

Emisiones de F, Cl, S y CO₂ Derivadas de la Composición Mineralógica de las Materias Primas en la Industria Ladrillera Andaluza. Propuestas para su Reducción

/ ISABEL GONZÁLEZ* / EMILIO GALÁN / ADOLFO MIRAS / MARÍA AUXILIADORA VÁZQUEZ

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. C/Prof. García González, 1, 41012 Sevilla (España).

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Uno de los principales retos del futuro de la investigación es la protección del Medio Ambiente en toda su extensión. Para cumplir este objetivo son necesarios estudios parciales de muy diversos tipos, entre ellos de la posible contaminación del medio físico: suelo, atmósfera y agua y de todos los factores que pueden estar implicados. Una vez realizadas estas investigaciones es importante efectuar estudios integrados para el control de la contaminación y para evitarla, siempre que sea practicable, o reducirla al mínimo, a fin de alcanzar un elevado grado de protección del medio ambiente en su conjunto.

En relación con la industria cerámica existen distintos tipos de gases que pueden emitirse a la atmósfera en el proceso de preparación de los productos cerámicos, los denominados gases de escape que por lo general suelen ser vapor de agua (inocuo), y los vapores producidos en los procesos de vidriado, que a veces contienen metales y otras sustancias tóxicas, que pueden pasar al medio ambiente o a los propios operarios. Especialmente graves son las emisiones de flúor, cloro, azufre y CO₂ de la industria cerámica, sobre todo en aquellas áreas en las que existe una alta concentración de industrias por el efecto acumulativo de las posibles emisiones (1,2 Mt CO₂ en 2004)

A pesar de que en el año 2006 se produce, por primera vez en la historia recién-

te, un descenso en la producción cercano al 3%, que ha ido aumentando en los últimos seis años, y el panorama actual es preocupante, ya que un elevado número de empresas ladrilleras han cerrado en el 2009, y las que aún permanecen abiertas, tienen un stock muy elevado, debido a la crisis de la construcción. La reducción de producción conlleva una disminución del volumen de todas las emisiones, que en el caso de CO₂ origina un excedente del derecho de emisión, cuya venta podría generar unos ingresos extraordinarios que pueden contrarrestar la pérdida de beneficios causada por la caída de las ventas.

En cualquier caso, independientemente de la evolución del sector en el futuro, la industria cerámica Europea está altamente comprometida en alcanzar los objetivos marcados por las políticas Europeas de Cambio Climático. Por todo lo comentado, el estudio de las emisiones de contaminantes a la atmósfera procedentes de la cocción de arcillas cerámicas constituye un importante reto para los Organismos encargados de la aplicación de las nuevas políticas comunitarias de protección del medio atmosférico, y en concreto para dar cumplimiento a la Directiva 96/62/CE de gestión y evaluación de la calidad del aire. Para lograr cumplir estas Directivas son necesarios estudios parciales de muy diversos tipos, que incluyan el origen de la contaminación y de todos los factores que puedan estar implicados, para intentar el control de la contami-

nación y reducirla al mínimo, a fin de alcanzar un elevado grado de protección del medio ambiente.

Los objetivos concretos de esta investigación son: a) Determinar a escala de la Comunidad Autónoma Andaluza los contenidos en flúor, cloro, azufre y CO₂ de las materias primas usadas en las industrias ladrilleras de mayor producción., b) Valorar las emisiones producidas en fábricas seleccionadas (las que están afectadas por la Directiva IPPC), en función de las materias primas utilizadas y de los productos fabricados. c) Controlar los factores que condicionan las emisiones y proponer los valores límites de emisión para F, Cl y S, con objeto de incluirlos en la legislación andaluza, en respuesta a las indicaciones de la Directiva IPPC para el año 2007, d) Experimentar soluciones tendentes a reducir las emisiones, mediante el control de los factores condicionantes de estas emisiones y d) Proponer los valores límites de emisión para F, Cl, S, y CO₂ con objeto de incluirlos en la legislación andaluza, en respuesta a las indicaciones de la Directiva IPPC para el año 2007.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han tomado muestras de las empresas cerámicas correspondientes a los núcleos de mayor producción cerámica de Andalucía. Los criterios de selección de estas fábricas han sido: a) la producción (> 75 t/día), b) el tipo de materia prima utilizada en la fabricación de los materiales de construcción, y c) los pro-

palabras clave: CO₂, Emisiones, Materias Primas, Industria Ladrillera **key words:** CO₂, Emissions, Raw Materials, Brick Factories.

ductos fabricados y las temperaturas de cocción. En general, estas fábricas utilizan como materias primas los sedimentos terciarios de la Cuenca Neógena del Guadalquivir de canteras cercanas, y sólo en algunos casos realizan mezclas entre los distintos barros y/o con arcillas especiales (barros rojos triásicos, caolín y pizarras aluminicas).

