

# Proyecto Fin de Máster Ingeniería Ambiental

## Balance energético y de emisiones de dióxido de carbono de una planta de reciclado de fosfoyeso

Autor: Rubén Flores Sánchez

Tutor: Pedro García Haro

**Dpto. Ingeniería Química y Ambiental**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería**  
**Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2018









Proyecto Fin de Máster  
Ingeniería Ambiental

# **Balance energético y de emisiones de dióxido de carbono de una planta de reciclado de fosfoyeso**

Autor:  
Rubén Flores Sánchez

Tutor:  
Pedro García Haro

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla  
Sevilla, 2018



Proyecto Fin de Máster: Balance energético y de emisiones de dióxido de carbono de una planta de reciclado de fosfoyeso

Autor: Rubén Flores Sánchez

Tutor: Pedro García Haro

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2018

El Secretario del Tribunal





La fabricación industrial de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) en Huelva, por la empresa Fertiberia, S.A, ha provocado la ingente acumulación de residuos de yeso ( $CaSO_4 \cdot nH_2O$ ), conocido como fosfoyeso (FY), en balsas aledañas a la planta de producción. En la actualidad, de las 720 ha concedidas para el depósito de estos residuos, se encuentran activas 238 ha. La polémica social, debido a la incertidumbre de las posibles consecuencias para la salud de la población local y la contaminación ambiental, abre el debate sobre las alternativas que se pueden llevar a cabo para la gestión del residuo de fosfoyeso y de forma simultánea a la restauración medioambiental de una zona muy dañada. Es por ello, que el objeto del presente estudio, aparte de nombrar diferentes alternativas, consiste en analizar con detalle el consumo energético y las emisiones de  $CO_2$ , según directrices para el cálculo de la huella de carbono (HC), de una planta piloto en la que se plantea un procedimiento simple y eficiente para el secuestro de  $CO_2$  haciendo uso del residuo de fosfoyeso como fuente de calcio y obteniendo, por un lado, subproductos (calcita y thenardita), que con el debido tratamiento pueden ser comercializados, y por otro, un residuo líquido libre de elementos contaminantes. Además, se realiza una comparación aproximada de la huella de carbono generada por dicha alternativa con la prevista para la propuesta menos sostenible medioambientalmente basada en el traslado a vertedero.



<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>Índice</b>	<b>vii</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>ix</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Notación</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Situación de las balsas de fosfoyesos en Huelva.</i>	1
1.2 <i>Caracterización del residuo de fosfoyesos.</i>	3
1.3 <i>Radioactividad.</i>	6
1.4 <i>Impacto social.</i>	7
1.5 <i>Alternativas para la gestión del residuo de fosfoyesos.</i>	8
1.5.1 <i>Alternativa 0 (recuperación de balsas in situ).</i>	8
1.5.2 <i>Alternativa 1 (traslado de residuo a vertedero).</i>	9
1.5.3 <i>Alternativa 2 (utilización del residuo para el secuestro de CO<sub>2</sub>).</i>	9
1.5.4 <i>Alternativa 3 (valorización y transporte para uso como subproducto o para eliminación).</i>	11
1.5.5 <i>Alternativa 4 (confinamiento geológico profundo de los fosfoyesos).</i>	12
<b>2 Objetivos</b>	<b>15</b>
<b>3 Metodología</b>	<b>16</b>
3.1 <i>Antecedentes y descripción de la planta.</i>	16
3.2 <i>Balance de materia y energía.</i>	17
3.3 <i>Huella de carbono</i>	17
3.3.1 <i>Objetivo y alcance de la cuantificación de la HC.</i>	18
3.3.2 <i>Análisis del inventario del ciclo de vida para la HC.</i>	19
3.3.3 <i>Evaluación del impacto del ciclo de vida.</i>	19
3.3.4 <i>Interpretación del ciclo de vida.</i>	19
<b>4 Huella de carbono</b>	<b>20</b>
4.1 <i>Huella de carbono de planta piloto de reciclado de fosfoyesos (alternativa 2).</i>	20
4.1.1 <i>Objetivo y alcance.</i>	20
4.1.2 <i>Análisis del inventario del ciclo de vida.</i>	20
4.1.3 <i>Evaluación del impacto del ciclo de vida.</i>	23
4.1.4 <i>Interpretación del ciclo de vida.</i>	24
4.2 <i>Comparativa de emisiones de CO<sub>2</sub> de alternativas de gestión de residuo ex situ.</i>	24
<b>5 Conclusiones</b>	<b>27</b>
<b>Referencias</b>	<b>28</b>
<b>Anexo A. Resultados del Informe de Inspección de Residuos.</b>	<b>30</b>
<b>Anexo B. Elementos traza en fosfoyesos según Cárdenas Escudero et al.</b>	<b>31</b>
<b>Anexo C. Análisis de muestras de fosfoyesos según Pérez López et al.</b>	<b>32</b>
<b>Anexo D. Características de peligrosidad de residuos de fosfoyeso.</b>	<b>33</b>

