

# **INVENTARIO ESPAÑOL DE DIOXINAS: EVALUACIÓN DE LAS EMISIONES DE DIOXINAS Y FURANOS GENERADOS EN EL SECTOR CEMENTERO ESPAÑOL DURANTE EL PERÍODO 2000-2003. LA INFLUENCIA DEL USO DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS**

**BEGOÑA FABRELLAS, M. LUISA RUIZ,  
M. ÁNGELES MARTÍNEZ, ADRIÁN DE LA TORRE**

*CIEMAT. MINISTERIO DE EDUCACIÓN Y CIENCIA*

## **1. Introducción**

A lo largo del período comprendido entre los años 2000 y 2003 se ha llevado a cabo en España una intensa campaña de muestreos en chimenea con el objetivo de conocer las emisiones a la atmósfera de policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzo furanos (comúnmente conocidos como "dioxinas") generados por los procesos de producción de clínker. La campaña se fomentó en el marco de la elaboración del Inventario Español de Dioxinas y Furanos, iniciativa del Ministerio de Medio Ambiente junto con el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas) y en el que OFICEMEN participó aportando datos y favoreciendo los muestreos en las instalaciones.

Este artículo presenta los principales resultados obtenidos tras la evaluación de 89 muestreos efectuados en 41 hornos españoles, lo cual representa una cobertura del 70% de las instalaciones españolas. Supone una actualización de las estimaciones preliminares y contempla no sólo un mayor número de instalaciones, sino la incorporación de emisiones en procesos donde se utilizan combustibles alternativos junto con un exhaustivo y detallado estudio de las condiciones de operación de cada instalación.

El objetivo del proyecto fue cuantificar la emisión total de dioxinas emitidas, conocer y definir la influencia cualitativa (perfiles de emisión) y cuantitativa en las emisiones de dioxinas de la utilización de diferentes tipos

de residuos como combustibles alternativos y calcular factores de emisión experimentales.

## 2. Aspectos generales en los procesos de formación de dioxinas y furanos

El proceso de la fabricación del cemento es uno de los procesos industriales más conocidos<sup>1</sup>. En las instalaciones españolas el proceso seco es el más abundante, suponiendo un 98% del sector. Debido a la configuración de estas instalaciones, es posible adaptar algunas de las etapas más calientes del horno<sup>2</sup>, como el precalcinador o el inyector principal, para introducir combustibles alternativos en forma sólida o líquida. Así, cada vez en mayor número de instalaciones se utilizan, junto con los combustibles convencionales, coque de petróleo, carbón o fuel-oil, combustibles derivados de residuos, básicamente neumáticos usados, aceites usados, fangos residuales, mezclas de disolventes, plásticos, etc...

Sin embargo, la utilización de estos combustibles alternativos ha venido suscitando dudas respecto al comportamiento ambiental de las instalaciones respecto, entre otros, a las emisiones de dioxinas y furanos y metales. Es frecuente, para la opinión pública, asociar un incremento del riesgo de emisión de estos contaminantes cuando una instalación utiliza combustibles derivados de residuos. Las instalaciones de Estados Unidos, de procesos húmedos, han presentado un aumento de emisiones en hornos donde se utilizaban desechos peligrosos. Sin embargo, el perfil de la industria cementera norteamericana no es el mismo que el europeo, donde abundan las instalaciones de procesos secos y semisecos. Es por ello que se considera de gran importancia realizar un estudio sistemático en España del comportamiento del mayor número de instalaciones posible y determinar la influencia del combustible utilizado con las emisiones de los citados contaminantes.

La formación de dioxinas y furanos en un proceso de combustión está relacionada básicamente por:

- la presencia de materia orgánica.
- la presencia de agentes clorantes que den lugar a la existencia de precursores clorados.
- la existencia en zonas de la instalación, principalmente en la zona de tratamiento de gases, de una distribución

de temperatura entre 200 y 450 °C donde pueda llevarse a cabo una síntesis de novo.

En el caso de las cementeras las emisiones de dioxinas pueden tener dos orígenes: que provengan del combustible y/o resulten de una combustión incompleta; y por otro lado que se sinteticen posteriormente en los sistemas de tratamiento de gases (Síntesis de novo).

En el primer caso su destrucción requiere el respeto de la norma de las "3Ts":

- $T^a > 850$  °C Tiempo de residencia  $> 2$  segundos
- Alto nivel de turbulencia local, con atmósfera oxidante

En los hornos rotatorios los materiales de entrada y los gases de salida se cruzan en contracorriente produciendo una minuciosa mezcla a altas temperaturas ( $> 1.400$  °C en el extremo más caliente, donde se forma la escoria), y largos tiempos de residencia (5-7 s). En estas circunstancias se puede considerar que los compuestos orgánicos introducidos con el combustible, se destruyen prácticamente en su totalidad.

En el caso que su formación se produzca en la zona de tratamiento de gases, se puede deber a varios factores que converjan:

1. Temperaturas entre 250 °C y 400 °C.
2. Presencia de catalizadores metálicos.
3. Presencia de oxígeno, cloro y/o compuestos orgánicos clorados.
4. Tiempo de residencia en estas condiciones suficientemente largo.