En las fábricas visitadas (40) se han tomado 180 muestras de productos cocidos y sus correspondientes productos en crudo. Además se tomaron veintiocho muestras de barros (materias primas) cuando los productos elaborados estaban constituidos por mezclas de distintos materiales o cuando procedían de diferentes canteras de abastecimiento.

Se realizó una caracterización mineralógica por difracción de rayos-X (DRX) en todas las muestras (barros, galleteras y productos cocidos) mediante el método de polvo. Para estimar los porcentajes minerales identificados en la muestra total se han utilizado los poderes reflectantes propuestos por diversos autores y corregidos para las condiciones de trabajo usadas. El error relativo suele ser del orden de 5%. En muestras, de productos cocidos, seleccionadas se han rodado en condiciones "Rietved", de acuerdo con los siguientes parámetros experimentales: a) se han tomado medidas cada $0,02^\circ$ de 2θ (step/size), b) cada medida se ha realizado durante 10 segundos (time step), y c) se usó monocromador de grafito. En estas condiciones el ruido de fondo de los diagramas se reduce al mínimo y es posible obtener información de fases que estén en proporciones de menos del 1%.

El contenido de flúor en todas las muestras, se determinó mediante electrodos selectivos de fluoruros (ISE), con adición de patrón a una solución tamponada por citrato sódico (ajustador de fuerza iónica), a partir de muestra fundida con Na(OH) y neutralizada con H_2SO_4 . El límite de detección en las determinaciones mediante este método es de unas 10 ppm. Las determinaciones de cloro se realizaron en ActLabs (Canadá) por activación neutrónica (INAA), y el azufre se determinó por espectroscopía de infrarrojos. El límite de detección es de 100 ppm en ambos casos. Los datos de flúor, cloro y azufre correspondientes a muestras calcinadas se corrigieron con la pérdida por calcinación mediante la expresión (1):

$$ppm \text{ corregidas} = ppm \text{ medidas} \cdot (100 - \text{pérdida por calcinación})/100. \quad (1)$$

El contenido en CO_2 procedente de carbonatos, se determinó mediante un calcimetro Bernard, siguiendo básicamente la Norma UNE 103-200-93 modificada, se añadió $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ al HCl para evitar las interferencias entre la materia orgánica y los carbonatos inorgánicos. La determinación del contenido de materia orgánica de las muestras se realizó mediante el método de Walkley y Black. El contenido en carbono total se determinó mediante microanálisis elemental. Este método se basa en la oxidación total de la muestra por una combustión instantánea y completa ($T \approx 1000^\circ C$, atmósfera de oxígeno puro) que transforma la muestra en productos de combustión (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2). Las determinaciones de carbono se han realizado en un analizador elemental LECO CHNS 932, que está acoplado a una electrobalanza. En las determinaciones realizadas el coeficiente de variación fue < 0.3 y la desviación típica de 0.001.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición mineralógica

En las empresas que realizan mezclas, la mineralogía ha permitido diferenciar distintos tipos de barros: a) los barros rojos son los que tienen un mayor contenido en filosilicatos (60-80%), b) los barros blancos son los que tienen mayor contenido en carbonatos, c) los barros negros tienen proporciones equivalentes de cuarzo, carbonatos y filosilicatos, con presencia de yeso, y d) barros rubios, que son pobres en cuarzo ($< 20\%$), ricos en carbonatos (25-35%), y filosilicatos entre un 30-55%. Las arcillas especiales (pizarras aluminicas y arcillas caoliníferas) utilizadas en algunas fábricas, tienen lógicamente una composición mineralógica muy distinta. Las pizarras aluminicas están compuestas por filosilicatos como minerales mayoritarios (mica 65%, caolinita 25% y pirofilita 10%), con cuarzo y feldespatos en menores proporciones. Las arcillas caoliníferas tienen altos contenidos en filosilicatos (60%) y menores porcentajes de cuarzo y feldespatos, la mineralogía de la fracción fina está constituida mayoritariamente por caolinita. En las fábricas que utilizan barros únicos la composición mineralógica puede variar ampliamente, con un contenido en filosilicatos entre 40 y 55%, carbonatos (15-50%) y cuarzo menor del 25%.

Emisiones de flúor, cloro y azufre

Si tenemos en cuenta los valores esta-

dísticos obtenidos se pueden diferenciar dos tipos de muestras en función de los valores de emisión, de flúor: a) muestras cuyas emisiones están comprendidas entre las 206 y 388 ppm que corresponden a crudos con alto contenido en flúor y en carbonatos. En este caso el principal condicionante de la emisión elevada es el tipo de horno (Hoffman) y la temperatura de cocción ($850-900^\circ C$) y b) fábricas con emisiones menores de 206 ppm, cuecen en hornos tipo Hoffmann y/o Túnel, a temperaturas que no superan los $900^\circ C$ y las galleteras tienen alto contenido en carbonatos y/o bajos contenidos en flúor.

