



Utilización de las escorias de incineración de RSU para el incremento del poder calorífico del biogás generado por digestión anaerobia de la FORSU

MEMORIA

Autor: Ricardo del Valle Zermeño

Directores: Dr. Josep María Chimenos Ribera

Dr. Sergi Astals García

Convocatòria: 2012-2013



Màster Interuniversitari UB-UPC

d'Enginyeria en Energia

RESUMEN

La utilización de las escorias provenientes de la incineración de residuos sólidos urbanos (RSU) para absorber CO₂ y H₂S del biogás obtenido por digestión anaerobia de la Fracción Orgánica de los RSU (FORSU) tiene un doble beneficio. Por un lado la optimización energética al incrementar el poder calorífico del gas y por otro la estabilización de las escorias para una posterior reutilización.

Tanto la FORSU como las escorias forman parte de la gestión integral de los RSU en los denominados ECOPARC. Por tanto, la aplicación de un residuo sobre otro permite cerrar el ciclo completo en cuanto a su generación, estabilización, optimización y reutilización se refiere.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| RESUMEN..... | 3 |
| ÍNDICE..... | 4 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 6 |
| 1.1. Generación y gestión de los residuos sólidos urbanos (RSU) | 6 |
| 1.2. Digestión anaerobia de la FORSU | 9 |
| 1.3. Procesos de optimización, purificación y mejora de la calidad del biogás..... | 16 |
| 1.4. Optimización energética del biogás por eliminación de CO ₂ | 18 |
| 1.5. Incineración de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) | 20 |
| 1.6. Estabilización de las cenizas BA | 22 |
| 2. OBJETIVOS..... | 26 |
| 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 27 |
| 3.1 Parámetros de estudio y diseño experimental..... | 27 |
| 3.2 Caracterización de los materiales de partida..... | 28 |
| 3.3 Estudio sobre la optimización energética | 29 |
| 3.3.1 Generación de biogás por digestión anaerobia de la FORSU | 29 |
| 3.3.2 Experimentos de absorción..... | 31 |
| 3.3.3 Optimización energética por eliminación de CO ₂ | 32 |
| 3.3.4 Optimización energética por eliminación de H ₂ S..... | 33 |
| 3.3.5 Evaluación medioambiental del material estabilizado | 34 |
| 4. RESULTADOS..... | 35 |
| 4.1. Caracterización de los materiales de partida..... | 35 |
| 4.2. Optimización energética por absorción de CO ₂ | 41 |
| 4.3. Optimización energética por absorción de H ₂ S | 48 |
| 4.4. Evaluación medioambiental de las escorias estabilizadas | 50 |
| 5. EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL BALANCE ENERGÉTICO | 54 |
| 5.1. Consideraciones generales | 54 |
| 5.2. Balance energético | 55 |
| 5.3. Producción de escorias..... | 57 |
| 5.4. Potencial de Absorción de CO ₂ | 57 |
| 5.5. Balance energético del proceso optimizado..... | 60 |
| 6. CONCLUSIONES | 62 |

| | | |
|------|---|----|
| 6.1. | Caracterización de los materiales de partida..... | 62 |
| 6.2. | Optimización energética por absorción de CO ₂ | 62 |
| 6.3. | Optimización energética por absorción de H ₂ S | 64 |
| 6.4. | Evaluación medioambiental de las escorias estabilizadas | 64 |
| 6.5. | Evaluación preliminar del potencial energético..... | 65 |
| 7. | ANEXOS..... | 66 |
| 7.1. | Balance energético | 66 |
| 7.2. | Potencial de Absorción de CO ₂ | 67 |
| 7.3. | Balance energético de la corriente optimizada | 68 |
| 8. | BIBLIOGRAFÍA..... | 70 |
| | AGRADECIMIENTOS..... | 75 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generación y gestión de los residuos sólidos urbanos (RSU)

La generación y gestión de los residuos sólidos urbanos (RSU) es actualmente uno de los principales problemas ambientales con los que las sociedades modernas deben de hacer frente. Su importancia ha ido creciendo a medida que lo hace el desarrollo social y económico de las comunidades involucradas, requiriéndose cada vez más un control restrictivo y sostenible, que evite el impacto negativo sobre el medio ambiente.

Los RSU incluyen los residuos municipales y aquellos asimilables a municipales provenientes de actividades industriales ligeras y comerciales recogidos mediante un sistema de recolección a cargo de la administración municipal (Chandler et al., 1997). Debido a su diverso origen, existen distintas clasificaciones, siendo la de Tchobanoglous (1994) la más generalizada. De acuerdo a este autor, los RSU pueden clasificarse de la siguiente forma:

- *Domésticos*. Son aquellos generados en las comunidades o viviendas particulares.
- *Comerciales*. Los provenientes de restaurantes, tiendas, oficinas, hoteles etc.
- *Institucionales*. Escuelas, hospitales y dependencias penitenciarias.
- *Construcción y demolición*.
- *Servicios municipales*. Se incluyen los derivados de la limpieza de calles, parques, playas y otras zonas de esparcimiento.
- *Plantas de tratamiento*. Los generados por incineradoras o plantas de tratamiento de aguas.
- *Industriales*.

En cuanto a la cantidad producida, ésta varía en función de distintos parámetros, tanto geográficos como políticos. Su composición química y física, aunque altamente heterogénea, ha ido cambiando a lo largo de los años, como consecuencia de la proliferación acelerada de materia orgánica, papel y plásticos (Chandler et al., 1997). Por esta razón en los últimos años se han venido implementando distintas políticas de reducción de residuos que sumadas con distintos factores culturales han ido modificando el panorama relativo a la forma de producción y gestión de los residuos. Dichas políticas de gestión han de dirigirse de acuerdo a la composición de los

materiales contenidos en los citados residuos municipales. La Figura 1.1 presenta la composición media de RSU (ARC, 2012).

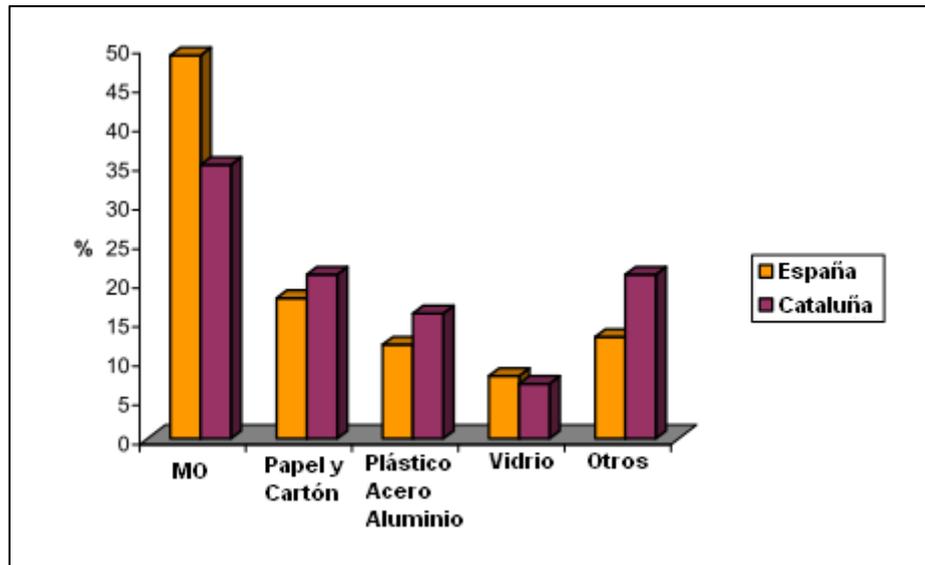


Figura 1.1. Composición media de una bolsa de residuos (ARC, 2012).

Tal como puede observarse, la materia orgánica (MO) representa el valor más elevado tanto a nivel del Estado Español como en Cataluña. La Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (denominada FORSU) incluye a los residuos biodegradables de origen vegetal y/o animal susceptibles de degradarse biológicamente. Ésta fracción se corresponden con un 35% y un 50% para Catalunya y España respectivamente. Estos valores son muy importantes y han de tenerse en cuenta a la hora de definir las actividades de almacenamiento, recogida, transporte, procesado y destino final, todas ellas comprendidas en la gestión de los RSU. Estas actividades relacionan los residuos con distintos aspectos de la sociedad actual tales como la salud pública, la conservación del medio ambiente y el ahorro de recursos naturales para minimizar la producción de residuos, valorizar la máxima cantidad y eliminar aquellos no valorizables, cerrando así el ciclo de materia y energía (Ley 1/2009).

Además de tener en cuenta todo lo anterior, la idoneidad de un determinado proceso de tratamiento de RSU y/o FORSU dependerá de la zona geográfica, la legislación vigente, la aceptación social, la calidad del producto y los costes asociados. En cualquier caso el objetivo básico ha de ser el de aumentar la capacidad de gestión de residuos.

Actualmente en Cataluña la gestión de los residuos municipales se enmarca dentro de la Directiva Europea en Materia de Residuos (2008/98/CE) que fija el siguiente orden jerárquico de prioridades de obligado cumplimiento:

- Prevención y minimización
- Reutilización
- Reciclaje
- Valorización energética
- Eliminación en depósito controlado

Teniendo en cuenta este orden jerárquico, se distinguen cuatro etapas dentro del esquema general de gestión de los RSU: recogida, transporte, tratamiento y deposición.

La recogida selectiva promovida por las políticas ambientales permite separar los residuos por clases para facilitar la gestión y el tratamiento posterior: contenedor azul (papel y cartón), contenedor verde (vidrio), contenedor amarillo (envases) y contenedor marrón (residuos orgánicos). Los porcentajes referentes a la recogida selectiva en Catalunya para el año 2012 se presentan en la Figura 1.2.

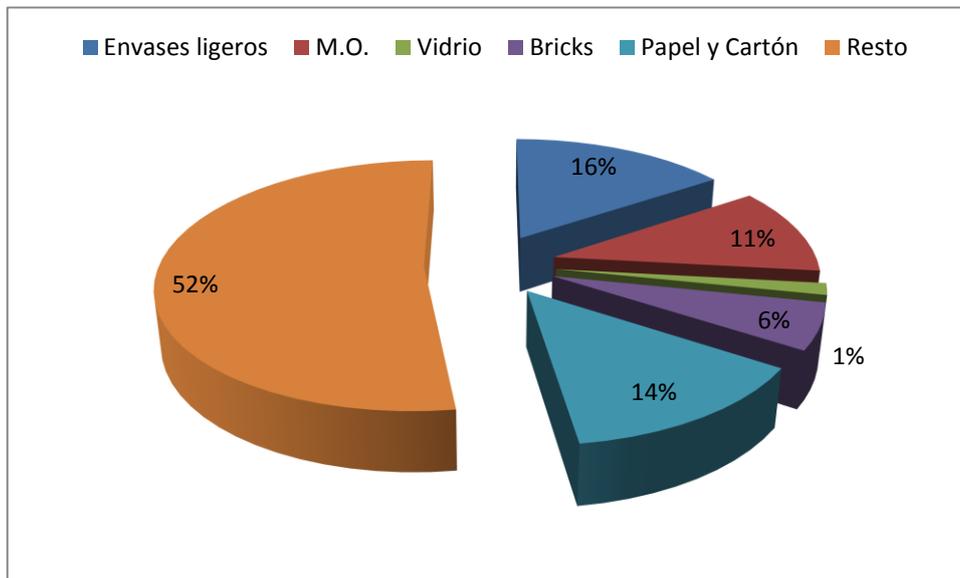


Figura 1.2. Porcentajes de recogida selectiva en Cataluña (Ecoparc del Mediterrani S.A., 2012).

La fracción resto (contenedor gris) supone un 52% del total y tiene como destino mayoritariamente los depósitos controlados (72,80%), la incineración (22,43%) y las plantas de tratamiento (4,77%) (Ecoparc del Mediterrani S.A., 2012).

La Directiva Europea 1999/31/CE establece un límite del 15% de materia orgánica en la fracción resto por lo que aún han de realizarse grandes esfuerzos para aumentar la

recogida selectiva de la materia orgánica. Estos esfuerzos están siendo promovidos mediante la mencionada ley 1/2009 que obliga a implantar la recogida selectiva de la materia orgánica en municipios de más de 30000 habitantes.

Dicha legislación ha fomentado la necesidad de someter a la materia orgánica a tratamientos biológicos (digestión anaerobia y compostaje) o termoquímicos (incineración, gasificación y pirólisis). De los tratamientos biológicos destaca la digestión anaerobia (DA) por las ventajas ecológicas, energéticas y económicas. A continuación se explica en qué consiste este tratamiento.

1.2. Digestión anaerobia de la FORSU

La digestión anaerobia es un proceso que pertenece a los llamados tratamientos biológicos de la FORSU y consiste en la descomposición biológica de la materia orgánica vegetal o animal en ausencia de oxígeno. A través de este proceso es posible producir de 100 a 200 m³ de biogás por materia orgánica fermentable (Mata, 2002).

El biogás está compuesto mayoritariamente de metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂) así como de pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y amoníaco (NH₃). Otros compuestos también presentes a nivel de trazas son el hidrógeno (H₂), los carbohidratos saturados o halogenados y el oxígeno (O₂) (Starr et al., 2013). La digestión anaerobia de la materia orgánica ya sea vegetal o animal transcurre a través de cuatro etapas según el esquema de la Figura 1.3:

- Desintegración e hidrólisis
- Acidogénesis
- Acetogénesis
- Metanogénesis

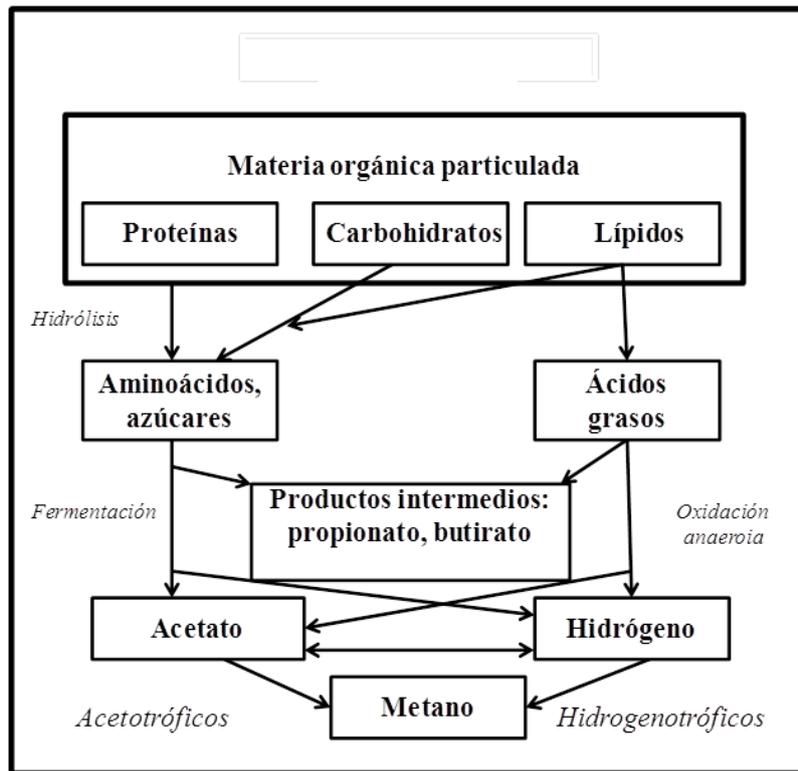


Figura 1.3. Esquema de los pasos de la biodegradación de la materia orgánica (Mata-Álvarez, 2003).

De acuerdo al esquema de la figura anterior, la ruta de la digestión anaerobia se inicia con la hidrólisis de los compuestos orgánicos de cadenas más largas (proteínas, carbohidratos y lípidos) para la obtención de monómeros o sustancias diméricas de estructura molecular más sencilla. Posteriormente, en la etapa de acidogénesis las bacterias denominadas fermentativas solubilizan las moléculas hidrolizadas anteriormente a hidrógeno o formato, CO_2 , piruvato, ácidos grasos volátiles y otros productos orgánicos, tales como etanol, cetona o ácido láctico. De forma simultánea, en la etapa de acetogénesis, actúan los microorganismos acetogénicos en la oxidación anaerobia de los compuestos reducidos para la obtención de hidrógeno y acetatos. En este punto compiten las bacterias homoacetogénicas con las metanogénicas por el hidrógeno producido. Sobre los compuestos reducidos (alcoholes y ácidos butíricos y propiónicos) y en presencia de sulfatos y nitratos actúan las bacterias reductoras de sulfatos (SRB, *sulphate reducing bacteria*) o las bacterias reductoras de nitrato (NRB, *nitrate reducing bacteria*). Estas mismas bacterias oxidan el acetato a CO_2 y el hidrógeno o formato. Finalmente, en la etapa de metanogénesis, las bacterias acetoplásticas metanogénicas (AMB, *acetoclastic methanogenic bacteria*) convierten el ácido acético en metano condicionadas por la presencia inhibidora del hidrógeno y del

amoníaco entre otros. De forma simultánea y más rápida actúan las bacterias hidrogenofílicas metanogénicas (HMB, *hydrogenofil methanogenic bacteria*) en la respiración metanogénica del CO₂.

Existen distintas tecnologías para llevar a cabo las cuatro etapas anteriores de la digestión anaeróbica e.g. en una sola etapa o reactor, en dos etapas y digestión en seco. Más adelante se definirá más ampliamente el tipo de sustrato o materia prima de partida para las distintas tecnologías existentes.

De forma general y común a todas estas tecnologías, los principales parámetros que afectan al proceso se pueden clasificar en factores físicos y químicos (Baraza et al., 2003):

Factores físicos:

Tiempo de retención hidráulica (TRH): Definido como el tiempo medio de permanencia del agua o fango en el reactor, y se calcula como el cociente entre el volumen del tanque y el caudal de entrada. Existe un compromiso entre la economía del proceso y en la eficiencia anaeróbica. Si el TRH disminuye, la economía del sistema se verá favorecida. Sin embargo, una disminución excesiva puede provocar el arrastre de las bacterias metanogénicas, que son las de más lento crecimiento y cruciales para la última etapa del proceso.

Velocidad de Carga Orgánica (VCO): Es la cantidad de materia orgánica expresada como sólidos volátiles o DQO (Demanda Química de Oxígeno), por volumen de reactor y unidad de tiempo, siendo dependiente de la concentración de sustrato y del TRH. Cuanto más elevada sea la carga orgánica, más elevada será la producción de biogás, siempre que se mantenga la ausencia de inhibidores los cuales serán comentados más adelante.

Agitación: Cumple varias funciones. En primer lugar permite la homogenización del contenido del reactor favoreciendo a su vez el contacto entre el sustrato a digerir y los microorganismos manteniendo una temperatura uniforme. Además mejora la salida de los gases formados, previene la formación de capas superficiales de espuma y la sedimentación de los lodos en el reactor y finalmente evita la formación de zonas muertas que reduzcan el volumen efectivo del reactor.

Temperatura (T): Al igual que cualquier proceso biológico, la digestión anaeróbica es un proceso que depende en gran medida de la temperatura a la que tiene lugar. La cinética de los procesos biológicos depende de la velocidad de crecimiento de los microorganismos, que a su vez depende de la temperatura. El proceso anaeróbico se

produce en la naturaleza en un amplio rango de temperaturas, que van desde 0 hasta 97°C, siendo la eficiencia del proceso muy sensible a la temperatura del medio. La influencia de la temperatura permite establecer tres rangos de operación: psicrófilo (<25°C), mesófilo (25-45°C y 35-38°C) y termófilo (45 y 65°C)

Características del sustrato: En los procesos anaeróbicos, la velocidad de conversión bacteriana depende del sustrato y de la biomasa activa, siendo las características físico-químicas del sustrato las que determinan la tecnología a utilizar; las más importantes son: solubilidad, granulometría, concentración del sustrato en la corriente de entrada, estructura y composición química.

Factores químicos:

Oxígeno disuelto: Las bacterias metanogénicas son estrictamente anaeróbicas y la presencia de oxígeno es inhibidora y/o tóxica.

Rango de pH: Los microorganismos anaeróbicos requieren un pH cercano a la neutralidad (6,8 - 7,4), ya que este parámetro influye sobre su actividad enzimática y su correcto desarrollo. Aunque se tolera cierta variación, suelen presentar problemas graves si el pH es inferior a 6 o superior a 9.

Alcalinidad: Es la medida de la capacidad tampón del medio, es decir, de la facilidad de neutralizar los ácidos en disolución. Esto es fundamental en los procesos de digestión anaeróbica para mantener el pH dentro del rango óptimo. La capacidad de neutralización se debe principalmente a la presencia de iones carbonato (CO_2^{3-}) y bicarbonato (HCO_3^-).

Ácidos grasos volátiles (AGV): Su contenido es de gran importancia ya que son los compuestos intermedios más importantes del proceso. Es un buen parámetro para el control del reactor anaeróbico porque muestra una rápida respuesta a las variaciones en el sistema. El aumento de su concentración está relacionado con la disminución de la producción de biogás y con el porcentaje de metano en el biogás.

Nutrientes: Los procesos anaeróbicos se caracterizan por requerir pocos nutrientes, debido a los bajos índices de producción de biomasa residual que presentan. Para el desarrollo de la biomasa residual se requiere, además de una fuente de carbono y energía, el suministro de una serie de nutrientes minerales. Los nutrientes más importantes del sistema anaeróbico son nitrógeno, azufre, fósforo y hierro.

Inhibidores: Es necesario controlar la presencia de sustancias que inhiben el proceso de digestión anaeróbica, siendo las bacterias metanogénicas las más afectadas. Las especies inhibidoras más importantes son: metales pesados, tóxicos orgánicos

(acroleína, acrilonitrilo, anilinas y compuestos organoclorados) y sales (amonio, calcio, potasio y sodio).

Teniendo en cuenta lo comentado anteriormente y atendiendo a sus principales características, el proceso de digestión anaerobia constituye una buena alternativa para el tratamiento de efluentes y residuos con un alto contenido en materia orgánica, entre ellas la FORSU. En la Tabla 1.1 se presentan las principales ventajas del proceso.