La presencia de compuestos orgánicos en la materia prima natural que se utiliza en la producción del clínker presenta unos contenidos del 0,8% V/V. Una pequeña proporción de dichos compuestos orgánicos se podrían volatilizar a lo largo del sistema del horno al alcanzar temperaturas de entre 400 a 600 °C, esto es, en la zona de precalentamiento de la materia prima al ponerse en contacto la alimentación de harina de crudo (calizas, margas, pizarras, otros...) con los gases de salida del horno de clínker.

Asimismo los combustibles utilizados pueden incorporar hidrocarburos aromáticos en su composición, como benceno

y grupos fenólicos, que pueden dar lugar a estructuras aromáticas cloradas ante la presencia de agentes clorantes. Las sustituciones ocurrirían siguiendo el mecanismo de Deacon, dando lugar al Cl<sub>2</sub> necesario a través del HCl a la temperatura de 400 °C<sup>3</sup>. Estas estructuras cloradas pueden promover formaciones termolíticas de dioxinas en la superficie activa de la materia carbonosa particulada<sup>4</sup>.

Tomando como base investigaciones del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente<sup>1</sup>, se llega a la conclusión que si el proceso térmico es correcto las concentraciones típicas serán inferiores a 0,1 ng de I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. En ciertos casos, en pruebas realizadas en Estados Unidos en hornos antiguos de vía húmeda (proceso de fabricación no usado en España) y con exceso de cloro en la corriente de gases, se han hallado emisiones más elevadas que parecen estar relacionadas con las altas temperaturas (no disponían de torre de enfriamiento) en los equipos de retención del polvo (más de 300 °C) y con los altos niveles de materia orgánica en la materia prima.

Tal y como se observa en la Figura 1 donde se representa la distribución de temperaturas y los tiempos de residencia de los gases y materias primas en un sistema de horno de clínker con precalentador multiciclónico y precalcinador, la "ventana crítica de temperatura de formación de dioxinas" se alcanza en el precalentador y en el sistema de enfriamiento de los gases.

## 3. Metodología

### 3.1. Definición del sector cementero y parámetros de partida

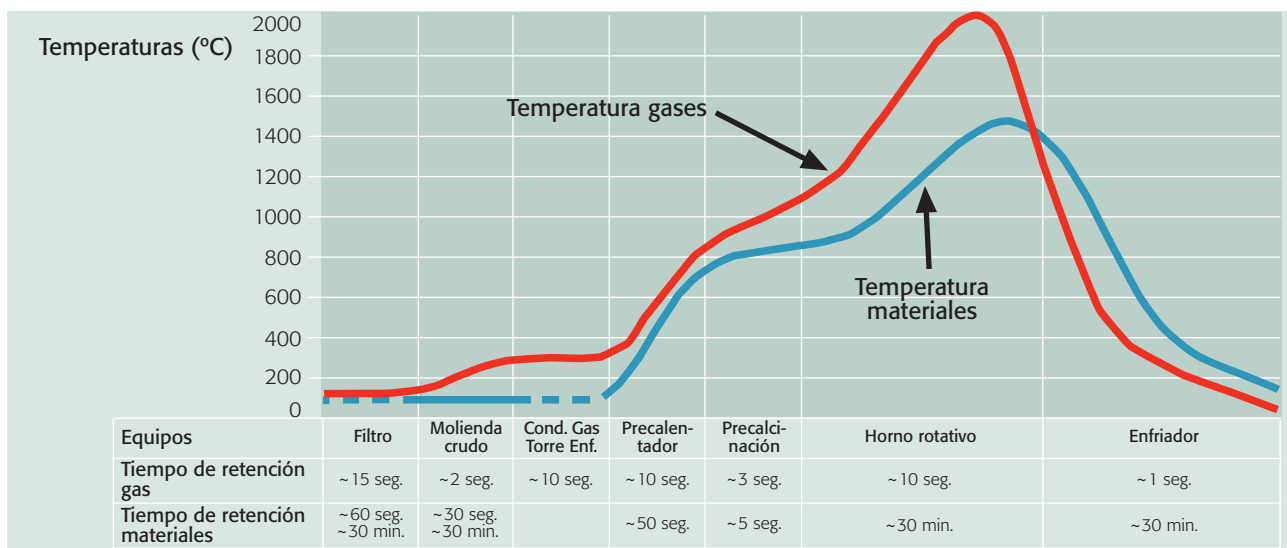
La producción de cemento referida para el cálculo de los datos de este estudio ha sido la del año 2002, que ha correspondido a 37,2 millones de toneladas. Actualmente la situación del Sector Cementero operando en el ámbito español es de 59 hornos de cemento-clínker que corresponden a 13 empresas cementeras, distribuidos en 36 fábricas productoras de cemento. Corresponden dichos hornos a 48 que operan mediante vía seca, 6 de vía semi-seca y 5 de vía húmeda

El consumo energético medio del sector, en el año 2002 fue de 850 kcal/kg de clínker, cuya distribución porcentual entre los distintos combustibles fue la siguiente:

- Coque de petróleo 90,4
- Carbón 6,1
- Fuel-oil 2,0
- Alternativos 1,3
- Gas Natural 0,2

El presente estudio recoge datos del 69,5% de los hornos operativos durante el año 2003 de los cuales 2 operan

Figura 1.- Distribución de la temperatura en un horno con precalcinador y precalentador.



vía húmeda (40 % total), 2 vía semi-seca (33,3 % total) y 37 vía seca (77.08 % total).

