. 3.2. Diagrama de flujo-secuencia de operaciones [17]

En el caso que nos ocupa, el esquema de actuación para la obtención de las muestras de ensayo consiste en [17]:

1. Separación en fracciones
2. Secado
3. Reducción de tamaño de partícula
4. Submuestreo

3.1.1. Separación en fracciones

Debido a la heterogeneidad de las muestras, en primer lugar, cada una de ellas se separó manualmente en diferentes fracciones macroscópicas que posteriormente se analizaron por separado. Cada una de las fracciones de los residuos se pesaron individualmente con el objetivo de averiguar la contribución en peso de cada una de ellas al residuo del que forman parte.

La separación facilita los procesos posteriores de reducción de tamaño y submuestro consiguiendo una mayor homogeneidad en las porciones de ensayo resultantes.

Tras el proceso de separación se obtuvieron diferentes fracciones para cada residuo presentadas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Fracciones separadas en los residuos enviados por COGERSA

Residuo	Fracciones
VFU finos	Fracción única
VFU	Plásticos y gomas
	Celulósicos
	Textil
	Envases (tetrabrik, yogures)
Rechazo envases	Plásticos ligeros
	Celulósicos
	Textil
	Espumas
Voluminosos	Celulósicos
	Textil

3.1.2. Secado

El cálculo del porcentaje másico correspondiente a cada fracción en el residuo del que forma parte se llevó a cabo en base seca eliminando el peso en forma de agua de cada una de las fracciones introduciéndolas en estufa a 105 °C durante 30 min.

A su vez, por diferencia de pesada, se pudo calcular el porcentaje de humedad de cada fracción, información necesaria para el cálculo posterior del poder calorífico inferior (PCI).

3.1.3. Reducción del tamaño de partícula

La reducción del tamaño de partícula se llevó a cabo con el objetivo de lograr una porción de ensayo homogénea y representativa por un lado y, por otro, para facilitar la consecución de análisis posteriores en los que se necesitan tamaños de partícula lo más pequeño posible para poder realizarlos.

La técnica de reducción del tamaño de partícula empleada depende de las características físicas de los materiales que se pretenden triturar. En este caso, se ensayaron tres técnicas de molienda:

- *Molienda mecánica:* se empleó en el caso de las fracciones celulósicas que contenían madera. Consiste básicamente en el uso de un molinillo eléctrico, previa reducción del tamaño de partícula manual o con tijera.
- *Molienda criogénica:* se sumergieron los materiales a triturar en nitrógeno líquido contenido en un recipiente dewar y posteriormente se llevó a cabo la molienda mecánica con ayuda de un molinillo, como se muestra en la Fig. 3.3.



Fig. 3.3-a) Inmersión del material en N₂; **b)** Molienda mecánica posterior

Este tipo de molienda se utilizó en el caso de materiales blandos cuya dureza se incrementa al disminuir su temperatura como las fracciones de plásticos, gomas y espumas del residuo VFU y la fracción de espumas del residuo voluminoso.

- *Corte manual*: se utilizaron unas tijeras, como se muestra en la Fig 3.4, como elemento de trituración en aquellos materiales para las muestras en las que el molinillo no era eficaz como son las fracciones textiles de los residuos VFU y voluminosos, así como todas las fracciones de los residuos de rechazo procedentes de la planta de tratamiento de envases (plásticos, envases, textil y celulósicos).



Fig. 3.4. Corte manual de una fracción textil

Por su parte, la fracción fina de los VFU no se trituró puesto que tenía un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño.

Una vez separadas las fracciones y reducido el tamaño de partícula de cada una de ellas, se tomaron porciones al azar de cada fracción para emplearlas en todos los análisis posteriores.

3.2. Caracterización morfológica

Uno de los factores esenciales, en particular para las empresas cementeras, es la granulometría de los residuos destinados a ser utilizados como CSR. Para ello, en este caso, tras el proceso de molienda y submuestreo correspondiente, se han clasificado las partículas de cada fracciones en unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales.

- *Partículas unidimensionales (fibras, hilos)*:aquellas partículas que tienen una dimensión de, al menos, un orden de magnitud superior a las otras dos.
- *Partículas bidimensionales (plásticos, gomas, papel)*:aquellas partículas que tienen dos de sus dimensiones de, al menos, un orden de magnitud superior a la tercera.

- *Partículas tridimensionales (espumas)*: aquellas partículas que tienen sus tres dimensiones del mismo orden de magnitud.

El parámetro fundamental de medida en el caso de las partículas unidimensionales es la longitud de la partícula. En los casos de las partículas bidimensionales y tridimensionales, se llevó a cabo el cálculo del área y volumen de las partículas respectivamente y, posteriormente, se calculó el valor del diámetro equivalente de un círculo o una esfera del mismo área y del mismo volumen que la partícula en cuestión, respectivamente, empleando las ecuaciones mostradas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Cálculo del diámetro equivalente en partículas bidimensionales y tridimensionales

	Partículas bidimensionales	Partículas tridimensionales
Área/volumen partícula	$A = \text{largo} \cdot \text{ancho}$	$V = \text{largo} \cdot \text{ancho} \cdot \text{alto}$
Diámetro círculo/esfera equiv.	$d_{eq} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$	$d_{eq} = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}}$

3.3. Determinación del poder calorífico inferior

Este análisis se ha llevado a cabo tomando como referencia la norma UNE-EN 15400:2011 [18]. Esta norma propone un método para la determinación del poder calorífico bruto de un combustible sólido recuperado a volumen constante y a una temperatura de referencia de 298 K, usando una bomba calorimétrica adiabática calibrada mediante la combustión de ácido benzoico.

En este caso la determinación del poder calorífico se ha llevado a cabo en un calorímetro adiabático IKA C4000, mostrado en la Fig 3.5., cuyo funcionamiento se desarrollará en los siguientes apartados.



Fig. 3.5. Calorímetro adiabático IKA C 4000

3.3.1. Calorímetro adiabático

3.3.1.1. Principio de funcionamiento

El calorímetro es un instrumento que sirve para medir las cantidades de calor suministradas o recibidas por los cuerpos. En este caso, se utiliza para determinar la cantidad de calor que se genera en el proceso de combustión de un determinado material.

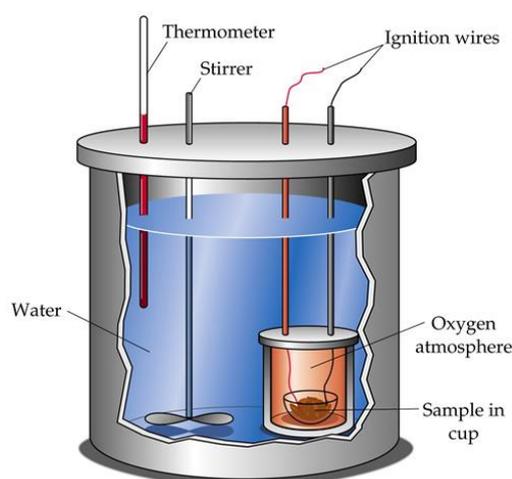


Fig. 3.6. Sistema de ignición y medida del calor generado

Se introduce una determinada cantidad de material contenido en un crisol de combustión, en el interior de un recipiente presurizado con 30 bar de oxígeno denominado bomba calorimétrica. Para que se produzca la ignición, en el interior de la bomba calorimétrica están presentes dos electrodos que se deben unir mediante un cable de acero alrededor del cual se coloca un hilo de algodón que se encuentra, a su vez, unido a la muestra, como se muestra en la Fig. 3.6.

La bomba, una vez cerrada y presurizada, se introduce en un recipiente cubierto de agua. La temperatura de agua se mide con un termómetro acoplado al calorímetro. El calorímetro también dispone de un sistema de agitación que favorece la transmisión de calor de manera que la temperatura del agua en cada momento y en cualquier punto del recipiente es la misma.

Al pulsar el botón de ignición, se genera una diferencia de potencial entre los dos electrodos que hace circular una corriente de elevada intensidad a través del cable de Ni-Cr que se vuelve incandescente y se funde encendiendo el hilo de algodón que se quema favoreciendo la combustión de la muestra con la cual se encuentra en contacto. La atmósfera rica en oxígeno favorece que se produzca la combustión total de la muestra.

El calor generado se transmite del interior de la bomba al agua incrementando su temperatura. Entre diez y quince minutos después de la combustión, la temperatura del agua que rodea a la bomba se estabiliza y la diferencia de temperatura entre el

momento anterior y posterior a la combustión permite medir el poder calorífico bruto del material objeto de estudio.

3.3.1.2. Principio de adiabaticidad

Para asegurar una correcta medición del calor de combustión de la muestra objeto de análisis minimizando la influencia de las condiciones externas en el sistema de medida, el recipiente de agua dentro del cual se coloca la bomba se coloca, como se aprecia en la Fig.3.7, dentro de otro recipiente aislado [19].

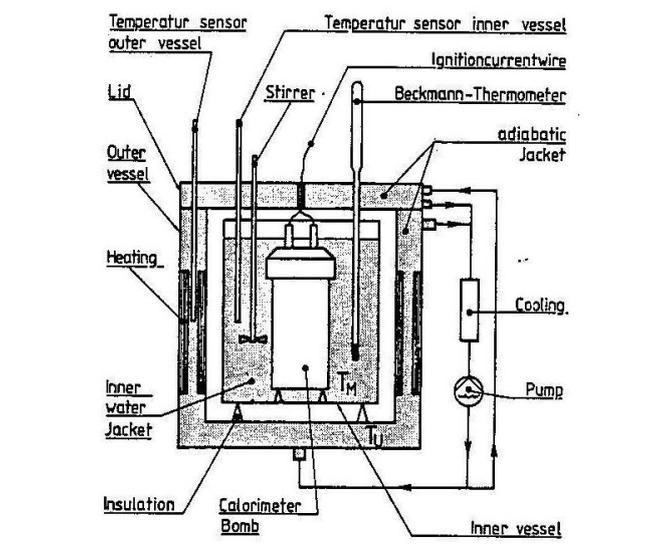


Fig. 3.7. Esquema de un calorímetro adiabático [19]

El aislamiento trata de prevenir las pérdidas de calor desde el recipiente interior y simultáneamente evita que las condiciones ambientales alteren el resultado de las mediciones.

A pesar de todo, incluso en el caso de conseguir el mayor aislamiento posible, no se puede evitar que se produzca alguna pérdida de calor que afecte a la medida. Para tratar de solucionar el problema de las pérdidas de adiabaticidad, el calorímetro cuenta con una camisa externa que, en lugar de estar aislada, cuenta con un sistema de intercambio de calor integrado y, al igual que el recipiente interior, dispone de un sensor de temperatura [19]. La medida de la diferencia de temperatura entre ambos sensores proporciona un control muy sensible ya que, con ayuda del sistema de intercambio de calor de la camisa externa, se puede asegurar que el mínimo cambio de temperatura que pueda tener lugar en el recipiente interno va a dar lugar al mismo cambio de temperatura en la camisa externa.

Si no se producen cambios en la diferencia de temperatura entre el recipiente interno y la camisa externa se habrán alcanzado las condiciones adiabáticas. En otras palabras, se alcanza el aislamiento perfecto. Por ello, antes de empezar los

experimentos de determinación del poder calorífico se espera un tiempo para que la diferencia de temperatura entre ambos sensores se mantenga constante, es decir, se alcance la adiabaticidad.

3.3.2. Determinación de la capacidad calorífica

Tal como dicta la norma UNE-EN 15400:2011 [18], en primer lugar se llevó a cabo un calibrado del calorímetro, utilizando pastillas de ácido benzoico certificado (marca, pureza), para poder calcular la capacidad calorífica del mismo o lo que es lo mismo, la cantidad de calor necesaria para incrementar la temperatura del sistema de medida del calorímetro en 1 K.

En primer lugar se tomaron 3 muestras de ácido benzoico certificado utilizando un balanza de precisión.

Cada muestra se peletizó introduciendo el ácido benzoico en un recipiente que se puede acoplar a una prensa hidráulica, mostrada en la figura inferior, ejerciendo una fuerza de 10 kg para obtener pastillas de ácido benzoico.



Fig. 3.8. Prensa hidráulica

Cada pastilla por separado se introdujo en un crisol de combustión de cuarzo, indicado por la norma, y a su vez este crisol se acopló a la bomba calorimétrica en la cual se conectó un hilo de acero entre los electrodos de la bomba y un hilo de algodón desde el hilo de acero hasta la muestra para lograr así la posterior combustión de la pastilla, como ya se había comentado anteriormente.

Una vez cerrada, la bomba se presurizó hasta una presión de 30 bar de oxígeno 99,95 % con ayuda del accesorio de inyección de oxígeno IKA C21 mostrado en la Fig. 3.9-b).



Fig. 3.9-a) Bomba calorimétrica instalada junto con crisol de combustión e hilo de Ni-Cr; **b)** Accesorio para la presurización de la bomba calorimétrica

Tras la presurización, la bomba se introdujo en el recipiente del calorímetro lleno de agua de manera que cubre la bomba por completo. Se cerró la tapa superior del calorímetro y se esperó a que la temperatura marcada por el calorímetro se estabilizara. Una vez estabilizada la temperatura, el calorímetro empezó a emitir un pitido intermitente a la vez que parpadea un piloto led verde situado en el panel frontal. En este momento, se pulsó el botón negro de ignición situado en el panel frontal y, al producirse la ignición correctamente, inmediatamente se encendió un piloto led amarillo.