Tabla 1.1 Ventajas del proceso de digestión anaeróbica (Mata-Álvarez, 2003.)

| Factor | Ventajas de la digestión anaeróbica |
|--|--|
| Composición | Homogenización de la composición debido al largo tiempo de residencia hidráulico. |
| Olores y compuestos orgánicos | Eliminación de AGV y otros compuestos fácilmente degradables. |
| Reducción de materia | Reducción de sólidos totales y volátiles (mineralización). Reducción de materia orgánica degradable. |
| Distribución de partículas y fracción soluble | Homogenización en la distribución de las partículas, lo que favorece el diseño y aplicación de los procesos posteriores de secado. Hidrólisis de las partículas de pequeño tamaño y de las coloidales y, reducción de los compuestos orgánicos solubles, con lo cual se facilita la separación entre fases solubles y en suspensión. |
| Consistencia | Consistencia pastosa de la fracción sólida, hecho que favorece su manipulación y peletización. |
| Balance energético | Balance energético positivo y proceso productor neto de energía renovable. Contribuye a disminuir las necesidades externas de energía para los procesos térmicos posteriores y la calefacción del digestor anaeróbico. |
| Usos del biogás | La aplicación del biogás puede ser eléctrica y/o térmica. |
| Emisiones de gases efecto invernadero | El proceso contribuye a la disminución en la generación de gases de efecto invernadero si el metano producido sustituye a una fuente no renovable de energía. |
| Reutilización del efluente | La estabilidad de la materia sólida resultante convierte el efluente del digestor en un material apto para el compostaje, la aplicación al terreno, evacuación al vertedero, etc. |

El biogás obtenido en el proceso de digestión anaerobia es considerado un combustible gaseoso por su contenido en metano y se engloba dentro del marco de las llamadas energías renovables por su origen biológico y por su sostenibilidad. Ésta última se fundamenta en las rutas de producción de la materia orgánica de partida, las cuales pueden seguir tres caminos (Eurobserv'er, Diciembre 2012):

- Por recuperación directa de los vertederos. Este proceso se denomina digestión anaerobia pasiva y el producto obtenido es el biogás de vertedero.
- A partir de aguas residuales y de plantas de tratamientos de efluentes (EDAR).

- Conversión energética a través de la digestión anaerobia de suspensiones de residuos o intermedios de cosechas y de cultivos con fines energéticos (como el forraje o los cereales). En ésta categoría también se incluyen las plantas de digestión de las industrias alimentarias y de residuos sólidos.

El porcentaje de cada una de las rutas de producción respecto del total producido en Europa durante el año 2011 se muestra en la Figura 1.4.



Figura 1.4. Origen del biogás producido en Europa durante 2011 (Eurobserv'er, Diciembre 2012).

La recuperación directa de vertederos ha sido promovida ampliamente en países como Reino Unido, Francia, Italia y España, mediante la implantación de políticas incentivas y las anteriormente medidas legislativas. Comporta el inconveniente de que no todo el CH_4 producido puede recogerse para su reaprovechamiento, generando una acumulación incontrolada que puede explotar o quemarse espontáneamente, siendo las emisiones atmosféricas incontroladas, tanto del CH_4 como del CO_2 , consideradas como emisiones de efecto invernadero (GEI) (Ducom et al., 2009). Además, el biogás generado suele contener un mayor contenido en nitrógeno proveniente del aire infiltrado en la corriente gaseosa durante el proceso de recuperación, por lo que su contenido en metano es menor y, por tanto, de menor revalorización energética. Polprasert (1996) postula que el gas generado en vertederos está básicamente formado por un 55-65% de CH_4 , 35-45% de CO_2 , 0-1% de N_2 , 0-1% de H_2 y 0-1% de H_2S . En contraste con el biogás obtenido por las otras rutas, contiene una considerable cantidad de gases traza.

En cuanto a la gestión de los fangos derivados del tratamiento de aguas residuales (EDAR), este constituye más del 50% de los costes operativos de una planta de tratamiento de aguas residuales ya que requieren un tratamiento de reducción del contenido de agua, estabilización de la materia orgánica y el acondicionamiento a vertedero dentro del marco de regulación medioambiental. Con el fin de abaratar costes, una de las rutas alternativas que ha tomado fuerza en los últimos años ha sido la digestión anaerobia de la materia orgánica contenida en los fangos (Appels et al., 2008).

La tercera ruta de producción es la que tiene mayor peso en la producción de biogás en la Unión Europea. La biodegradación de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU) ha sido la que quizá ha recibido menos atención debido a la heterogeneidad de la materia de partida (gran cantidad de sólidos en suspensión y una materia soluble de elevada complejidad) que dificulta el control del proceso de digestión anaerobia.

De acuerdo a lo visto hasta ahora, se puede afirmar que la composición del biogás obtenido final dependerá del tipo de sustrato, de la tecnología de producción y del sistema de recolección. Para aumentar la calidad del biogás obtenido también suelen utilizarse técnicas de purificación con el objetivo de eliminar ciertas sustancias indeseables tales como el H₂S, oxígeno, nitrógeno, agua y partículas. De esta forma se minimizan los efectos corrosivos y el desgaste mecánico de los equipos involucrados.

El biogás generado durante la digestión anaerobia puede aprovecharse energéticamente para la producción de calor y electricidad mediante cogeneración. Según sea la ruta de producción (recuperación directa de vertederos, gestión de fangos de EDAR o aprovechamiento de la FORSU) en la Unión Europea se ha optado por aprovechar la energía derivada del biogás generado en los propios procesos involucrados, logrando así un aprovechamiento integral y sostenible de los recursos energéticos. Así pues, el calor producido se puede utilizar directamente in-situ para secado de lodos, calentamiento de instalaciones y el mantenimiento de la temperatura óptima del digester. Así mismo, y como alternativa de menor difusión a la cogeneración, el biogás puede también inyectarse, posteriormente a un proceso de enriquecimiento y purificación, a la red nacional de gas natural, denominándose biometano (biogás purificado).

Sin embargo, y en cualquier caso y más aún en ciertos sectores, el aprovechamiento energético del biogás requiere que este posea una alta densidad energética y un contenido de impurezas lo más bajo posible. Para ello, el biogás generado durante la

digestión anaerobia se ha de someter a ciertos procesos de optimización, algunos de los cuáles se detallan a continuación.

1.3. Procesos de optimización, purificación y mejora de la calidad del biogás

La digestión anaerobia es en la actualidad una tecnología consolidada y madura para la estabilización de la materia orgánica de los RSU (Cao, 2012; De Baerem 2006; Mata-Álvarez et al., 2000) ya sea separada en origen (FORSU) o separada mediante procesos mecánicos de las fracción resto (MOR). Prueba de ello es la existencia de más de 200 plantas de tratamiento en Europa, con una capacidad anual de tratamiento de aproximadamente 6 millones de toneladas (De Baere y Mattheeuws, 2010). Actualmente, la provincia de Barcelona dispone de seis plantas para biometanizar este tipo de residuo, cuatro de ellas diseñadas para digerir FORSU y dos para MOR.

Tal como se ha comentado anteriormente, para aquellas aplicaciones que requieren de un mínimo contenido energético (e.g. combustible para vehículos o inyección en red), el biogás necesita mejorar su rendimiento energético y por lo tanto su concentración de metano. Para ello, uno de los procesos más empleados es el de la eliminación del dióxido de carbono contenido en el biogás, lo que permite enriquecer la fracción de metano contenida y, por tanto, aumenta la capacidad calorífica del gas resultante. Este proceso de mejora de calidad energética indudablemente aumenta el coste de producción, siendo importante desde el punto de vista de viabilidad económica optimizar los procesos de purificación y enriquecimiento de metano en términos de bajo consumo energético y alta eficiencia en relación con la cantidad de metano aumentada (Petersson and Wellinger, 2009).

Así por ejemplo, una hipotética inyección del biogás producido por digestión anaerobia de la FORSU requeriría de la eliminación de CO₂, ya que además de ser el segundo componente mayoritario, es la principal diferencia en composición entre el biogás y el gas natural convencional. Además, el gas natural tiene altos niveles de otros hidrocarburos aparte del metano. Estas diferencias en composición representan un menor contenido energético en el biogás por unidad de volumen comparado al gas natural (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Composición química y energética del biogás, gas de vertedero y gas natural (Petersson and Wellinger, 2009)

| | Biogás | Gas de vertedero | Gas Natural (Danés) | Gas Natural (Aleman) |
|----------------------------|--------|------------------|---------------------|----------------------|
| Metano (vol-%) | 60-70 | 35-65 | 89 | 81 |
| Otros hidrocarburos | 0 | 0 | 9,4 | 3,5 |
| H ₂ (vol-%) | 0 | 0-3 | 0 | - |
| CO ₂ (vol-%) | 30-40 | 15-50 | 0,67 | 1 |
| N ₂ (vol-%) | -0,2 | 5-40 | 0,28 | 14 |
| O ₂ (vol-%) | 0 | 0-5 | 0 | 0 |
| H ₂ S (ppm) | 0-4000 | 0-100 | 2,9 | - |
| NH ₃ (ppm) | ~100 | ~5 | 0 | - |
| PCI (kWh/Nm ³) | 6,5 | 4,4 | 11,0 | 8,8 |

Por lo tanto y de acuerdo a la información extraída de la tabla 1.2, existen diferencias sustanciales del biogás respecto del gas natural, especialmente en el contenido de CH₄, CO₂, H₂S y NH₃.

En general, los procesos de purificación del biogás tienen como objetivos principales la eliminación de:

Agua. Mediante enfriamiento, compresión, absorción o adsorción. De esta forma se evita la condensación del vapor de agua en las tuberías que acabarían por producir corrosión.

H₂S. Puede disminuirse ya sea por precipitación en el digestor líquido o por tratamiento del gas de forma simultánea a la separación del CO₂. Las principales formas de eliminación disponibles en la actualidad son por precipitación con Fe²⁺ en forma de FeCl₂, FeCl₃ o FeSO₄, absorción química o con carbón activo y tratamientos biológicos mediante la oxidación con microorganismos.

Oxígeno y nitrógeno. Su presencia es especialmente importante en el gas de vertedero y pueden eliminarse mediante la adsorción con carbón activo, tamices moleculares o membranas.

Amonio. Usualmente se separa cuando se seca el gas o mediante alguno de los métodos de optimización anteriores.

Siloxanos. Provenientes de productos residuales tales como los desodorantes o champús pueden eliminarse por enfriamiento, adsorción sobre carbón activo, alúmina activa o gel de sílice o por absorción con líquidos de mezclas de hidrocarburos.

Partículas. Mediante filtros mecánicos

En el siguiente apartado, y atendiendo a los objetivos principales del trabajo, se abordará en exclusiva la optimización energética del biogás por eliminación de CO₂ detallando las tecnologías existentes en la actualidad y los costes derivados de ello.

1.4. Optimización energética del biogás por eliminación de CO₂

La eliminación y/o disminución del contenido de CO₂ en el biogás y por tanto el aumento de su capacidad calorífica se puede llevar a cabo a través de varias tecnologías disponibles en la actualidad tanto a nivel comercial como a escala piloto:

Pressure Swing Adsorption (PSA): La eliminación se lleva a cabo por adsorción sobre una superficie a elevada presión, normalmente carbón activo o zeolitas. Para poder llevar a cabo el proceso se requiere que tanto el vapor de agua como el H₂S sean eliminados previamente.

Absorción. El principio básico radica en que el CO₂ es más soluble que el CH₄. Los agentes absorbentes comúnmente utilizados son el agua, los disolventes orgánicos o las aminas.

Membranas. Las de tipo seco están hechas de materiales permeables al CO₂, agua o amonio. Es el método clásico en la purificación del gas de vertedero.

La adición de una operación unitaria al proceso de digestión anaerobia lleva consigo un coste asociado que variará según la tecnología adoptada. El coste estimado asociado a los tipos de tecnologías más comunes para la purificación del biogás se presenta en la Figura 1.5.

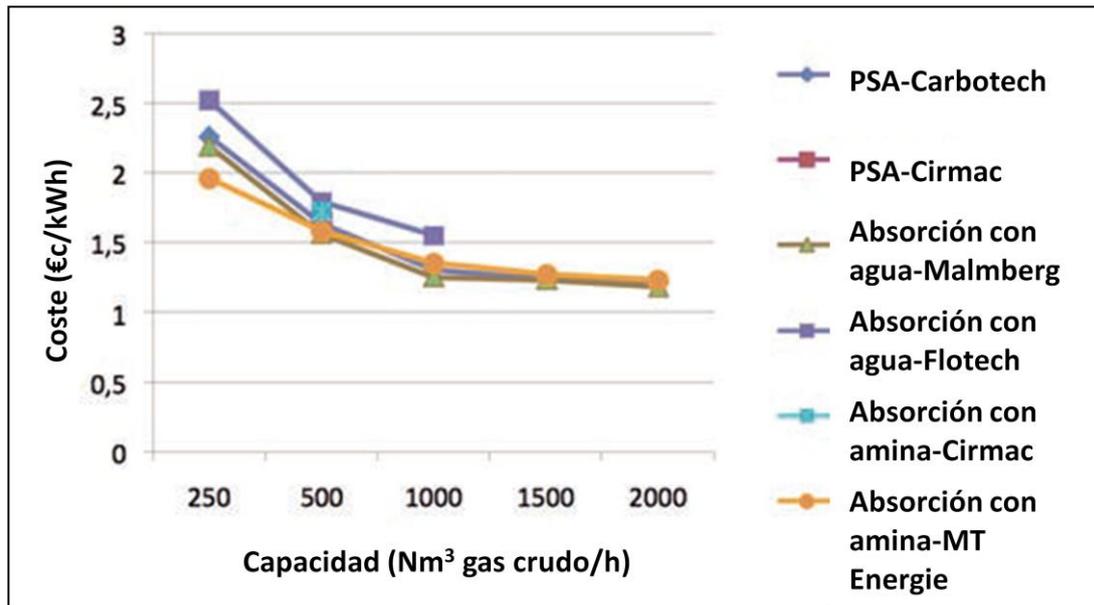


Figura 1.5. Coste estimado (c€/kWh) de las distintas tecnologías de optimización energética (Petersson and Wellinger, 2009).

La mejor tecnología ha de escogerse en base a ciertos parámetros específicos de cada planta como el precio del calor o electricidad consumida y/o generada. La cantidad de metano que se pierde durante los procesos de purificación y que se elimina a la atmósfera puede disminuirse mediante tecnologías de eliminación de metano en el gas de salida. Sin embargo en algunas ocasiones es más conveniente asumir dichas pérdidas a expensas de un menor consumo energético.

Tal como se desprende de la Figura 1.5, el coste de asociado al proceso de optimización energética depende de la tecnología escogida pero más aún del tamaño de la planta. Sin embargo, la investigación llevada a cabo en el campo de las tecnologías de optimización energética se está desarrollando rápidamente y se espera que en un futuro próximo dichos costes puedan disminuirse. Actualmente existen plantas con una capacidad menor a $250 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, pero ya se están construyendo algunas con capacidad mayor a $2000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ lo cual contribuirá a disminuir el coste total por kWh.

Sin embargo, las principales desventajas relacionadas con las tecnologías de optimización actuales son (Mostbauer et al, 2008):

- La existencia de pérdidas de metano de hasta un 3%.
- La demanda energética para el proceso de optimización puede representar un coste importante a añadir al coste total del proceso de digestión anaerobia.

- A esto habría que añadir el coste de purificación de H₂S o vapor de agua necesario a realizar previamente algunas de las tecnologías existentes para la purificación de CO₂.
- Altos costes de inversión y mantenimiento

Los costes de inversión específicos estimados para una planta con capacidad de 100 m³·h⁻¹ van desde 3500 hasta 4000 euros por m³ (Mostbauer et al, 2008). En plantas de mayor producción, de hasta 1000 m³·h⁻¹ el coste disminuye en un 20-30%. Aun así, los costes de inversión siguen representando el mayor obstáculo a la hora de implantar las tecnologías de optimización energética de forma generalizada.

Para intentar encontrar alternativas a esto, Marzi et al. (2004) realizaron algunas observaciones de campo en un vertedero y pusieron de manifiesto que las escorias y cenizas provenientes de la incineración de RSU pueden actuar como agentes absorbentes para la eliminación de CO₂ y H₂S del gas generado en vertederos.

A partir de ello y dadas las características del biogás, parece posible una aplicación similar en la producción del biogás proveniente de la digestión anaerobia de la FORSU, para de esta forma cerrar un ciclo en cuanto a la gestión de los RSU se refiere. Esto es especialmente provechoso en aquellas instalaciones que integran la combustión de los RSU (plantas incineradoras de RSU o plantas de recuperación energética “Waste-to-energy”) y la digestión anaerobia de la FORSU, como es el caso de algunas instalaciones integrales de gestión de los RSU instaladas en Catalunya y denominadas ECOPARCS.

El siguiente apartado describe el proceso de incineración de RSU y las características de las cenizas obtenidas al final de este tratamiento.

1.5. Incineración de Residuos Sólidos Urbanos (RSU)

La gestión de RSU en la mayoría de los países desarrollados se ha convertido en una tarea complicada debido principalmente a la presión simultánea de lidiar con el espacio dedicado a los vertederos y al deseo público de conservar los recursos naturales (Sawell et al., 1996).

La disposición de residuos en vertederos controlados tal como se comentó en apartados anteriores ocupa el último escalón en la jerarquía de gestión de residuos, llegando incluso a considerarse la única opción viable frente a situaciones inevitables. La disposición de residuos en vertederos puede generar graves problemas medioambientales como la contaminación de agua por percolación a través del suelo,

olores indeseables, riesgo de explosiones y combustiones incontroladas, asfixia, daño a la flora y emisión de GEI (Popov, 2005).

Por otro lado, la incineración de RSU es la opción preferida en aquellos países donde el espacio destinado a ubicar vertederos controlados es limitado o de difícil acceso (Hjelmar, 1996). El uso de esta tecnología permite reducir la masa total de residuos en un 70% y hasta en un 90% en volumen, además de producir energía proveniente de la energía de combustión (Lam et al., 2010). Sin embargo, en las actuales plantas de combustión de RSU, al final del proceso de incineración se producen dos tipos de residuos, las denominadas escorias o *bottom ash* (BA) y las cenizas volantes derivadas del lavado de gases o *air pollution control* (APC). Las primeras se recogen al fondo del horno de incineración y las segundas incluyen las cenizas volantes provenientes del proceso de combustión, algunos contaminantes orgánicos y sales alcalinas en forma de polvo. Ambos tipos de residuos requieren de un tratamiento adecuado para minimizar su posible efecto al medio ambiente. Este tratamiento consiste en una estabilización/solidificación de cenizas APC previa al almacenamiento en vertederos controlados o los procesos de estabilización de las BA para su posible reutilización (Figura 1.6).

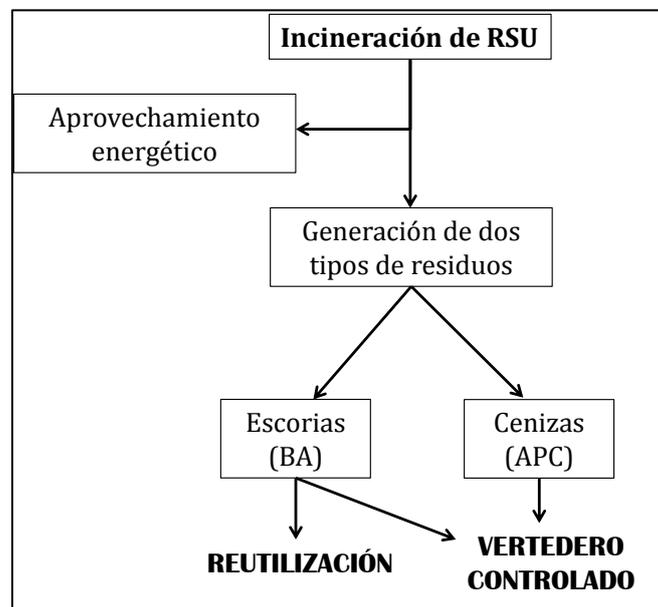


Figura 1.6. Esquema general de la incineración de RSU y destino de los residuos generados.

La reutilización de ambos residuos ha sido campo intenso de investigación en los últimos 20 años, siendo el seguimiento de una política triple-R (Reducir, Reusar y

Reciclar) una prioridad dentro de las estrategias de eliminación de este tipo de residuos (del Valle-Zermeño et al., 2013).

Los dos tipos de residuos generados se pueden describir de la siguiente forma. Las cenizas APC se clasifican como peligrosas debido al elevado contenido de metales pesados, sales solubles, compuestos orgánicos clorados y cal proveniente del sistema de lavado de gases que emplea comúnmente lechadas de cal (Poletini et al., 2001). Su reaprovechamiento está restringido por la legislación actual, siendo el destino final el almacenamiento en vertederos controlados con previa estabilización/solidificación con cemento Portland.

Por otro lado, las BA son una mezcla altamente heterogénea de metales férricos y no-férricos, cerámicos, vidrio, otros no-combustibles y materia residual orgánica (Chimenos et al., 1999). A diferencia de las APC, se clasifican como un material no-peligroso, tanto por el Catálogo Europeo de Residuos como por la Legislación Catalana (Catàleg de Residus de Catalunya), ya que se tratan de residuos típicamente ricos en óxido de calcio, sílice y hierro con mínimas cantidades de metales pesados, lo cual los dota de características parecidas a las de los áridos naturales pero en distinta proporción, permitiéndose su reutilización como material alternativo en el campo de la construcción (Chandler et al., 1997; Chimenos et al., 2003; Fernández Bertos et al., 2004; Poletini et al., 2000). Sin embargo, la presencia de trazas de algunos compuestos tóxicos tales como zinc, cobre, plomo y cromo obligan a someterlas a procesos de estabilización adecuados que minimicen la movilidad de estos elementos y su potencial lixivador, a la vez que garantizan una estabilidad en el entorno de aplicación. En el siguiente apartado se detallan los procesos de estabilización con los que actualmente se somete a las cenizas tipo BA.

1.6. Estabilización de las cenizas BA

La estabilización de las cenizas BA permite disminuir el riesgo de una potencial liberación de los metales pesados y metaloides contenidos a través de la lixiviación por contacto con agua de percolación, ya sea artificial o natural. Debido a la naturaleza del proceso de lixiviación, en donde la transferencia de materia y la solubilidad de las especies son las principales fuerzas impulsoras, la estabilización ha de comprender tanto la disminución del contacto con el líquido lixivante como el control de aquellos factores determinantes en la solubilidad de los elementos involucrados. Dichos factores son principalmente el régimen de pH, las condiciones redox, así como ciertos efectos de

complejación y adsorción sobre las nuevas fases generadas al final del proceso de estabilización (Chimenos et al., 2005).

Las principales tecnologías de estabilización de BA son el lavado con agua, la inmovilización con cemento o agentes químicos, vitrificación y atemperamiento natural (Yao et al., 2012).

El atemperamiento natural a cielo abierto es el método de tratamiento estabilizador más efectivo y a la vez menos costoso (del Valle-Zermeño et al., 2012). Consiste en apilar las cenizas BA una vez han salido del horno en espacios abiertos durante varios meses para permitir que el CO₂ ambiental actúe como elemento estabilizador. Las primeras etapas de atemperamiento están caracterizadas por intensos procesos de lixiviación debido a las condiciones reductoras que favorecen la solubilidad y al agudo gradiente de concentraciones creado entre las fases que actúa como fuerza impulsora (Sabbas et al., 2003; Grathwohl and Susset, 2009). Después de haber transcurrido un período de uno a tres meses comienza la formación de nuevas fases minerales que son termodinámicamente más estables y menos reactivas. De esta forma se disminuye sustancialmente el potencial lixivador de las especies nocivas al medio ambiente.