<b>Anexo E. Radioactividad de los fosfoyesos.</b>	<b>35</b>
<b>Anexo F. Coste económico y temporal del traslado de los fosfoyesos a vertedero.</b>	<b>36</b>
<b>Anexo G. Fraccionamiento y flujo de impurezas peligrosas en el proceso de captura de carbono.</b>	<b>38</b>
<b>Anexo H. Balance de materia y energía.</b>	<b>40</b>
<b>Anexo I. Características del transporte.</b>	<b>44</b>
<b>Anexo J. Características de equipos.</b>	<b>46</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 1.</b> Contenido de muestra analizado por fluorescencia de Rayos-X.	3
<b>Tabla 2.</b> Concentración media, desviación típica (DT) y error típico (ET) del contenido de elementos traza de los residuos de fosfoyesos extraídos de las balsas.	4
<b>Tabla 3.</b> Diferencia porcentual entre los resultados obtenidos del estudio de Egmasa [4] y del artículo de Pérez López, et. al. [6] para elementos traza coincidentes en los análisis.	4
<b>Tabla 4.</b> Contenido de elementos principales de las muestras analizadas por fluorescencia de rayos X.	10
<b>Tabla 5.</b> Balance de materia y energía de las principales corrientes del proceso.	17
<b>Tabla 6.</b> Inventario de los principales flujos de entrada y salida referidos a la unidad funcional (UF) de 1 tonelada de fosfoyeso (FY).	22
<b>Tabla 7.</b> Factores de emisión de los principales combustibles de vehículos y del mix eléctrico de las principales comercializadoras según el año 2017.	23
<b>Tabla 8.</b> Emisión de CO <sub>2</sub> -eq, asociada a cada actividad, por cada tonelada de residuo gestionado.	24
<b>Tabla 9.</b> Emisión de CO <sub>2</sub> -eq por cada tonelada de residuo gestionado, asociada a cada una de las actividades realizadas en la propuesta para el traslado de los fosfoyesos a vertedero.	25

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Zonificación de los depósitos de fosfoyesos.	2
<b>Figura 2.</b> Porcentaje de fracción no móvil (R) y móvil (fracción hidrosoluble, reducible y oxidable, que corresponden con F1, F2 y F3, respectivamente) para muestras de roca fosfórica (a) y residuos de fosfoyesos (b-g).	5
<b>Figura 3.</b> Localización topográfica de los puntos de muestreo.	6
<b>Figura 4.</b> Localización de recogida de muestras.	7
<b>Figura 5.</b> Esquema del proceso propuesto por alternativa 2.	9
<b>Figura 6.</b> Mapa y columna litoestratigráfica tipo de la depresión del Guadalquivir en la Costa Onubense y estructura geológica profunda de la zona de Huelva y su entorno.	13
<b>Figura 7.</b> Diagrama de flujo del proceso de tratamiento de fosfoyesos.	16
<b>Figura 8.</b> Mapa de procesos con las principales entradas y salidas.	22
<b>Figura 9.</b> Emisiones de CO <sub>2</sub> -eq por tonelada de residuo gestionado de alternativas de depósito en vertedero y planta de reciclado de fosfoyesos.	25