Tras la ignición la temperatura indicada por el calorímetro empezó a aumentar hasta llegar, tras 10 ó 15 minutos, a un valor constante que indicó el fin del proceso de combustión.

Durante el proceso se tomó nota de las temperaturas antes y después de la combustión.

Con los datos de pesada de cada pastilla y el incremento de temperatura producido en cada combustión, se pudo hallar la capacidad calorífica del calorímetro siguiendo la siguiente ecuación [16]:

$$C = \frac{H_{AB}m_{AB} + Q_F}{\Delta T} \quad (3.1)$$

siendo,

C: capacidad calorífica que depende del equipo, en J/K

H_{AB} : poder calorífico superior del ácido benzoico certificado, en J/g

m_{AB} : masa de la pastilla de ácido benzoico utilizada en la combustión, en g

Q_F : suma de la contribución de todas aquellas fuentes de calor ajenas a la combustión del ácido benzoico (hilo Ni-Cr, hilo de algodón, reacciones químicas de formación de

NO_x y SO_2), en J. En su mayoría pueden considerarse despreciables frente a H_{AB} , debido a la baja concentración de nitrógeno y azufre tanto en el ácido benzoico como en nuestras muestras. Sólo se tendrá en cuenta el calor de combustión de hilo de algodón (50 J/hilo).

ΔT : aumento de la temperatura medida por el calorímetro durante el proceso de combustión, en K, Fig 3.10.

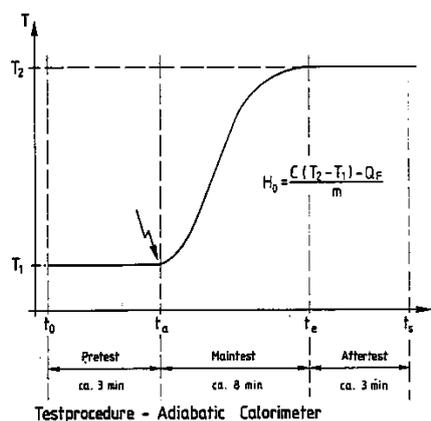


Fig. 3.10. Evolución térmica durante el proceso de combustión en un calorímetro adiabático [19]

La media de los valores de capacidad calorífica hallados se utilizó como valor de capacidad calorífica para los cálculos posteriores.

3.3.3. Análisis calorimétrico de las muestras

El procedimiento experimental es exactamente igual que en el caso del calibrado.

En primer lugar, las muestras de cada una de las fracciones objeto de análisis se introdujeron en una estufa a 378 K para eliminar la humedad y llevar a cabo los análisis en base seca.

Posteriormente se tomaron aproximadamente 1 g de cada fracción, se peletizó como se indicó anteriormente y se llevó a cabo la combustión de las pastillas obtenidas. Las determinaciones se llevaron a cabo por duplicado.

Una vez obtenida la diferencia de temperatura correspondiente al proceso de combustión de cada muestra, se utilizó la siguiente ecuación [19]:

$$H_i = \frac{C \Delta T_i - Q_F}{m_i} \quad (3.2)$$

siendo,

H_i : poder calorífico superior de la muestra i en base seca, en J/g.

C : capacidad calorífica del calorímetro, en J/K.

ΔT_i : variación de temperatura mostrada por el calorímetro durante la proceso, en K.

Q_F : suma de la contribución de todas aquellas fuentes de calor ajenas a la combustión de la muestra, en J. En este caso, sólo se tendrá en cuenta la combustión del hilo de algodón (50 J).

m_i : masa de la muestra i tras el secado, en g.

El poder calorífico inferior no tiene en cuenta el calor generado en la condensación del agua producida tras el proceso de combustión del hidrógeno presente en el combustibles, ya que generalmente dicha agua se queda en forma de vapor junto con el resto de gases de combustión. Por ello, una vez obtenido el valor del poder calorífico superior en base seca, al determinar por análisis elemental el contenido de hidrógeno en cada muestra, se puede calcular el poder calorífico inferior utilizando la siguiente ecuación [20]:

$$PCI_i = H_i - (9 \cdot 665 \cdot H_{bsi}) \quad (3.3)$$

siendo:

PCI_i : poder calorífico inferior de la muestra i en base seca, en J/g.

H_i : poder calorífico superior de la muestra i en base seca, en J/g.

H_{bsi} : fracción másica de hidrógeno en la muestra i en base seca.

3.4. Análisis de residuos

3.4.1. Análisis elemental

La determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizó según las recomendaciones indicadas en la norma UNE-EN 15407:2011 [21]. Este análisis se llevó a cabo en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. El análisis elemental es importante ya que, como se había comentado en el apartado de determinación del poder calorífico, existen una serie de ecuaciones empíricas que ofrecen valores aproximados del poder calorífico de las muestras en función de su composición elemental.

Como equipo de análisis elemental se utilizó un analizador elemental C,H,N,S Elemental Vario EL, cuyo diagrama de funcionamiento se presenta en la Fig. 3.11.

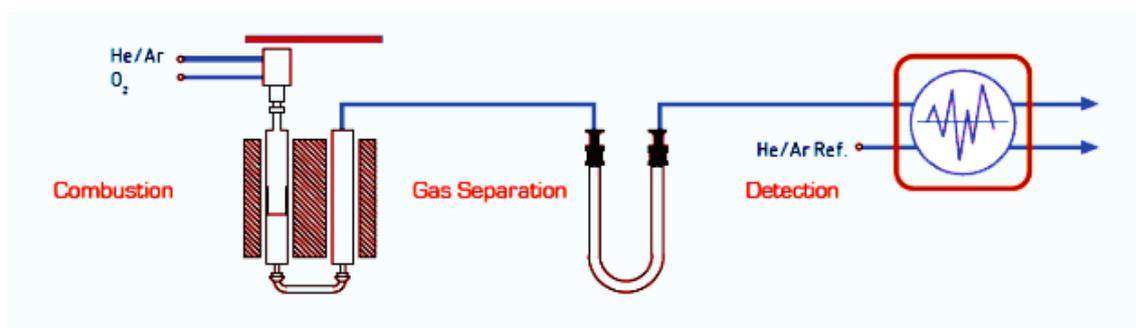


Fig. 3.11. Diagrama de funcionamiento del Elemental Vario EL [22]

La muestra, de entre 100 y 200 mg de peso, se quema en el horno de combustión a 1200 °C generándose una serie de productos de combustión derivados de la oxidación completa de la materia orgánica de la muestra [21]. Los gases de combustión resultantes pasan a través de un horno de reducción del que salen sólo N_2 , procedente del nitrógeno presente en la muestra; CO_2 , H_2O y SO_2 , productos de la oxidación del carbono, hidrógeno y azufre de la muestra, respectivamente [22].

Estos gases son arrastrados a la columna cromatográfica por el gas portador (helio), donde se separan y se detectan cuantitativamente mediante un detector de conductividad térmica (TCD). Los diferentes compuestos se reconocen por los tiempos de retención de manera que el N_2 es el primero que aparece, posteriormente se detecta el CO_2 y así sucesivamente, hasta obtener la determinación perfecta de los 4 elementos en un tiempo aproximado de 10-15 minutos.

3.4.3. Contenido en metales

En este caso, a diferencia del resto de análisis, se llevó a cabo la determinación de oligoelementos de muestras de residuo, no de muestras de fracciones, es decir, se analizaron cuatro muestras representativas de VFU finos, VFU gruesos, rechazo de la planta de envases y voluminosos, respectivamente, confeccionadas de manera artificial en función de los porcentajes de cada fracción obtenidos en el proceso de preparación de muestras.

El procedimiento se llevó a cabo siguiendo las indicaciones dictadas por la norma UNE-EN 15411:2012 [23]. Los análisis de oligoelementos se ha llevado a cabo por triplicado y los elementos analizados han sido As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V y Zn.

3.4.3.1. Digestión asistida por microondas

Las muestras sólidas no se pueden introducir directamente en los equipos de absorción atómica e ICP-MS. Lo primero que se llevó a cabo fue la digestión de las muestras para disolverlas y pasarlas a fase líquida.

La digestión es el método más empleado para disolver muestras sólidas y comprende el uso de ácidos minerales. En este caso, la digestión se ha llevado a cabo

en un recipiente cerrado a alta presión. Los ácidos que se suelen utilizar son el ácido nítrico o mezclas de ácido nítrico con sulfúrico.

El principal problema que mostraba este método era el lento calentamiento por convección de la disolución. Por ello en los últimos tiempos se está empleando el calentamiento con microondas, denominándose a esta técnica digestión asistida por microondas. El calentamiento es resultado de la variación del campo eléctrico de microondas [24].

El procedimiento se ha desarrollado siguiendo las pautas fijadas por la norma SW3051 [25].

Se pesaron aproximadamente 0.25 g de muestra de cada residuo llevando a cabo cada análisis por triplicado (3 muestras de cada residuo). Las muestras se secaron y se introdujeron en sendos recipientes de digestión. En cada uno de estos recipientes se añadieron 10 mL de ácido nítrico concentrado.

Se introdujeron las muestras en el digestor asistido por microondas con un programa de temperaturas en el cual, en primer lugar se produjo un aumento de temperatura hasta 175 °C en 5.5 minutos y después se mantuvo esta temperatura durante 4.5 min.

Una vez digerida la muestra, cada disolución se lleva a 50 mL con agua destilada.

Estas disoluciones se pudieron utilizar entonces para su análisis a través de técnicas de AAS de llama con generador de hidruros e ICP-MS.

3.4.3.2. Espectroscopía de absorción atómica de llama con generador de hidruros (HGAAS)

Se trata de una técnica de absorción atómica en la que, partiendo de una muestra líquida se lleva a cabo una vaporización y atomización de la misma mediante el uso de una llama. La muestra atomizada es arrastrada por un gas portador hasta un detector de absorción atómica en el cual cada átomo absorbe luz en una longitud de onda determinada dando lugar a un pico de absorción cuyo valor de absorbancia varía en función de la concentración de cada átomo en la muestra.

En el caso particular del espectrofotómetro con generación de hidruros, mostrado en la Fig. 3.12., la volatilización de los elementos a determinar se lleva a cabo mediante la utilización de un agente reductor, el borohidruro de sodio (NaBH_4) que convierte los iones disueltos en hidruros metálicos. Estas especies generadas son volátiles y se pueden transportar con ayuda de un gas portador hacia la celda de absorción. Una vez en la celda de absorción, la mezcla de gases generada debe ser calentada para que tenga lugar el proceso de atomización [26]. En este caso, este calentamiento se lleva a cabo con la ayuda de una llama a baja temperatura.

La determinación de la concentración de cada metal se llevó a cabo a través de la medida de la absorbancia siguiendo la ley de Lambert-Beer donde la concentración es proporcional a la absorbancia utilizando unas disoluciones estándar para cada metal de concentración conocida.



Fig. 3.12. Espectrofotómetro acoplado a un generador de hidruros

3.4.3.3. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inducido (ICP-MS)

Los análisis relacionados con esta técnica se llevaron a cabo en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

Un ICP-MS es un espectrómetro de masas capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental inorgánica de una muestra.

El esquema de funcionamiento se resume en la Fig. 3.13.:

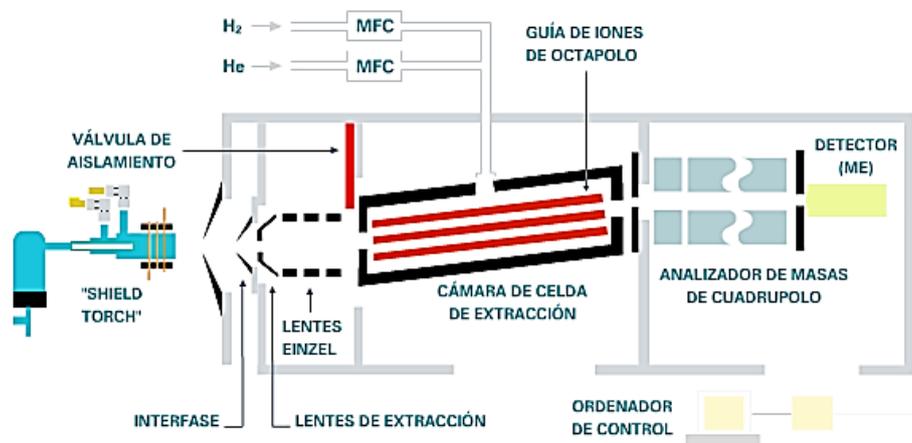


Fig. 3.13. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro de masas con fuente de acoplamiento inducido [27]

La muestra líquida es transformado en un fino aerosol en el sistema de introducción de (nebulizador y cámara de nebulización) el cual es arrastrado al interior del plasma ICP mediante una corriente de gas portador (Ar) [27].