En el caso de las emisiones de cloro las muestras que tienen valores más altos son las de la provincia de Sevilla y Málaga, pero en ningún caso superan el percentil 90 (1100 ppm), definido en las muestras correspondientes a la provincia de Córdoba (Puente Genil), con altos contenidos en cloro en la muestra de crudo. Son muestras con alto contenido en cloro. Se puede observar que las emisiones de cloro están directamente relacionadas con el contenido de este elemento en las muestras en crudo.

Los datos obtenidos para las emisiones de azufre indican que el producto cocido gana azufre en lugar de emitirlo, en casi todas las fábricas. Este hecho puede ser debido a la formación de sales solubles en las piezas cocidas. En función de los resultados obtenidos se proponen los siguientes valores de emisión para las fábricas cerámicas (Tabla 1).

Emisiones de CO_2

En función del contenido en carbonatos (calcita+dolomita), temperatura de cocción y el porcentaje en CO_2 emitido (calcimetría y microanálisis), se pueden establecer distintos grupos en relación con las emisiones de CO_2 : a) menores del 5%. Son aquellas que fabrican productos especiales y en la mezcla no utilizan barros con carbonatos. El carbono presente en esta última, se debe asociar a carbono orgánico (pizarras y arcillas caoliníferas). Se puede concluir que las fábricas estudiadas no tienen problemas de emisión de CO_2 , excepto que modifiquen las materias primas utilizadas, b) muestras con emisiones del orden del 5-10%. Son aquellas que tienen contenidos en carbonatos entre un 20%-30%. Las emisiones están directamente relacionadas con el contenido en carbonatos y una temperatura de coc-

	Valores de emisión aceptables	Valores intervención recomendada	Valores intervención obligatoria
Flúor	<180	180 -380	>380
Cloro	<160	160 -740	>740
Azufre	<450	450 -2300	>2300

Tabla 1. Propuesta de los valores de emisión para las fábricas de cerámicas.

ción inferior a 900°C. Es necesario valorar la producción de las empresas para establecer la peligrosidad de las emisiones, y d) muestras con emisiones superiores al 10%. Son aquellas que tienen porcentajes en carbonatos superiores al 30%, e incluso pueden llegar al 50%. Se trata de las fábricas que utilizan margas carbonatadas de los sedimentos neógenos de la Cuenca del Guadalquivir.

CONCLUSIONES

En las fábricas estudiadas, las emisiones de flúor dependen en primer lugar de la temperatura de cocción y en menor medida de su contenido en la materia prima, que a su vez es función de la mineralogía. No se han encontrado problemas de emisión en las fábricas muestreadas. Los altos valores de emisión de las empresas de Granada, que utilizan barros "todo uno", y no es posible modificar la mezcla, se pueden evitar con un control estricto de la temperatura para no superar los 850°C, ya que el producto que fabrican no necesita mayor temperatura (en definitiva cambiar el tipo de horno). Para disminuir o evitar las emisiones se proponen las siguientes medidas: a) utilizar barros con bajos contenidos en flúor, b) no sobrepasar una temperatura máxima de cocción de 850°C o de 950°C si las muestras tienen contenidos en carbonatos >15%, y c) si el contenido en carbonatos es menor del 10%, añadir a la mezcla barros ricos en calcita para que se forme CaF₂.

En el caso del Cloro, las emisiones son independientes de la temperatura, solo dependen del contenido inicial. Además lo emiten todo, porque no hay ninguna fase mineral intermedia que pueda retrasar el proceso. El problema de emisión en la mayoría de las fábricas puede llegar a ser grave, en alguna de las fábricas. No hay soluciones que tiendan a reducir la emisión.

El azufre está condicionado por la mineralogía y no por la temperatura de cocción. Si los barros tienen alto contenido en calcita y en azufre, se puede formar anhidrita durante la cocción, y/o eflorescencias en el producto cocido y no habrá emisión, al menos la que depen-

da de la materia prima. Las emisiones/absorciones en la chimenea no van a coincidir con los estudios realizados en este informe, porque las primeras dependen esencialmente del tipo de combustible. Es más exacto el valor obtenido en chimenea, dado que va a influir el tipo horno y más aún el combustible utilizado.

La principal fuente de emisiones de CO₂ en las fábricas estudiadas, es el contenido en carbonatos de las materias primas ya que el contenido en materia orgánica en casi todas las muestras estudiadas es muy bajo. Sólo aquellas en las que se utilizan pizarras alúminicas para la fabricación de las piezas cerámicas de mayor valor añadido, tienen una cantidad apreciable, por lo que no se puede considerar a la materia orgánica como una fuente general de emisiones de CO₂ en Andalucía.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado parcialmente por el Grupo de Mineralogía Aplicada, RNM 135 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

- González, I., Galán, E. & Miras, A. (2006): Fluorine, chlorine and sulphur emission from the andalusian ceramic industry (Spain). Proposal for their reduction and estimation of threshold emission value. *Applied Clay Science*, 32, 153-171.
- , -, & Vázquez, M.A. (2011): CO₂ emissions derived from the raw material used in the brick factory. Application to Andalusia (Southern Spain). *Applied Clay Science*, 193-198.