

CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS PROCEDENTES DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN DE BIOMASA. VIABILIDAD DE USO COMO MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN.

J.L. García Calvo¹, A. Hidalgo¹, M.C. Alonso¹, M.P. Luxán¹, L. Fernández Luco²

¹Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. IETcc-CSIC. Serrano Galvache, 4, 28033 Madrid, jolgac@ietcc.csic.es

²INTECIN-Universidad de Buenos Aires. Av. Paseo Colón, 850. C1063ACV Buenos Aires, Argentina

Resumen: En España, y más específicamente en Andalucía, la producción de energía a partir de la quema de biomasa presenta una actividad creciente, por lo que la caracterización de los residuos procedentes de esta combustión facilitarían su empleo futuro. En el presente trabajo se estudia la viabilidad técnica que presentan ciertos residuos (cenizas volantes y cenizas de fondo) procedentes de dicha combustión, para ser empleados en materiales de construcción, evaluando la composición química y mineralógica de estos residuos. Los resultados obtenidos muestran que los residuos analizados poseen propiedades aceptables para ser utilizados en la producción de materiales que tomen como base el cemento, si bien su calidad y tipo de aplicación depende de la procedencia del residuo.

Palabras clave: biomasa, cenizas volantes, cenizas de fondo, caracterización química y mineralógica.

1. INTRODUCCIÓN

Se conoce como biomasa energética al conjunto de materia orgánica, de origen vegetal o animal, incluyendo los materiales procedentes de su transformación natural o artificial. Los residuos de biomasa se clasifican en función de su procedencia: 1) residuos forestales; 2) residuos agrícolas (podas de cultivos leñosos, cultivos de cereales e incluso herbáceos); 3) residuos de industrias forestales (tratamiento de madera, corcho o papel, etc.); 4) residuos biodegradables de industrias agroalimentarias y también los procedentes de la actividad urbana; 5) cultivos energéticos y biocarburantes. La figura 1 presenta imágenes de residuos de la industria agrícola y forestal.



Figura 1. Tipos de biomasa. Restos de poda del olivar, residuos forestales y orujillo. [1]

La energía procedente de la biomasa, para su aplicación en usos térmicos y eléctricos, es la que más perspectivas de crecimiento tiene en el Plan de Fomento de las Energías Renovables. En España, el consumo de biomasa ha ido ascendiendo en los últimos años, siendo en 2008

de 4798 Gwh, un 9.2% superior al del año anterior, según datos del MITYC. Por Comunidades Autónomas son Andalucía, Galicia y Castilla-León las que registran un mayor consumo. Las cifras colocan a Andalucía como la primera comunidad autónoma en el aprovechamiento de los recursos agrícolas, industriales, forestales y cultivos con fines energéticos, con el 28% del total de la energía generada en el país a partir de la biomasa, que supondría el 21% de la energía que se consume en Andalucía.

En la combustión de biomasa se generan dos tipos de residuos, cenizas de fondo (CF) formadas por el material total o parcialmente quemado y cenizas volantes (CV), partículas arrastradas por la corriente de gases al exterior de la cámara de combustión. Considerando la capacidad de consumo actual de las plantas, el volumen de residuos generados sería de 120.000 t/año, cifra que irá al alza en los próximos años. Estas importantes cantidades de residuo garantizarían una disponibilidad suficiente para su valorización, siendo principalmente empleados como fertilizantes debido a su alto contenido en potasio. No obstante, muchas toneladas de residuos no encuentran una salida comercial por lo que, dada su elevada disponibilidad, resulta interesante plantearse un estudio de viabilidad de valorización de este tipo de residuos en la construcción. Aunque aún escasos, algunos estudios han comenzado ya a hacerse en este sentido [2-5].

En el presente trabajo se estudia la viabilidad técnica que presentan distintos tipos de residuos (CV y CF) procedentes de la combustión de biomasa, para su empleo como materiales de construcción, y se evalúan sus características químicas y mineralógicas, comparándolas con las presentadas por otras cenizas ya empleadas en la construcción.

2. EXPERIMENTAL

Los residuos de biomasa seleccionados para estudiar su posible valorización en materiales de construcción han

sido: cuatro generados a partir de subproductos del olivar (orujillo) y dos de la combustión de restos forestales, todos ellos procedentes de tres plantas ubicadas en Andalucía. Concretamente:

- Combustible: orujillo. CV-1 y CF-1.
- Combustible: mezcla de orujillo y restos de poda del olivar. CV-2 y CF-2.
- Combustible: corteza de eucaliptos (CV-3)
- Combustible: lignina (CV-4).