Sin embargo, la principal desventaja del almacenamiento a cielo abierto es la utilización de grandes superficies de terreno durante largos períodos de tiempo. En los últimos años se han llevado a cabo algunos intentos para la carbonatación acelerada de RSU como método para el secuestro de CO₂ (Bacocchi et al., 2006), poniendo de manifiesto la posibilidad de captar hasta 120 g de CO₂ por kg de residuo en la conversión de CaO a CaCO₃.

En este sentido y tal como se comentó al final del apartado 1.4, existen indicios de que es posible llevar a cabo de forma conjunta la carbonatación acelerada de las cenizas BA por secuestro de CO₂ y la optimización de energética del biogás. De esta forma se obtiene un doble beneficio. Por un lado se consigue la estabilización acelerada de las BA para su reutilización y por otro la purificación y optimización energética del biogás por eliminación del CO₂ contenido en el mismo.

El estado del arte en la materia objeto de estudio es muy limitado y novedoso.

El tema fue abordado por primera vez por Mostbauer et al. (2009) a partir del estudio de la interacción de las cenizas BA con gas sintético (CH₄/CO₂) intentando simular las condiciones que se darían en un vertedero y centrando la investigación en el efecto de maduración y en el envejecimiento de las BA. Los resultados de dichas pruebas pusieron de manifiesto la posibilidad de obtener un biometano de calidad suficiente para

ser inyectado en red además de lograr la estabilización de las cenizas al reducir sustancialmente la lixiviación de ciertos metales como Al, Zn, Cu, Ni, As y Pb.

Además de intentar describir la interacción de las BA con el CO₂ contenido en el biogás, Ducom et al. (2009) también centró su investigación en la eliminación de los compuestos de azufre. A diferencia del estudio anterior, en éste se utilizó una planta a escala piloto y gas proveniente de vertedero. En este trabajo el contenido de humedad de las muestras de escoria utilizadas experimentalmente se ajustó al 15% en peso, bajo el argumento de utilizar un valor representativo de las áreas de atemperamiento. Los resultados que obtuvieron fueron en base al tiempo de contacto entre las cenizas y el flujo de gas. De acuerdo a sus resultados, la eliminación de los compuestos de azufre está relacionada directamente con el régimen de pH dictado por las cenizas. Las BA frescas y el agua intersticial tienen un pH básico correspondiente al de una solución saturada de Ca(OH)₂. En estas condiciones el H₂S se encuentra esencialmente en forma iónica (S²⁻) y reacciona con muchos cationes metálicos en solución para producir el correspondiente sulfuro, tales como el sulfuro de hierro, sulfuro de plomo, sulfuro de zinc, etc. Debido a que la solubilidad de dichos productos es muy baja, estos en su mayoría precipitarán, logrando la estabilización final del H₂S de la corriente de biogás inicial.

Finalmente, el potencial de optimización de las BA fue abordado por Lin y Wang (2012) a través de estudios de purificación simulada de una corriente de biogás utilizando una corriente de CO₂ y N₂ y en ningún caso haciendo uso de una corriente de CH₄. El estudio se centró en el efecto del contenido de humedad en el proceso de absorción, variando dicho parámetro con valores del 0, 5 y 25%. Para que el proceso de carbonatación pueda llevarse a cabo es esencial un óptimo contenido de humedad en relación con el tamaño de partícula. Además, se puso de manifiesto que aquellos tamaños de partícula menores a 425 µm se vieron afectados por contenidos de humedad del 25% debido al efecto de suspensión de las partículas, provocando el paso del gas a través del agua sin efectos de carbonatación. Sin embargo, aquella fracción de escorias con tamaños de partícula de 0-2 mm presentó una mayor eficiencia de carbonatación a una humedad del 25%. Por lo tanto, existe una relación entre el grado de humedad de la muestra sólida y el tamaño de partícula. Aquellas partículas más finas tienen un área superficial mayor y por lo tanto presentan menor resistencia a la difusión de gases a través de la estructura porosa del sólido (Pisani and Moraes, 2004). No obstante, valores muy altos del contenido de agua en las partículas más finas terminan por afectar el

proceso. Dichos estudios pusieron de manifiesto la existencia de tres parámetros fundamentales en la eficiencia de eliminación de CO₂: contenido de humedad, tamaño de partícula y cantidad de BA utilizada por corriente de gas

Sin embargo, hasta la fecha no existen estudios en donde se evalúe el efecto de utilizar BA para la purificación y optimización energética del biogás generado por la digestión anaerobia de la FORSU. Como se ha visto hasta ahora, los estudios llevados a cabo eran realizados haciendo uso del gas de vertedero o de gas sintético y en ningún caso de biogás producido a partir de la digestión anaerobia de la materia orgánica.

Tanto la FORSU y/o MOR (materia orgánica recuperada) como las cenizas BA forman parte de la gestión integral de los RSU en los ECOPARC. Por tanto, la aplicación de un residuo sobre otro permite cerrar el ciclo completo en cuanto a su generación, estabilización, optimización y reutilización se refiere (Figura 1.7).

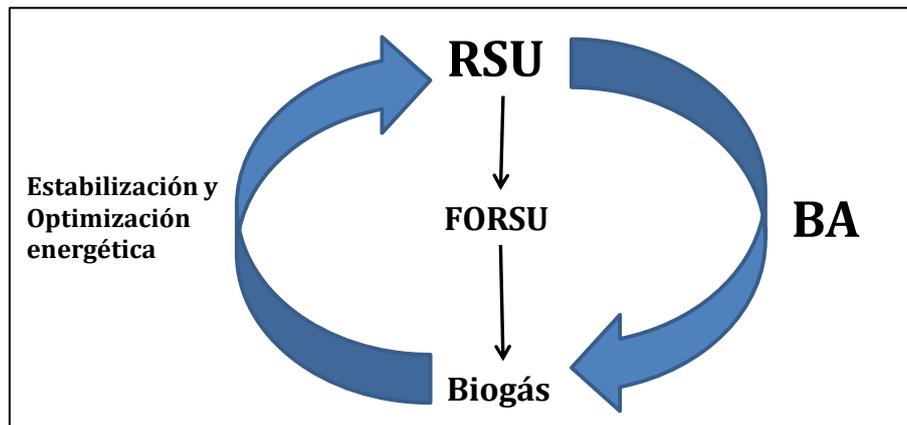


Figura 1.7. Ciclo de optimización energética y estabilización de las BA en la purificación del biogás.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente y partiendo de la base científica y los estudios hechos con anterioridad por otros autores, los objetivos primordiales de este proyecto son los que se exponen en el siguiente apartado.

2. OBJETIVOS

Evaluar la interacción de las cenizas BA derivadas del proceso de incineración de los RSU con una corriente de biogás generado por la digestión anaerobia de la FORSU. De esta forma se pretende cumplir un doble objetivo:

- La optimización energética de la corriente de biogás por eliminación de CO₂ expresada en términos energéticos.
- Determinar los parámetros fundamentales de dicho proceso.
- La purificación del biogás generado por eliminación de H₂S.
- Lograr describir el proceso de estabilización acelerada de las BA que ocurre de forma simultánea a la optimización y purificación del biogás
- Realizar una evaluación medioambiental de las cenizas estabilizadas a partir de ensayos de lixiviación.

Dada la amplitud y originalidad del tema a abordar, se ha de tener en cuenta que el presente estudio pretende sentar las bases para una futura investigación mucho más exhaustiva, que permita delimitar perfectamente el problema. Sin embargo para ello se ha de partir de una base de conocimiento sólida que es lo que se pretende conseguir con este proyecto.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Parámetros de estudio y diseño experimental

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en estudios anteriores llevados por otros autores e intentado cubrir los aspectos aún no clarificados en ellos el presente estudio se ha realizado basándose en dos parámetros fundamentales:

i) Grado de atemperamiento de las BA

Se han considerado dos tipos de BA. Por un lado las escorias frescas, denominadas FBA (*fresh bottom ash*), recogidas directamente de la cinta transportadora desde el horno de incineración y sin ningún tipo de revalorización de metales. Y por otro las BA maduras o WBA (*weathered bottom ash*), las cuales han estado a la intemperie por un período superior a tres meses. Mediante este parámetro se pretende evaluar el efecto del grado de madurez de las escorias, establecido principalmente por el contenido de humedad inherente y por el contenido de Ca(OH)_2 aún sin carbonatar.

ii) Tamaño de partícula.

Para cada tipo de BA considerada se ha realizado una clasificación por tamaño de partícula, tamizando la muestra de partida en tres distintas fracciones granulométricas: 0-2; 0-4 y 0-8 mm.

A partir de estos dos parámetros fundamentales, la parte experimental del presente estudio se dividió en las pruebas presentadas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Diseño de los ensayos experimentales

| Nº prueba | Tipo de material | Tamaño de partícula (mm) |
|-----------|------------------|--------------------------|
| 1 | WBA | 0-8 |
| 2 | WBA | 0-4 |
| 3 | WBA | 0-2 |
| 4 | FBA | 0-8 |
| 5 | FBA | 0-4 |
| 6 | FBA | 0-2 |

Se realizaron experimentos con dos tipos de escorias (WBA y FBA). Para cada tipo de escoria se utilizaron tres fracciones distintas de tamaño de partícula, teniendo en su totalidad seis pruebas experimentales.

Por lo tanto, el cuerpo experimental del presente proyecto se ha dividido en tres partes. La primera de ellas comprende una caracterización exhaustiva de los materiales de partida, FBA y WBA. Una segunda parte comprende el estudio de optimización energética mediante la eliminación de CO₂ y de H₂S de la corriente de biogás tratada utilizando una columna de absorción. Finalmente, se realizó una evaluación medioambiental de la estabilización de ambos tipos de BA. A continuación se describen estos apartados más ampliamente.

3.2 Caracterización de los materiales de partida

Se han recogido 25 kg de cada uno de los dos tipos de muestras (FBA y WBA) en la planta de incineración de mancomunidad de Tarragona, gestionada por la empresa Servei d'Incineració de Residus Urbans S.A. (SIRUSA). Tal como se comentó anteriormente, la muestra catalogada como escoria fresca (FBA) se recogió directamente de la cinta transportadora a la salida del horno de incineración. La escoria madurada o escograva (WBA) se recolectó de la zona de acopiamiento que la empresa Valorización de Escorias para la Construcción, S.A. (VECSA) tiene a cielo abierto. Éste último se trata de un material de como mínimo tres meses de atemperamiento. Cada una de las muestras recolectadas se homogeneizó mediante un tratamiento de cuarteado y se almacenó a una temperatura de 4°C en recipientes de polietileno cerrados. De cada una de estas muestras se separó un kilogramo para su caracterización química y física.

La caracterización química se llevó a cabo mediante tres técnicas complementarias entre sí. La primera de ellas, la Fluorescencia de rayos X (FRX), es una técnica semicuantitativa que permite conocer el contenido elemental de la muestra en forma de sus óxidos más estables. El análisis por difracción de rayos X (DRX) permite determinar de forma cualitativa las fases cristalinas presentes. Finalmente, el análisis termogravimétrico (ATG) permite determinar la evolución del peso de una muestra cuando se ve sometida a un ciclo térmico de calentamiento o enfriamiento. De dicho análisis se puede obtener información acerca de las reacciones químicas (e.g. oxidación y descomposición), procesos físicos (e.g. vaporización, sublimación, desorción) y comportamiento térmico (e.g. reacciones exotérmicas y endotérmicas).

La caracterización física de las muestras se ha realizado mediante la determinación de la distribución de tamaños de partícula descrita en la norma EN 933-2 de 1998. La curva obtenida (porcentaje que pasa frente a tamaño de tamiz en mm) se ha comparado con la curva ideal de Fuller (Fuller y Thompson, 1907). Ésta se trata de una curva comúnmente utilizada como referencia, que determina la distribución óptima de fracciones granulométricas que presentan una mínima cantidad de espacios huecos y empaquetamiento óptimo de áridos y agregados minerales.

3.3 Estudio sobre la optimización energética

3.3.1 Generación de biogás por digestión anaerobia de la FORSU

La generación del biogás se llevo a cabo utilizando dos reactores semi-continuos de tanque agitado idénticos con capacidad de 5,5 L y con un volumen de trabajo de 4 L (Figura 3.1).

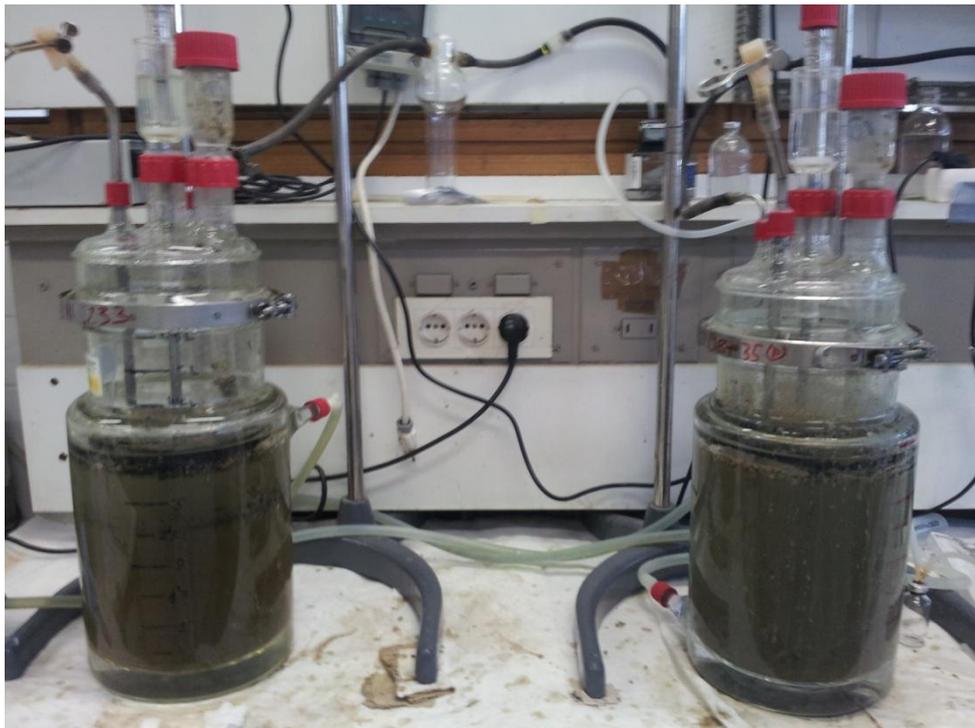


Figura 3.1. Reactores utilizados para la generación de biogás. (izquierda) Reactor de optimización; (derecha) Reactor de referencia.

Un primer reactor denominado de optimización (a la izquierda de la Figura 3.1) acoplado a la columna de absorción y un segundo (a la derecha de la Figura 3.1) a modo de referencia para evaluar la efectividad del material para eliminar el H_2S . Ambos reactores están provistos por la parte superior de un conducto de entrada de alimento, un

conducto para extraer la purga, y un conducto de salida de biogás conectado al dispositivo de medición. A su vez están provistos de un sistema de agitación mecánica (60 rpm) que permite mantener el contenido del reactor homogéneo, sin deposiciones ni incrustaciones en el fondo y a mantener la temperatura de operación en toda la mezcla.

El dispositivo de medición de biogás utilizado fue un contador modelo MilliGascounter (Ritter MGC-1) (Figura 3.2).



Figura 3.2. Dispositivo de medición de biogás MilliGascounter (Ritter MGC-1).

Las condiciones mesofílicas (37 ° C) se aseguraron mediante la circulación de agua, a partir del agua caliente de un baño termostatzado (HUBER 118A-E), a través de una camisa que rodea los reactores. El tiempo de retención hidráulica (TRH) fue de 15 días para cada uno de los reactores.

Ambos digestores son manualmente purgados y alimentados una vez al día con FORSU proveniente del Ecoparc del Mediterrani S.A. con una composición de 85% MO (37% verdura, 44% fruta, 10,5% carne y 8% carbohidratos) y un 15% de otros compuestos (principalmente vidrio, plásticos, arcillas y textil) y ajustada para tener una concentración constante de aproximadamente 50 g·L⁻¹ de sólidos totales (ST). Tanto la FORSU como la mezcla se conservan refrigerados a 4°C para conservar sus propiedades físico-químicas.

Una vez que ambos reactores han alcanzado el estado estacionario se procedió a realizar las pruebas experimentales de optimización energética. Por lo tanto, el presente proyecto no tiene en cuenta el estudio relativo a la puesta en marcha de los reactores. Se han mantenido las condiciones de ambos digestores durante la totalidad todas las pruebas experimentales, para así evitar fluctuaciones de otros tipos de variables.

3.3.2 Experimentos de absorción

La capacidad de absorción de CO_2 del material sólido se evaluó haciendo uso de una columna de 130 mm de altura y 25 mm de diámetro. Se pesaron 20 g del material sólido correspondiente a cada una de las pruebas del diseño experimental y se colocaron entre dos capas de material inerte (pellets de polietileno de baja densidad y algodón) perfectamente compactadas. El proceso de compactación para cada experimento se llevó a cabo de tal forma que este fuese uniforme para todas las series experimentales realizadas. La Figura 3.3 muestra la columna de absorción utilizada.

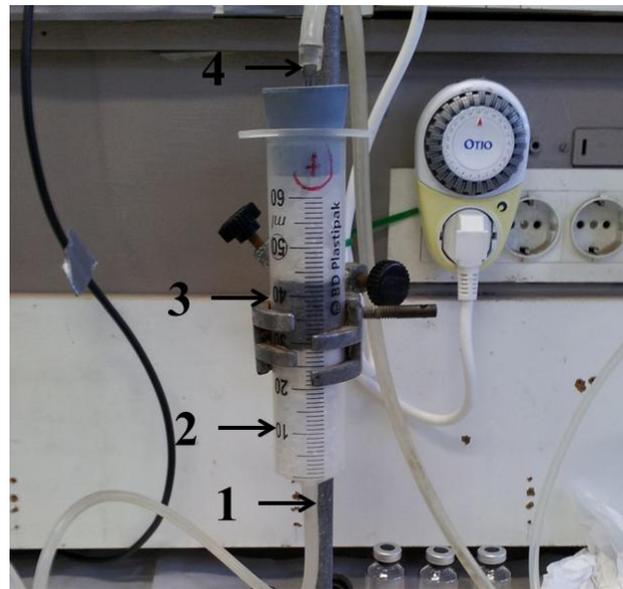


Figura 3.3. Columna de absorción experimental. 1- Entrada de la corriente de biogás; 2- Material inerte; 3-Material objeto de estudio; 4- Salida de la corriente de biogás tratada.

El gas producido por el reactor de digestión de optimización, una vez contabilizado su volumen por el dispositivo de medición, se hizo pasar a través de un vial sellado antes de ser inyectado a la columna de absorción. Este primer vial sellado, denominado de entrada, se utilizó para caracterizar la corriente de biogás producida en el reactor respecto del contenido de CH_4 y CO_2 . El dispositivo de medición de gas permitió conocer el volumen de gas tratado en un determinado intervalo de tiempo. Una vez que el gas se hizo pasar a través de la columna de absorción, a su salida se tomaron dos muestras (Figura 3.4). La primera de ellas mediante un vial cerrado similar al de entrada, denominado de salida (1), y la segunda (2), de forma posterior, a través de un tubo de ensayo con una solución de NaOH 0.1M.

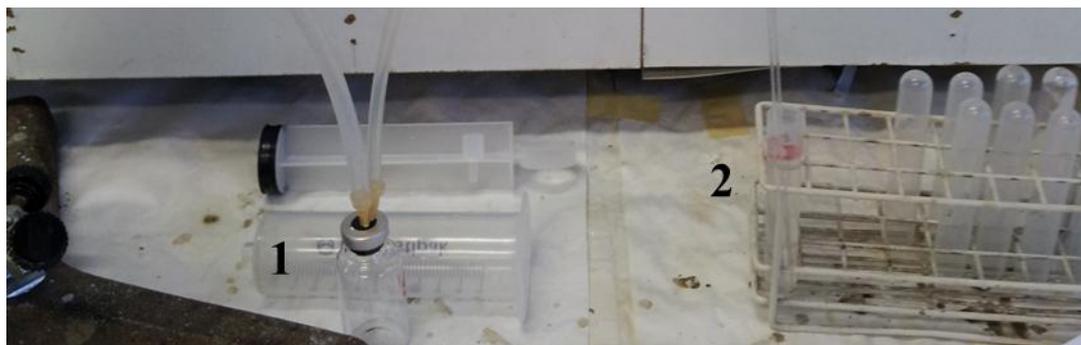


Figura 3.4. Sistema de muestreo del gas tratado. 1-Vial sellado para el análisis del CO_2 en la corriente de salida; 2-Tubo de ensayo con $NaOH$ 0.1M para el análisis de H_2S .

Tanto el vial como el tubo de ensayo se colocaron conectados entre sí de forma consecutiva. La primera de las muestras se utilizó para determinar el contenido porcentual de CH_4 y CO_2 mediante cromatografía de gases. De esta forma se pudo realizar un seguimiento de la capacidad del material para absorber CO_2 . En cuanto a la muestra capturada por la solución básica, ésta se sometió a un tratamiento de oxidación química para analizar el contenido de sulfatos, lo cual se detallará en un apartado posterior. Para cada intervalo de tiempo de muestreo correspondiente se utilizó un vial y un tubo de ensayo distinto, anotando para cada uno de ellos el volumen total de gas intercambiado en dicho intervalo. Una vez transcurrido el tiempo total de cada prueba experimental, se determinó la humedad del material sólido final y se realizaron ensayos de lixiviación de metales pesados. A continuación se detalla el procedimiento de tratamiento de datos experimentales y la forma en que se optó por expresar los resultados obtenidos.

3.3.3 Optimización energética por eliminación de CO_2

El efecto de optimización energética por enriquecimiento de metano en la corriente de biogás se evaluó mediante dos parámetros complementarios. Por un lado se determinó la evolución del porcentaje de CO_2 en la corriente de salida respecto del de entrada y por otro se calculó la masa de CO_2 absorbida (mCO_2) por gramos de material sólido (mBA) mediante la ecuación 3.1:

$$\frac{mCO_2}{mBA} = \frac{V_{biogas} * \frac{[CO_2]_s - [CO_2]_e}{100} * M * P}{mBA * R * T} \quad (Ec.3.1)$$

donde V_{biogas} es el volumen de biogás tratado (litros), $[CO_2]_s$ y $[CO_2]_e$ la concentración (%) después y antes del tratamiento de absorción, M la masa molecular

de CO_2 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), P la presión de trabajo (1 atm), R la constante de los gases ($0,08261 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) y T la temperatura (273 K).