Una vez en el plasma, dadas las altas temperaturas de operación (5000-10000 K), tiene lugar la desolvatación, atomización e ionización del analito. Los iones generados son extraídos al interior del analizador de masas a través de la interfase gracias a un gradiente de presión [27].

El enfoque de los iones a la entrada del analizador de masas se lleva a cabo mediante un sistema de lentes electrostáticas.

Los iones que llegan al analizador de masas son separados de acuerdo con su relación carga/masa.

A la salida del analizador de masas, los iones chocan con la superficie del detector. El más comúnmente empleado es el multiplicador de electrones secundarios (SEM) [27].

Cada ión que llega al detector genera un pulso eléctrico que es controlado por un sistema electrónico. La intensidad de señal para cada masa se expresa como cuentas por unidad de tiempo, como se observa en la Fig. 3.14.

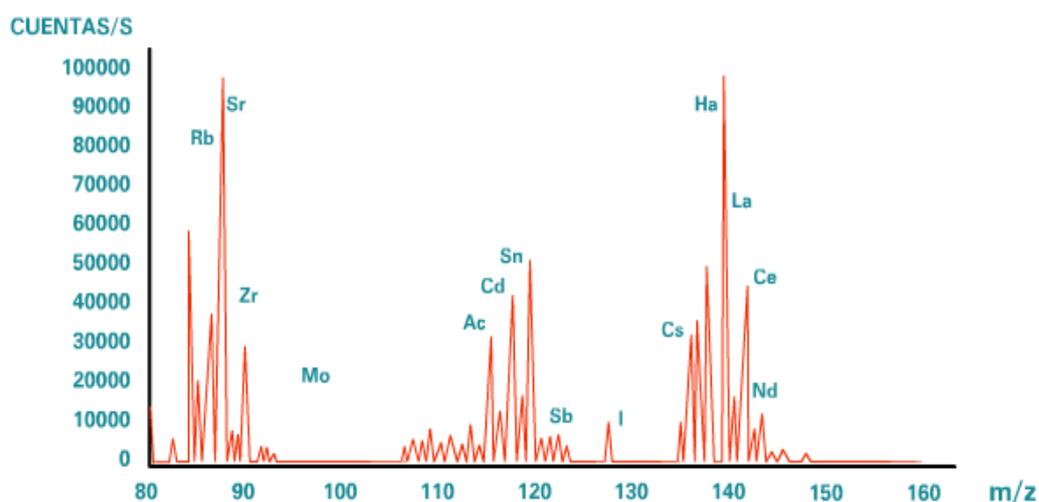


Fig. 3.14. Ejemplo de señal proporcionada por el detector del ICP-MS [27]

Para la determinación por ICP-MS se diluyeron las muestras que había sido digeridas, 1:10 con HNO₃ al 1 % y se añadió In en concentración de 10 ppb como patrón interno. Se midieron las muestras en el ICP-MS 7500. La determinación de la concentración se llevó a cabo con calibrado en HNO₃ 1 % e In como patrón interno.



Fig. 3.15. Espectrómetro de Masas de cuadrupolo tipo ICP-MS con celda de colisión (modelo HP 7500c de Agilent)

3.4.4. Contenido en cenizas y humedad

La determinación del contenido en cenizas se llevó a cabo siguiendo las directrices establecidas por la norma UNE-EN 15403:2011 [28].

Se pesaron una determinadas masas de cada fracción y se introdujeron en sendos crisoles en una estufa a 105°C durante 30 min. Acto seguido, se pesaron las diferentes fracciones sacadas de la estufa para determinar su contenido en humedad.

Posteriormente se introdujeron esas mismas muestras en una mufla durante 4 horas que se había encendido previamente y que se encontraba a 550 °C.

Una vez retiradas las muestras de la mufla, se pesaron para así calcular el contenido en cenizas de cada muestra.

3.4.5. Contenido en cloro

La norma UNE-EN 15408:2011 [29] recomienda llevar a cabo el análisis de cloruros utilizando una técnica de cromatografía iónica. En este caso, debido a problemas de disponibilidad del equipo, el análisis se ha llevado a cabo utilizando un electrodo selectivo de cloruros.

En primer lugar, se tomaron muestras de las diferentes fracciones de los residuos proporcionados por COGERSA. Con ayuda de una prensa hidráulica, se hicieron

pastillas con las diferentes muestras tal cual se realizó el proceso de determinación del poder calorífico.

Una vez hechas las pastillas, se llevó a cabo la combustión de las mismas por separado en un calorímetro adiabático mediante un procedimiento similar al de determinación del poder calorífico con una presión de oxígeno de 30 bar dentro de la bomba calorimétrica. Para cada determinación, en el interior de la bomba calorimétrica se introdujeron 10 mL de un líquido absorbente con ayuda de una pipeta en el que quedan retenidos los cloruros que se liberan en el proceso de combustión. Según la norma antes mencionada cuando las concentraciones de cloruros son bajas (~1 %) se puede utilizar agua destilada como agente absorbente [29].

Una vez finalizada la combustión, se extrajo el líquido remanente en la bomba calorimétrica y se llevó hasta 100 mL con agua destilada [29]. La concentración de cloruros se midió utilizando un electrodo selectivo de cloruros Crison 96 52 usando un electrodo de referencia de Ag/AgCl Crison 51 42 conectados ambos a un pHmetro Crison GLP 22, mostrados en la Fig 3.16.



Fig. 3.16. pHmetro Crison GLP 22 con electrodo de referencia Ag/AgCl y electrodo selectivo de cloruros

3.4.5.1. Calibrado del pHmetro

Este pHmetro ofrece una medida de la diferencia de potencial entre el electrodo selectivo de cloruros y el de referencia expresada en mV en función de la concentración de cloruros. Para convertir los datos de potencial en datos de

concentración fue preciso llevar a cabo un calibrado mediante disoluciones de NaCl tal como indica el fabricante.

Se prepararon nueve disoluciones de 50 mL con concentraciones crecientes de NaCl (10^{-4} , $2.5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $2.5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, 0.01, 0.05, 0.1 M) a partir de una disolución madre 0.1 M de 500 mL y se midieron los valores de potencial expresados por el pHmetro. Además de estas disoluciones, se midió la concentración de cloruros de un muestra que sólo contenía agua destilada y que se utilizó como blanco.

3.4.5.2. Muestra control

Para demostrar la fiabilidad del electrodo selectivo de cloruros, tal como indica la norma UNE-EN 15408:2011 [29], se sintetizó una muestra control con una concentración de cloruros conocida utilizando una quinona (2,6-dicloroquinona-4-cloroimida) como agente portador de cloro, y ácido benzoico como agente coadyuvante para asegurar la combustión.

Se prepararon dos muestras con una concentración en cloro aproximada de 1 % en peso.

El agente de aporte de cloro es la 2,6-dicloroquinona-4-cloroimida con fórmula molecular $C_6H_2Cl_3NO$ con un peso molecular de 210.45 g/mol. En la ecuación 3.4 se efectuó el cálculo de la cantidad de quinona que se necesita para que la concentración de cloro sea 1 %.

$$\frac{1 \text{ g Cl}}{100 \text{ g muestra}} \frac{1 \text{ mol Cl}}{35.5 \text{ g Cl}} \frac{1 \text{ mol } C_6H_2Cl_3NO}{3 \text{ mol Cl}} \frac{210.45 \text{ g } C_6H_2Cl_3NO}{1 \text{ mol } C_6H_2Cl_3NO} = 0.0198 \frac{\text{g } C_6H_2Cl_3NO}{\text{g muestra}} \quad (3.4)$$

Por tanto, una muestra de 1 g debe tener 0.0198 g de quinona y el resto hasta completar el gramo sería ácido benzoico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Fraccionamiento de residuos

En lo que respecta a la preparación de la muestra, a continuación se presentan los datos de composición referentes a cada una de las fracciones que componen estos residuos. Los datos de porcentaje másico obtenidos para cada fracción se han obtenido para muestras secadas previamente en estufa.

- *VFU finos*

Este residuo está constituido por una única fracción, es lo suficientemente homogéneo como para que no se haya llevado a cabo un fraccionamiento del mismo.

- *VFU*

Este residuo se ha dividido en tres fracciones diferenciadas y homogéneas que se encuentran presentes en las siguientes proporciones:

Tabla 4.1. Composición fraccional del residuo VFU

VFU	Masas fraccionales (g)			Porcentajes fraccionales (%)			Porcentaje medio (%)	Desviación estándar (σ)
	I	II	III	I	II	III		
<i>Fracciones</i>								
Plásticos gomas	32.38	90.03	60.53	45.2	69.5	67.6	60.78	13.50
Espumas	20.95	13.08	14.59	29.3	10.1	16.3	18.55	9.78
Textil	18.24	26.34	14.47	25.5	20.3	16.2	20.66	4.68
TOTAL	71.57	129.45	89.59	100	100	100	100	

- *Voluminosos*

Este residuo se ha dividido en tres fracciones diferenciadas y homogéneas que se encuentran presentes en las siguientes proporciones:

Tabla 4.2. Composición fraccional del residuo voluminoso

VOLUMINOSOS	Masas fraccionales (g)			Porcentajes fraccionales (%)			Porcentaje medio (%)	Desviación estándar (σ)
	I	II	III	I	II	III		
<i>Fracciones</i>								
Espumas	16.4	10.28	11.41	27.0	13.9	11.1	17.34	8.48
Celulósico	27.0	45.96	60.78	44.5	62.4	59.1	55.30	9.54
Textil	17.4	17.47	30.65	28.6	23.7	29.8	27.35	3.22
TOTAL	60.8	73.71	102.84	100	100	100	100	

- *Rechazo de la planta de tratamiento de envases*

Este residuo se ha dividido en cuatro fracciones diferenciadas y homogéneas que se encuentran presentes en las siguientes proporciones:

Tabla 4.3. Composición fraccional del residuo de rechazo de la planta de tratamiento de envases

RECHAZO ENVASES	Masas fraccionales (g)			Porcentajes fraccionales (%)			Porcentaje medio (%)	Desviación estándar (σ)
	I	II	III	I	II	III		
<i>Fracciones</i>								
Celulósico	0	25.52	18.61	0.0	22.4	27.4	16.61	14.60
Plásticos ligeros	20.71	22.08	10.88	17.0	19.4	16.0	17.47	1.74
Envases	92.27	47.21	36.32	75.7	41.5	53.5	56.88	17.34
Textil	8.97	18.99	2.1	7.4	16.7	3.1	9.04	6.95
TOTAL	121.95	113.8	67.91	100	100	100	100	

Las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 contienen datos de las masas de cada una de las fracciones que componen los residuos objeto de estudio. Además se calculó la composición másica de cada una de estas fracciones en estos residuos junto con los datos medios de composición y la desviación estándar de cada fracción en las diferentes muestras con respecto a la media.

Hay algunas fracciones en las que la desviación estándar de su composición es elevada, superior a un 10 %, pero, sin embargo, estas desviaciones son asumibles dado que, a lo largo del año se producen variaciones en la composición de estos residuos superiores a las halladas en este caso. Estas variaciones pueden deberse a factores tales como: cambios de hábitos en la población, variaciones estacionales, etc [30].

4.2. Caracterización morfológica

Para que los residuos puedan ser utilizados como CSR en plantas cementeras, la granulometría del residuo es uno de los parámetros clave.

En el proceso de caracterización morfológica se han tomado partículas de cada fracción al azar y se ha estimado, con ayuda de un hoja de papel cuadrículado, la dimensión media de estas partículas.

- *Rechazo planta clasificación de envases - fracción celulósicos*

Las partículas de esta fracción, cuyo aspecto se puede apreciar en la Fig 4.1, son bidimensionales con 2-8 mm de largo y 2-5 mm de ancho. Tomando los valores intermedios de longitud y anchura, y aplicando la ecuación contenida en la Tabla 3.2

para partículas bidimensionales, el diámetro medio equivalente de estas partículas sería **4.72 mm**.



Fig. 4.1. Partículas de la fracción celulósica del residuo de rechazo procedente de la planta de clasificación de envases

- *Rechazo planta clasificación de envases - fracción envases*

Las partículas correspondientes a esta fracción, cuyo aspecto se puede observar en la Fig. 4.2, son bidimensionales y tienen una longitud de 6-8 mm y una anchura de 2-5 mm. Tomando los valores intermedios de longitud y anchura, y aplicando la ecuación contenida en la Tabla 3.2 para partículas bidimensionales, el diámetro medio equivalente de estas partículas sería **5.59 mm**.



Figura 4.2. Partículas de la fracción de envases del residuo de rechazo procedente de la planta de clasificación de envases

- *Rechazo planta clasificación de envases - fracción plásticos ligeros*

Las partículas de esta fracción, cuyo aspecto se muestra en la Fig. 4.3, son bidimensionales con una longitud de 20-25 mm y una anchura de 15-20 mm. Tomando los valores intermedios de longitud y anchura, y aplicando la ecuación contenida en la Tabla 3.2 para partículas bidimensionales, el diámetro medio equivalente de estas partículas es **22.4 mm**.