En la figura 2 se muestra el aspecto de cada uno de los residuos empleados, seleccionados por tener un amplio volumen de producción, > 20 Tn/día.

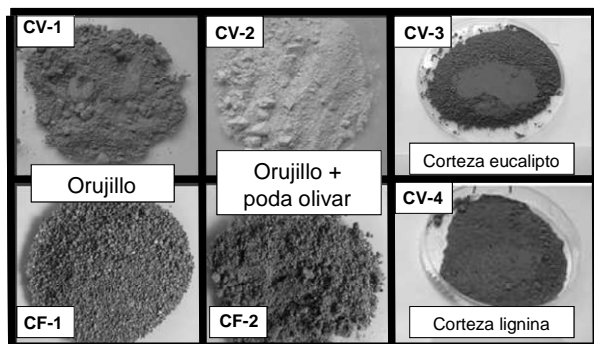


Figura 2. Aspecto de las CV y CF empleadas.

Se ha llevado a cabo una caracterización química de cada uno de los residuos (evaluando sus componentes mayoritarios); la determinación de estos elementos mayoritarios se basa en la digestión total de las cenizas para llevarlas a solución y analizar las concentraciones de los diferentes elementos mediante técnicas espectroscópicas. También se realizó una caracterización mineralógica a partir de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo medio (IR), y se determinó la distribución y el tamaño de partícula. Por último, se estudió su textura y microestructura mediante microscopía electrónica.

3. RESULTADOS

En la tabla 1 se muestra el contenido en componentes mayoritarios de las CV estudiadas, y en la tabla 2 los pertenecientes a las CF (y la normativa seguida). En el caso de las CV la composición química varía bastante dependiendo del combustible empleado en la caldera, como muestran, por ejemplo, los distintos contenidos en SiO_2 y CaO obtenidos. La pérdida por calcinación (PPC) a 950°C indica un elevado contenido de materia orgánica, carbonatos y/o fases hidratadas en todos los casos, especialmente en las CV procedentes de la combustión de lignina. Así mismo es destacable el elevadísimo contenido de K_2O en las CV1 y 2. El contenido de cloruros es también elevado en todas las muestras, muy por encima de los límites marcados por las normas (0,03 a 0,05 %), salvo en las que utilizan como combustible lignina (CV-4). El contenido de sulfatos totales en las muestras CV-1 y CV-2, supera también los límites marcados por las normas para estos compuestos (< 1 %). En el caso de las muestras CV-2, se observa un inexplicable contenido de cal libre muy

superior al de cal total, lo que hace suponer que la cal total está mal estimada debido a un posible enmascaramiento de la misma, o la cal libre está sobreestimada por la suma de alguna interferencia (los ensayos se han repetido hasta 6 veces). Por último, en todos los casos los contenidos de MgO son importantes y podrían sugerir riesgo de generar productos expansivos en presencia de cemento.

Tabla 1. Componentes mayoritarios de las CV.

(% sms)	CV-1	CV-2	CV-3	CV-4
Humedad 105°C	0,94	0,61	15,41	39,68
PPC (950°C)	9,97	14,74	22,48	41,41
Cl ⁻	3,84	4,55	1,36	0,06
Na_2O	1,41	0,99	0,93	2,74
K_2O	19,76	45,34	4,46	0,65
CaO_T	16,99	5,81	28,58	44,78
$\text{CaO}_{\text{libre}}$	1,76	12,29	5,11	1,03
MgO	6,59	6,1	3,16	5,64
Fe_2O_3	3,34	1,53	1,65	0,31
SiO_2	21,76	7,01	23,70	3,19
Al_2O_3	5,69	1,2	3,32	0,26
MnO	0,04	0,03	0,76	0,55
SO_3	1,45	1,785	0,83	0,28
P_2O_5	4,045	2,27	1,09	1,13
TiO_2	0,37	0,05	0,22	0,02