Tal como se comentó en el apartado anterior, para cada muestra de gas recogida en los viales de entrada y salida se analizó el porcentaje de CO_2 correspondiente ($[\text{CO}_2]_e$ y $[\text{CO}_2]_s$ respectivamente) haciendo uso de la cromatografía de gases. El cromatógrafo de gases utilizado fue un Shimadzu GC-2010 + equipado con una columna capilar (Carboxen $\text{\textcircled{R}}$ - 1010 PLOT) y un detector de conductividad térmica. El programa de temperatura del horno cromatógrafo fue el siguiente: mantener 6 minutos a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, rampa de hasta $230 \text{ }^\circ\text{C}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e isoterma 2 min. El inyector y la temperatura del detector se fijó a 200 y $230 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. El helio, con una velocidad lineal solución de $29,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, se utilizó como gas portador.

El tiempo total de duración de cada prueba experimental fue de veinticuatro horas. Para determinar la concentración de CO_2 , se tomaron distintas muestras en los viales de salida, a intervalos de tiempo crecientes durante las primeras cuatro horas. Ensayos preliminares hechos con anterioridad permitieron conocer que cuatro horas es tiempo más que suficiente para que el material, dada la masa tratada y sus características, pudiera alcanzar la máxima capacidad de absorción de CO_2 (100%), disminuyendo de forma paulatina posteriormente. El resto de tiempo experimental se dedicó exclusivamente a la toma de muestras para determinar el H_2S absorbido. En el siguiente apartado se describe este aspecto.

3.3.4 Optimización energética por eliminación de H_2S

La concentración de H_2S en el biogás rara vez supera los 3000-5000 ppm (Appels et al., 2008) por lo que es necesario aumentar el tiempo de captura para poder alcanzar el límite de detección de la técnica. Es por ello que se han fijado intervalos de tiempo de muestreo mayores, hasta completar las 24 horas. El tratamiento que se dió a la muestra recogida antes del análisis del contenido de sulfatos fue el siguiente:

- Captura del gas de salida en 10 mL de solución acuosa de NaOH 0.1M
- Adición de 0,3 mL de H_2O_2 al 20% (w/w)
- Calentamiento en estufa a 60°C durante 1 hora
- Filtrado de la muestra utilizando filtros de polipropileno de $45 \text{ }\mu\text{m}$.

De esta forma, la totalidad del H_2S recogido se oxida a SO_4^{2-} para su determinación iónica. Teniendo en cuenta la estequiometría de dichas reacciones de oxidación es posible calcular el contenido de H_2S en cada muestra analizada. Cabe resaltar que esta

metodología tiene la ventaja de ser rápida y sencilla aunque el límite de detección es alto, de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Para poder comparar la efectividad del material sólido en la eliminación de H_2S se utilizó el segundo reactor denominado de referencia en las mismas condiciones que el anterior pero sin el acople con la columna de absorción. De esta forma se tuvieron dos tipos de muestras para la determinación de H_2S para un mismo intervalo de muestreo, unas denominadas de columna y otras de referencia, pudiendo así determinar la cantidad de H_2S que el material es capaz de absorber a lo largo de la prueba.

3.3.5 Evaluación medioambiental del material estabilizado

Una vez transcurrido el tiempo experimental para cada prueba, se extrajo el material sólido de la columna de absorción y se caracterizó desde el punto de vista de su posible reutilización como material secundario. Esta caracterización se llevo a cabo mediante el análisis de su potencial efecto lixiviador antes y después de la estabilización. Para ello se ha utilizado el test de lixiviación en *batch* (EN-12457-4 del 2004) que consiste en poner muestras representativas del material a analizar en contacto con diez veces el peso de agua y en constante agitación durante 24 horas utilizando un lixiviador mecánico. Los eluatos correspondientes se filtran con membrana de polipropileno de $45 \mu\text{m}$, se acidifican y se analizan con respecto a su contenido en metales pesados. Este tipo de ensayos se usan comúnmente para caracterizar residuos, ya que simulan un período de contacto con agua de varios años (Janssen-Jurkovicová et al., 1994).

Los resultados obtenidos se compararon con el límite establecido por la Generalitat de Catalunya en materia de clasificación de vertederos y aquellos establecidos para regular la reutilización de RSU como material secundario en el campo de la construcción y obra civil (DOGC 5370 y DOGC 2181).

4. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para cada una de las partes en las que se ha dividido el trabajo experimental. En un primer apartado del capítulo se expondrá la caracterización química y física de los materiales de partida, tanto la WBA como FBA, en sus distintas fracciones de tamaño de partícula. Posteriormente, se presentan los resultados de la optimización energética por absorción de CO₂ y H₂S, haciendo especial hincapié a la capacidad de absorción del material, dejando para un capítulo posterior el análisis relativo al balance energético. Finalmente, el último apartado se dedica para presentar los resultados de la evaluación medioambiental del material estabilizado.

4.1. Caracterización de los materiales de partida

Los resultados relativos al análisis semicuantitativo de la WBA, como un todo-uno, se muestran en la Tabla 4.1. Para dicho análisis se ha seleccionado una muestra representativa de la fracción granulométrica 0-20 mm, la cual se ha molturado totalmente hasta un tamaño de partícula inferior a 63µm necesario para su caracterización química. Antes de realizar el análisis cuantitativo, la muestra fue calcinada a 500°C durante 2 horas para eliminar compuestos volátiles y productos de la combustión a bajas temperaturas que pudieran dificultar la preparación de la muestra de análisis.

Tabla 4.1. Composición química elemental de la WBA

| Compuesto | (%) |
|--------------------------------|------|
| SiO ₂ | 43,3 |
| CaO | 16,9 |
| Fe ₂ O ₃ | 14,1 |
| Na ₂ O ₃ | 7,6 |
| Al ₂ O ₃ | 5,8 |
| MgO | 2,2 |
| P ₂ O ₅ | 1,9 |
| K ₂ O | 1,1 |
| SO ₃ | 0,6 |
| TiO ₂ | 0,3 |
| ZnO | 0,2 |
| Cl | 0,1 |
| PbO | 0,1 |

Debido a que la técnica expresa los resultados relativos a la composición elemental en forma de los óxidos más estables, se realizó un solo análisis de la escoria, en este caso de la WBA. Tal como puede verse, las escorias son un material rico en fases silícicas, mayoritariamente provenientes del vidrio sodo cálcico y cerámicos sintéticos presentes en los RSU. El siguiente elemento en abundancia es el calcio –CaO- cuyo origen mayoritariamente es muy similar al del Si, y el hierro -Fe₂O₃- (del Valle-Zermeño et al. 2013).

Con el objetivo de identificar la riqueza en las distintas fracciones de tamaño de partícula, se procedió a realizar un análisis de las mismas (menor a 0.25; 0.5; 1; 2; 4 y 8 mm). La Tabla 4.2 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 4.2. Composición química elemental de las distintas fracciones de WBA

| Compuesto | <0,25 mm (%) | <0,5 mm (%) | <1 mm (%) | <2 mm (%) | <4mm (%) | <8mm (%) |
|--------------------------------|--------------|-------------|-----------|-----------|----------|----------|
| SiO ₂ | 27,4 | 28,6 | 31,4 | 39,9 | 48,4 | 55,1 |
| CaO | 26,1 | 25,1 | 22,1 | 18,6 | 14,6 | 13,6 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,3 | 6,6 | 7,0 | 7,1 | 5,4 | 8,2 |
| Na ₂ O ₃ | 1,9 | 2,4 | 3,1 | 4,6 | 8,0 | 9,2 |
| Al ₂ O ₃ | 7,7 | 9,9 | 10,2 | 6,7 | 5,4 | 5,2 |
| MgO | 3,1 | 3,5 | 3,7 | 3,1 | 1,7 | 1,9 |
| P ₂ O ₅ | 3,3 | 3,0 | 2,6 | 2,5 | 1,2 | 1,2 |
| K ₂ O | 1,7 | 1,9 | 1,7 | 1,5 | 1,0 | 1,1 |
| SO ₃ | 2,4 | 2,9 | 2,2 | 1,1 | 0,9 | 0,9 |
| TiO ₂ | 0,9 | 0,5 | 1,0 | 0,6 | 0,5 | 0,5 |
| ZnO | 0,3 | 0,3 | - | 0,3 | - | - |
| Cl | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,2 | - | - |
| PbO | - | - | - | - | - | 1,8 |
| CuO | 0,2 | 0,1 | - | 1,9 | - | - |
| P ₂ O ₅ | 0,3 | 3,0 | 2,6 | 2,5 | 1,2 | 1,3 |
| PtO ₂ | - | - | - | 0,3 | - | - |
| TeO ₂ | - | - | - | - | 0,1 | 0,1 |

Como se desprende de la tabla anterior, existe una variación en la composición química de la escoria para las distintas fracciones de los tamaños de partícula estudiados, especialmente para los componentes mayoritarios: Si, Ca, Fe y Al. Esta variación es más evidente si se observa gráficamente la distinta proporción de los elementos mayoritarios presentes (Figura 4.1).

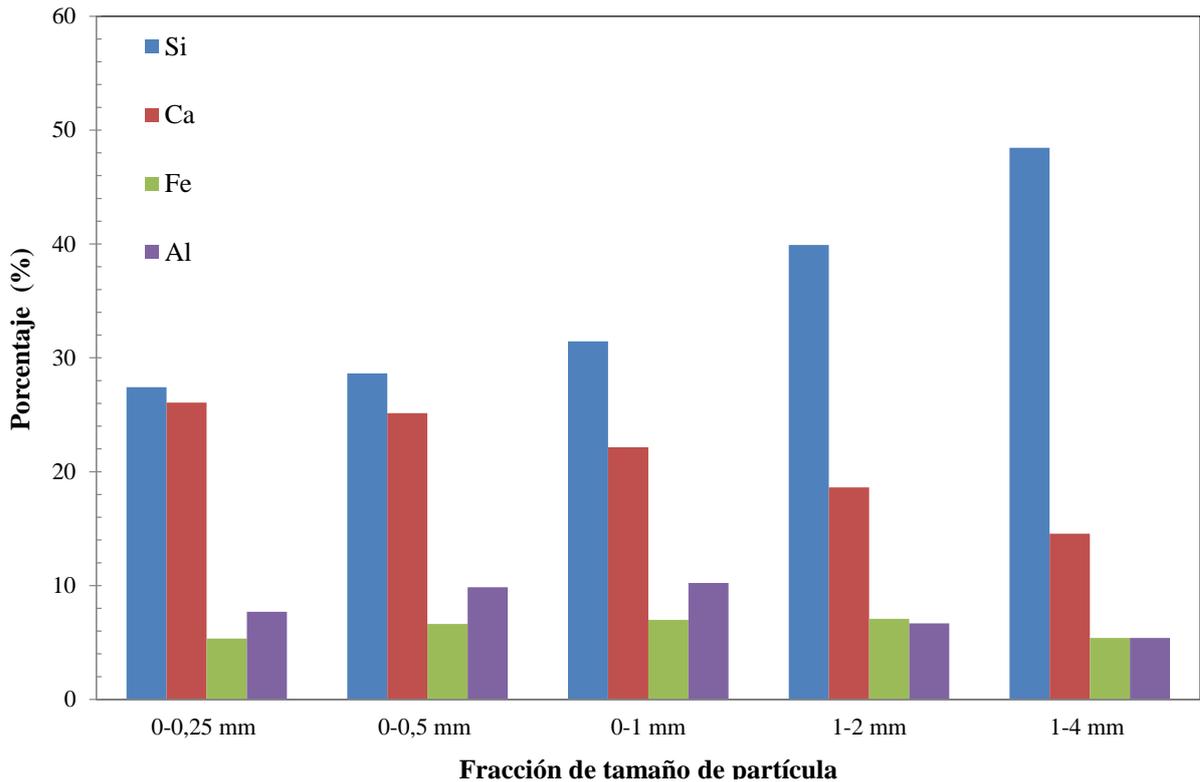


Figura 4.1. Variación porcentual de los elementos mayoritarios en función del tamaño de partícula.

El contenido de Si aumenta progresivamente a medida que lo hace el tamaño de partícula, hecho atribuible a la presencia de trozos de vidrio, y conglomerados vítreos de segunda formación (formados dentro del horno de incineración), y trozos de cerámicas sintéticas, tipo baldosas, tochos, azulejos, etc., de mayor tamaño. Para el caso del Ca, la variación proporcional fue la opuesta, presentando mayores porcentajes en fracciones más finas. Sin embargo, Chimenos et al. (1999) ya reportó que esta tendencia se rompe a partir de fracciones superiores a 6 mm, por lo que se esperaría que aquellas mayores a 8 mm se enriquecerían de Ca y otros cerámicos, como consecuencia de la fuerte resistencia de los cerámicos sintéticos y naturales hacia los efectos mecánicos y térmicos del proceso de incineración. Para la tendencia en el caso de los compuestos metálicos de aluminio y hierro se observa un aumento porcentual en la fracción 0-1 mm en ambos casos. La proporción de materiales magnéticos suele ser mayor en las fracciones finas debido probablemente a las características de los concentradores magnéticos al final de la cinta transportadora, los cuales forman parte del sistema de recuperación metálica de hierro y otros materiales férricos. Estos concentradores son efectivos para partículas mayores a 6 mm, y mucho menos para aquellas fracciones más finas (Chimenos et al., 1999).

El difractograma correspondiente a la muestra de WBA analizada se presenta en la Figura 4.2. La desventaja de utilizar este tipo de técnica para caracterizar RSU provenientes de incineración radica esencialmente en dos factores: el límite de detección en torno al 2% y el efecto de dilución y enmascaramiento por parte del vidrio residual de origen doméstico.

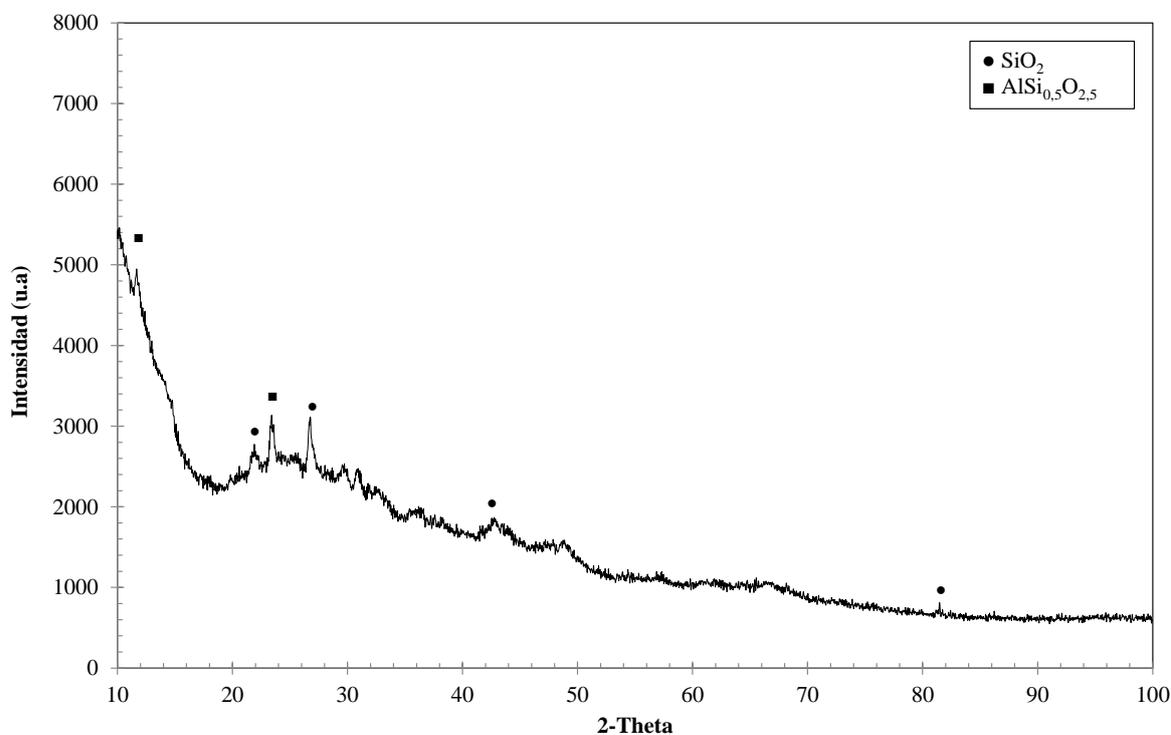


Figura 4.2. Difractograma de las fases cristalinas presente en la muestra de WBA.

Las fases minerales son principalmente amorfas, tal como se puede ver en el perfil de la línea base del difractograma de la Figura 4.2. De entre la poca simetría del perfil obtenido y la poca definición de picos sobresale la presencia de cuarzo (SiO₂) como fase mayoritaria proveniente en su mayoría del vidrio residual doméstico y de material cerámico, denominándose así especie reducto (Izquierdo-Ramonet, 2004). La presencia de productos de alteración térmica, como los polimorfismos de cuarzo y los aluminosilicatos (AlSi_{0,5}O_{2,5}), resulta de los fenómenos de fusión, total o parcial, dentro de la cámara de combustión.

Para poder determinar la presencia de carbonatos, no identificados por las recién mencionadas dos técnicas de análisis, se utilizó la técnica de análisis termogravimétrico (ATG). La Figura 4.3 muestra las curvas de pérdida de peso (%) frente a temperatura de descomposición (°C) para las dos muestras (WBA y FBA) en las tres fracciones de tamaño de partícula estudiadas.

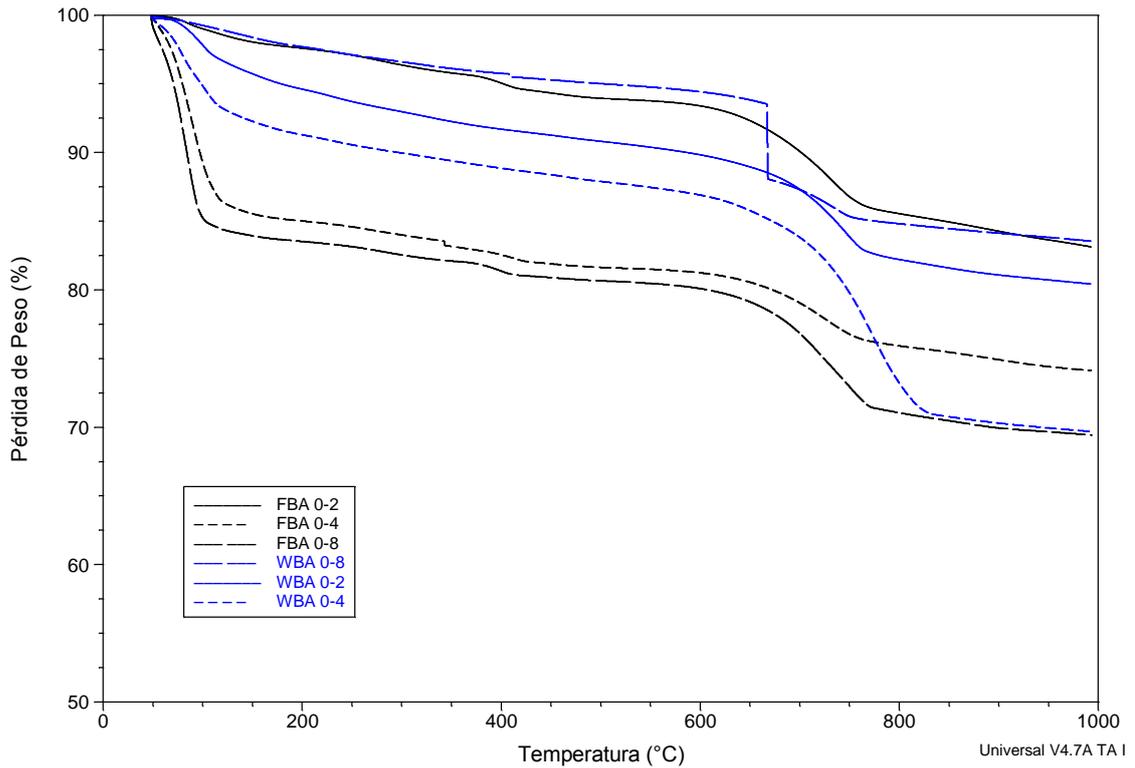


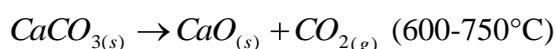
Figura 4.3. Curvas de pérdida de peso (%) frente a temperatura (°C) de descomposición para los materiales estudiados.

Tal como puede verse en la Figura 4.3, el perfil de cada grupo de curvas correspondiente a cada tipo de material, WBA y FBA respectivamente, es similar salvo en dos particularidades. La primera de ellas se presenta en la curva correspondiente a la fracción 0-8 de la escoria madurada, en donde se observa una disminución repentina del peso a partir de 650°C, atribuible a un error experimental, ya sea por explosión de una partícula de tamaño mayor o a algún golpe sobre la mesa de ensayo. La segunda de ellas es para la fracción 0-2 mm de la FBA, cuya poca humedad justifica su agrupamiento a las curvas correspondientes a la escoria madura. Teniendo esto en cuenta, todas las curvas presentan la siguiente serie de reacciones de descomposición (Rendek et al., 2005):

Pérdida de humedad y aguas de cristalización (< 200 °C)

Pirólisis de materia orgánica (200-450°C)

Descomposición de hidróxidos (450-600°C)



El contenido de humedad de las muestras FBA (0-8 y 0-4 mm) es mucho mayor que el resto de muestras. Por otro lado, y como era de esperar, el salto correspondiente a la descomposición de carbonatos para las muestras maduras es también mayor. Las tres

fracciones de FBA presentaron a su vez un mayor contenido de materia orgánica. A partir de estos resultados queda patente que las muestras de escoria fresca conservan una cierta proporción de material (en su mayoría CaO) factible de ser carbonatado.

La distribución de tamaños de partícula de la escoria WBA se presenta en la Figura 4.4. La comparación respecto a la distribución ideal descrita por la curva de Fuller pone de manifiesto que la distribución de tamaños de partícula de la WBA es similar a esta curva ideal, con un ligero defecto en el contenido de finos y un exceso de partículas más grandes. A partir de esta distribución es posible establecer el porcentaje que tiene cada fracción respecto del material sólido total (Tabla 4.3). La escoria madura es un material en donde el 60% tiene un tamaño de partícula comprendido entre 0-8 mm, siendo en su mayoría menor a 4 mm (40% del total). La fracción de partículas menores a 2 mm es de un 27%.