Se han evaluado 89 muestreos: 25 durante el año 2000, 36 en el año 2001, 26 durante el 2002 y se dispone de 2 muestreos del año 2003. El número de muestreos con combustibles convencionales (fuel, coque de petróleo...), es de 58 y 31 en hornos que utilizan combustibles alternativos (aceites usados, neumáticos, harinas...). Todos los hornos muestreados que realizan prácticas de valorización energética de residuos mediante co-incineración en horno de clínker, operan mediante proceso seco.

Actualmente en España no existe legislación aplicable referente a la emisión de dioxinas y furanos en hornos de cemento que utilicen combustibles tradicionales. Sin embargo el caso de prácticas de valorización de residuos como combustibles alternativos es de aplicación la Directiva 2000/76 CE. En su Anexo II se recoge como límite de emisión de dioxinas 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> referido a una temperatura de 273 K, presión 101,3 kPa, 10 % de oxígeno y gas seco. La Directiva está incorporada al ordenamiento jurídico mediante el Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos. Este Real Decreto tiene la consideración de legislación básica sobre protección del medio ambiente y tiene por objeto establecer las medidas a que deben ajustarse las actividades de incineración y co-incineración de residuos. Se establecen condiciones y requisitos para el funcionamiento de las instalaciones de incineración y co-incineración de residuos, así como valores límite de emisión de contaminantes.

### 3.2. Metodología

Con objeto de realizar una correcta correlación de los datos obtenidos con los parámetros operacionales, los opera-

dores de las plantas completaron un extenso cuestionario, de manera que en cada instalación se conoce:

- Sistema de limpieza de material particulado utilizado (filtros de mangas, precipitador electrostático)
- Distribución de temperaturas en horno, precalcinadores y sistemas de limpieza de gases
- Contenido de cloro en el combustible
- Emisión de materia particulada
- Emisiones de SO<sub>2</sub>
- Tipo y proporción de combustible convencional utilizado
- Tipo y punto de alimentación del combustible alternativo utilizado (mechero principal, precalcinador/precalentador)

Los tipos de residuos utilizados como combustibles y el número de muestreos en cada caso se recogen en la Tabla 1.

**Tabla 1.- Relación de combustibles utilizados en los hornos muestreados que operan en condiciones de co-combustión.**

COMBUSTIBLE	Nº Muestreos
Serrín	1
Aceite usado	2
Harinas	5
Mezcla disolventes	6
NFU (Neumáticos Fuera de Uso)	4
Aceite usado/NFU	3
Aceite usado/disolventes	1
Aceite usado/nfu/disolventes	3
Aceite Usado/Fracción ligera VFU	1
Harinas/NFU	2
Grasa animal/NFU/disolventes	1
Grasa animal/NFU/disolventes/harinas	1

**Tabla 2.- Normativa aplicable en la toma de muestras y determinación de parámetros en los muestreos realizados.**

DETERMINACIÓN	NORMATIVA
Toma de muestras de emisiones fijas	UNE 77223
Determinación de velocidad del gas en chimenea y caudal volumétrico	UNE 77223
Análisis del gas para la determinación del peso molecular seco	UNE 77223
Determinación de la humedad	UNE 77223
Toma de muestras y determinación de dioxinas y furanos	UNE-EN-1948-1,2,3