Fig. 4.3. Partículas de la fracción de plásticos ligeros del residuo de rechazo procedente de la planta de clasificación de envases

- *Rechazo planta clasificación de envases - fracción textil*

En este caso, se trata de una fracción especial puesto que mientras algunas de las partículas de textil son y tienen entre 10-20 mm de largo y ancho que, tomando los valores intermedios de longitud y anchura aplicando la ecuación contenida en la Tabla 3.2 para partículas bidimensionales arroja un valor de diámetro medio equivalente de **16.92 mm**, hay otras partículas que se podrían considerar unidimensionales con longitudes de hasta 50 mm, como se muestra en la Fig. 4.4.



Fig. 4.4. Partículas de la fracción textil del residuo de rechazo procedente de la planta de clasificación de envases

- *Residuos de VFU - fracción plásticos y gomas*

Las partículas de esta fracción, como se muestra en la Fig. 4.5, son bidimensionales con una longitud de 5-10 mm y una anchura de 2-5 mm. Tomando los valores intermedios de longitud y anchura, y aplicando la ecuación contenida en la Tabla 3.2 para partículas bidimensionales, el diámetro medio equivalente de este tipo de partículas sería **5.78 mm**. La forma de las partículas en éste y muchos casos se debe a la arbitrariedad del proceso de corte (corte manual) que hace que las partículas de una misma fracción no tengan la misma forma.



Fig. 4.5. Partículas de la fracción de plásticos y gomas del residuo de VFU

- *Residuos de VFU - fracción espumas*

Las partículas de esta fracción, mostradas en la Fig 4.6, son tridimensionales con una longitud de 5-10 mm, una anchura de unos 5 mm y una altura de 2-5 mm. Tomando los valores intermedios de longitud, anchura y altura, y aplicando la ecuación contenida en la Tabla 3.2 para partículas tridimensionales, el diámetro medio equivalente de este tipo de partículas sería **6.3 mm**.



Fig. 4.6. Partículas de la fracción de espumas del residuo de VFU

- *Residuos de VFU - fracción textil-celulósica*

Las partículas de material celulósico son bidimensionales, como se muestra en la Fig. 4.7, con una longitud y una anchura de unos 10 mm. Tomando los valores intermedios de longitud y anchura, y aplicando la ecuación contenida en la Tabla 3.2 para partículas bidimensionales, el diámetro medio equivalente en este caso sería **11.28 mm**.



Fig. 4.7. Partículas bidimensionales de la fracción textil-celulósica del residuo de VFU

Mientras que las partículas de material textil, mostradas en la Fig. 4.8, son partículas que pueden considerarse unidimensionales con longitudes de 20-25 mm que pueden ser reducidas mediante técnicas de corte y compactación.



Fig. 4.8. Partículas unidimensionales de la fracción textil-celulósica del residuo de VFU

- *Residuos de voluminosos - fracción textil*

Las partículas de esta fracción, mostradas en la Fig 4.9, son bidimensionales con una longitud de 10-15 mm y una anchura de 5-10 mm. Tomando los valores intermedios de longitud y anchura, y aplicando la ecuación contenida en la Tabla 3.2 para partículas bidimensionales, el diámetro medio equivalente de partícula sería **10.92 mm**.



Fig. 4.9. Partículas bidimensionales de la fracción textil del residuo voluminoso

- *Residuos de voluminosos - fracción celulósica*

Las partículas de esta fracción son, tal y como se muestra en la Fig. 4.10, en el caso de las partículas mayores, bidimensionales con una morfología de 5-10 mm de largo por 5-10 mm de ancho. Tomando los valores intermedios de longitud y anchura, y aplicando la ecuación contenida en la Tabla 3.2 para partículas bidimensionales, el diámetro medio equivalente sería **8.46 mm**.



Fig. 4.10. Partículas bidimensionales de la fracción celulósica del residuo voluminoso

- *Residuos de voluminosos - fracción espumas*

Las partículas de esta fracción, mostradas en la Fig. 4.11, son tridimensionales con una longitud de 15-20 mm, una anchura de 5-15 mm y una altura de 2-5 mm. Tomando los valores intermedios de longitud, anchura y altura, y aplicando la ecuación contenida en la tabla 3.2 para partículas tridimensionales, el diámetro medio equivalente sería **10.54 mm**.



Figura 4.11. Partículas tridimensionales de la fracción de espumas del residuo voluminoso

En ninguna de las fracciones trituradas que se presentan se incumple el requisito de granulometría de las plantas cementeras asturianas de un tamaño máximo permitido de 100 mm. El diámetro medio equivalente de partícula hallado para cada caso cabe esperar que sea mayor que el que se pueda obtener en la realidad ya que las técnicas de molienda y trituración de las industrias cementeras son mucho más eficaces que las técnicas utilizadas en el laboratorio.

4.3. Determinación del poder calorífico

4.3.1. Cálculo de la capacidad calorífica

En la Tabla 4.4 se pueden observar los datos de masa, temperatura inicial y temperatura final mostradas por el calorímetro para cada uno de los experimentos de la combustión de las pastillas de ácido benzoico utilizadas para el cálculo de la capacidad calorífica del calorímetro.

Tabla 4.4. Datos para el cálculo de la capacidad calorífica

Pastilla	Masa (g)	T _{inicial} (K)	T _{final} (K)
I	0.9987	-2.568	0.458
II	0.9920	-3.747	-0.759
III	1.0020	-2.776	0.248

Sustituyendo estos datos en la Eq. 3.1 y sabiendo que el poder calorífico del ácido benzoico H_{AB} es 26460 J/g, según los datos técnicos contenidos en el envase de este producto, se obtuvieron los siguientes resultados:

$$C = \frac{H_{AB}m_{AB} + Q_F}{\Delta T} \quad (3.1)$$

$$C_I = 8749.37 \frac{J}{K}$$

$$C_{II} = 8801,31 \frac{J}{K}$$

$$C_{III} = 8784.03 \frac{J}{K}$$

Calculando el valor medio de los anteriores resultados para la capacidad calorífico se obtiene:

$$C_{media} = 8778,24 J/K$$

4.3.2. Cálculo del poder calorífico superior

En la Tabla 4.5 se indican los valores de masa de muestra, temperatura inicial y final mostrada por el calorímetro para cada una de las fracciones que conforman los residuos que se están estudiando. La determinación del poder calorífico para cada fracción se ha llevado a cabo por duplicado.

Aunque la norma UNE-EN 15400:2011 [15] para la determinación de poder calorífico de CSR indica que las muestras han de tener una masa aproximada de 1 g, en algunos casos, no se ha podido utilizar dicha cantidad de muestra debido a problemas de granulometría, la molienda no es lo suficientemente buena como para obtener tamaños de partícula pequeños que permitan introducir una mayor masa de muestra en el recipiente para obtener pastillas de muestra.

No obstante, como se demostrará a continuación, los resultados obtenidos son fiables ya que, en el caso de algunos duplicados, se han utilizado muestras inferiores a 1 g de manera intencionada para confirmar la fiabilidad del análisis.

Tabla 4.5. Datos procedentes de la combustión de muestras de cada fracción

Residuo	Fracción	Masa (g)	T _{inicial} (K)	T _{final} (K)	ΔT (K)
VFU finos	VFU finos	1.4364	-0.077	1.601	1.678
		1.0291	-0.135	1.069	1.204
VFU	Plásticos	1.0029	23.939	27.957	4.018
		0.9865	24.256	28.281	4.025
	Espumas	0.4184	23.941	25.230	1.289
		0.4122	-0.830	0.427	1.257
	Textil	0.9893	24.079	26.164	2.085
		0.3997	-0.506	0.312	0.818
Voluminosos	Celulósico	0.9705	-0.533	1.563	2.096
		0.7707	-3.300	-1.684	1.616
	Textil	0.8055	23.548	25.647	2.099
		0.6887	-0.223	1.808	2.031
	Espumas	0.5746	-0.458	1.340	1.798
		0.4809	23.868	25.327	1.459
Rechazo envases	Celulósico	0.9199	23.467	25.193	1.726
		0.5242	-0.195	0.809	1.004
	Envases	0.9175	-0.337	2.799	3.136
		0.9993	3.450	6.832	3.382
	Plásticos ligeros	0.4948	24.029	26.461	2.432
		0.9112	-2.736	1.173	3.909
	Textil	0.6840	0.156	1.892	1.736
		0.7527	24.004	25.894	1.890

En la Tabla 4.6 se pueden observar los datos de poder calorífico superior en base seca hallados para cada muestra, para cada fracción y para el residuo global. Para poder calcular los datos de poder calorífico inferior necesarios para poder clasificar cada residuos como CSR, es necesario conocer la composición en hidrógeno de cada residuo y, por tanto, estos datos aparecerán más adelante en la comparativa entre el poder calorífico experimental y el teórico calculado a través de los modelos empíricos mencionados en el apartado de procedimiento experimental.

Tabla 4.6. Datos de poder calorífico superior en base seca para cada fracción y residuo global

Residuo	Fracción	PCS _{bs} (kcal/kg)	<PCS _{bs} > fracción (kcal/kg)	<PCS _{bs} > residuo (kcal/kg)
VFU finos	VFU finos	2445.0	2445.2	2445.2
		2445.3		
VFU	Plásticos	8401.7	8479.0	7239.1
		8556.3		
	Espumas	6441.2	6408.2	
		6375.1		
	Textil	4413.9	4340.9	
		4267.9		
Voluminosos	Celulósico	4523.2	4455.5	5173.6
		4387.9		
	Textil	5457.6	5816.7	
		6175.8		
	Espumas	6550.5	6448.5	
		6346.5		
Rechazo envases	Celulósico	3927.3	3963.4	6877.0
		3999.4		
	Envases	7164.9	7130.2	
		7095.4		
	Plásticos ligeros	10297.9	9646.9	
		8996.0		
Textil	5312.5	5284.9		
	5257.3			

4.4. Análisis composicional de residuos

4.4.1. Análisis elemental. Determinación del contenido en cenizas y humedad

En el análisis elemental llevado a cabo por el analizador Vario EL, se obtienen datos de composición de las diferentes fracciones en nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre. Para obtener los datos de composición de oxígeno de las diferentes fracciones, necesarios en la utilización de los modelos empíricos para la determinación del poder calorífico teórico, se puede aplicar la siguiente ecuación:

$$C_{(\%)} + H_{(\%)} + N_{(\%)} + S_{(\%)} + O_{(\%)} + Z_{(\%)} = 100 \quad (4.1)$$

siendo:

$C_{(\%)}, H_{(\%)}, N_{(\%)}, S_{(\%)}, O_{(\%)}, Z_{(\%)}$: composición porcentual de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, oxígeno y cenizas, respectivamente.

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados del contenido en cenizas y humedad para cada una de las fracciones objeto de estudio. El porcentaje de cenizas y humedad está expresado por masa de muestra seca

Tabla 4.7. Determinación del porcentaje de cenizas y humedad de cada fracción

Residuo	Fracción	$M_{\text{muestra húmeda}}(\text{g})$	$M_{\text{muestra seca}}(\text{g})$	$M_{\text{cenizas}}(\text{g})$	Cenizas (%)	Humedad (%)
VFU finos	VFU finos	7.46	7.19	5.07	70.51	3.76
	Plásticos	21.3	21.22	0.85	4.01	0.38
VFU	Espumas	8.88	8.66	3.95	45.61	2.54
	Textil	5.22	5.09	2.06	40.47	2.55
Voluminosos	Celulósicos	4.17	3.85	0.03	0.78	8.31
	Textil	4.15	4.08	0.09	2.21	1.72
	Espumas	2.47	2.42	0.14	5.79	2.07
Rechazo envases	Celulósicos	3.32	3.04	0.78	25.66	9.21
	Envases	5.73	5.44	0.33	6.07	5.33
	Plásticos ligeros	4.35	4.29	0.28	6.53	1.40
	Textil	5.23	5.13	0.28	5.46	1.95

En lo que respecta al contenido en humedad, según la Tabla 2.5 en el apartado de humedad relativa máxima, ninguna de las fracciones alcanza el límite del 15 % en humedad, por tanto, en todos los casos se cumple este requerimiento específico de las industrias cementeras [16].

En la Tabla 4.8, se presentan los valores de análisis elemental, cenizas y oxígeno de las fracciones que conforman los residuos, así como los valores medios ponderados de composición elemental y cenizas para cada residuo.

Los datos contenidos en la Tabla 4.9 se utilizarán a la hora de calcular el poder calorífico inferior teórico para cada residuo a través de una serie de modelos empíricos.