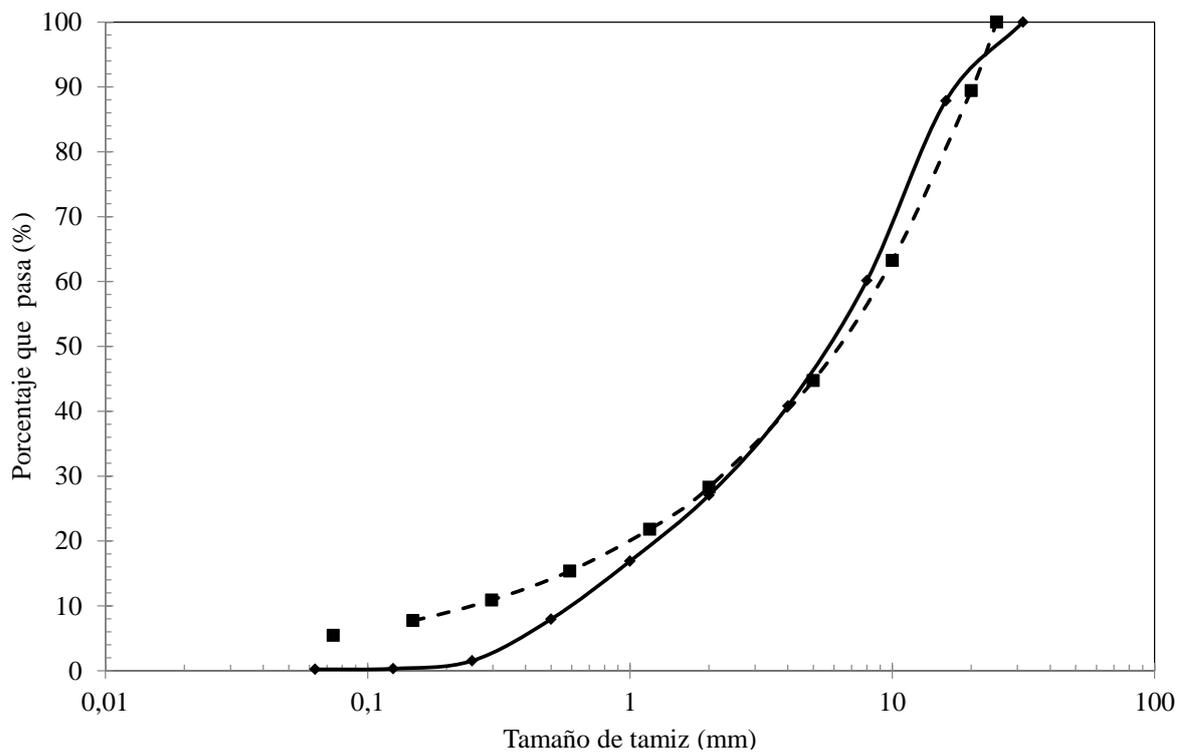


Figura 4.4. Distribución de tamaños de partícula de la escoria.

Tabla 4.3. Valores estimados del porcentaje de cada fracción utilizada respecto del total de WBA

| Fracción (mm) | (%) |
|---------------|-----|
| 0-8 | 60 |
| 0-4 | 40 |
| 0-2 | 27 |

4.2. Optimización energética por absorción de CO₂

Tal como se comentó en el apartado 3.3.3, los resultados de optimización de la corriente de biogás tratada por absorción de CO₂ se evaluaron mediante dos parámetros complementarios (la evolución del porcentaje de CO₂ en la corriente de salida respecto del de entrada y la masa de CO₂ absorbida por gramos de material sólido).

La Figura 4.5 muestra los valores de concentración de CO₂ (%) en las corrientes de salida y entrada para las pruebas experimentales con FBA. Tal como puede observarse, la fracción 0-2 mm mostró la mejor eficiencia en cuando a la absorción de CO₂, logrando su reducción al 0% durante los primeros 130 minutos. Posteriormente se presentó un aumento gradual de la concentración como consecuencia del agotamiento progresivo del material a medida que se va carbonatando. La tendencia de agotamiento para las otras dos fracciones fue similar, aunque estas mostraron peor rendimiento, logrando una absorción total durante los primeros 30 y 60 minutos para las fracciones 0-8 y 0-4 mm respectivamente. Durante el tiempo total de prueba, en ninguno de los casos se llegó a la concentración de CO₂ de entrada (34-39%), por lo que se deduce que el material aún conservaba capacidad de absorción al finalizar la prueba.

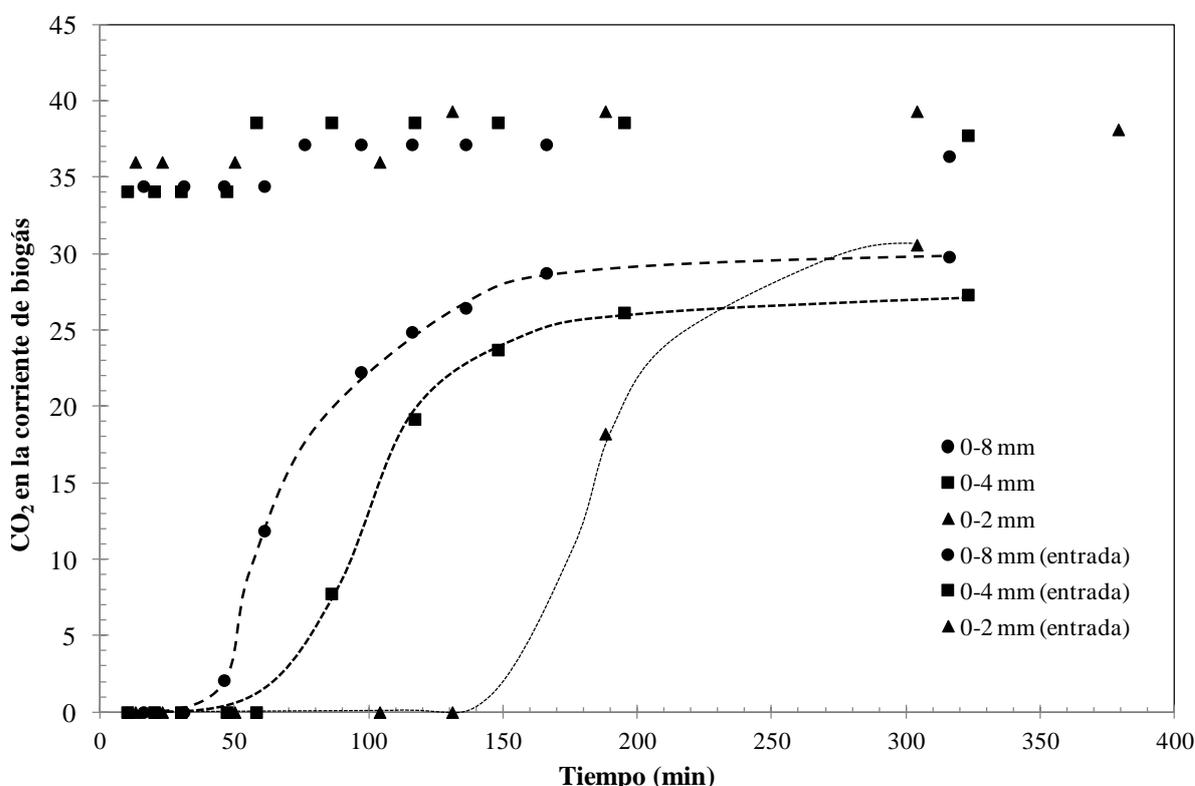


Figura 4.5. Concentración de CO₂ en las corriente de salida y entrada para las pruebas experimentales con FBA.

Para el caso de las pruebas experimentales de absorción con WBA (Figura 4.6), el tiempo durante el cual las muestras absorbieron la totalidad del CO₂ fue menor que el caso anterior, siendo la fracción de 0-2 mm la que mostró peor eficiencia. Seguidamente lo hizo la fracción de 0-8 mm, cuyo desempeño en el proceso de absorción fue similar al de la fracción 0-4 mm, aunque esta última logró mantener la concentración de CO₂ por debajo del 15% durante el tiempo total de duración de la prueba (180 minutos). Sin embargo, al comparar la eficiencia total del proceso para un mismo período de tiempo entre ambos tipos de materiales, las muestras de WBA logran mantener una menor concentración de CO₂ a la salida durante un mayor lapso de tiempo, logrando alargar su capacidad de absorción.

Esto pone de manifiesto la facilidad con la que las partículas más finas llevan a cabo el proceso de carbonatación, al tener una mayor cantidad de cal libre (Figura 4.1). Esta disponibilidad disminuye conforme aumenta el grado de atemperamiento de las escorias, hecho que queda patente en el peor desempeño de éstas en el caso del proceso llevado a cabo con WBA. Este proceso de carbonatación por atemperamiento natural es mucho más lento en aquellas partículas de fracciones más grandes, permitiendo que estas conserven una capacidad de absorción mayor para procesos de carbonatación acelerada.

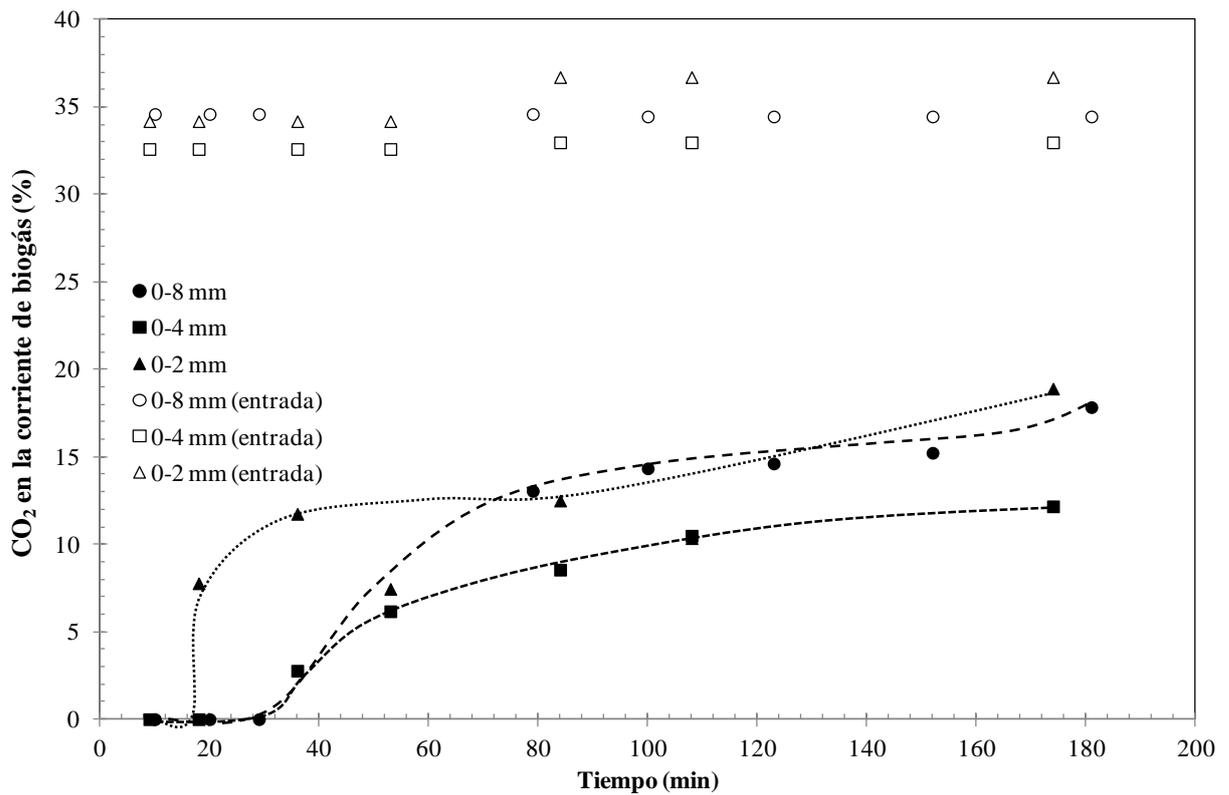


Figura 4.6. Concentración de CO₂ en las corriente de salida y entrada para las pruebas experimentales con WBA.

Con el objetivo de comparar el desempeño entre ambos tipos de materiales y evaluar el efecto exclusivo del proceso de maduración, la Figura 4.7 presenta los resultados correspondientes a las fracciones con mejor desempeño de absorción entre WBA y FBA. Durante prácticamente el tiempo de duración total de la prueba con WBA el material fresco logra absorber todo el CO₂ de la corriente de entrada, aunque el material madurado logra mantener una capacidad de absorción estable durante un mayor tiempo, como consecuencia del aporte de las partículas más grandes de la fracción 0-4 mm.

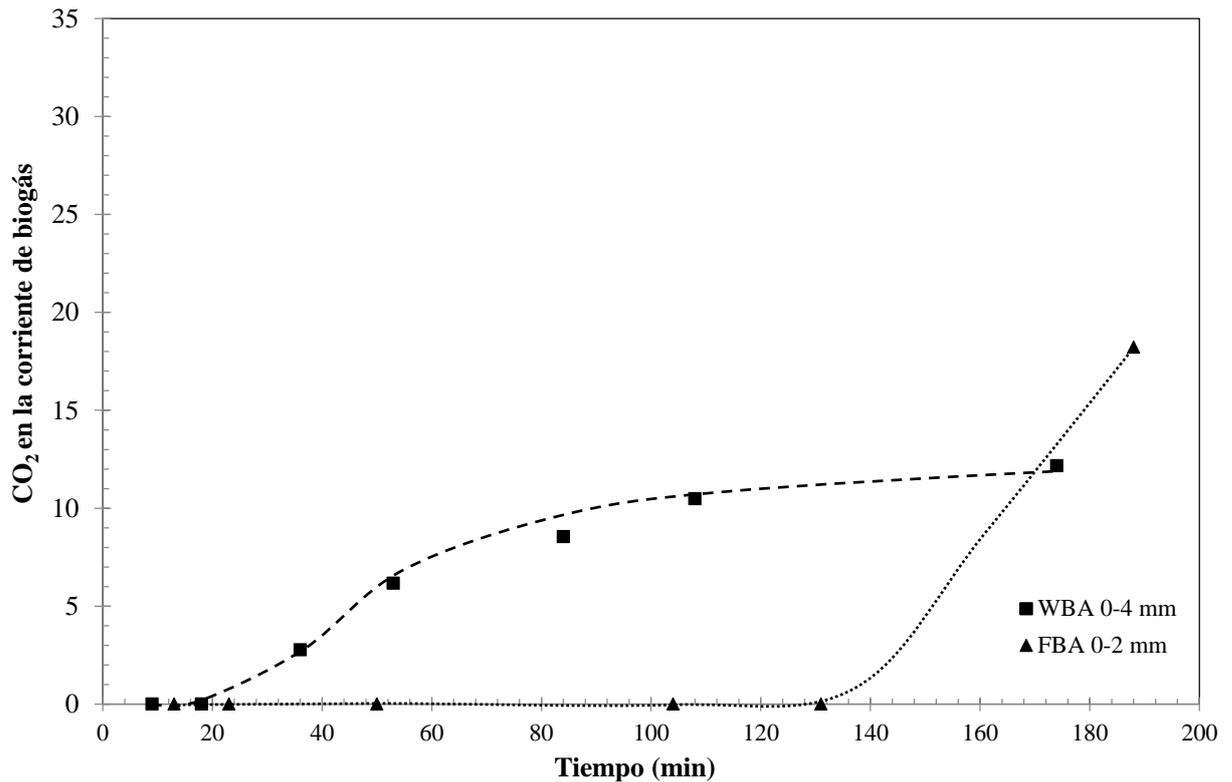


Figura 4.7. Porcentaje de CO_2 en la corriente de biogás a la salida de la columna para las dos mejores fracciones de tamaño de partícula.

La composición del biogás generado, a pesar de que experimentalmente se observó una uniformidad en torno a un 30-40% de CO_2 para todas las pruebas, condiciona la forma de expresar la capacidad de absorción, en aquellas situaciones de disminución o incremento de metano en la corriente de gas que pasa a través de la columna. Es por ello que la Figura 4.8 muestra la capacidad de desgaste de cada material representada como el porcentaje de CO_2 absorbido en función del tiempo experimental para las seis pruebas realizadas. Este porcentaje de CO_2 absorbido ($[CO_2]_{abs}$) queda determinado por la ecuación 4.1:

$$[CO_2]_{abs} = \frac{[CO_2]_e - [CO_2]_s}{[CO_2]_e} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde $[CO_2]_e$ y $[CO_2]_s$ son las concentraciones (%) de CO_2 a la entrada y a la salida respectivamente.

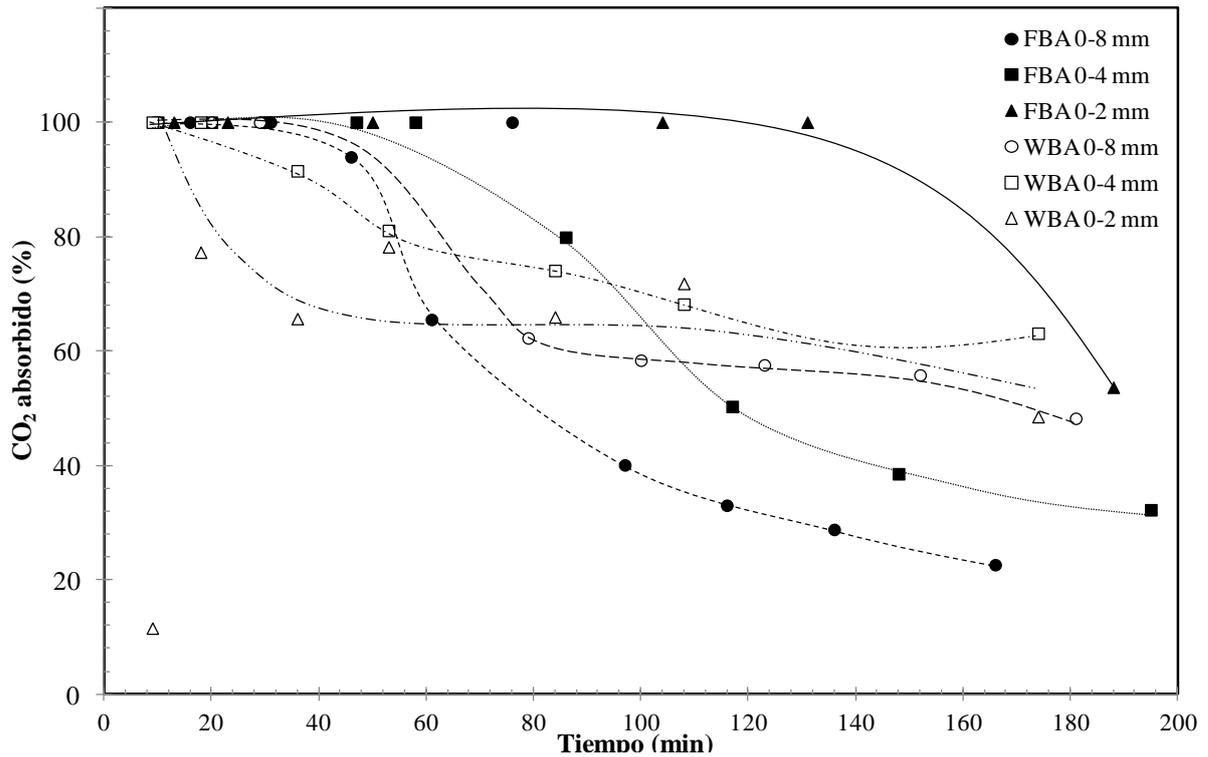


Figura 4.8. Porcentaje de CO₂ absorbido en función del tiempo experimental para las seis pruebas realizadas.

En dicho gráfico se corrobora la mejor capacidad de absorción de la muestra de FBA de fracción 0-2 mm, que absorbe el 100% de CO₂ durante los primeros 100 minutos. En segundo lugar está la fracción del 0-4 para el mismo material fresco, si bien a partir del minuto 100 ésta capacidad de absorción se ve mejorada por la fracción más pequeña de la WBA. Es en este punto donde la condición de material fresco deja de ser efectiva y coge mayor peso la distribución de tamaños de partícula, siendo la fracción 0-4 mm de escoria madurada la que en cuarto lugar logra una mayor absorción, especialmente a tiempos más elevados, manteniéndose estable hasta el final de la prueba. Para las fracciones de 0-8 mm la condición de atemperamiento previo y madurez es indiferente, ya que tanto la muestra fresca como la madurada mostraron una capacidad de absorción similar.

El biogás, cargado de humedad, contribuye a mejorar el proceso de carbonatación, al permitir humedecer superficialmente las partículas de sólido con una película de agua necesaria para llevar a cabo el proceso de forma más efectiva. Este porcentaje del cambio de humedad (ΔH) puede determinarse mediante la ecuación 4.2:

$$\Delta H = \frac{H_f - H_i}{H_i} * 100 \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde H_f y H_i son el porcentaje de humedad final e inicial del material sólido respectivamente. La Figura 4.9 muestra los valores de ΔH para cada prueba experimental.

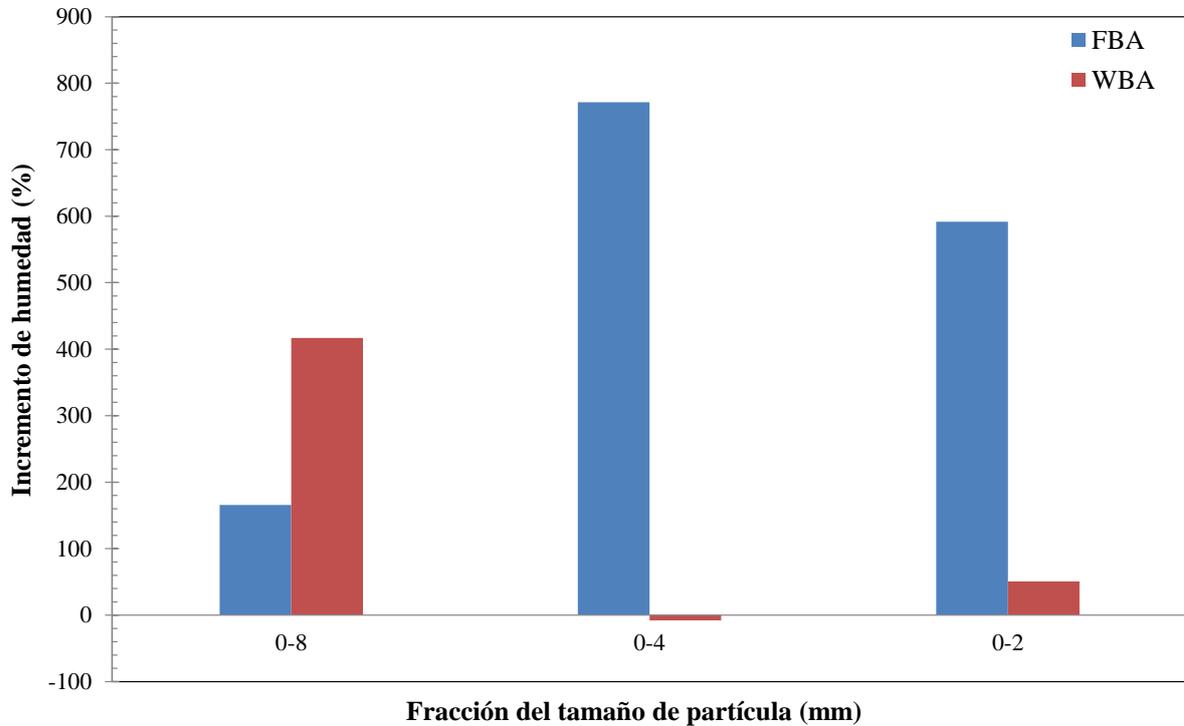


Figura 4.9. ΔH (%) de cada prueba experimental.