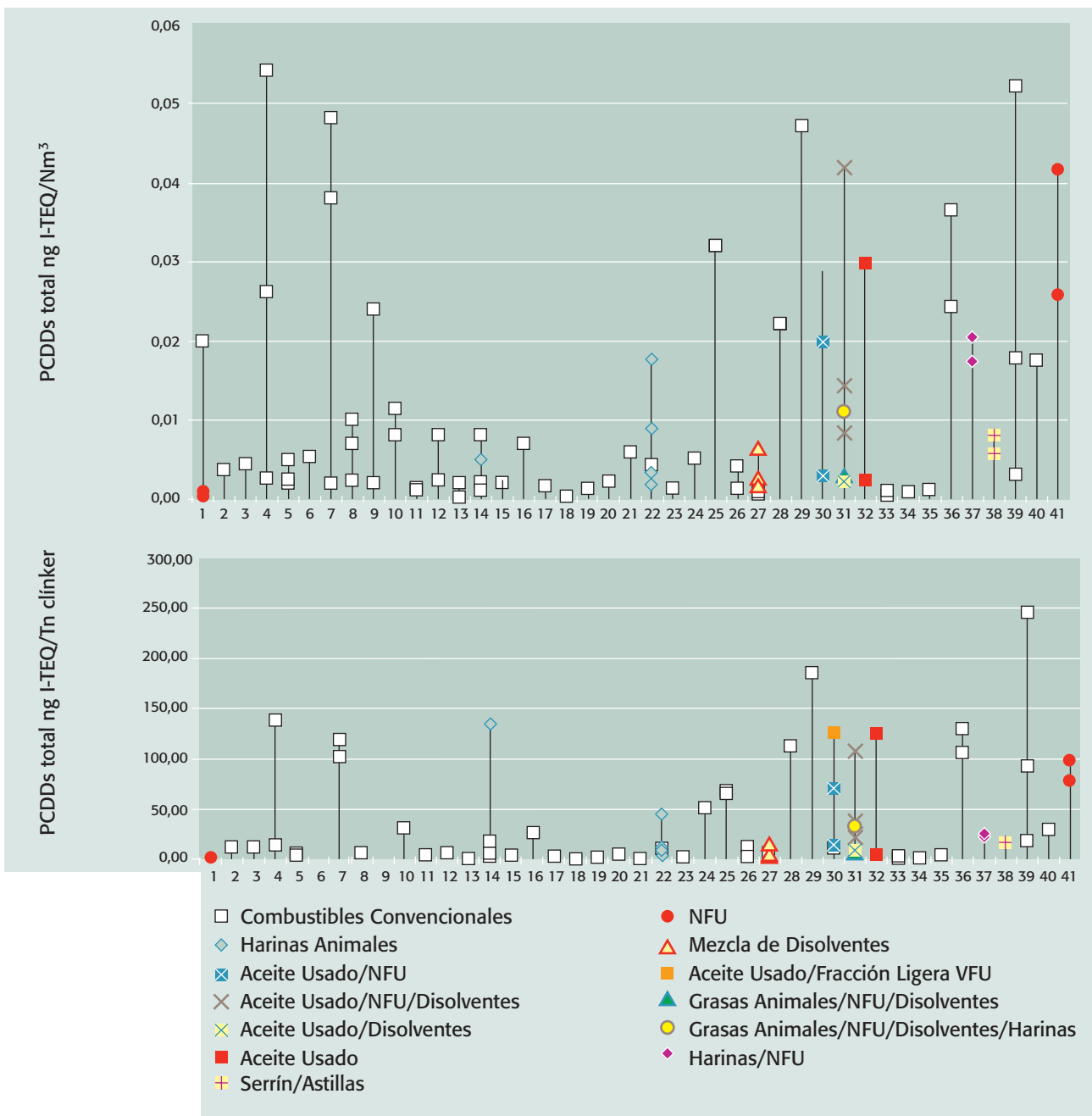
## 4. Resultados

### 4.1. Estimaciones cuantitativas.

Los datos obtenidos de las emisiones de dioxinas en  $\text{ng I-TEQ/Nm}^3$  y los factores de emisión calculados experimentalmente se muestran en la Figura 2.

Todas las emisiones resultantes de los muestreos realizados en los hornos de clínker estudiados, se encuentran por debajo del límite de emisión de dioxinas y furanos para hornos de cemento en que se coincineran residuos ( $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$  referido al 10% de  $\text{O}_2$ , gas seco). Se observa además, que no es significativa su emisión en el caso de coincineración de residuos. Asimismo un mismo horno puede

Figura 2.- Emisiones de dioxinas y factores de emisión.



presentar mayor o menor emisión de dioxinas independientemente del uso de combustibles alternativos. Los valores de dispersión de algunos hornos son relativamente amplios, de manera que en algunos casos para un mismo tipo de combustible presentan una emisión de diferente magnitud.

Las temperaturas de los sistemas de tratamiento de gases son relativamente bajas en todos los casos (<200 °C) y no se ha encontrado relación alguna entre estas temperaturas y las dioxinas emitidas.

Se observa que sólo 2 de los muestreos realizados sobrepasan el valor 0,05 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, correspondiendo a hornos que operan en condiciones estándar con combustibles convencionales. El 73 % de los muestreos presentan valores 10 veces inferiores al límite de emisión que establece la normativa en el caso de co-incineración de residuos.

Los rangos de emisión de dioxinas obtenidos en función del tipo de combustible se resumen en la Tabla 3.

**Tabla 3.- Rangos de emisión de dioxinas en los hornos de producción de clínker muestreados.**

Tipo de Combustible	Rango de emisiones (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )
Combustible Convencional	0,0002-0,054
Uso de Combustible Alternativo	0,0004-0,049
<b>Valor Medio (n=89)</b>	<b>0,0113</b>

Tal y como se observa en los resultados, las emisiones procedentes de la fabricación del clínker no son fuentes significativas de dioxinas y furanos, presentando emisiones muy bajas de los mismos. No aparecen evidencias experimentales que indiquen una mayor emisión de dioxinas debida a la utilización de combustibles derivados de residuos.

En cuanto al cálculo del factor de emisión, se ha tenido en cuenta la información suministrada por 75 instalaciones, de donde se han obtenido datos completos de su funcionamiento, el factor de emisión promedio por tonelada de clínker

producida y por Kilocalorías de combustible utilizado, así como el caudal medio por tonelada de clínker se refleja en la Tabla 4. La Tabla 5 recoge los rangos en que varían los factores de emisión de las instalaciones en función de la práctica o no del uso de combustibles alternativos. Tal y como se observa, en ambos casos el margen es muy amplio y en el caso de combustibles alternativos es un 50% menor que el de los convencionales.