Tabla 4.8. Datos obtenidos en el análisis elemental de las fracciones objeto de estudio

Residuo	Fracción	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	Z (%)	O (%)
VFU finos	Finos	0.32	8.30	1.07	0.72	70.51	19.08
VFU	Plásticos	0.45	83.20	14.80	0.51	6.04	-----
	Espumas	3.92	52.78	7.15	0.44	26.76	8.95
	Textil	2.36	54.57	4.13	0.41	36.14	2.39
Voluminosos	Celulósicos	0.86	47.88	6.52	0.40	0.78	43.57
	Espumas	5.85	58.13	8.55	0.45	5.79	24.83
	Textil	2.41	53.21	4.52	0.36	2.21	33.71
Rechazo envases	Celulósicos	0.59	37.37	5.14	0.96	25.66	30.29
	Envases	0.21	72.19	8.67	0.28	6.07	12.59
	Plásticos ligeros	1.18	72.09	10.76	0.84	6.53	8.60
	Textil	0.73	56.78	4.03	0.51	5.46	36.53

Tabla 4.9. Datos medios ponderados de análisis elemental para cada residuo

Residuo	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	Z (%)	O (%)	Humedad (%)
VFU finos	0.32	8.30	1.07	0.72	70.51	19.08	3.76
VFU	1.49	71.63	11.18	0.48	16.10	2.15	1.2
Voluminosos	2.15	51.12	6.33	0.40	2.04	37.62	5.5
Rechazo envases	0.49	65.00	8.03	0.51	9.35	17.00	5.0

4.4.2. Determinación del contenido en metales por técnicas de absorción atómica e ICP-MS

En la Tabla 4.10, se presentan los valores de concentración de aquellos oligoelementos que están incluidos en la norma UNE-EN 15411:2012 [23] junto a sus concentraciones límite indicadas en la Tabla 2.4.

En la misma tabla se pueden observar las concentraciones de cada metal en mg por kg de muestra y obtenidas por la técnica de absorción atómica (columna de la izquierda de cada metal) e ICP-MS (columna de la derecha de cada metal). Por lo general, los resultados son similares en ambos casos; sin embargo, en aquellos metales que se encuentran en menor proporción, como es el caso de Hg, el ICP-MS es mucho más potente proporcionando resultados más precisos debido a que esta técnica posee un límite de detección menor que en el caso de la absorción atómica.

En cuanto a los datos, en rojo aparecen aquellos valores de concentraciones que exceden el máximo indicado por la agencia EURITS. Como se puede apreciar los residuos de VFU y VFU finos exceden la concentración máxima indicada para la mayoría de los metales. Estos residuos podrían dar lugar a problemas relacionados con la composición en metales pesados del clínker del cemento como se había comentado en el apartado de estado del conocimiento.

En la tabla 4.11 aparecen los resultados de la concentración de algunos elementos que menciona la norma UNE 15411 pero que sólo fueron determinados por ICP-MS. Por otro lado, es preciso comentar que ninguno de los residuos que se están estudiando supera la concentración de mercurio permitida por EURITS indicada en la Tabla 2.4.

De los metales que se presentan en las tablas 4.10, el Fe es uno de los pocos que no tiene una concentración máxima establecida, ello se debe al hecho de que es uno de los componentes del clínker de cemento y su presencia en el CSR es beneficiosa ya que permite un ahorro importante en materias primas de hierro adicionales.

Tabla 4.10. Análisis cuantitativo de metales

Muestra (M)	N	M digerida (g)	M seca (g)	V final (mL)	Hg (mg/kg M) Val.lim: 2	Cd (mg/kg M) Val.lim: 10	Cr (mg/kg M) Val.lim: 200	Fe (mg/kg M)	Mn (mg/kg M) Val.lim: 200	Ni (mg/kg M) Val.lim: 200	Pb (mg/kg M) Val.lim: 200	Zn (mg/kg M) Val.lim: 500	Al (mg/kg M)									
	1	0.26	0.25	50	<48.08	<9.62	100	88	8327	112	92	46	63	1423	250	3712	650	4808	4692			
VFU	2	0.20	0.20	50	<62.50	0.10	<12.5	1.40	113	115	10625	8900	125	118	55	83	1425	1125	3825	1123	5000	5000
	3	0.21	0.21	50	<59.52	0.10	<11.9	1.19	133	133	10714	9095	136	131	64	83	1452	1140	3810	1183	5238	5238
	1	0.35	0.35	50	<35.71	0.10	<7.14	2.76	317	287	66714	49420	641	544	233	227	1800	1404	3786	126	41714	35714
VFU finos	2	0.28	0.28	50	<44.64	0.07	<8.93	4.68	411	366	54107	40357	530	589	839	809	2000	1543	4018	313	64107	39643
	3	0.25	0.25	50	<50.00	<0.04	<10.00	0.40	400	406	54200	41800	688	614	388	422	2140	362	3900	6000	71000	72000
	1	0.25	0.23	50	<50.00	0.22	<10.00	0.16	530	514	536	818	70	62	<26	9	40	56	58	70	<1000	210
Voluminosos	2	0.22	0.21	50	<56.82	0.09	<11.36	0.16	1693	1693	493	1448	55	48	<30	8	45	55	61	80	<1136	173
	3	0.23	0.22	50	<54.35	<0.04	<10.87	0.02	4674	5957	713	704	63	87	<28	5	43	17	72	18	<1087	320
	1	0.23	0.22	50	<54.35	0.17	<10.87	0.26	<20	11	991	887	37	26	<28	6	43	37	87	97	45000	41087
Rechazo envases	2	0.22	0.21	50	<56.82	0.11	<11.36	0.23	<20	7	998	1261	43	50	<30	10	45	57	102	105	32500	46591
	3	0.22	0.21	50	<56.82	<0.05	<11.36	0.02	<20	11	818	636	32	30	<30	5	45	5	159	37	29318	29091

Tabla 4.11. Análisis cuantitativo de metales determinados por ICP-MS

Muestra (M)	N	M digerida (g)	M seca (g)	V final (mL)	As (mg/kg M) Valor lim: 10	Ba (mg/kg M)	Co (mg/kg M) Valor lim: 200	Mo (mg/kg M) Valor lim: 20	Sb (mg/kg M) Valor lim: 10	Se (mg/kg M) Valor lim: 10	Tl (mg/kg M) Valor lim: 2	V (mg/kg M) Valor lim: 200
VFU	1	0.26	0.25	50	1.65	92.40	4.90	20.26	1.81	0.19	0.02	5.27
	2	0.20	0.20	50	1.58	564.90	3.50	15.19	11.29	0.42	0.04	4.98
	3	0.21	0.21	50	1.67	571.19	6.19	19.23	9.06	0.40	0.06	5.25
VFU finos	1	0.35	0.35	50	0.44	7432.21	20.29	72.69	8.94	0.04	0.12	37.71
	2	0.28	0.28	50	1.06	2892.87	22.79	61.15	9.25	0.04	0.10	54.31
	3	0.25	0.25	50	0.73	1060.21	14.87	34.81	1.83	0.04	0.02	25.46
Voluminosos	1	0.25	0.23	50	0.33	74.04	0.65	1.15	1.96	0.04	0.02	0.94
	2	0.22	0.21	50	0.29	33.27	0.60	1.92	3.10	0.04	0.02	0.88
	3	0.23	0.22	50	0.42	8.13	0.31	1.00	0.19	0.04	0.02	1.17
Rechazo envases	1	0.23	0.22	50	0.21	19.96	0.94	1.15	10.87	0.04	0.02	3.73
	2	0.22	0.21	50	0.46	28.52	1.37	0.96	11.60	0.04	0.02	4.10
	3	0.22	0.21	50	0.27	11.50	1.44	0.53	4.98	0.04	0.02	2.06

4.4.3. Análisis de cloro

4.4.3.1. Calibrado del electrodo selectivo

Los datos utilizados para la elaboración de la recta de calibrado se muestra en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Datos de concentración de cloruros y potencial medido para el calibrado

E (mV)	Concentración, C_c (mol/L)	$(-)\log C_c$
216	0.0001	4
196	0.00025	3.602
182	0.0005	3.301
168	0.001	3
146	0.0025	2.602
130	0.005	2.301
113	0.01	2
75	0.05	1.301
60	0.1	1

En la Fig. 4.12 se muestra la relación entre el valor del potencial medido debido a la presencia de cloruros frente al logaritmo de la concentración de cloruros de la disolución.

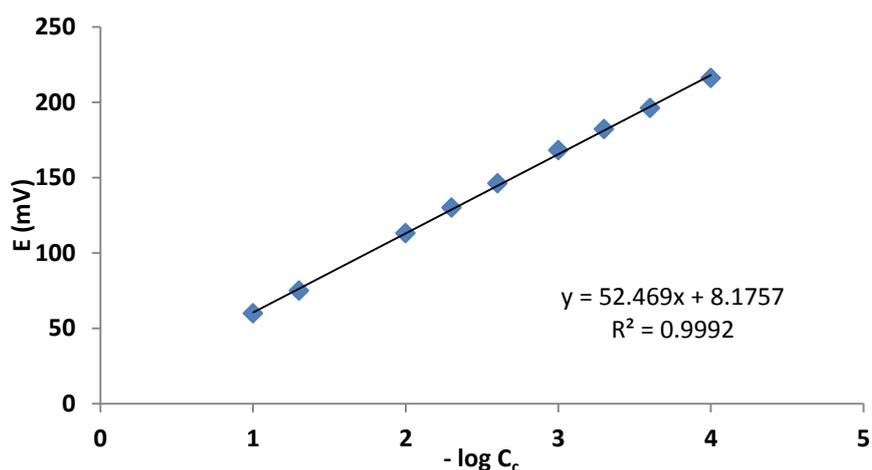


Fig. 4.12. Recta de calibrado de potencial medido frente a concentración de cloruros

Con ayuda de esta recta de calibrado se puede hallar la concentración de cloruros de una muestra para una disolución con un valor de potencial conocido utilizando la siguiente ecuación:

$$C_c = 10^{\left(\frac{E-8.1757}{52.469}\right)} \quad (4.2)$$

4.4.3.2. Muestra control

En la Tabla 4.13 se muestran los resultados del contenido en cloro de la muestra según el análisis llevado a cabo con el electrodo selectivo de cloruros. Las concentraciones de cloro se han obtenido utilizando la Eq.4.2.

El blanco es una muestra del agua destilada utilizada en la medida de la concentración de cloruros. La concentración efectiva de cloruros (C_c efectiva) es la concentración de la disolución donde quedan retenidos los cloruros desprendidos durante la combustión de cada muestra menos la concentración de cloruros correspondiente al agua destilada por sí sola.

Tabla 4.13. Comprobación de la fiabilidad de la técnica de medida de cloruros

Muestra (M)	E (mV)	M _m (g)	V _m (mL)	(-)log C _c	C _c (mol Cl/L)	C _c efectiva (mol Cl/L)	% Cl (g Cl/g m)
BLANCO	230	-----	100	4.23	5.92 10 ⁻⁵	-----	-----
Muestra control I	142	1.0017	100	2.55	2.81 10 ⁻³	2.76 10 ⁻³	0.977%
Muestra control II	140	1.0017	100	2.51	3.07 10 ⁻³	3.01 10 ⁻³	1.068%

Como se puede apreciar en la tabla anterior, el porcentaje en cloruros de las muestras control obtenido por análisis con electrodo selectivo de cloruros es muy cercano al 1 %, por tanto, se demuestra que la técnica de análisis empleada es totalmente fiable.

4.4.3.3. Determinación del contenido en cloro

En la siguiente tabla se muestra el contenido en cloro de cada una de las fracciones de residuo. No se ha medido el contenido en cloro del residuo VFU finos debido a que los valores de poder calorífico y de la concentración de metales pesados no se consideraron adecuados para su utilización como CSR por parte de COGERSA.

En COGERSA se buscaba que el contenido en cloro de los residuos objeto de estudio fuera menor del 1 %. Aunque en una de las fracciones el contenido en cloro se disparó por encima del 2 % como se puede observar en la Tabla 4.14, a la hora de calcular el contenido medio ponderado de cada residuo, ninguno de ellos supera la concentración del 1 %, como muestra la Tabla 4.15, y, por tanto, a falta de llevar a cabo una clasificación de los residuos en función de su contenido en cloro, se podría decir que, desde este punto de vista, todos los residuos serían válidos para ser empleados como CSR.

Tabla 4.14. Contenido en cloro de cada fracción de residuo

Residuo	Fracción	E (mV)	M _M (g)	V _M (mL)	(-)log C _c	Cc efectiva (mol/L)	% Cl (g Cl/g muestra)
VFU	Espumas	186	0.5294	100	3.39	3.49 10 ⁻⁴	0.234%
	Plásticos	202	0.6824	100	3.69	1.43 10 ⁻⁴	0.074%
	Textil	136	0.5132	100	2.44	3.60 10 ⁻³	2.493%
Voluminosos	Celulósicos	187	0.9700	100	3.41	3.31 10 ⁻⁴	0.121%
	Espumas	212	0.5163	100	3.88	7.12 10 ⁻⁵	0.049%
	Textil	206	0.7068	100	3.77	1.11 10 ⁻⁴	0.056%
Rechazo envases	Envases	206	0.5042	100	3.77	1.11 10 ⁻⁴	0.078%
	Celulósicos	197	0.484	100	3.60	1.93 10 ⁻⁴	0.141%
	Textil	196	0.9277	100	3.58	2.04 10 ⁻⁴	0.078%
	Plásticos ligeros	207	0.2976	100	3.79	1.03 10 ⁻⁴	0.123%

Tabla 4.15. Contenido en cloro medio ponderado de cada residuo

RESIDUO	% Cl (g Cl/g muestra)
VFU	0.091 %
Voluminosos	0.637 %
Rechazo envases	0.096 %

4.5. Clasificación de los residuos como CSR

4.5.1. Comparativa del poder calorífico experimental y teórico

Una vez obtenidos los resultados de poder calorífico de cada una de las fracciones, se quiso establecer una comparativa entre los datos obtenidos a nivel de laboratorio con los datos arrojados por una serie de modelos teóricos que se basan en la predicción de los valores de poder calorífico en función de la composición elemental de las muestras.