Los componentes principales de las CF procedentes de la quema de orujillo (CF-1, ver tabla 2) son Si, Ca y K, debido este último a que es un componente principal del combustible empleado. También se detectan altos contenidos en Mg, hecho a tener en cuenta en caso de que existan riesgos de expansiones en las posibles aplicaciones en construcción. Sin embargo las CF-1 no superan los límites de cloruros y SO_3 admisibles por las normas en algunos materiales de construcción con base cemento. La PPC es despreciable en esta CF. Sin embargo, las cenizas CF-2 presentan una PPC (950°C) elevada, indicativa de presencia de materia orgánica, carbonatos y/o fases hidratadas. El contenido de K_2O es también muy alto. La cal libre es de nuevo muy elevada en este caso. Sin embargo, el contenido en sílice es mucho más bajo que en las CF-1, aspecto destacable ya que es un componente importante para la reactividad con cementos. A la vista de estos resultados, estas CF-2 no cumplirían con los límites de cloruros admisibles por las normas, hecho sólo preocupante en el caso de que se empleara armadura en la aplicación pretendida. Por otro lado, en ambos tipos de cenizas, y comparando su composición con la exigible a una escoria de alto horno o una puzolana según el RD 1797/2003, de 26 de diciembre, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-03), bastaría eliminar el exceso de Na y K para conseguir un residuo en el que el contenido $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SiO}_2$ supere los 2/3 del total de

su masa, o SiO_2 superior al 25 %. Los resultados obtenidos se encuentran en línea con los hallados en estudios sobre cenizas de biomasa [3].

Tabla 2. Componentes mayoritarios de las CF.

(% sms)	CF-1	CF-2	Ensayo
Humedad 105°C	0,11	29,61	UNE 103300:93
PPC (950°C)	0,55	15,55	UNE EN 196-2:96
Cl^-	<0,02	0,61	UNE 3204
Na_2O	2,49	1,55	PNT interno
K_2O	11,19	22,57	PNT interno
CaO_T	11,03	18,14	PNT interno
$\text{CaO}_{\text{libre}}$	0,19	7,88	PNT interno
MgO	7,04	9,22	PNT interno
Fe_2O_3	9,04	2,20	PNT interno
SiO_2	44,00	17,67	PNT interno
Al_2O_3	12,08	1,97	PNT interno
MnO	0,09	0,04	PNT interno
SO_3	0,50	0,46	UNE EN 1744-1:99
P_2O_5	0,97	3,99	PNT interno
TiO_2	1,34	0,12	PNT interno

La caracterización mineralógica de las CV y las CF evaluadas, refleja que todas ellas presentan en su constitución una serie de fases cristalinas y una matriz vítrea. La presencia de esta última se deduce de la magnitud del fondo y la curvatura que muestran los espectros de difracción, como se aprecia en la figura 3 donde, a modo de ejemplo, se presenta el espectro de DRX de una CV-1.

Las CV 1 y 2 presentan una composición mineralógica similar, lo cual es lógico debido a que en ambas el combustible empleado es orujillo (más poda en la CV-2). Se aprecian fases de cuarzo y cristobalita, que normalmente son fases de alta temperatura formadas durante el proceso de combustión, y la dolomita, carbonato que se forma durante el proceso de maduración en condiciones atmosféricas. Se encuentra también como fase mayoritaria el KCl o silvita, ya que el combustible de la biomasa es rico en estos álcalis. La fase silvita se produce mediante un proceso de condensación de gases ricos en K y Cl, cuando se baja la temperatura para extraer las CV por debajo de 770°C, punto de fusión de esta fase. Dependiendo de la aplicación a la que se destinen estas cenizas volantes, podrían necesitar un lavado en agua (el KCl tiene una elevada solubilidad en agua) para eliminar la silvita. Otras fases con K, tal como la detectada en la CV-1, $\text{K}_2(\text{Al,Fe})\text{O}_4$, parecen formarse también en un proceso de condensación/nucleación durante la extracción de las partículas, ya que todo el K del combustible está en fase de vapor en el tubo de salida de gases.

Las CV procedentes de restos forestales (CV-3 y 4) muestran una composición mineralógica diferente a las

CV de residuos del olivar y un menor contenido en fase vítrea. La fase mayoritaria es el cuarzo, aparece leucita, feldespatoide formado durante el proceso de enfriamiento en la salida de extracción de gases. Se observa que también aparece KCl, pero en menor proporción que en las otras cenizas, y fases como la portlandita, que suelen formarse en el proceso de enfriamiento y con el tiempo de envejecimiento (a veces más de un año) que evolucionan por meteorización a calcita, que es la fase más estable producida durante la maduración de las muestras en contacto con la atmósfera.