**Tabla 4.- Valor promedio de los factores de emisión y caudal de gas seco por Tn de clínker.**

PCDD/Fs I-TEQ ng/Tm clínker (n= 75 muestreos)	36,53
PCDD/FS I-TEQ ng/Kcal combustible	0,043
Caudal de gas seco/Tn de clínker (Nm <sup>3</sup> /Tn) (n= 75 muestreos)	2994

**Tabla 5.- Rango de los Factores de Emisión de PCDDs/PCDFs en función de la práctica o no de co-incineración de residuos.**

Rangos del Factor de Emisión de PCDD/Fs I-TEQ ng/Tm clínker	
Combustible Convencional	0,67-246
Uso de Combustible Alternativo	0,83-133

Considerando una producción anual de clínker en el año 2002 de 29,35 millones de toneladas, equivalente a una producción de cemento de 37,2 millones de toneladas, y teniendo en cuenta el factor de emisión de 36,53 ng I-TEQ/Tm clínker, la cantidad de dioxinas emitidas por el sector anualmente se cuantifica en 1,07 g I-TEQ. Este valor ha resultado mayor que los presentados en las primeras publicaciones donde se llevaban muestreos tan solo el 34% de los hornos (0.578 g I-TEQ/año)<sup>5</sup>, debe ser considerado como más representativo ya que se ha aumentado considerablemente la cantidad de instalaciones evaluadas. Es importante reseñar que el valor obtenido es tres veces menor que el estimado teóricamente para el sector cementero español en el Inventario Europeo de Dioxinas 6 que aplicaba al sector una emisión de 3,6 g I-TEQ/año.

Al comparar los datos obtenidos con aquellos publicados por otros países como Alemania (4,88 g I-TEQ/año) y Reino Unido (1,71 g I-TEQ/año), los datos españoles son 4,9 y 1,7 veces menores respectivamente.

## 4.2. Estimaciones cualitativas. Estudio de perfiles característicos

La representación de las contribuciones de las dioxinas tóxicas como porcentaje a la toxicidad total de la muestra,

denominados perfiles característicos, es una manera de identificar mecanismos y establecer diferencias entre las distintas fuentes de formación de estos contaminantes, así como establecer congéneres u homólogos predominantes en cada caso. En el caso de la utilización de combustibles tradicionales, el perfil característico es el representado en la Figura 3, donde se observa una importante contribución de los homólogos tetra y penta de los furanos. Este perfil, obtenido en anteriores investigaciones 5, 7, resulta ser una constante en la gran mayoría de las instalaciones.

Figura 3.- Perfil de homólogos típicos de una cementera utilizando combustibles convencionales.

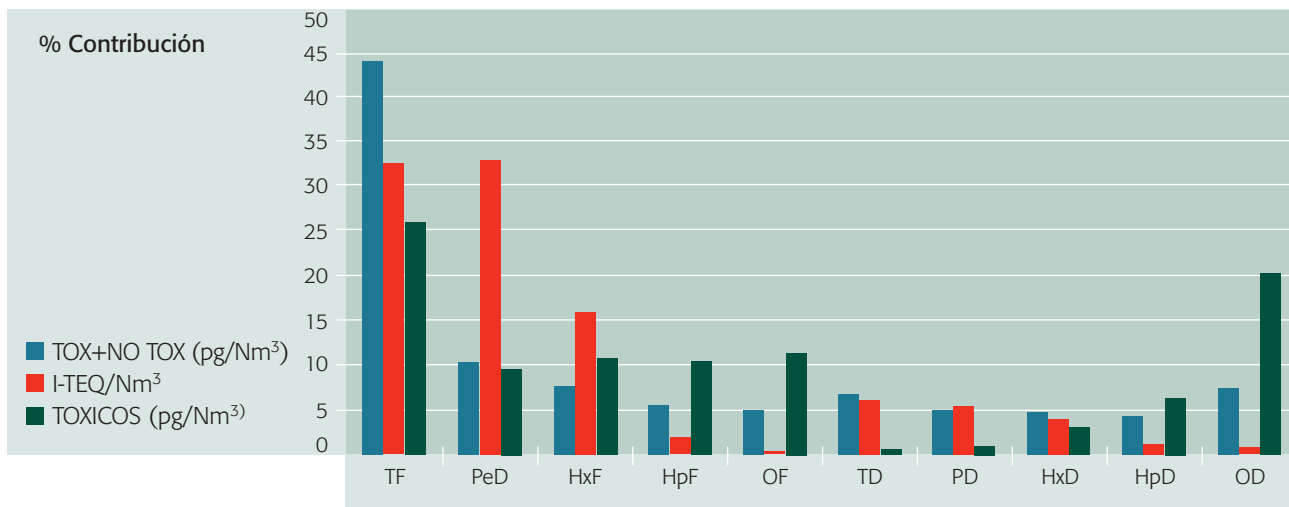
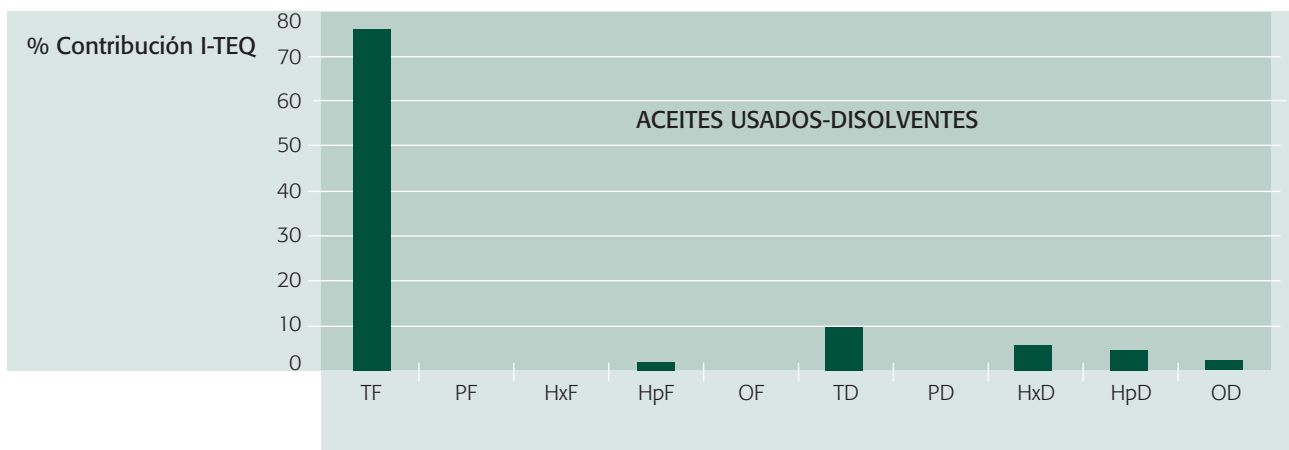