Las ecuaciones contenidas en la Tabla 4.16 permiten establecer predicciones del poder calorífico superior en el caso de residuos sólidos urbanos.

Tabla 4.16. Modelos empíricos para el cálculo del PCS

Nombre	Ecuación	Fuente
Dulong	$PCS = 81C + 342.5 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 22.5S - 6(9H - W)$	[31,32]
Scheurer-Kestner	$PCS = 81 \left(C - \frac{3}{4}O \right) + 342.5H + 22.5S + 57 \cdot \frac{3}{4}O - 6(9H - W)$	[31,32]
Steuer	$PCS = 81 \left(C - \frac{3}{8}O \right) + 57 \cdot \frac{3}{8}O + 345 \left(H - \frac{O}{10} \right) + 25S - 6(9H - W)$	[31,32]
Chang	$PCS = 8561.11 + 179.72H - 63.89S - 111.17O - 91.11Cl - 66.94N$	[31,33]

siendo:

PCS: poder calorífico superior, en kcal/kg.

C: contenido en carbono de la muestra, en porcentaje másico.

O: contenido en oxígeno de la muestra, en porcentaje másico.

H: contenido en hidrógeno de la muestra, en porcentaje másico.

W: contenido en humedad de la muestra, en porcentaje másico.

S: contenido en azufre de la muestra, en porcentaje másico.

Z: contenido en cenizas de la muestra, en porcentaje másico.

Cl: contenido en cloro de la muestra, en porcentaje másico.

Todas las ecuaciones mostradas en la Tabla 4.16 se usan para predecir el poder calorífico superior de residuos sólidos urbanos. La ecuación de Chang, usada en una gran cantidad de modelizaciones teóricas relativas al poder calorífico correspondientes a diferentes residuos, presenta unos resultados con un error medio relativo con respecto a los datos experimentales menor (1.48 %) en comparación con la ecuación de Dulong con un error del 5.54 % [34]. En el caso de las ecuaciones de Dulong, Scheurer-Kestner y Steuer, para experimentos llevados a cabo con 40 muestras con unos valores de composición elemental conocida, presentan valores de los coeficientes de regresión de $R^2=0.58$, $R^2=0.70$ y $R^2=0.56$, respectivamente [31].

Con todos estos datos, se va a establecer una comparación entre los valores experimentales de PCS para cada fracción y los valores predichos por los diferentes modelos teóricos.

En la Fig. 4.13 se muestra una comparativa entre los valores de PCS para cada fracción y el valor de PCS predicho por la ecuación de Dulong junto con la constante de regresión.

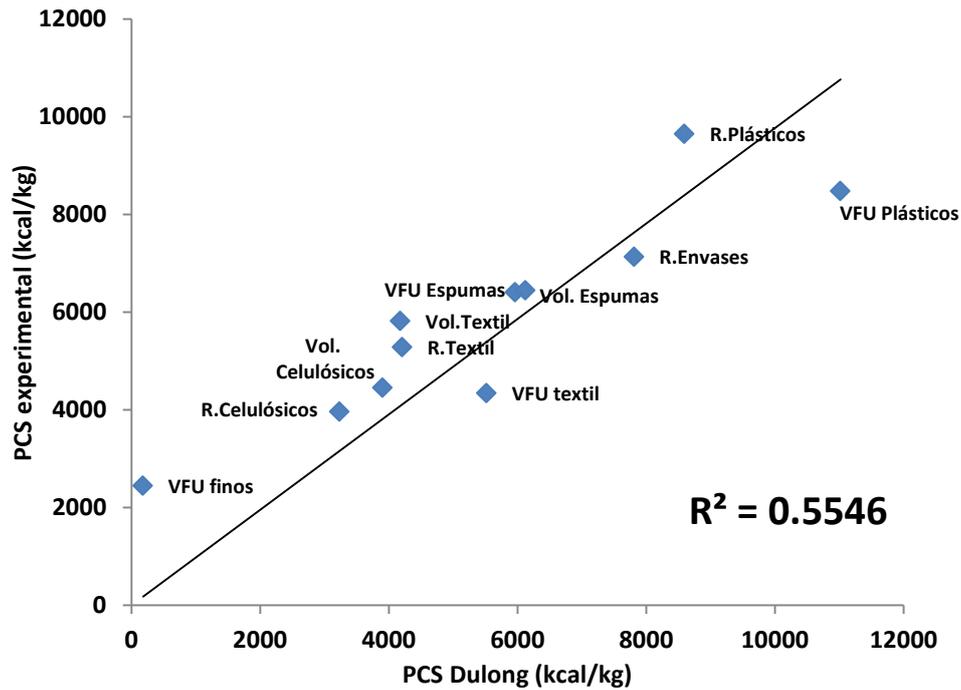


Fig. 4.13. Comparativa de PCS experimental frente a PCS Dulong

En la Fig. 4.14 se muestra un gráfico comparativo entre el PCS hallado en el laboratorio para cada fracción y el PCS hallado utilizando la ecuación Scheurer-Kestner junto con la constante de regresión.

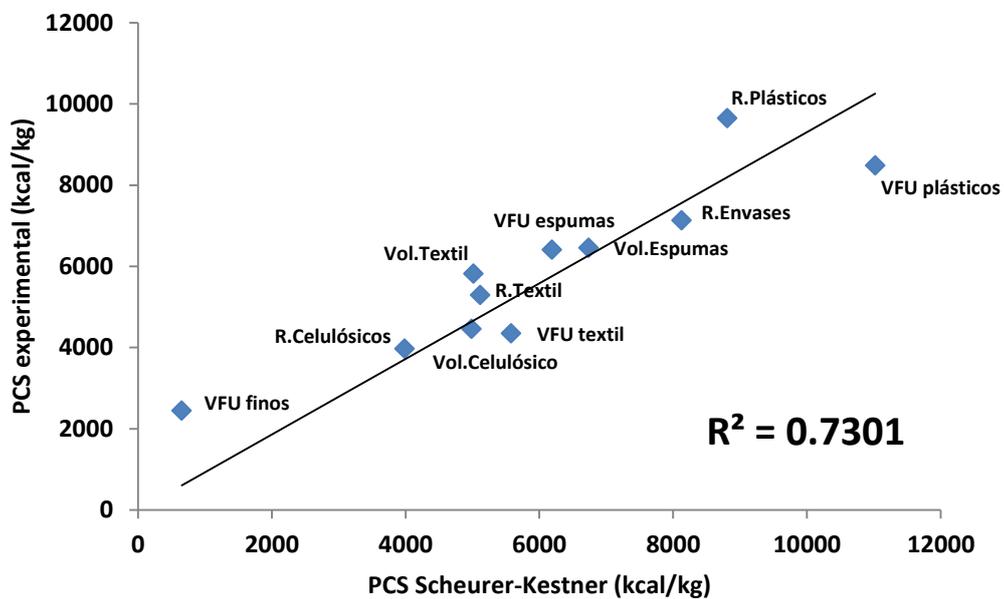


Fig. 4.14. Comparativa de PCS experimental frente a PCS Scheurer-Kestner

En la Fig. 4.15 se muestra un gráfico comparativo entre el PCS hallado en el laboratorio para cada fracción y el PCS hallado utilizando la ecuación Steuer junto con la constante de regresión.

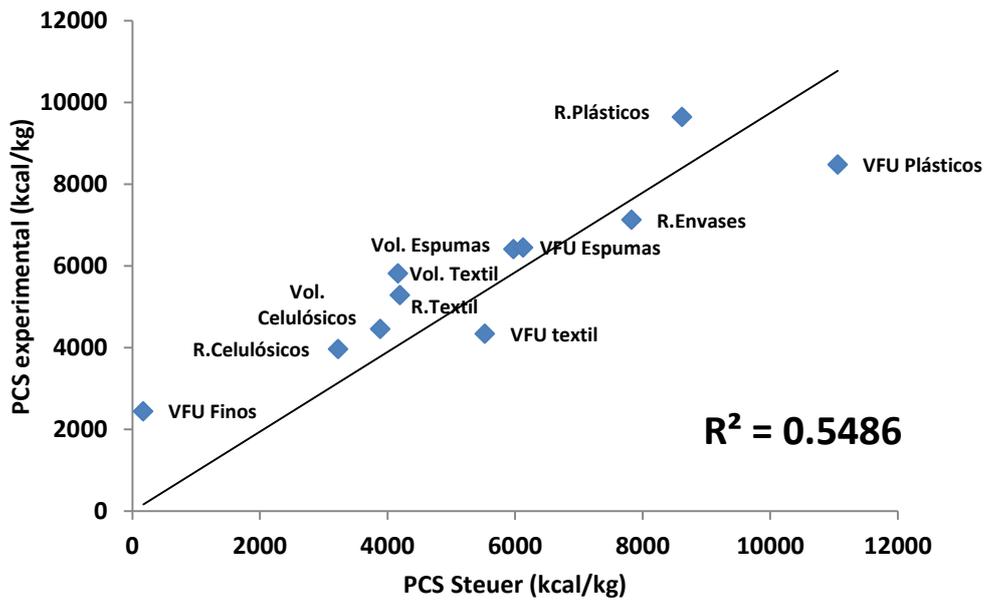


Fig. 4.15. Comparativa de PCS experimental frente a PCS Steuer

En la Fig. 4.16 se muestra un gráfico comparativo entre el PCS hallado en el laboratorio para cada fracción y el PCS hallado utilizando la ecuación Chang junto con la constante de regresión.

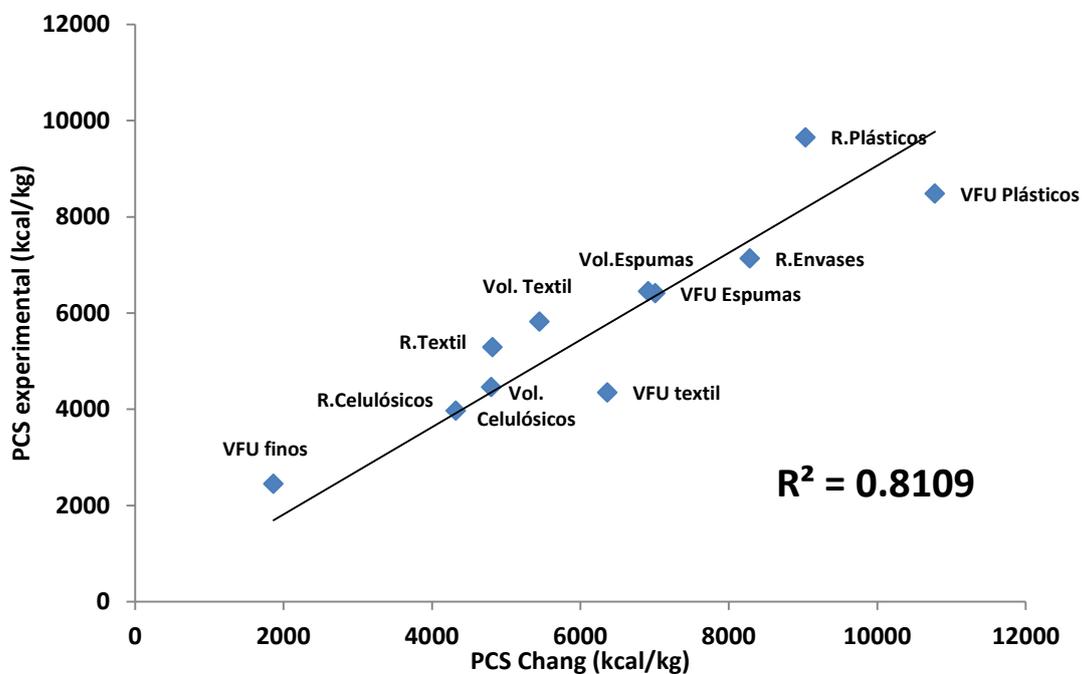


Fig. 4.16. Comparativa de PCS experimental frente a PCS Chang

Las constantes de correlación, en este caso, son similares a las encontradas en la bibliografía para el caso de residuos sólidos urbanos. Además se comprueba que la ecuación de Chang es la que muestra un menor error con respecto a los datos experimentales, seguida por la ecuación de Scheurer-Kestner, mientras que las ecuaciones que muestran un peor comportamiento son la de Dulong y Steuer.

En el caso de la fracción VFU finos, el modelo de Chang es el que más se aproxima al valor experimental. Esto se debe probablemente que éste es el único modelo que tiene en cuenta el contenido en cenizas de las muestras siendo la fracción VFU finos, aquella que tiene un porcentaje en cenizas mayor.

El modelo de Chang junto con el modelo de Scheurer-Kestner son las ecuaciones que reproducen con mayor precisión los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio para la mayor parte de las fracciones. Tan sólo en el caso de los envases, los modelos de Dulong y Steuer se aproximan más.