# Notación

---

ACV	Análisis del ciclo de vida
CO <sub>2</sub> -eq	Dióxido de carbono equivalente
FE	Factor de emisión
FY	Fosfoyeso
GEIs	Gases de efecto invernadero
ha	Hectárea
HC	Huella de Carbono
L	Litro
Mt	Millones de toneladas
t	Tonelada





# 1 INTRODUCCIÓN

---

El interés general y la concienciación creciente por la restauración medioambiental anima a la búsqueda de alternativas sostenibles y de bajo coste para la gestión y valorización de residuos industriales. El proceso para la manufactura de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) para la producción de fertilizantes, llevado a cabo, actualmente, por la empresa Fertiberia, S.A. en Huelva, genera un subproducto de yeso ( $CaSO_4 \cdot nH_2O$ ), conocido como fosfoyeso (FY), depositado en balsas aledañas.

Se han propuesto diferentes medidas, ex situ e in situ, para la restauración medioambiental de las balsas, como el traslado del residuo a vertedero, la construcción de una barrera activa para el filtrado de los efluentes de las balsas o el confinamiento geológico profundo de los fosfoyesos. Pero hay que destacar una alternativa que no solo propone un procedimiento para la gestión de los fosfoyesos, sino para su transformación en un agente de secuestro de carbono y la obtención de subproductos comercializables.

## 1.1 Situación de las balsas de fosfoyesos en Huelva.

Por Orden Ministeriales de fecha 14 de marzo de 1.967 y 17 de mayo de 1.968 se otorgaron dos concesiones para la ocupación del Dominio Público Marítimo-Terrestre, en la zona del margen derecho del Río Tinto, en el término municipal de Huelva, con destino a la construcción de depósitos de decantación para el vertido de yeso, considerado, en dicho momento, subproducto industrial de la planta de ácido fosfórico, de la empresa Fosfórico Español, S. A (FESA). El 22 de abril de 1.998, dichas concesiones fueron posteriormente refundidas en una sola y transferidas por Orden Ministerial a la empresa mercantil Fertiberia, S.A. [1].

Al inicio de la actividad, los fosfoyesos (FY) generados eran transportados, diluidos con agua de mar (80% de agua y 20% de subproducto) y almacenados en un conjunto de balsas de decantación de gran superficie y con altura de fosfoyeso de 4 o 5 metros como máximo. Desde estas balsas y una vez decantado los fosfoyesos, el agua de transporte era vertida a la Ría del Tinto a razón de unos 1.000 m<sup>3</sup>/h. Esta situación se mantuvo hasta que en el año 1.997 se puso en marcha el circuito de recirculación, siendo el año 1.998 cuando se cesó definitivamente el vertido a la Ría, debido a la condición ambiental incluida en la autorización de vertido desde tierra al mar (según la Ley de Costas vigente en aquel momento), la cual consistía en una autorización de vertido cero en cuanto a los fosfoyesos. Dicha autorización se sustituye por la Autorización Ambiental Integrada (AAI) de la Directiva IPPC en el año 2.008 [2].

La superficie ocupada por las balsas de decantación, situadas al norte de la fábrica, es de aproximadamente 1.200 ha y se divide en 4 grandes zonas de depósito (Figura 1), que conforman gran parte del sistema de estuarios de la desembocadura del Río Tinto [2]:

- Zona 1: Marismas del Pinar.
- Zona 2: Marismas del Rincón.
- Zona 3 y 4: Marismas de Mendaña



Figura 1. Zonificación de los depósitos de fosfoyesos. Recuperado de: Egmasa [3].

Desde 1.988 se han realizado actuaciones para la recuperación ambiental de las zonas 1 y 4:

- Como medida del Plan Corrector de Vertidos, la entonces Agencia de Medio Ambiente inició un proyecto de restauración de 400 ha de las Marismas del Pinar (zona 1) y que concluye en 1.992.
- En el año 1.997, la Junta de Andalucía y el Ministerio de Medio Ambiente solicitaron a Fertiberia, S.A., como concesionaria de los terrenos de dominio público marítimo-terrestre, un proyecto de restauración vegetal de las balsas situadas en las Marismas de Mendaña (zona 4), que consiste en el cubrimiento con diversas capas y con material inertizados y el sellado con tierra vegetal. Dicho proyecto está en ejecución desde el año 1.998 y se encuentra prácticamente acabado en la actualidad.