Figura 4.- Perfil de homólogos tóxicos de una cementera utilizando mezcla de aceites usados y disolventes.



Sin embargo, el perfil de las emisiones de dioxinas en los casos de utilización de residuos como combustibles varía en gran medida respecto al de los combustibles convencionales, siendo, en cada caso característico de cada combustible utilizado. Sólo en el caso de las harinas cármicas el perfil obtenido resulta idéntico al obtenido en la utilización de coque o fuel-oil. En las Figuras 4 y 5 se representan, respectivamente, los perfiles de homólogos tóxicos en el caso de la mezcla de aceite usado con disolvente y aceite usado con fracciones ligeras de vehículo fuera de uso

uso. Se observan cambios apreciables en los porcentajes de los homólogos respecto a los del combustible convencional.

La Figura 6 representa el porcentaje de homólogos en dos instalaciones que han utilizado neumáticos fuera de uso, las barras pares 2 y 4 corresponden a una instalación y las impares 1 y 3, corresponden a otra. Tal y como se observa, existe una predominancia clara de penta y hexafluoranos, mientras que la presencia de dioxinas varía de un experimento a otro.

Figura 5.- Perfil de homólogos típico de una cementera, utilizando mezcla de aceites usados y la fracción ligera de vehículos fuera de uso (VFU).

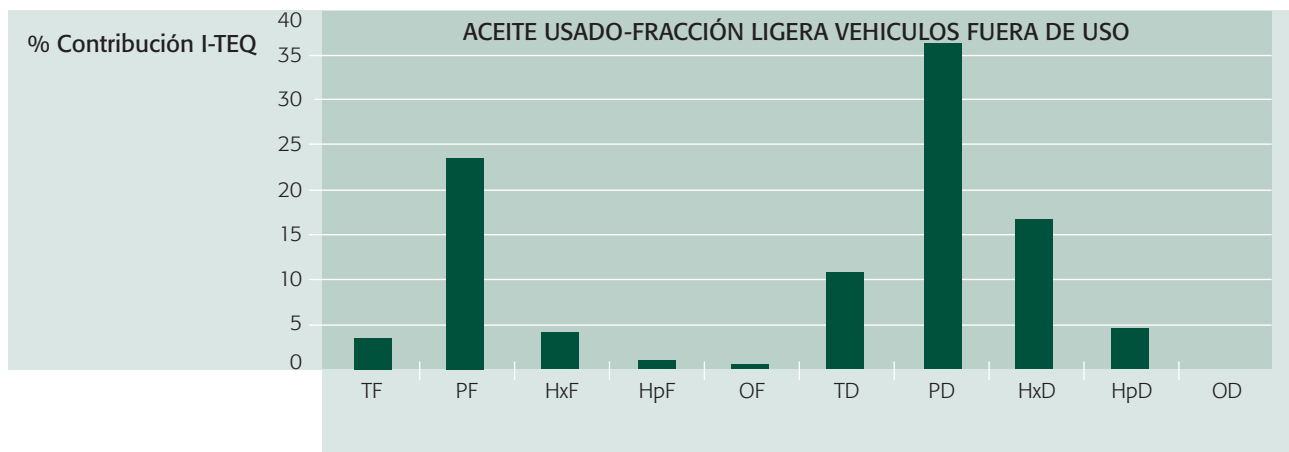
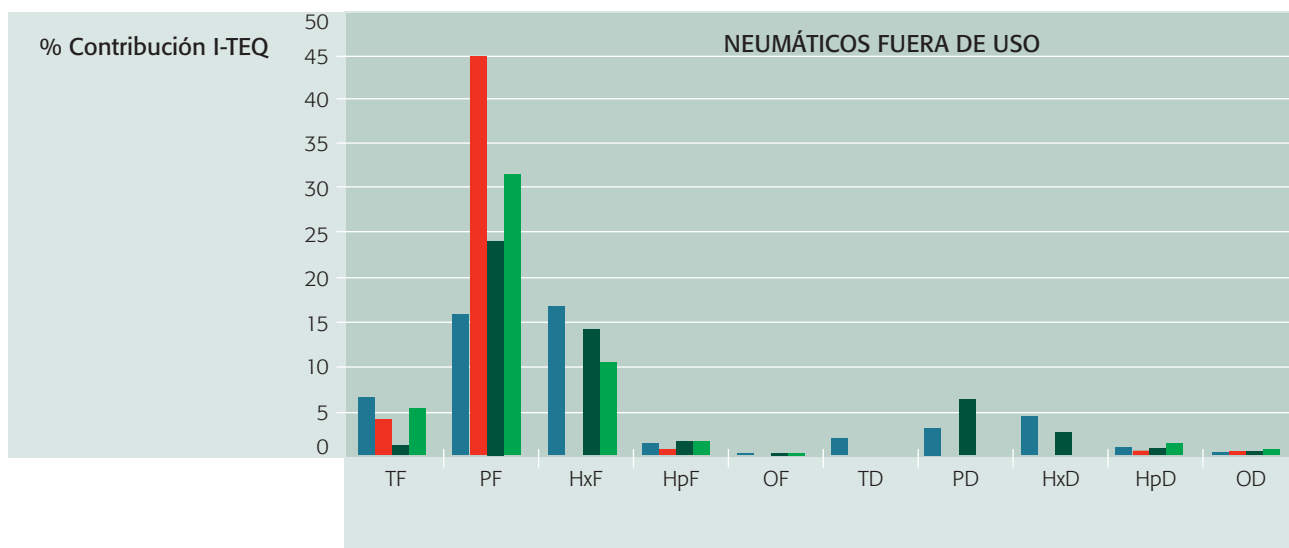