En la Tabla 4.17 se comparan los valores de PCI experimental obtenidos para cada fracción de residuo con unos valores de PCI teóricos de fracciones de RSU encontrados en la bibliografía [17] para diferentes fracciones, así como el porcentaje de desviación del PCI con respecto al PCI teórico.

Tabla 4.17. Comparativa de PCI teóricos y experimentales

Fracción	PCI experimental (kcal/kg)	PCI teórico (kcal/kg)	Desviación (%)
Papeles	3693.1	3777	-2.2
Plásticos	7700.8	7834	-1.7
Textiles	5073	4422	12.8
Maderas	4412.7	3689	16.4

En el residuo de rechazo de la planta de tratamiento de envases, la fracción celulósica estaba básicamente constituida por papel; y, en el caso del residuo voluminoso, la fracción celulósica estaba constituida básicamente de madera.

Como se puede apreciar en la Tabla 4.16, aunque con divergencias más elevadas en algunos casos, el poder calorífico inferior hallado experimentalmente en el laboratorio para algunas fracciones coincide con su valor teórico. Los resultados, por tanto, se pueden considerar fiables. En el residuo de rechazo de la planta de tratamiento de envases, la fracción celulósica estaba básicamente constituida por papel; en el caso del residuo VFU, la fracción de plásticos incluía una parte importante de gomas; y por último, en el caso del residuo voluminoso, la fracción celulósica estaba constituida básicamente de madera.

4.5.2. Clasificación de residuos

4.5.2.1. Clasificación en función del poder calorífico inferior

En la Tabla 4.18 se presentan los valores de PCI en kcal/kg y en MJ/kg junto con la clase a la que pertenece cada residuo según la tabla 2.3. El cálculo del PCI exp residuo se ha llevado a cabo por suma ponderada de los valores de PCI para cada fracción en función del porcentaje en el que se encuentre dentro del residuo.

Tabla 4.18. Clasificación de residuo en función al PCI

Residuo	Fracción	PCI exp (kcal/kg)	PCI exp (kcal/kg)	PCI exp (MJ/kg)	Clase (Tabla 2.3)
VFU finos	Finos	2388.9	2388.9	9.9	5
	Plásticos	7700.8			
VFU	Espumas	6032.3	6651.5	27.8	1
	Textil	4123.7			
Voluminosos	Celulósicos	4112.7	4841.0	20.2	2
	Espumas	5999.0			
	Textil	5579.0			
Rechazo envases	Celulósicos	3693.1	6454.9	27.0	1
	Envases	6674.3			
	Plásticos ligeros	9081.2			
	Textil	5073.0			

Como se puede observar el residuo VFU finos es aquél con un poder calorífico inferior menor (clase 5) en relación al resto (clase 1-2). Esto hace que desde COGERSA se haya desechado la idea de aprovecharlo como CSR. Debido a ello, no se llevó a cabo el análisis de cloruros del mismo, ya que este análisis se realizó semanas después de la determinación del poder calorífico y análisis elemental y de metales de los residuos.

4.5.2.2. Clasificación en función del contenido en mercurio

Tal y como establece la norma UNE 15359:2012 [8], la clasificación de CSR en función al contenido en mercurio se realiza expresando la concentración de mercurio en unidades de mg/MJ. Por tanto, tomando los valores de concentración de mercurio hallado por ICP-MS en la tabla 4.10, estos se deben dividir entre el PCI de cada muestra para poder obtener el resultado en mg/MJ.

En la tabla 4.19 se presenta el valor de contenido en mercurio junto con la clase a la que pertenece cada residuo en función a esto. La concentración de mercurio

mostrada en esta tabla es la media de las concentraciones de mercurio correspondientes a cada residuo y mostradas en la tabla 4.10.

Tabla 4.19. Clasificación de residuo en función al contenido en Hg

Residuo	C_{Hg} (mg/kg muestra)	C_{Hg}/PCI (mg/MJ)	Clase (Tabla 2.3)
VFU	0.08	2.87 10 ⁻³	1
VFU finos	0.11	0.01	1
Voluminosos	0.12	5.94 10 ⁻³	1
Rechazo envases	0.11	4.07 10 ⁻³	1

En este caso se utilizó el valor de la concentración de mercurio proporcionado por la muestra enviada a analizar. Idealmente se deberían haber tomado 10 muestras repartidas a lo largo de todo un año para poder observar la evolución de la concentración de mercurio a lo largo de este tiempo y, una vez obtenidos los resultados, elegir la mediana y el percentil 80 para clasificar el CSR en función al contenido en mercurio. En este caso, por problemas de disponibilidad temporal ya que este trabajo no puede alargarse durante todo un año se decidió tomar el valor de concentración de mercurio del que se dispone como mediana.

4.5.2.3. Clasificación en función del contenido en cloro

En la Tabla 4.20 se presenta la clasificación de los residuos estudiados en función de su contenido en cloro.

Tabla 4.20. Clasificación de residuo en función al contenido en Cl

RESIDUO	% Cl (g Cl/g muestra)	Clase (Tabla 2.3)
VFU	0.091 %	1
Voluminosos	0.637 %	3
Rechazo envases	0.096 %	1

4.5.2.4. Comparativa con residuos empleados en la industria cementera

En la Fig. 4.17, se muestra una comparativa de los valores de PCS en base seca de los residuos suministrados por COGERSA y residuos procedentes de la cementera de La Robla. Uno de los residuo PPU corresponde básicamente a la espuma de poliuretano que se usa como recubrimiento del sistema de enfriamiento de las neveras, mientras que el residuo PE está constituido básicamente por pedazos de tubos y tuberías de polietileno de alta densidad.

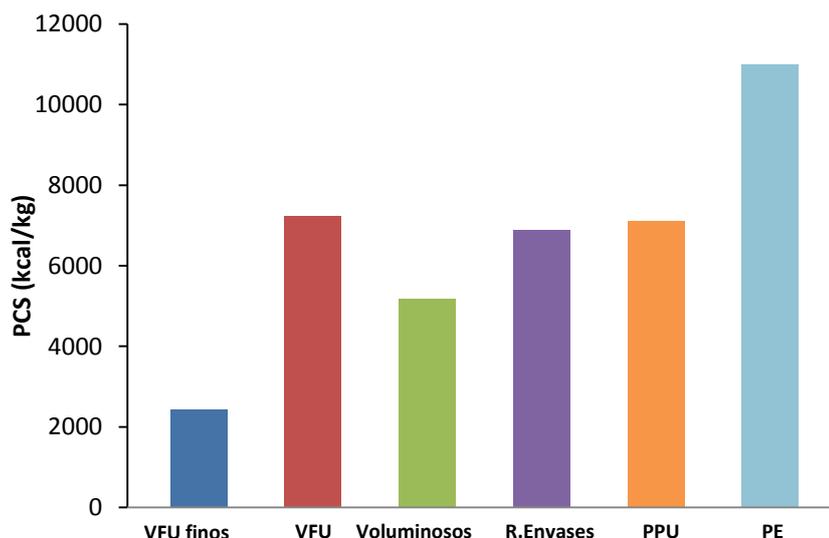


Fig. 4.17. Comparativa de PCS de los residuos de COGERSA y residuos usados en cementera

Se puede apreciar que el residuo PPU, usado como CSR en la cementera de La Robla, tiene un PCS similar al del residuo VFU y el de rechazo de la planta de tratamiento de envases de COGERSA. Sin embargo, el residuo PE tiene un PCS mucho mayor que cualquiera de los otros residuos pero, al tratarse de un residuo de polietileno, su contenido en hidrógeno se espera que sea muy elevado, lo que hará que el valor de PCI, el valor que realmente interesa, caiga notablemente con respecto al valor de PCS.

4.5.2.5. Clasificación final

Como resumen al proceso de clasificación de los residuos proporcionados por COGERSA se comenta lo siguiente:

- **VFU finos.** Este residuo tiene un poder calorífico muy bajo en comparación con el resto de residuos, por debajo del recomendado por la industria cementera (Tabla 2.5), probablemente debido al elevado contenido en cenizas del mismo. Es un residuo con código de clase NCV 5; Hg 1, es decir, teniendo en cuenta su poder calorífico es un residuo de clase 5 (el peor posible) y si se tiene en cuenta su contenido en Hg, es un residuo de clase 1. Por ello, desde COGERSA se ha desechado la idea de emplearlo como CSR.

En lo que respecta al contenido en metales, tal y como se muestra en la tabla 4.10, se incumplen las especificaciones marcadas por la agencia EURITS en metales tales como el Cr, Pb, Zn, Mo, etc. Debido a ello, además de alterarse las propiedades del clínquer, se produciría emisiones gaseosas (Pb) de metales pesados por encima de los límites establecidos.

- **VFU.** Éste es el residuo con el mayor poder calorífico inferior de todos ellos. Es un residuo con código de clase NCV 1; Cl 1; Hg 1, por tanto posee la mejor calificación en los diferentes criterios de clasificación. Esto resulta muy interesante teniendo en cuenta que de los cuatro residuos estudiados, es el que presenta una producción mayor. Por todo ello, se van a realizar pruebas de uso como CSR en el mes de septiembre en la cementera de La Robla.

En lo que respecta al contenido en metales, se incumplen las especificaciones marcadas por la agencia EURITS en Pb y Zn. Se ha de resaltar que los valores límite de metales son simples recomendaciones, no se encuentran recogidos en ninguna norma.

Es un residuo con muy bajo contenido en humedad lo que da lugar a un mayor aprovechamiento del calor desprendido en la combustión del mismo ya que, por su bajo contenido en humedad, muy poca cantidad de calor se va a utilizar para la vaporización del agua que contiene el residuo.

- **Voluminosos.** Residuo con un poder calorífico inferior intermedio. Es un residuo con código de clase NCV 2; Cl 3; Hg 1, tiene el contenido en cloro más elevado de todos ellos sin llegar al límite recomendado por la cementera del 1 %. Se van a realizar pruebas de uso como CSR en el mes de septiembre en la cementera de La Robla.

En lo que respecta al contenido en metales, se cumplen todas las especificaciones.

Es un residuo con bajo contenido en humedad.

- **Rechazo de la planta de tratamiento de envases.** Residuo con un poder calorífico inferior muy elevado. Es un residuo con código de clase NCV 1; Cl 1; Hg 1, tiene un contenido en cloro muy bajo, al igual que en el caso del residuo VFU. Se van a realizar pruebas de uso como CSR en el mes de septiembre en la cementera de La Robla.

En lo que respecta al contenido en metales, se cumplen todas las especificaciones.

Es un residuo con muy bajo contenido en humedad.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Al recibir los residuos VFU, voluminosos y rechazo procedente de la planta de tratamiento de envases proporcionados por COGERSA, se llevó a cabo la preparación de las muestras de ensayo mediante un proceso de separación de los residuos en fracciones y técnicas de reducción del tamaño de partícula. Una vez preparadas, dichas muestras se emplearon, por un lado, en la determinación del poder calorífico. También se emplearon en la determinación del contenido en metales por técnicas de absorción atómica e ICP-MS, previa digestión de las muestras. Por último, se llevó a cabo el análisis elemental, la determinación del contenido en humedad y cenizas y del contenido en cloro. De los análisis realizados se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Las fracciones que contienen plásticos (incluidos envases) y espumas son los que tienen valores de poder calorífico superiores. En términos generales, el residuo VFU posee un PCI mayor, seguido del residuo del rechazo de la planta de tratamiento de envases, siendo el residuo de VFU finos es del menor poder calorífico.
- Comparando los residuos recibidos de COGERSA con residuos que actualmente se queman en las plantas cementeras, mientras que el residuo PPU muestra un comportamiento similar al residuo VFU en términos de PCS, el residuo PE posee un poder calorífico superior mayor que el resto de residuos aunque se supone que, al tratarse de un residuo rico en polietileno, su elevado contenido en hidrógeno haga que el PCI sea similar al PCI de cualquier fracción con alto contenido en plástico de las que se ha estudiado en este trabajo.
- Por lo que respecta a los modelos teóricos, se mantiene el grado de aproximación entre estos modelos y los residuos estudiados comparándolo con algunos artículos de investigación donde se empleaban residuos sólidos urbanos. De todos los modelos teóricos, la ecuaciones de Chang y de Scheurer-Kestner son las que más se aproximan a los valores experimentales.
- Desde el punto de vista del contenido en metales, el residuo de VFU finos supera las recomendaciones expuestas por EURITS para la mayor parte de metales, mientras que el resto de residuos se ajustan razonablemente bien a las especificaciones. Este hecho unido al bajo PCI presentado por las muestras de VFU finos analizados lo desaconsejan como candidato para una valorización energética. Además se ha de tener en cuenta que la técnica de ICP-MS arroja valores más fiables ya que posee un límite de detección menor que en el caso de la técnica de absorción atómica.