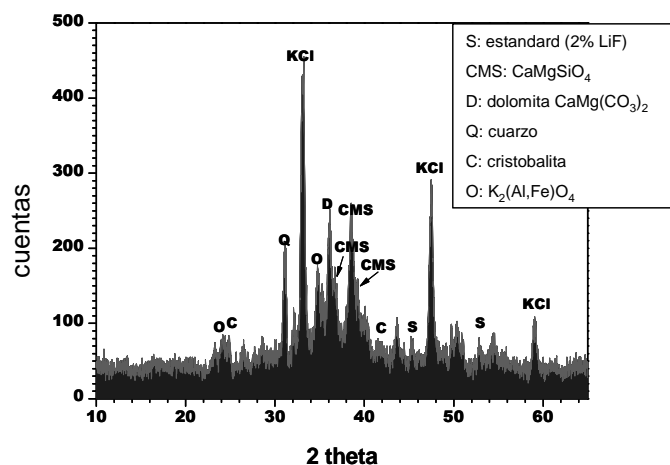


Figura 3. Mineralogía de las CV-1 (DRX).

En el caso de las CF, la fase cristalina más importante es la tremolita, un silicato complejo hidratado, que se supone formado durante el enfriamiento con agua de las cenizas, y por reacción de los óxidos correspondientes con el agua. Otras fases importantes son de tipo feldespatoide, leucita y epidoto, seguramente formadas en la cámara de combustión como resultado del proceso de fusión. La hematites es también un óxido frecuente en las CF, producto de fusión de la cámara de combustión. Además, no se aprecian carbonatos o fases de maduración, y el fondo de los espectros y la curvatura de los mismos indican también presencia de una importante cantidad de fase vítrea, mayor en el caso de las CF-2.

La espectroscopía de IR-medio permite complementar la información extraída a partir de DRX. En la figura 4 se comparan los espectros de infrarrojo medio de la CV-1 y CF-1, con una ceniza volante de central térmica, siendo el espectro que más se parece a esta última el de la CF-1. Lo más destacable en esta figura es que se observa presencia de carbonatos en la CV-1, no así en la CF-1. La banda estrecha a 1200 cm^{-1} que aparece en el espectro de la CV-1, corresponde a cuarzo y cristobalita, no detectándose presencia de sílice en la CF-1. En cuanto a la banda ancha que aparece a frecuencias $900\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, se atribuye a la presencia de silicatos (entre $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) y aluminosilicatos a frecuencias superiores a 1000 cm^{-1} . Mediante IR no se observan diferencias remarcables entre CV-2 y CF-2. Además, se aprecia una mayor amorficidad de la CF-2 con respecto a la CF-1, como ya se comprobó por DRX. En cuanto a las CV procedentes de restos forestales (CV-3 y CV-4), se observa un

elevado contenido de carbonatos, y en la zona de 900-1250 cm^{-1} , el aspecto del espectro es similar al de la CV de central térmica. Cabe también destacar que se ha corroborado la presencia de portlandita en estas CV procedentes de residuos forestales, pero además se detecta algo de portlandita también en la muestra CV-1.

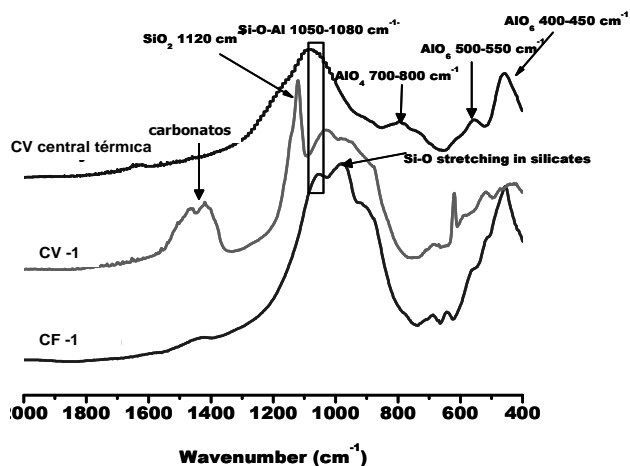


Figura 4. Espectros de absorción infrarroja de las CV-1, CF-1 y CV de central térmica.

El análisis granulométrico de las CF, realizado mediante granulometría de tamices, indica que más del 90% es inferior a 2 mm, siendo el contenido de finos prácticamente nulo para las CF-1 y variable en las muestras CF-2, de 7 a 15%. Las CF-1 concentran la mayor parte de sus partículas de 0,5 a 2 mm, mientras que las CF-2 lo hacen en las fracciones más pequeñas < 0,5 mm. En el caso de las CV, al ser mucho más finas, se realizó mediante granulometría láser; el tamaño de partícula de las CV oscila entre 130 y 0,8 μm , mientras que en la CV de central térmica suele variar entre 70 y 2 μm .