Tal como puede verse en la Figura 4.9, el mayor cambio de humedad se presenta para las muestras frescas, especialmente la correspondiente a la fracción 0-4 mm. En segundo lugar se encuentra la fracción de muestra fresca de 0-2 mm que fue la que mostró la mayor capacidad de absorción. Este ΔH se corresponde con una humedad de salida del 31%, lo que sugiere que la humedad óptima para las muestras frescas es mayor que la reportada por otros autores para muestras ya maduras. En este aspecto, Rendek et al (2005) sostiene que la humedad óptima de las escorias para llevar a cabo el proceso de carbonatación es del 15%. Los resultados para las muestras de WBA no fueron los esperados, observándose un gran cambio en la humedad para la fracción con peor rendimiento de absorción (0-8 mm), y poco para las otras dos fracciones, incluso con pérdida de humedad en el caso de la fracción 0-4 mm. La humedad de entrada correspondiente a dicha muestra (16%) coincide con la humedad óptima mencionada anteriormente, lo que pone de manifiesto nuevamente la importancia del contenido de humedad óptima en particular para las muestras envejecidas.

Con el objetivo de cuantificar numéricamente el rendimiento de cada una de las pruebas experimentales se determinaron los gramos de CO₂ absorbidos por masa de muestra sólida, de acuerdo a la ecuación 3.2 y para un mismo tiempo. De esta forma, el tiempo no se presenta como variable, y permanece fijo para todas las pruebas experimentales. Los resultados se presentan de forma gráfica y numérica en la Figura 4.10 para un tiempo inferior a 200 minutos.

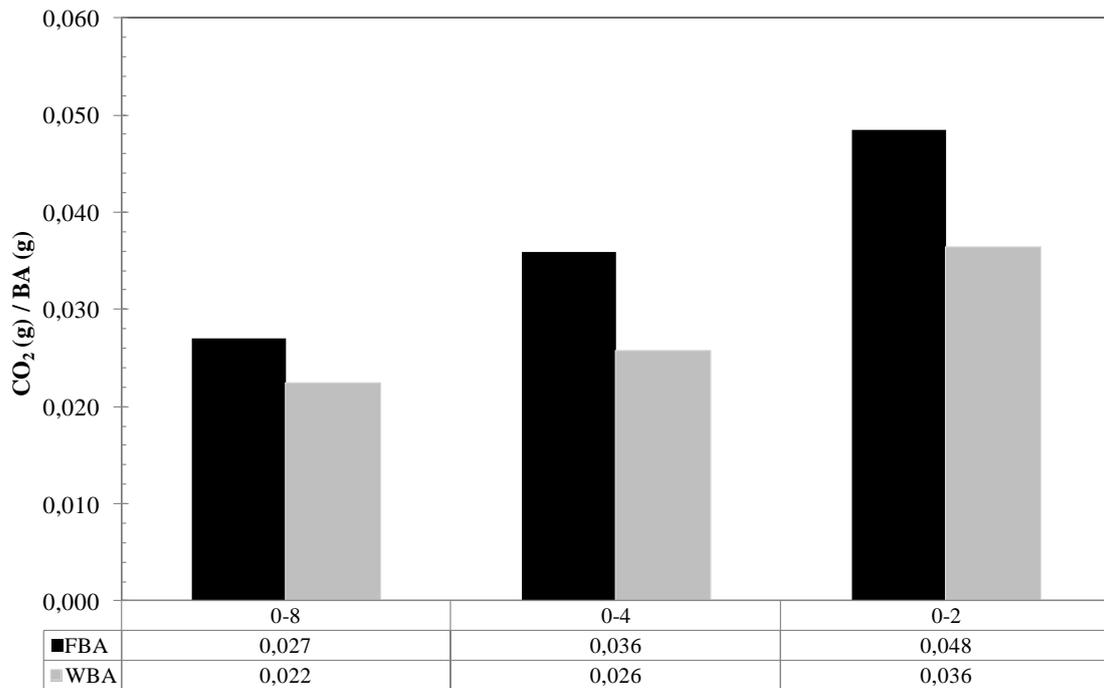


Figura 4.10. Masa absorbida de CO₂ por gramos de escoria para un tiempo inferior a 200 minutos.

De forma general y para un tiempo inferior a 200 minutos, la masa de CO₂ absorbida por material de escoria puesto en la columna de absorción se incrementó a medida que disminuyó el tamaño de partícula, siendo este ratio aún mayor para las muestras frescas. Este incremento, de un tipo de material a otro, fue del 20, 39 y 33% para la las fracciones de 0-8, 0-4 y 0-2 mm respectivamente. La fracción 0-4 mm presentó el mayor incremento entre escoria fresca y madura poniendo de manifiesto que las partículas más grandes (0-8 mm) se ven poco influenciadas por el grado de madurez de la escoria y aquellas más finas (0-2 mm) son las primeras en carbonatarse durante el tiempo de maduración natural.

Los resultados de la Figura 4.10 podrían expresarse de forma más correcta por masa de escoria en base seca, para no tener en cuenta el aporte de la humedad. Sin embargo,

no se consideró pertinente debido a que los resultados de humedad obtenidos hacen sospechar de algún error experimental.

En el siguiente capítulo se abordará más ampliamente sobre la cantidad de escoria necesaria para una absorción completa de CO₂ así como la masa de escoria por volumen de biogás tratado para obtener un biometano con calidad suficiente para ser inyectado a la red nacional de gas natural (95-100% CH₄).

A continuación se presentan los resultados relacionados con la absorción de H₂S.

4.3. Optimización energética por absorción de H₂S

La evaluación de la capacidad de absorción de H₂S de las escorias se ha hecho en base a la cantidad absorbida a lo largo del tiempo ($[H_2S]_{\text{absorbido}}$), definida mediante la ecuación 4.3:

$$[H_2S]_{\text{absorbido}} = [H_2S]_{\text{ref}} - [H_2S]_{\text{col}} \quad (\text{Ec.4.3})$$

donde $[H_2S]_{\text{ref}}$ y $[H_2S]_{\text{col}}$ son las concentraciones de H₂S del reactor de referencia y aquel adaptado a la columna de absorción respectivamente. Ambas concentraciones se corresponden a un mismo tiempo, por lo que dicho parámetro permite conocer la capacidad de absorción de las escorias a lo largo de la prueba experimental.

La Figura 4.11 muestra la evolución de $[H_2S]_{\text{absorbido}}$ en función del tiempo experimental para las pruebas con FBA. La capacidad correspondiente a las pruebas con escoria madurada se presenta en la Figura 4.12.

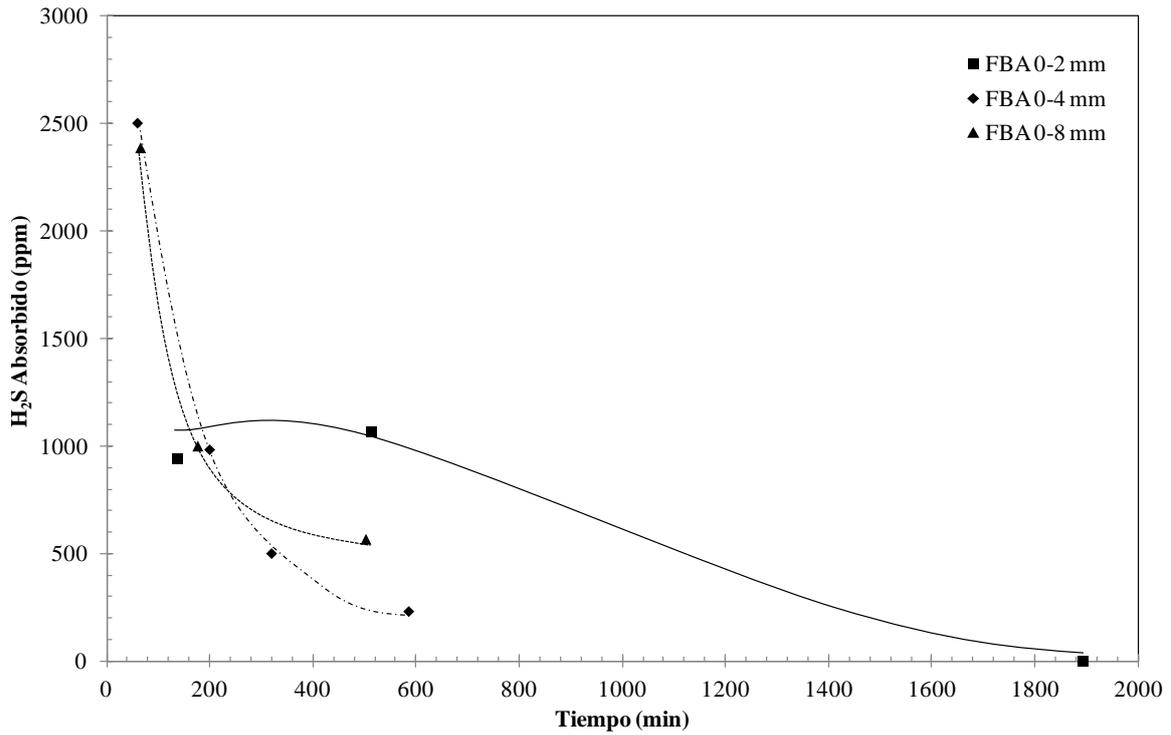


Figura 4.11. Variación del H_2S absorbido en función del tiempo para las pruebas con FBA.

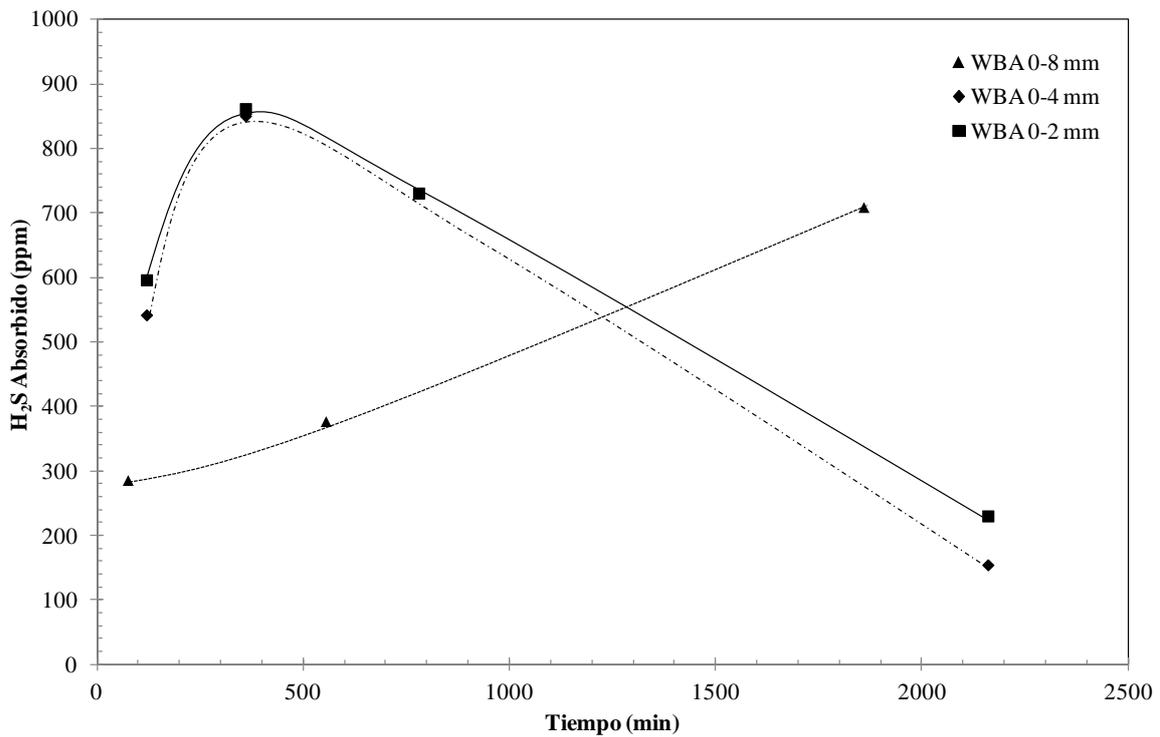
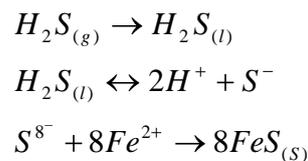


Figura 4.12. Variación del H_2S absorbido en función del tiempo para las pruebas con WBA.

Tal como puede verse, la capacidad de absorción del material fresco es mayor que la del material madurado. En el caso de las fracciones 0-4 y 0-8 mm de la muestra FBA, la capacidad de absorción disminuye progresivamente a medida que aumenta el tiempo

desde más de 2500 ppm hasta 200 y 500 ppm respectivamente. Las muestras de WBA más finas (0-2 y 0-4 mm) presentaron la mayor capacidad de absorción de entre las muestras maduradas si bien ésta aumenta hasta un máximo de entre 800-900 ppm a los 400 minutos para después agotarse.

La mayor capacidad de absorción de las muestras frescas puede atribuirse a la mayor presencia de Fe (Tabla 4.2). La estabilización de H₂S proveniente del biogás mediante el contacto con las escorias puede explicarse a partir de la reacción de hierro metálico sin oxidar con el azufre para formar sulfuros de hierro:



La fracción más fina de la muestra fresca mostró un rendimiento de absorción de H₂S peor, desde 1100 ppm hasta prácticamente cero. Sin embargo, no se ha logrado establecer un patrón claro de comportamiento en cuanto a las fracciones de tamaño de partícula se refiere, requiriéndose la realización de más pruebas experimentales para esclarecer este aspecto.

Además, la variación de puntos experimentales en este apartado sugiere que es necesario realizar una repetición de las pruebas en las mismas condiciones, con el objetivo de corroborar la cantidad de H₂S que el material es capaz de absorber.

El siguiente apartado estudia la estabilización medioambiental de las escorias utilizadas en las pruebas de absorción.

4.4. Evaluación medioambiental de las escorias estabilizadas

La Tabla 4.4 presenta los valores correspondientes a las concentraciones de metales lixiviados para cada material y fracción de tamaño de partícula antes y después de cada prueba de carbonatación. En la misma tabla se incluyen los valores límite establecidos por la Legislación Catalana en materia de revalorización de las escorias (DOGC 2181/1996) y la referente a la clasificación para vertedero (DOGC 5370).

Tabla 4.4. Concentración de metales (mg·kg⁻¹) de cada muestra lixiviada antes y después de la carbonatación. *Ordre Catalana 5370/30.4.2009, Decreto 69/2009; **Ordre Catalana 2181/13.3.1996.

| | SIN CARBONATAR | | | | | | CARBONATADAS | | | | | | DOC1* | | | DOGC2** |
|-----------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------------|-----------|---------|
| | WBA | | | FBA | | | WBA | | | FBA | | | Inerte | No Peligroso | Peligroso | |
| | 0-8 | 0-4 | 0-2 | 0-8 | 0-4 | 0-2 | 0-8 | 0-4 | 0-2 | 0-8 | 0-4 | 0-2 | | | | |
| Zn | 3,44 | 0,32 | 0,04 | 1,76 | 4,71 | 8,04 | 0,29 | 0,20 | 0,26 | 0,22 | 0,46 | 0,46 | 4 | 50 | 200 | 20 |
| Pb | 0,37 | 0,04 | 0,06 | 2,69 | 0,10 | 12,31 | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,03 | 0,07 | 0,04 | 0,5 | 10 | 50 | 5 |
| Ni | 0,48 | 0,03 | 0,03 | 0,33 | 0,18 | 0,31 | 0,09 | 0,06 | 0,10 | 0,04 | 0,07 | 0,06 | 0,4 | 10 | 40 | 5 |
| Cr | 1,05 | 1,12 | 1,22 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 0,35 | 0,72 | 0,76 | - | 0,03 | 0,06 | 0,5 | 10 | 70 | 5 |
| Cu | 2,90 | 2,11 | 2,46 | 2,50 | 4,78 | 12,76 | 1,90 | 1,71 | 2,45 | 3,67 | 6,02 | 7,43 | 2 | 50 | 100 | 20 |
| Ba | 0,78 | 0,09 | 0,18 | 16,25 | 12,24 | 12,28 | 0,32 | 0,32 | 0,04 | 1,73 | 1,45 | 0,74 | 20 | 100 | 300 | |
| As | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 0,5 | 2 | 25 | 1 |
| Mo | 0,95 | 1,03 | 1,11 | 0,37 | 0,06 | 0,19 | 1,05 | 0,97 | 1,28 | 0,29 | 0,69 | 1,14 | 0,5 | 10 | 30 | |
| Hg | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | <0,04 | 0,01 | 0,2 | 2 | 0,2 |

Tal como se muestra en la tabla anterior, la mayoría de valores de concentración de metales lixiviados de la escoria fresca es mayor que la de la escoria madurada, especialmente en las fracciones más pequeñas de 0-4 y 0-2 mm. La FBA mostró valores elevados de Pb, Ba, Cu y Zn. En cuanto a las muestras sometidas al proceso de carbonatación, no se observó gran diferencia entre las muestras antes y después de la carbonatación para la escoria madura.

Puede deducirse que la solubilidad que se alcanza en la mayoría de metales durante la maduración a la intemperie ya es mínima, y el proceso de carbonatación acelerada llevado a cabo posteriormente contribuye poco a disminuirla. Lo contrario se observó para el Pb, Ni y Ba de las muestras de FBA antes y después del proceso de carbonatación, y en particular para los valores de Cu de la fracción 0-2 mm, en donde la cantidad de dichos metales lixiviada después del proceso de carbonatación fue sustancialmente menor, demostrando la enorme contribución del proceso de carbonatación artificial a la fijación de dichos metales.

La lixiviación de los metales presentes en las escorias depende directamente de la solubilidad de cada especie, factor controlado por el pH del medio. La Figura 4.13 presenta los valores finales de pH de cada muestra de ensayo sometida al proceso de lixiviación.

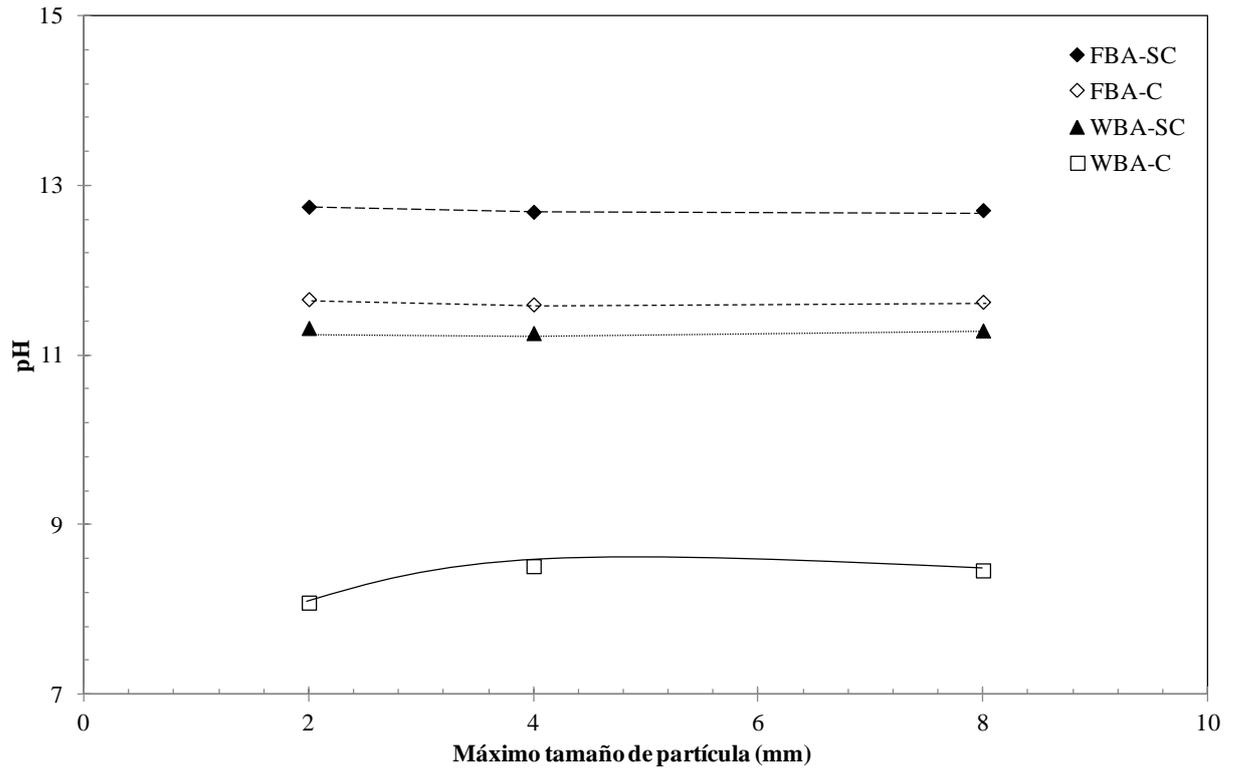


Figura 4.13. Valores de pH medidos al final del proceso de lixiviación para cada muestra.

El comportamiento ácido o básico de un material condiciona la presencia de ciertas especies minerales que a su vez controlan la movilidad de determinados metales, favoreciendo su lixiviación a valores de pH bajos o pH altos controlados por la solubilidad de la portlandita – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tal como puede verse en la figura anterior, la muestra de escoria fresca sin estabilizar presenta los mayores valores de pH, factor atribuible al control de la solubilidad por parte de la portlandita. El proceso de carbonatación acelerado logra disminuir el pH de la muestra fresca hasta niveles semejantes a los de la escoria envejecida, por acción del CaCO_3 formado. El proceso de carbonatación acelerada disminuye aún más el pH de la escoria envejecida, hasta valores por debajo de 9.

Esto pone de manifiesto que, desde de un punto de vista medioambiental, el proceso de absorción de CO_2 de la corriente de biogás contribuye a estabilizar rápidamente las escorias frescas, en especial para aquellas especies metálicas abundantes en las fracciones finas, como es el caso del Pb, Ni, Cu y Ba. Los valores de pH de las muestras de escoria fresca estabilizada se corresponden con el régimen de solubilidad mínima

para la mayoría de fases sólidas que controlan algunos de estos metales (Meima y Comans, 1999).