- En cuanto al contenido de cloro, la fracción VFU textil es la única que supera el valor límite del 1 % en cloro recomendado por COGERSA, aunque desde un punto de vista más global, ninguno de los residuos en su conjunto supera ese valor límite siendo el residuo correspondiente a voluminosos y rechazo procedente de la planta de tratamiento de envases lo que presentan menores concentraciones de cloro frente al residuo VFU que presenta una concentración 6 veces superior a los anteriores.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación revelan que 3 de los 4 residuos ensayados, es decir, los rechazos de la planta de selección de envases ligeros y de la planta de selección de residuos voluminosos de COGERSA así como los residuos de la fragmentación de vehículos fuera de uso recibidos también en COGERSA, presentan características en cuanto a poder calorífico y bajos niveles de cloro y metales, que aconsejan su valorización energética (por ejemplo en hornos de cemento) como alternativa de gestión más sostenible a la eliminación en vertedero que se realiza en la actualidad. Esta valorización permitiría aproximarse a la jerarquía de gestión de residuos establecida en la Directiva 2008/98/CE y en la Ley 22/2011 de residuos. Estos residuos pueden considerarse como candidatos adecuados para alcanzar las 45.000 t/año de CDR que el PERPA 2014-2024 propone valorizar antes de 2020.

Este trabajo, desarrollado en el marco del proyecto Waste-to-Fuel de COGERSA que cuenta con financiación FICYT, constituye uno de los primeros ejemplos de las actuaciones de I+D+i que se encuadran en el Programa de investigación, desarrollo e innovación del Plan Estratégico de Residuos de Principado de Asturias, que persigue entre otros objetivos, la minimización de la cantidad de residuos que tienen como destino la eliminación en vertedero. Más concretamente, el proyecto Waste-to-Fuel se encuadra en la medida 28.04 del PERPA que trata de fomentar la firma de convenios entre COGERSA y centros tecnológicos o universidades para el desarrollo de proyectos de investigación orientados a los residuos en los que tiene competencia: mejora de los sistemas de recogida separada, desarrollo de sistemas de control en contenedores, posible preparación de CDR, análisis de ciclo de vida de modelos de gestión y mejora de procesos de tratamiento, etc.”

BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Plan Estratégico de Residuos del Principado de Asturias 2014-2024. <http://www.asturias.es>
- [2] Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos.
- [3] Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.
- [4] Real Decreto 1383/2002, de 20 de diciembre, sobre gestión de residuos de vehículos al final de su vida útil
- [5] Fundación Laboral del Cemento y el Medio Ambiente. Uso sostenible de recursos. 2014 <http://www.fundacioncema.org/>.
- [6] Recuperación de combustibles. Agrupación de fabricantes de cemento de España. 2011 https://oficemen.com/reportajePag.asp?id_rep=1112.
- [7] Alternativas de gestión en el Ecovertedero de Zaragoza. Cátedra CEMEX de sostenibilidad. catedracemex.unizar.es
- [8] Zambrana Vázquez, D.A. “*Estudio de la valorización energética de la fracción resto del ecovertedero de Zaragoza*”, Acta Nova, (4), 447-463 (2010)
- [9] Norma UNE-EN 15359. Combustibles sólidos recuperados. Especificaciones y clases de combustibles sólidos recuperados, 2011.
- [10] Castells, E.X., “*Tecnologías aplicables al tratamiento de residuos*”, Ed. Díaz de Santos, S.A, Madrid (2012).
- [11] Fernández Bremauntz, A.; Yarto Ramírez, M.; Castro Díaz, J., “*Las sustancias tóxicas persistentes*”, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, México (2005).
- [12] Tuppurainen, K.; Halonen, I.; Ruokojarvi, P.; Tarhanen, J.; Ruuskanen, J., “*Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: a review*”, Chemosphere, 36, 1493-1511, (1998)
- [13] Castells, E.X. “*Tratamiento y valorización energética de residuos*”, Ed. Díaz de Santos, S.A, Madrid (2005).
- [14] Castells, E.X., “*Reciclaje de residuos industriales*”, Ed. Díaz de Santos, S.A., Madrid (2000).
- [15] “*Refuse Derived Fuel, Current Practise And Perspectives*”, Comisión Europea (2003).

- [16] *“Estudio de viabilidad para fabricación de combustibles sólido recuperado de residuos urbanos procedentes de plantas de tratamiento mecánico-biológico”*, Congreso Nacional de Medio Ambiente, 2010.
- [17] Norma UNE-EN 15413. Combustibles sólidos recuperados. Métodos para la preparación de muestras de ensayo a partir de muestras de laboratorio.
- [18] Norma UNE-EN 15400. Combustibles sólidos recuperados. Determinación del poder calorífico, 2011.
- [19] Manual de operación del calorímetro adiabático IKA C4000.
- [20] De Juana Sardón, J.M.; De Francisco García, A.; Fernández González, J.; Santos García, F.; Herrero García, M.A.; Crespo Martínez, A., *“Energías renovables para el desarrollo”*, Ed. Paraninfo, Madrid (2003).
- [21] Norma UNE-EN 15407. Combustibles sólidos recuperados. Métodos para la determinación del contenido en carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N), 2011.
- [22] *“Elementar GmbH: Análisis Elemental”*, Dpto de Laboratorio, Vertex Technics.
- [23] Norma UNE-EN 15411. Combustibles sólidos recuperados. Métodos para la determinación del contenido en oligoelementos (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V y Zn), 2012.
- [24] Santiago Rivas, S., *“Contribución a la determinación de la fracción de metales traza ligados a las proteínas similares a las metalotioneínas en muestras de mejillón”*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela (2007).
- [25] Norma SW3051A. *“Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils”*, 2003.
- [26] Kenkel, J., *“Analytical Chemistry for Technicians”*, Ed 3th, CRC Press, USA (2003).
- [27] Tutorial *“Espectrometría de masas con fuente de plasma ICP”*, Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, 2014.<http://www10.uniovi.es/tutoriales/ICP/presentacion.swf>.
- [28] Norma UNE-EN 15403. Combustibles sólidos recuperados. Determinación del contenido en ceniza, 2011.
- [29] Norma UNE-EN 15408. Combustibles sólidos recuperados. Métodos para la determinación del contenido en azufre (S), cloro (Cl), flúor (F) y bromo (Br).
- [30] *“Gestión Medioambiental: Manipulación de residuos y productos químicos”*, Ed. Vértice, Málaga (2008).

-
- [31] Kathiravale, S.; Yunus Muhd, M.N.; Sopian, K.; Samsuddin, A.H.; Rahman, R.A., *"Modeling the heating value of Municipal Solid Waste"*, Fuel, 82, 1119-1125, (2003)
- [32] Liu, J.I.; Papde, R.D.; Holsen, T.M., *"Modeling the energy content of municipal solid waste using multiple regression analysis"*, Journal of the Air and Waste Management Association, 46, 650-656, (1996).
- [33] Corbitt, R.A., *"Standard handbook of environmental engineering"*, McGraw-Hill, USA (1989).
- [34] Wang, L.K.; Shamma, N.K.; Hung, Y-T., *"Biosolids Engineering and Management"*, Ed. Humana Press, USA (2008).

ÍNDICE DE TABLAS

7. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Recogida separada realizada por COGERSA de envases ligeros

Tabla 2.2. Composición media de los vehículos puestos en mercado

Tabla 2.3. Sistema de clasificación para Combustibles Sólidos Recuperados

Tabla 2.4. Criterios de EURITS para la co-combustión de residuos en hornos de cemento

Tabla 2.5. Requisitos exigidos al CSR/CDR por plantas cementeras de País Vasco

Tabla 3.1. Fracciones separadas en los residuos enviados por COGERSA

Tabla 3.2. Cálculo del diámetro equivalente en partículas bidimensionales y tridimensionales

Tabla 4.1. Composición fraccional del residuo VFU

Tabla 4.2. Composición fraccional del residuo voluminoso

Tabla 4.3. Composición fraccional del residuo de rechazo de la planta de tratamiento de envases

Tabla 4.4. Datos para el cálculo de la capacidad calorífica

Tabla 4.5. Datos procedentes de la combustión de muestras de cada fracción

Tabla 4.6. Datos de poder calorífico superior en base seca para cada fracción y residuo global

Tabla 4.7. Determinación del porcentaje de cenizas y humedad de cada fracción

Tabla 4.8. Datos obtenidos en el análisis elemental de las fracciones objeto de estudio

Tabla 4.9. Datos medios ponderados de análisis elemental para cada residuo

Tabla 4.10. Análisis cuantitativo de contenido en metales

Tabla 4.11. Análisis cuantitativo de metales determinados por ICP-MS

Tabla 4.12. Datos de concentración de cloruros y potencial medido para el calibrado

Tabla 4.13. Comprobación de la fiabilidad de la técnica de medida de cloruros

Tabla 4.14. Contenido en cloro de cada fracción de residuo

Tabla 4.15. Contenido en cloro medio ponderado de cada residuo

Tabla 4.16. Métodos empíricos para el cálculo del PCS

Tabla 4.17. Comparativa de PCI teóricos y experimentales

Tabla 4.18. Clasificación de residuo en función al PCI

Tabla 4.19. Clasificación de residuo en función al contenido en Hg

Tabla 4.20. Clasificación de residuo en función al contenido en Cl

ÍNDICE DE FIGURAS

8. ÍNDICE DE FIGURAS

- Fig. 2.1.** Esquema del modelo de gestión actual
- Fig. 2.2.** Sistema de recogida separada municipal
- Fig. 2.3.** Evolución de la recogida separada de envases ligeros (t)
- Fig. 2.4.** Salidas de la planta de clasificación de envases de COGERSA en 2011
- Fig. 2.5.** Residuos del rechazo de la planta de envases en COGERSA
- Fig. 2.6.** Residuos voluminosos recogidos (toneladas/año)
- Fig. 2.7.** Residuos voluminosos en COGERSA
- Fig. 2.8.** Residuos de VFU en COGERSA
- Fig. 2.9.** Jerarquía de gestión de residuos
- Fig. 2.10.** Esquema del modelo de gestión futura de residuos en Asturias
- Fig. 2.11.** Grado de sustitución de combustibles fósiles por alternativos en la industria cementera
- Fig. 2.12.** Evolución de la composición de combustibles alternativos 2002-2011
- Fig. 2.13.** Principio de distinción entre CDR y CSR
- Fig. 3.1.** Alimentación a la trituradora con el rechazo de voluminosos
- Fig. 3.2.** Diagrama de flujo-secuencia de operaciones
- Fig. 3.3-a)** Inmersión del material en N₂; **b)** Molienda mecánica posterior
- Fig. 3.4.** Corte manual de una fracción textil
- Fig. 3.5.** Calorímetro adiabático IKA C 4000
- Fig. 3.6.** Sistema de ignición y medida del calor generado
- Fig. 3.7.** Esquema de un calorímetro adiabático
- Fig. 3.8.** Prensa hidráulica
- Fig. 3.9-a)** Bomba calorimétrica instalada junto con crisol de combustión e hilo de Ni-Cr; **b)** Accesorio para la presurización de la bomba calorimétrica
- Fig. 3.10.** Evolución térmica durante el proceso de combustión en un calorímetro adiabático
- Fig. 3.11.** Diagrama de funcionamiento del Elemental Vario EL
- Fig. 3.12.** Espectrofotómetro acoplado a un generador de hidruros
- Fig. 3.13.** Esquema de funcionamiento de un espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo

- Fig. 3.14.** Ejemplo de señal proporcionada por el detector del ICP-MS
- Fig. 3.15.** Espectrómetro de Masas de cuadrupolo tipo ICP-MS con celda de colisión (modelo HP 7500c de Agilent)
- Fig. 3.16.** pHmetro Crison GLP 22 con electrodo de referencia Ag/AgCl y electrodo selectivo de cloruros
- Fig. 4.1.** Partículas de la fracción celulósica del residuo de rechazo procedente de la planta de clasificación de envases
- Fig. 4.2.** Partículas de la fracción de envases del residuo de rechazo procedente de la planta de clasificación de envases
- Fig. 4.3.** Partículas de la fracción de plásticos ligeros del residuo de rechazo procedente de la planta de clasificación de envases
- Fig. 4.4.** Partículas de la fracción textil del residuo de rechazo procedente de la planta de clasificación de envases
- Fig. 4.5.** Partículas de la fracción de plásticos y gomas del residuo de VFU
- Fig.4.6.** Partículas de la fracción de espumas del residuo de VFU
- Fig. 4.7.** Partículas bidimensionales de la fracción textil-celulósica del residuo de VFU
- Fig. 4.8.** Partículas unidimensionales de la fracción textil-celulósica del residuo de VFU
- Fig. 4.9.** Partículas bidimensionales de la fracción textil del residuo voluminoso
- Fig. 4.10.** Partículas bidimensionales de la fracción celulósica del residuo voluminoso
- Fig. 4.11.** Partículas tridimensionales de la fracción de espumas del residuo voluminoso
- Fig. 4.12.** Recta de calibrado de potencial medido frente a concentración de cloruros
- Fig. 4.13.** Comparativa de PCS experimental frente a PCS Dulong
- Fig. 4.14.** Comparativa de PCS experimental frente a PCS Scheurer-Kestner
- Fig. 4.15.** Comparativa de PCS experimental frente a PCS Steuer
- Fig. 4.16.** Comparativa de PCS experimental frente a PCS Chang
- Fig. 4.17.** Comparativa de PCS de los residuos de COGERSA y residuos usados en cementera