Por último, se presenta un resumen de las evaluaciones morfológicas y de análisis EDX, realizadas mediante microscopía electrónica en cada uno de los residuos (en la figura 5 se muestra la morfología de CV-1 y CF-1): Las CF-1 tienen un aspecto irregular y coloración variable, partículas mayoritariamente formadas por Si y Ca, siendo también alto su contenido en álcalis. Las CF-2 presentan un aspecto muy heterogéneo e irregular, composición variable dentro de una misma partícula, aunque mayoritariamente poseen Si, contenido variable en Ca y alto contenido en K. Respecto a las CV-1 su aspecto es también irregular con presencia de inquemados, teniendo Si como elemento mayoritario aunque su composición es muy variable según el tipo de partícula, destacando también el aumento considerable en SO_3 respecto a las CF. En las CV-2 se aprecian aglomerados de partículas de color blanco, con contenidos en Si y Ca extraordinariamente bajos, estando básicamente constituidas por álcalis con elevados contenidos en SO_3 . Las CV-3 contienen aglomerados de partículas heterogéneas con contenido en Si < 10-15%, y elevados contenidos de Ca, K y Mg. Las CV-4 poseen un aspecto muy aglomerado formando

grandes partículas, muy bajo contenido en Si < 2%, y alto contenido en Ca y álcalis (especialmente Na). En general el análisis con SEM confirma la composición deducida con otros métodos y confirma la heterogeneidad de las partículas.

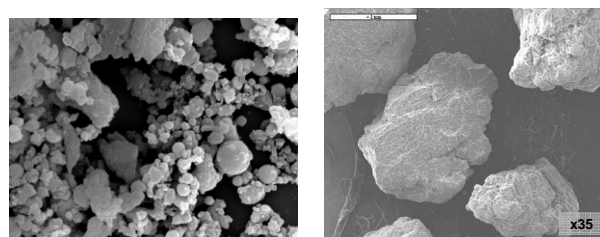


Figura 5. Morfología en SEM de las partículas de CV-1 (dcha, x10) y CF-1 (izda, x35).

4. CONCLUSIONES

Se ha realizado una amplia caracterización de las cenizas de fondo y de las cenizas volantes procedentes de diferentes tipos de residuos de combustión de biomasa, agrícola y forestal. En base a los resultados de esta caracterización, se considera que las CV procedentes de restos forestales son en general muy cristalinas por lo que su capacidad cementante puede ser baja. En cuanto a las CV y CF procedentes de la combustión de residuo agrícola de la producción de aceituna, se consideran en principio viables para su valorización en materiales de base cemento, y conocer su respuesta en cuanto a la capacidad de desarrollar propiedades cementantes y estabilidad química y durable, si bien en ciertos casos, su contenido variable en cloruros, MgO y K llevará a tener que plantear un estudio de posible eliminación por deslavado y a analizar el posible riesgo de expansiones, según el tipo de aplicación.

5. AGRADECIMIENTOS

Los resultados que se exponen en el presente trabajo son fruto de los trabajos de investigación realizados en el marco del proyecto CLEAM CENIT, subvencionado por el CDTI dentro del programa CENIT. Dichos resultados son, pues, propiedad exclusiva de las empresas que promueven dicho proyecto y que constituyen la A.I.E. CLEAM-CENIT. Los autores agradecen a las plantas Biomasa Puente Genil, Vetejar-El Tejar y ENCE, el suministro de las cenizas analizadas.

6. REFERENCIAS

- [1] Calle, M. S., "Energía de la Biomasa. Energías renovables", <http://waste.ideal.es/biomasa.htm> (2010)
- [2] Romero, V., V congreso Nacional de Firmes de carretera, 2000.
- [3] Fernández, M.J., Carrasco, J.E., Fuel 84 (2005) 1893-1900.
- [4] Hidalgo, A., Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Fernández Luco, L., Tecnambiente, 185, (2008) 11-13
- [5] Rajamma, R., Ball, R.J., Tarelho, L. A.C., Allen, G., Labrincha, J.A., Ferreira, V., J. of Hazardous Mat 172 (2009) 1049-1060.