Figura 6.- Perfiles de homólogos de 2 cementeras utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como combustible.

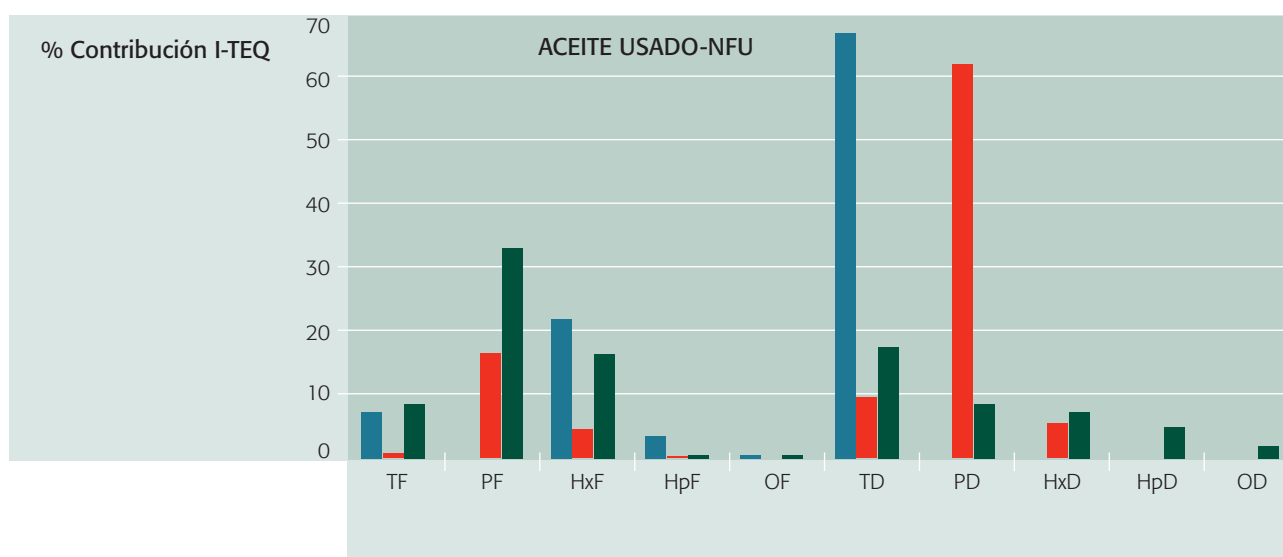




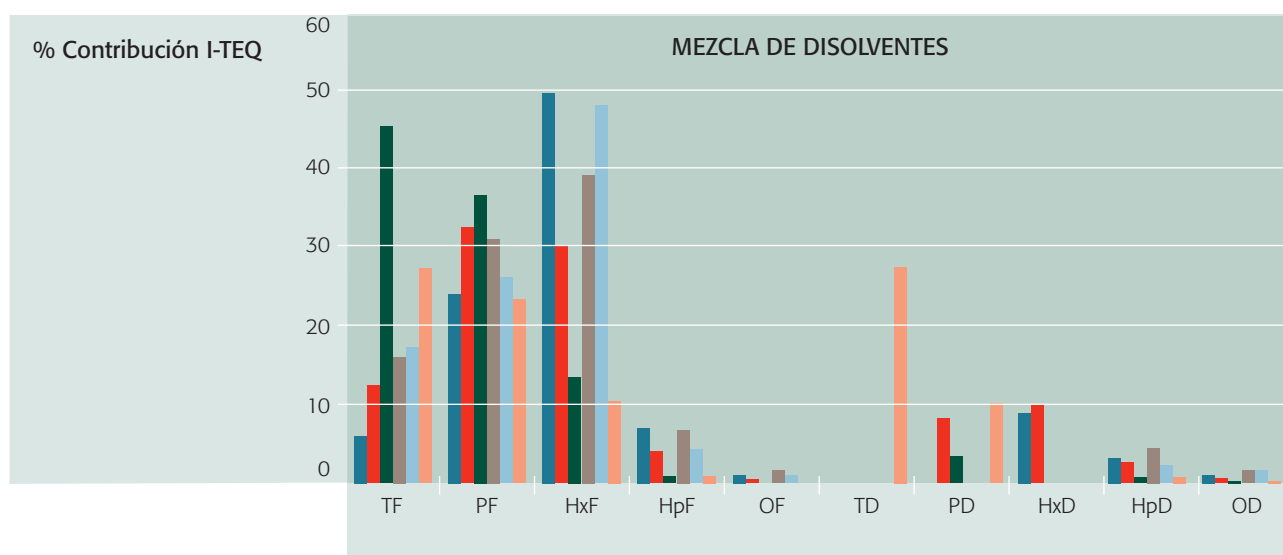
La Figura 7 representa las emisiones de homólogos tóxicos en una instalación donde se han coincinerado aceite usado y neumáticos fuera de uso en distintos ensayos y condiciones. De nuevo, los perfiles varían tanto debido a los residuos utilizados como a los ensayos realizados. Las dioxinas aparecen como mayoritarias en dos de las tres sustituciones efectuadas.

La Figura 8 representa las emisiones de homólogos en una misma instalación, coincinerando una mezcla de disolventes en distintas condiciones, de nuevo la contribución de los furanos es mayoritaria frente a las dioxinas, pero en este caso los hexasustituídos aparecen en mayor proporción.

**Figura 7.- Perfiles de homólogos en una cementera utilizando aceite usado y neumáticos fuera de uso (NFU), en distintos ensayos y condiciones.**



**Figura 8.- Perfiles de homólogos en una cementera utilizando mezcla de disolventes en distintos ensayos.**



## 5. Conclusiones

Tal y como se observa de los resultados obtenidos en este estudio de 4 años de duración, el sector de la producción del cemento no es una fuente significativa de dioxinas y furanos a la atmósfera. De acuerdo a nuestras observaciones, no hay evidencias de una influencia negativa en las emisiones de dioxinas derivadas de la utilización de residuos como combustibles alternativos, en las proporciones y condiciones debidamente establecidas por las características de la instalación.

Las emisiones anuales del sector de la producción de cemento en España se estiman en 1,07 g I-TEQ, según datos de producción del año 2002, y el factor de emisión experimentalmente calculado en base a los resultados de la evaluación del 69,5% de las instalaciones del sector es de 36,53 ng I-TEQ/Tm clínker.