Para el caso del Pb, la baja movilidad a pH bajos se debe a su precipitación como Pb(OH)_2 , así como a mecanismos de adsorción en hidr(óxidos) de Al/Fe. Para el Ni, en este rango de pH la solubilidad del Ni(OH)_2 es también mínima, con aportación adicional de mecanismos de adsorción sobre hidr(óxidos) de Fe. La formación de especies de $\text{Cu(OH)}_2/\text{CuO}$ insolubles reduce la movilidad de este metal. El Zn, al ser anfótero, forma dos fases distintas según el pH del medio. A pH altos domina la solubilidad del $\text{CaZn(OH)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y a valores bajos lo hace el ZnO.

Por lo tanto, la utilización de escorias, en especial frescas y de tamaño de partícula 0-2 y 0-4 mm, permite enriquecer el biogás obtenido por digestión anaeróbica de la FORSU. Ambos materiales, tanto la FORSU como las BA, comparten un mismo origen como parte de la gestión integral de los RSU. Este enriquecimiento puede ser incluso del 100% de CH_4 para un determinado período de tiempo, disminuyendo progresivamente a medida que la capacidad de absorción de CO_2 del material se va agotando.

A partir de los resultados obtenidos, también se ha podido demostrar que las escorias también tienen la capacidad de absorber hasta 2500 ppm de H_2S mediante la formación de FeS. Esta reutilización de escorias no solo tiene la ventaja de optimizar energéticamente una corriente de biogás sino también permite la estabilización de material sólido fresco en un muy corto período de tiempo, pudiéndose así cumplir los límites de lixiviación establecidos por la legislación vigente en cuanto a la reutilización de escorias provenientes de la incineración de RSU se refiere. De otra forma, son necesarios hasta 3 meses de maduración natural a la intemperie se refiere.

5. EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL BALANCE ENERGÉTICO

El objetivo de este capítulo es evaluar de forma preliminar la mejora en el rendimiento energético al utilizar el sistema de optimización propuesto. Un análisis más exhaustivo habría de tener en cuenta distintos valores y datos relativos al rendimiento energético de distintos motores, así como los relativos a la producción de calor y electricidad por otras vías además de la cogeneración. Además, los valores obtenidos en este estudio son a escala laboratorio, siendo necesaria una posterior evaluación a escala industrial. Sin embargo, dicha evaluación queda fuera del alcance del presente proyecto y actualmente forma parte de una investigación más amplia.

A continuación se presenta un análisis preliminar de la mejora energética basada en los resultados obtenidos en el capítulo anterior y en datos bibliográficos y en aquellos reportados por un ecoparc del Área Metropolitana de Barcelona.

5.1. Consideraciones generales

La producción de biogás por digestión anaerobia de la materia orgánica derivada del tratamiento mecánico-biológico (TMB) de la FORSU del ecoparc es de $5300 \text{ Nm}^3 \cdot \text{día}^{-1}$ (dato promedio correspondiente al año 2012). Actualmente no se aplica ningún proceso de optimización energética al biogás generado y éste se utiliza para la producción de energía eléctrica mediante tres motores. La mitad de esta energía eléctrica se utiliza para el autoconsumo y el resto se exporta a la red (www.teresa.cat).

A partir de la producción anual de biogás del Ecoparc es posible estimar la producción energética anual (GWh) considerando la contribución energética exclusiva del metano al biogás y teniendo en cuenta que el poder calorífico inferior (PCI) de un biogás de composición promedio (60% CH_4 , 38% CO_2 y 2% resto) es de $5,96 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ ($21.456 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$) (Petersson and Wellinger, 2009; Astals et al., 2012) (ecuación 5.1)

$$5300 \frac{\text{Nm}^3}{\text{día}} = \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} \frac{5,96 \text{ kWh}}{\text{Nm}^3} \frac{1 \text{ GWh}}{1 \cdot 10^6 \text{ kWh}} = 11,53 \text{ GWh} \cdot \text{año}^{-1} \text{ (Ec. 5.1)}$$

Dicho valor hace referencia exclusivamente al aporte energético del combustible sin tener en cuenta los rendimientos térmicos y eléctricos de los procesos posteriormente involucrados en una unidad de cogeneración (CHP – *Combined Heat and Power*-) para la producción de calor y electricidad.

Para poder cuantificar la optimización energética mediante el uso de escorias procedentes de la combustión de los RSU, utilizadas como material absorbedor de CO_2 ,

se han supuesto dos posibles escenarios. Por una parte se realizará el balance energético del proceso sin ningún tipo de tratamiento de optimización posterior para determinar la energía en forma de electricidad y calor generada por una unidad de cogeneración (CHP). De forma análoga se realizará el balance energético para el proceso optimizado considerando la cantidad total de escorias de incineración producidas en el mismo Ecoparc y determinando el aumento energético que su utilización supone.

Con el objetivo de evaluar la efectividad del proceso de absorción y el alcance del proceso de optimización propuesto, para el segundo de los escenarios se han determinado tres parámetros:

- $\frac{mCO_2}{mBA}$: Masa de CO₂ absorbida por masa de escoria (t CO₂· t BA⁻¹) para obtener una corriente de biogás con un 100% CH₄ (biometano). Permite cuantificar la mejor capacidad de absorción de los distintos materiales analizados.
- $\frac{mCO_2}{V_{biogás}}$: Masa de CO₂ absorbida por volumen de biogás tratado (t·m⁻³). Permite estimar la cantidad de CO₂ absorbida por las escorias para cada volumen de gas de entrada al sistema o proceso de optimización.
- $\frac{V_{biogás}}{mBA}$: Volumen de biogás tratado por masa de escoria utilizada (m³·t⁻¹).
Potencial de optimización energética de las escorias para obtener un biometano.

A continuación se detalla el balance energético para ambos escenarios planteados.

5.2. Balance energético

El cálculo teórico del balance energético de una unidad de CHP puede dividirse en dos. Por una parte está la producción de calor (E_{calor}) y por otro la de electricidad ($E_{electricidad}$). Ambas son las principales formas de energía producida y consumida. El excedente de energía, y por tanto la cantidad disponible para exportación a la red será la diferencia entre la energía producida y consumida por el proceso. En cuanto a la energía producida, la única fuente considerada es la generada por la combustión de biogás en una unidad de ciclo combinado (E_{CHP}) cuya eficiencia (ψ) ha de tenerse en cuenta. En cuanto al consumo energético, este engloba la energía necesaria para llevar a cabo el bombeo (E_{bombeo}), la agitación ($E_{agitación}$) y el calentamiento ($E_{calentamiento}$). Las pérdidas de calor, contabilizadas como consumo pueden minimizarse mediante la implantación

de intercambiadores de calor (ϕ). Este balance energético puede describirse mediante las siguientes ecuaciones para cada tipo de energía (Astals et al., 2012):

Para el calor:

$$E_{calor} = E_{CHP} - E_{calentamiento} \quad (\text{kJ}\cdot\text{día}^{-1}) \quad (\text{Ec.5.2})$$

$$E_{calor} = [P_B V \xi \psi] - [Q \rho \gamma (T_d - T_{ss})(1 - \phi)(1 + \eta)]$$

donde

P_B es la producción específica de biogás por volumen de digestor (d^{-1})

V es el volumen de trabajo del digestor (m^3)

ξ es el poder calorífico del biogás utilizado ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)

ψ es la eficiencia de la unidad de cogeneración (0,55)

Q es la velocidad de flujo de sólidos ($100 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

ρ es la densidad específica de los sólidos ($1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

γ es el calor específico de los sólidos ($4,18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$)

ϕ es el tanto por uno de calor recuperado por los intercambiadores de calor (0,85)

η es el tanto por uno de pérdidas de calor del proceso (0,08)

T_d es la temperatura del digestor (35°C)

T_{ss} es la temperatura de los sólidos (15°C)

Para la electricidad:

$$E_{electricidad} = E_{CHP} - E_{Bombeo} - E_{agitación} \quad (\text{kJ}\cdot\text{día}^{-1}) \quad (5.3)$$

$$E_{electricidad} = [P_B V \xi \Pi] - [Q\theta] - [V\omega]$$

donde adicionalmente

Π es la eficiencia de la unidad CHP para generar electricidad (0,35)

θ es el consumo eléctrico para bombeo ($1,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)

ω es el consumo eléctrico para agitación ($3 \cdot 10^2 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)

Teniendo en cuenta los valores reportados por el Ecoparc y resolviendo el balance energético anterior, es posible calcular la producción de calor y electricidad mediante una unidad de CHP a partir del biogás producido. Dichos cálculos se presentan en el Anexo 7.1 y dan como resultado 3,9 GWh eléctricos y 6,3 GWh de calor al año.

Tal como se comentó anteriormente, en el siguiente apartado se realizará el mismo cálculo pero tomando como base el aporte energético del biogás optimizado a partir de la producción diaria de escoria. Se ha considerado una producción continuada y uniforme de biogás y BA para poder realizar una estimación de forma práctica. En el mismo apartado se determinará la cantidad total de escoria necesaria para obtener un biogás con suficiente calidad para ser inyectado a la red nacional de gas natural (95-100% CH₄).

5.3. Producción de escorias

De acuerdo a los resultados obtenidos y al análisis que se ha hecho en capítulos anteriores es posible afirmar que la muestra FBA de fracción de tamaño de partícula de 0-2 mm es la que permite lograr una optimización energética con 100% de absorción de CO₂ durante un mayor tiempo. Por lo tanto el primer análisis se hará en base a esta fracción.

La capacidad de tratamiento de RSU del Ecoparc es de $260 \cdot 10^3$ t al año, sin embargo, durante el año 2012 la planta procesó 186.000 t de residuos. El 52% corresponde a la fracción resto que posteriormente se somete a un proceso de valorización energética. Por lo tanto, la cantidad de material llevado a incineración es de 97.500 t por año. Dado que el balance energético del proceso de optimización se hará utilizando la escoria fresca, es decir la de producción diaria, es de mayor utilidad expresar la cantidad de material llevado a incineración por día: 266 t diarias. Como resultado del proceso de incineración, aproximadamente se producen un 20% de FBA respecto del total tratado, lo que equivale a 53 t FBA al día. Este dato constituirá la base de cálculo.

5.4. Potencial de Absorción de CO₂

De la cantidad total de biogás producida ($5300 \text{ Nm}^3 \cdot \text{día}^{-1}$) un 38% se corresponde con CO₂: $2014 \text{ Nm}^3 \cdot \text{día}^{-1}$. La cantidad de metano producida es de $3180 \text{ Nm}^3 \cdot \text{día}^{-1}$.

Por otro lado, la capacidad de absorción total de CO₂ (para obtener una corriente de biogás con 100% CH₄) de las FBA de fracción 0-2 mm es de $3,9 \cdot 10^{-2}$ t CO₂ por t BA (Anexo 7.2). Teniendo en cuenta la producción diaria de FBA 0-2 mm (14,4 t), la cantidad de CO₂ que es posible absorber a ese ritmo de producción es de 0,56 t CO₂ diarias o 300 m^3 de CO₂ por día ($\rho_{\text{CO}_2}=1,87 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), un 15% del total aproximadamente:

$$\%CO_{2\text{Absorbible}} = \frac{300m^3 \cdot día^{-1}}{2014m^3 \cdot día^{-1}} \times 100 = 14,9\% \text{ (Ec.7.4)}$$

Donde $\%CO_{2\text{Absorbible}}$ es el porcentaje de CO_2 que absorbe dicha fracción respecto de la cantidad total producida diariamente en el biogás. Una vez agotada la capacidad de absorción de la fracción 0-2 mm cabe la posibilidad de utilizar el resto de fracciones. La capacidad de absorción total de CO_2 de las fracciones 0-4 y 0-8 mm es de $1,83 \cdot 10^{-2}$ y $7,3 \cdot 10^{-3}$ t CO_2 por t BA (Anexo 7.2). Los resultados relativos a la cantidad de $\%CO_{2\text{Absorbible}}$ de cada una de ellas se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. $\%CO_{2\text{Absorbible}}$ de cada fracción de FBA.

| Fracción (mm) | (%) _{inicial} | FBA (Tn) | $\frac{tCO_2}{tBA}$ | $\frac{tCO_2}{día}$ | $\frac{m^3 CO_2}{día}$ | $\%CO_{2\text{Absorbible}}$ |
|---------------|------------------------|----------|---------------------|---------------------|------------------------|-----------------------------|
| 0-2 | 27 | 14,4 | $3,9 \cdot 10^{-2}$ | 0,56 | 300 | 14,9 |
| 0-4 | 40 | 21,2 | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,38 | 203 | 10,1 |
| 0-8 | 60 | 31,8 | $7,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,23 | 123 | 6,1 |

La utilización de las fracciones 0-4 y 0-8 mm permitiría absorber el 10,1% y el 6,1% del CO_2 total respectivamente. Por lo tanto, la fracción 0-2 mm, a pesar de ser de menor proporción, tiene una capacidad de absorción mayor. Dada la producción diaria de escoria fresca, no es posible absorber la totalidad del CO_2 que acompaña al biogás producido.

Esta capacidad de absorción también puede también expresarse por volumen de biogás tratado (Figura 5.1)

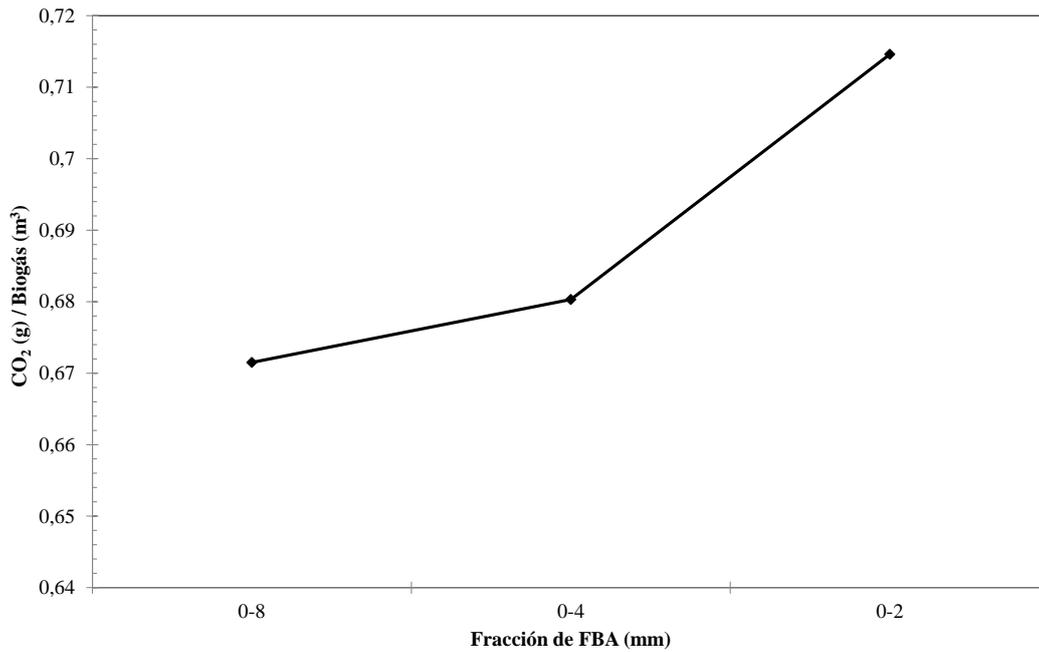


Figura 5.1. Capacidad de absorción de CO₂ por volumen de biogás para las tres fracciones de FBA estudiadas.

La utilización de la fracción 0-8 mm, a pesar de ser mucho mayor en masa, tiene una capacidad menor de absorción respecto del total de CO₂ producido (6,2 %). Este hecho se atribuye al efecto de “dilución” que tienen las partículas mayores, que restan efectividad a las más finas disminuyendo el tiempo de contacto entre el gas y el sólido dentro de la columna de adsorción. Este parámetro debería ser objeto de estudio en una posible planta industrial, de forma que optimizando el tiempo de contacto, aumente también el rendimiento de eliminación del CO₂.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a escala laboratorio es posible estimar el potencial de optimización energética de las escorias frescas para obtener un biometano de alta calidad (Tabla 5.2).

| Fracción (mm) | $\frac{\text{Biogás}(m^3)}{\text{FBA}(t)}$ |
|---------------|--|
| 0-8 | 10,8 |
| 0-4 | 26,8 |
| 0-2 | 54,9 |

Figura 5.2. Potencial de optimización energética de las escorias frescas para obtener un biometano (m³·Tn⁻¹).

Los resultados obtenidos muestran una clara ventaja de utilizar la fracción más fina de las escorias frescas, ya que la capacidad de tratamiento para obtener un biometano es cinco veces mayor que la fracción gruesa y el doble que la fracción 0-4 mm. A partir de estos resultados es posible estimar la cantidad de escoria fresca necesaria para optimizar al 100% de CH₄ un determinado flujo de biogás.

5.5. Balance energético del proceso optimizado

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el poder calorífico del biogás y por lo tanto su potencial energético está relacionado directamente con el contenido de CH₄ (Figura 5.2).

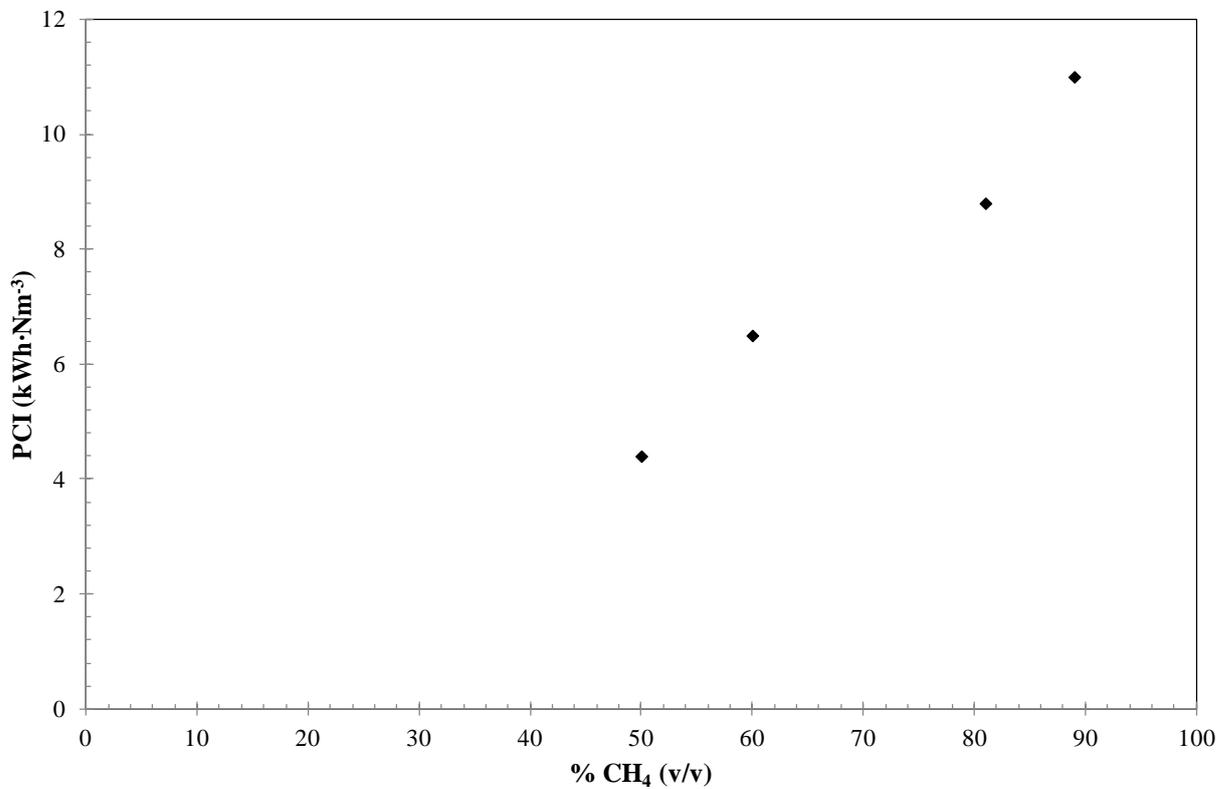


Figura 5.2. Poder calorífico inferior (PCI) en función del contenido volumétrico de CH₄ en la corriente de biogás (Petersson & Wellinger, 2009)

Dicha relación es lineal en el rango presentado (60-90% de CH₄) y puede describirse de forma empírica mediante la siguiente ecuación (5.5):

$$PCI = 0,1556 * [CH_4] - 3,2171 \text{ (Ec. 5.5)}$$

donde PCI se expresa en kWh·Nm⁻³ y [CH₄] es el porcentaje volumétrico de metano.

Mediante la ecuación anterior es posible estimar el valor energético de la corriente de biogás optimizada utilizando la fracción 0-2 de escoria fresca producida diariamente. A partir de este valor y teniendo en cuenta los parámetros obtenidos en el apartado anterior es posible realizar un balance energético de la corriente optimizada (Anexo 7.3).

El balance energético de la corriente de biogás optimizada da como resultado la generación anual de 4,1 GWh de electricidad y 6,7 GWh de calor. Esto equivale a un 6% más de energía producida por año dada la producción diaria actual de FBA 0-2 mm.

6. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan los aspectos y conclusiones más relevantes del presente proyecto, con base a los objetivos planteados inicialmente y a los resultados obtenidos.

La absorción de CO₂ del biogás obtenido por digestión anaerobia de la FORSU mediante la utilización de escorias derivadas del proceso de incineración de RSU consigue una optimización energética y medioambiental. Por un lado se aumenta el poder calorífico del biogás y por otro se logra estabilizar de forma acelerada y simultánea las escorias para su posterior reutilización en obra civil y construcción.

6.1. Caracterización de los materiales de partida

- Las escorias son un material rico en fases amorfas y vítreas, siendo el Si el elemento más abundante y proveniente principalmente de vidrio sodo calcíco. El siguiente elemento en abundancia es el calcio y el hierro.
- El contenido de Si aumenta progresivamente a medida que lo hace el tamaño de partícula y el porcentaje de Ca es mayor en las fracciones más finas.
- Las muestras de escoria fresca se caracterizan por tener una proporción de material (en su mayoría CaO) factible de ser carbonatado.
- La distribución granulométrica de la escoria madura se caracteriza por un 60% de partículas con tamaños comprendidos entre 0-8 mm, siendo en su mayoría menor a 4 mm (40% del total). La fracción de partículas menores a 2 mm es de un 27%.

6.2. Optimización energética por absorción de CO₂

- La composición de CO₂ en el biogás generado fue de 30-40% para todas las pruebas.
- La fracción 0-2 mm de FBA mostró la mejor eficiencia en cuando a la absorción de CO₂, logrando absorber $3,9 \cdot 10^{-2} \text{ t CO}_2 \cdot \text{t BA}^{-1}$.
- El material presentó un agotamiento progresivo a medida que se va carbonatando. La tendencia de agotamiento para las tres fracciones del material fresco fue similar aunque con peor rendimiento para las fracciones más grandes (0-4 y 0-8 mm).