A partir de los datos disponibles relativos al uso de combustibles alternativos, se ha realizado una primera aproximación de la distribución de los diferentes isómeros de dioxinas y furanos. En dicho análisis se observa que en la mayoría de los casos, los perfiles varían en función de los combustibles utilizados y sus mezclas, sin existir ninguna influencia en la concentración de dioxinas de la emisión total.

## 6. Agradecimientos

Los autores de este estudio agradecen la información y apoyo recibido por OFICEMEN, y especialmente de Pedro Mora y Marina Romay, así como a los operadores de las plantas que han aportado los datos sobre cada instalación. La iniciativa del Inventario Nacional de dioxinas está cofinanciada por el Ministerio de Medio Ambiente y el CIEMAT.



1. UNEP. 2003a. Formation of PCDD and PCDF, an overview. Report prepared by the Interim Secretariat of the Stockholm Convention on POPs for the First session of the Expert Group on BAT and BEP, March 10-14, 2003.
2. Bolverk, R. (1993). 9th International Congress on the Chemistry of Cement. 217-223.
3. Sidhu, S. et al. (1993). Organohalogen Compd. 11, 237-240.
4. Stieglitz, L. et al (1989). Chemosphere 18, 1219-1226.
5. Fabrellas, B. et al. (2002). Organohalogen Compd. 56, 139-142.
6. LUA (1997). Materialen n. 43, Essen.
7. Kato, M. et al. (2001). Chemosphere 21, 55-62.

### Fe de erratas:

Se ha detectado una errata en la Revista Técnica Cemento Hormigón, número 869, Extraordinario 2004, pp 115, en el artículo titulado "Aplicación de la Normativa de Intervención Integral Ambiental en la industria del cemento de Cataluña". El dato de emisiones de sustancias organocloradas (dioxinas y furanos) recogido en la Tabla 5 en la columna "Emisiones 2002" es erróneo.

Los datos correctos y validados, por el autor, para dioxinas y furanos son:

**1,34x10<sup>-4</sup> kg/año (134 mg/año)** en lugar de los 6,95 kg/año que aparecen en dicha Tabla.