- En ninguna prueba se llegó a la concentración de CO₂ de entrada (34-39%), por lo que se deduce que el material aún conservaba capacidad de absorción al finalizar la prueba.
- El tiempo durante el cual las muestras absorbieron la totalidad del CO₂ para el caso de WBA fue menor, siendo la fracción de 0-2 mm la que mostró peor eficiencia.
- Al comparar la eficiencia total del proceso para un mismo período de tiempo entre ambos tipos de materiales, las muestras de WBA logran mantener una menor concentración de CO₂ a la salida durante un mayor lapso de tiempo, logrando alargar su capacidad de absorción.
- Las partículas más finas llevan a cabo el proceso de carbonatación de forma más eficiente, al tener una mayor cantidad de cal libre. Esta disponibilidad disminuye conforme aumenta el grado de atemperamiento de las escorias. El proceso de carbonatación por atemperamiento natural es mucho más lento en aquellas partículas de fracciones más grandes, permitiendo que estas conserven una capacidad de absorción mayor para procesos de carbonatación acelerada.
- La FBA logra absorber todo el CO₂ de la corriente de entrada, aunque la WBA lo hace de forma estable durante un mayor tiempo, como consecuencia del aporte de las partículas más grandes de la fracción 0-4 mm.
- Para las fracciones de 0-8 mm la condición de atemperamiento previo y madurez es indiferente, ya que tanto la muestra fresca como la madurada mostraron una capacidad de absorción similar.
- El mayor cambio de humedad se presenta para las muestras frescas, especialmente la correspondiente a la fracción 0-4 mm. En segundo lugar se encuentra la fracción de muestra fresca de 0-2 mm que fue la que mostró la mayor eficiencia de absorción. Cabría corroborar estos resultados con la realización de pruebas posteriormente.
- Sobre las muestras de WBA, el mayor cambio en la humedad la presentó aquella fracción con peor rendimiento de absorción (0-8 mm). La humedad de entrada correspondiente (16%) coincide con la humedad óptima reportada por otros autores.

- La masa de CO₂ absorbida por material de escoria puesto en la columna de absorción se incrementó a medida que disminuyó el tamaño de partícula, siendo aún mayor para las muestras frescas.

6.3. Optimización energética por absorción de H₂S

- La capacidad de absorción de H₂S del material fresco es mayor que la del material madurado.
- En el caso de las fracciones 0-4 y 0-8 mm de la muestra FBA, la capacidad de absorción disminuye progresivamente a medida que aumenta el tiempo desde más de 2500 ppm hasta 200 y 500 ppm respectivamente.
- Las muestras de WBA más finas (0-2 y 0-4 mm) presentaron la mayor capacidad de absorción de entre las muestras maduras si bien ésta aumenta hasta un máximo de entre 800-900 ppm a los 400 minutos para después agotarse.
- La mayor capacidad de absorción de las muestras frescas puede atribuirse a la mayor presencia de Fe sin oxidar.
- La estabilización de H₂S proveniente del biogás mediante el contacto con las escorias puede explicarse a partir de la reacción de hierro metálico con el azufre para formar sulfuros de hierro.
- La variación de puntos experimentales en este apartado sugiere que es necesario realizar una repetición de las pruebas en las mismas condiciones, con el objetivo de corroborar la cantidad de H₂S que el material es capaz de absorber.

6.4. Evaluación medioambiental de las escorias estabilizadas

- Las muestras de WBA sometidas al proceso de carbonatación no mostraron gran diferencia en el comportamiento frente a la lixiviación, antes y después de la carbonatación.
- El proceso de absorción de CO₂ de la corriente de biogás contribuye a estabilizar las escorias frescas, en especial para aquellas especies metálicas contenidas en las fracciones finas y que presentan mayor potencial de lixiviación, como es el caso del Pb, Ni, Cu y Ba.

6.5. Evaluación preliminar del potencial energético

- La producción de calor y electricidad mediante una unidad de CHP a partir del biogás producido en el Ecoparc objeto de estudio es de 3,9 GWh eléctricos y 6,3 GWh de calor al año.
- La capacidad de absorción total de CO₂ de las FBA es de $3,9 \cdot 10^{-2}$, $1,8 \cdot 10^{-2}$ Y $7,3 \cdot 10^{-3}$ t CO₂ · t BA⁻¹ para las fracciones 0-2, 0-4 y 0-8 mm respectivamente. Esto supone un 15%, 10% y 6% de absorción del total producido en la corriente de biogás diariamente. Por lo tanto, dada la producción actual de escoria fresca, no es posible absorber la totalidad del CO₂ que acompaña al biogás producido por digestión anaerobia de la FORSU en el mismo Ecoparc.
- El balance energético de la corriente de biogás optimizada utilizando la FBA 0-2 mm producida actualmente da como resultado la generación anual de 4,1 GWh de electricidad y 6,7 GWh de calor. Esto equivale a un aproximadamente un 6% más de energía producida por año.
- El potencial de optimización energética de las escorias para obtener un biometano con 100% CH₄ es de 10.8, 26.8 y 54.9 m³ biogás·t FBA⁻¹ para las fracciones 0-8, 0-4 y 0-2 mm respectivamente. A partir de estos valores es posible determinar la cantidad de escoria fresca 0-2 mm necesaria para obtener un biometano a partir de una determinada corriente de biogás.

7. ANEXOS

7.1. Balance energético

Teniendo en cuenta las ecuaciones 5.2 y 5.3:

$$E_{calor} = [P_B V \xi \psi] - [Q \rho \gamma (T_d - T_{ss})(1 - \phi)(1 + \eta)] \quad (\text{Ec.5.2})$$

$$E_{electricidad} = [P_B V \xi \pi] - [Q \theta] - [V \omega] \quad (\text{Ec.5.3})$$

Es posible calcular la producción neta de calor y electricidad mediante una unidad de CHP. Para ello se presentan los parámetros promedio del digestor del ecoparc objeto de estudio correspondientes al año 2012 y considerando que $P_B V$ es la producción diaria de biogás en m^3 (Tabla 7.1):

Tabla 7.1. Parámetros del digestor.

| | | |
|----------------------------|----------|--|
| E_{CHP} | 62544240 | $\text{kJ} \cdot \text{dia}^{-1}$ |
| $E_{\text{calentamiento}}$ | 352123,2 | $\text{kJ} \cdot \text{dia}^{-1}$ |
| $P_B \cdot V$ | 5300 | $\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ |
| ξ | 21456 | $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| ψ | 0,55 | eficiencia |
| Q | 98,8 | $\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ |
| ρ | 1000 | $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| γ | 4,18 | $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ |
| ϕ | 0,85 | |
| η | 0,08 | |
| T_d | 37 | |
| T_{ss} | 15 | |
| PCI | 3,41 | $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| π | 0,35 | |
| θ | 1,80E+03 | $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| ω | 3,00E+02 | $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| V_{digestor} | 5000 | $\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ |

Los resultados de la producción neta de electricidad y calor se presentan en la Tabla 7.2:

Tabla 7.2. Resultados del balance energético

| | | | | | | |
|---------------------------------|------------|----------------------|---------|-----------------------|-----|-----------------------|
| E_{electricidad} | 3,81E+07 | kJ·dia ⁻¹ | 10589,7 | kWh·dia ⁻¹ | 3,9 | Gwh·año ⁻¹ |
| E_{calor} | 62192116,8 | kJ·dia ⁻¹ | 17275,6 | kWh·dia ⁻¹ | 6,3 | Gwh·año ⁻¹ |

7.2. Potencial de Absorción de CO₂

- Capacidad de absorción de las FBA: $\frac{mCO_2}{mBA}$

A partir de la curva de la Figura 4.5, para aquellos puntos correspondientes a un 0% de salida de CO₂ para la FBA 0-2 mm se determina el volumen de CO₂ absorbido. Teniendo esto en cuenta es posible determinar la masa de CO₂ absorbida por gramos de materia sólida (Tabla 7.3).

Tabla 7.3. Valores numéricos de la Figura 4.5. *P=1 atm; R=0,0826 L·atm·mol⁻¹·K⁻¹; 273 K para la fracción 0-2 mm.

| [CO ₂] _s (%) | V _{CO₂} (mL) |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| 0 | 29,5 |
| 0 | 35,7 |
| 0 | 81,9 |
| 0 | 185,8 |
| 0 | 84,7 |
| Total | 417,7 |
| Masa CO₂* | 0,815 |

A partir de los datos de la Tabla 7.3 es posible determinar el parámetro característico de absorción óptima: $3,9 \cdot 10^{-2} \text{ g CO}_2 \cdot \text{gBA}^{-1}$.

Dado que estas unidades son demasiado pequeñas para escala industrial conviene convertir a otras mayores:

$$3,9 \cdot 10^{-2} \frac{\text{gCO}_2}{\text{gBA}} \frac{10^6 \text{ gBA}}{1 \text{ tBA}} \frac{1 \text{ tCO}_2}{10^6 \text{ gCO}_2} = 3,9 \cdot 10^{-2} \frac{\text{tCO}_2}{\text{tBA}}$$

De forma análoga a lo anterior se calculan los valores correspondientes a la fracción 0-4 mm y 0-8 mm (Tabla 7.4 y 7.5 respectivamente).

Tabla 7.4. Valores numéricos de la Figura 4.4. * $P=1 \text{ atm}$; $R=0,0826 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 273K para la fracción 0-4 mm.

| $[\text{CO}_2]_s$ (%) | $V_{\text{CO}_2}(\text{mL})$ |
|--|------------------------------|
| 0 | 39,63 |
| 0 | 32,63 |
| 0 | 31,46 |
| 0 | 51,28 |
| 0 | 37,24 |
| Total | 192,26 |
| Masa CO_2^* | 0,375 |

Tabla 7.5. Valores numéricos de la Figura 4.4. * $P=1 \text{ atm}$; $R=0,0826 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 273K para la fracción 0-8 mm.

| $[\text{CO}_2]_s$ (%) | $V_{\text{CO}_2}(\text{mL})$ |
|--|------------------------------|
| 0 | 31,78 |
| 0 | 45,90 |
| Total | 77,69 |
| Masa CO_2^* | 0,155 |

A partir de los datos de la Tabla 7.2 y 7.3 es posible determinar los parámetros característicos de absorción óptima: $1,8\cdot 10^{-2} \text{ t CO}_2\cdot \text{t BA}^{-1}$ y $7,3\cdot 10^{-3} \text{ t CO}_2\cdot \text{t BA}^{-1}$ para las fracciones 0-4 y 0-8 mm respectivamente.

7.3. Balance energético de la corriente optimizada

Teniendo en cuenta las ecuaciones 5.2 y 5.3:

$$E_{\text{calor}} = [P_B V \xi \psi] - [Q \rho \gamma (T_d - T_{ss}) (1 - \phi) (1 + \eta)] \quad (\text{Ec.5.2})$$

$$E_{\text{electricidad}} = [P_B V \xi \Gamma I] - [Q \theta] - [V \omega] \quad (\text{Ec.5.3})$$

Es posible calcular la producción neta de calor y electricidad mediante una unidad de CHP utilizando un biogás optimizado. De acuerdo a los cálculos realizados en el capítulo de resultados, la utilización de la fracción 0-2 mm de FBA permite absorber el 14,9% del CO_2 producido diariamente en el biogás. El volumen de biogás a tratar y el PCI correspondiente será el siguiente:

Cantidad de CO_2 absorbido: $300 \text{ m}^3\cdot\text{día}^{-1}$

Volumen de biogás tratado: $1714 \text{ m}^3\text{CO}_2\cdot\text{día}^{-1} + 3180 \text{ m}^3\text{CH}_4\cdot\text{día}^{-1}$ ($4894 \text{ m}^3\text{Biogás}\cdot\text{día}^{-1}$)

Porcentaje de CH_4 : 65%

PCI correspondiente (Ec. 5.5): $6,9 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ($24.840 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)

Los parámetros promedio del digester del ecoparc objeto de estudio correspondientes al 2012 considerando lo anterior se presenta en la Tabla 7.6:

Tabla 7.6. Parámetros del digester del Ecoparc para la corriente de biogás optimizada.

| | | |
|----------------------------|----------|--|
| E_{CHP} | 66861828 | $\text{kJ}\cdot\text{dia}^{-1}$ |
| $E_{\text{calentamiento}}$ | 352123,2 | $\text{kJ}\cdot\text{dia}^{-1}$ |
| $\text{PB}\cdot\text{V}$ | 4894 | $\text{m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$ |
| ξ | 24840 | $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| ψ | 0,55 | eficiencia |
| Q | 98,8 | $\text{m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$ |
| ρ | 1000 | $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| γ | 4,18 | $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$ |
| ϑ | 0,85 | |
| η | 0,08 | |
| T_d | 37 | |
| T_{SS} | 15 | |
| PCI | 3,41 | $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| π | 0,35 | |
| θ | 1,80E+03 | $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| ω | 3,00E+02 | $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| V_{digester} | 5000 | $\text{m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$ |

Los resultados del balance energético se presentan en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. Resultados del balance energético para la corriente de biogás optimizada

| | | | | | | |
|---------------------------|------------|---------------------------------|---------|----------------------------------|-----|----------------------------------|
| $E_{\text{electricidad}}$ | 40870596 | $\text{kJ}\cdot\text{dia}^{-1}$ | 11352,9 | $\text{kWh}\cdot\text{dia}^{-1}$ | 4,1 | $\text{Gwh}\cdot\text{año}^{-1}$ |
| E_{calor} | 66509704,8 | $\text{kJ}\cdot\text{dia}^{-1}$ | 18474,9 | $\text{kWh}\cdot\text{dia}^{-1}$ | 6,7 | $\text{Gwh}\cdot\text{año}^{-1}$ |

8. BIBLIOGRAFÍA

Agència de Residus de Catalunya (2012). Programa de Gestió de residus municipals a Catalunya Annex 4 (PROGREMIC). Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient.

Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog Energ Combust*, 34, 755-781.

Bacocchi, R., Poletti, A., Pomi, R., Prigiobbe, V., Von Zedwitz, V.N., Steinfeld, A. (2006). CO₂ Sequestration by direct gas-solid carbonation of air pollution control (APC) residues. *Energ Fuel* 20, 1933-1940.

Cao, Y., Pawlowski, A. (2012). Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: brief overview and energy efficiency assessment. *Renew Sust Energ Rev* 16, 1657-1665.

Catalonian Order Number 2181/13.3. (1996). Ordre de 15 de febrer de 1996 sobre valorització d'escories, Environmental Departament, Official Bulletin of the Catalanian Government.

Catalonian Order Number 5370/30.4. (2009). Decret 69/2009 de 28 d'abril pel qual s'estableixen els criteris i els procediments d'admissió de residus en els dipòsits controlats, Environmental Departament, Official Bulletin of the Catalanian Government.

Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartlén, M., Hjelm, O., Kosson, D.S., Sawell, S.E., Van der Sloot, H.A., Vehlow, J. (1997). *Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Studies in Environmental Sciences*. Elsevier.

Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernández, A.I., Espiell, F. (1999). Characterization of the bottom ash. *J. Hazard Mater.* A64, 211-222.

Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Miralles, L., Segarra, M., Espiell, F., (2003). Short-term natural weathering of MSWI bottom ash as a function of particle size. *Waste Manage* 23, 887-895

Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Miralles L., Rosell, J.R. Navarro, A. (2005). Change of Mechanical Properties during Short-Term Natural weathering of MSWI Bottom Ash. *Environ Sci Technol* 39, 7725-7730.

Decreto legislativo 1/2009, de 21 de julio, ley reguladora de los residuos. DOGC núm. 5430 de 28 de Julio de 2009 y BOE núm. 262 de 30 de Octubre de 2009.

De Baerem, L. (2006). Will Anaerobic digestion of solid waste survive in the future?. *Water Sci Technol*, 53 (8), 187-194.

De Baere, L., Mattheeuws, B. (2010). Anaerobic digestion of MSW in Europe. *BioCycle* 51, 24-26.

Del Valle-Zermeño, R.; Chimenos, J.M.; Formosa, J.; Fernández, A.I. (2012). Use of weathered and fresh bottom ash mix layers as subbase in road constructions: environmental behaviour enhancement by means of a retaining barrier. *Proceedings of Crete 2012. Third International Conference on 'Industrial and Hazardous Waste Management'*. 203-204.

Del Valle-Zermeño, R., Formosa, J., Chimenos, J.M., Martínez, M., Fernández, A.I. (2013). Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material. *Waste Manage* 33, 621-627.

Ducom, G., Radu-Tirnovanu, D., Pascual, C., Benadda, B., Germain, P. (2009). Biogas-Municipal solid Waste incinerator bottom ash interactions: sulphur compounds removal. *J Hazard Mater.*, 166, 1102-1108.

Fernández Bertos, M., Li, X., Simons, S.J.R., Hills, C.D., Carey, P.J., 2004. Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂. *Green Chem* 6, 428-436.

Fuller, W., Thompson, S.E., 1907. The Laws of proportioning concrete, Transactions of The American Society of Civil Engineers. Paper No. 1053, 67-143.

Grathwohl, P., Susset, B. (2009). Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: theory and data, Waste Manage 29, 2681-2688.

Hjelmar, O. (1996). Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues. Journal of Hazar Mater 47, 345-368.

Janssen-Jurkovicová, M., Hollman, G.G., Nass, M.M. (1994). Quality assessment of granular combustion residues by a standard column tests: prediction versus reality. In: Proc. WASCON'94, pp. 161-178.

Lam, C.H.K., Ip, A.W.M., Barford, J.P., McKay, G. (2010). Use of Incineration MSW Ash: a review. Sustainability 2, 1943-1968.

Lin, W.Y., Wang, J.Y. (2012). Investigation on accelerated carbonation of MSW incineration bottom ash for application of biogas purification, Executive summaries of the 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management, pp. 203-204.

Marzi, T., Palizsch, S., Kümmel, R., Pellens, J., Bleeker, P. (2004). Künstliche Alterung von Rostaschen aus der thermischen Abfallbehandlung (Artificial weathering of MSWI bottom ash). Müll und Abfall, 1, 23-30.

Mata-Alvarez, J., Macé, S., Llabres, P. (2000). Anaerobic digestión of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. Bioresource Technol 74, 3-16.

Mata-Alvarez, J. (2003). Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. IWA Publishing.

Meima, J.A., Comans, R.N.J. (1999). The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. *Appl Geochem* 14, 159-171.

Mostbauer, P., Lenz, S., Lechner, P. (2008). MSWI Bottom ash for upgrading of biogás and landfill gas. *Environ Technol*, 29:7, 757-764.

OJEC, European waste catalogue, L182/1. 1999/31/EC, Official Journal of the European Communities.

OJEC, European waste catalogue, L312/3. 2008/98/EC, Official Journal of the European Communities.

Petersson, A., Wellinger, A. (2009). Biogas upgrading technologies -developments and innovations. IEA Bioenergy, Task 37.

Pisani, R. Jr., de Moraes, D. Jr. (2004). Removal of sulfur dioxide from a continuously operated binary fluidized bed reactor using inert solids and hydrated lime. *Journal of Hazard Mater B*109, 183-189.

Polettini, A., Pomi, R., Sirini, P., Testa, F. (2001). Properties of Portland cement – stabilised MSWI fly ashes. *J Hazard Mater*. B88, 123-138.

Polprasert, C. (1996). *Organic Waste Recycling Technology and Management*. 2nd Edition. John Wiley and Sons, p.412.

Popov, V. (2005). A new landfill system for cheaper landfill gas purification. *Renew Energ*, 30:1021-1029.

Sabbas, T., Polettini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magelf, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., Lechner, P., (2003). Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manage* 23, 61-88.

Sawell, S.E., Hetherington, A., Chandler, A.J. (1996). An Overview of municipal solid waste management in Canada. *Waste Manage* 16 (5/6), 351-350.

Starr, K., Durany, X.G., Mendez, G.V., Peiro, T.L., Lombardi, L. (2012), Biogas Upgrading: Global Warming Potential of Conventional and Innovative Technologies. Proceedings of ECOS 2012, June 26-29, Perugia, Italia.

Systèmes Solaires (Diciembre 2012). *Le journal des énergies renouvelables*, N° 212. Biogas Barometer-Eurobserv'er,

UNE-EN 12457-2:2004, Characterisation of waste-leaching-compliance test for leaching for granular waste materials and sludges-part 2: one stage batch at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (with or without size reduction).

Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S.A. (1994). *Gestión Integral de Residuos Sólidos*. Ed. McGraw Hill.

Yao, J., Li, W.B., Kong, Q., Xia, F., Shen, D.S. (2012). Effect of weathering on the movility of zinc in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Fuel* 93, 99-104.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a los dos directores de este proyecto. Primeramente al Dr. Josep Maria Chimenos por seguir permitiéndome formar parte del grupo de investigación y más aún por todos los consejos y conocimientos que me ha transmitido en estos años. Espero que los años que vengan sean tan o más fructíferos como lo han sido hasta ahora. Y en segundo lugar al recién estrenado Dr. Sergi Astals García por el apoyo y dedicación recibida a este estudio, en especial en la parte de la digestión anaerobia.

A las empresas Servei d'Incineració de Residus Urbans S.A. (SIRUSA), Valorización de Escorias para la Construcción S.A. (VECSA) y Ecoparc del Mediterrani S.A.

A la Dra. Mercé Segarra por permitirme ser parte del grupo DIOPMA del Dep. de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat de Barcelona.

A los Chimeno's boys & girls: Dr. Joan Formosa, Jessica Giró y Judith Gómez. De manera especial quiero agradecer a Judith por su gran apoyo en la parte técnica y experimental de este proyecto.

Al grupo de Digestión Anaerobia de Ingeniería Química de la Universitat de Barcelona: Dr. Joan Mata Álvarez, Maycoll Romero, Miriam y Xavier Fonoll. Aún de haber invadido su laboratorio su ayuda ha sido esencial para llevar a cabo este proyecto, en especial a Maycoll por su valiosa aportación en la determinación del H₂S y a Xavi con la alimentación de los dos reactores.

Al resto de compañeros y capos de DIOPMA, cuya contribución en estos años ha sido mucha, variada y alargada en el tiempo. Por parte del ala este a la Dra. Inés Fernández, Miki, Mónica, Elena, Miguel, Esther y Núria. En el ala oeste (722 y 718) a María Niubó, Padinson, Helena y Camila.

Durante todo el tiempo que he estado en el máster ha sido básica la compañía a la hora de comer del Dr. Geni Tortuga, Saruman y la malvada Dra. Tullinson McFly. Gracias por las risas compartidas, esperemos que nos queden muchas más.

Last but not least, a mis padres y a mis hermanos por su apoyo incondicional. A ellos va dedicado este proyecto.