Las zonas 2 y 3, que son las zonas más centrales de los depósitos (Figura 1), permanecen aún en explotación con los fosfoyesos expuestos al aire. La superficie ocupada está considerada como Dominio Público Marítimo-Terrestre [3].

En la actualidad, de las 720 ha de concesión, se encuentran activas 238 ha. Dicha superficie está ocupada por dos balsas de decantación de la suspensión de fosfoyesos, cuya superficie total es de 160 hectáreas, un embalse regulador para la regulación, refrigeración y reciclado del agua, cuya superficie es de 17 ha y una zona perimetral de, aproximadamente, 61 ha para la recogida de las filtraciones (zona 2). Por otro lado, existe una balsa de seguridad del sistema de apilamiento actual, que cuenta con una superficie de 80 hectáreas (zona 3) [1].

La actividad principal de la fábrica de Fertiberia, S.A. continúa siendo la producción de ácido fosfórico y abonos fosfatados. El proceso de producción de dicha planta cuenta con las siguientes fases:

- Área de producción de ácido sulfúrico y óleum. Capacidad instalada 800.000 t/año.
- Área de producción de ácido fosfórico. Cuatro unidades de producción de 310 t/día, una planta de ácido superfosfórico y una de preconcentración.
- Área de producción de fosfato monoámico en polvo. Dos unidades con capacidad de 200.000 t/año.
- Área de producción de fosfato monoámico soluble. Una planta con capacidad de 8.000 t/año.
- Área de producción de fosfato diamónico. Una planta con capacidad de 300.000 t/día.
- Área de producción de abonos complejos (NPK). Capacidad instalada de 260.000 t/año [1].

Las materias primas principales de este proceso son fundamentalmente los minerales de fósforo pertenecientes al grupo de los apatitos tales como:

- Fluorapatito ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{FOH})_2$ ).

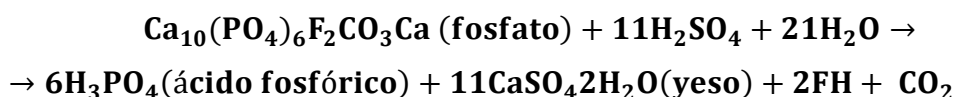
- Francolita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{-X}(\text{CO}_3)(\text{FOH})_2\text{+X}$ ).

El primer mineral predomina en rocas de tipo ígneo (Kola, Sudáfrica, Brasil, etc.) y el segundo en rocas del tipo sedimentario (Marruecos, Argelia, Túnez, USA, etc.).

En el caso de Fertiberia, S.A., la roca fosfórica se recibe por vía marítima, siendo Marruecos su abastecedor habitual, consumiéndose aproximadamente 1.400.000 toneladas anuales.

El proceso de fabricación del ácido fosfórico consta de las siguientes fases:

- 1º Molienda del fosfato bruto.
- 2º Ataque de dicho fosfato en un reactor agitado a 70 – 75 °C con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 55% de concentración y con ácido de reciclaje del 22% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La reacción que tiene lugar es la siguiente:



- 3º Filtración para separar el yeso formado.
- 4º Concentración del ácido fosfórico a las condiciones demandadas.

La planta genera, actualmente, como resultado de sus actividades en el Polo Industrial de Huelva, una cantidad anual de fosfoyeso de unos 3 millones de toneladas [4].

## 1.2 Caracterización del residuo de fosfoyesos.

Los fosfoyesos son materiales homogéneos de tamaño limo, con una densidad de 1,25 t/m<sup>3</sup> y una humedad del 30% [3].

La composición del fosfoyeso en bruto está claramente dominada por S (50,2% en peso como  $\text{SO}_3$ ) y Ca (44,7% en peso como CaO). Sin embargo, el contenido de calcio del yeso es algo más alto que lo esperado estequiométricamente, lo que revela la posibilidad de la existencia de otros compuestos de calcio diferentes. Otras impurezas importantes son F, Na, Cl, P, Si, Al y Mg, y en menor medida, Fe, Sr e Y. Exceptuando algunos como el Cl, Si y Sr presente en el sulfato de sodio, la mayoría de estas impurezas fueron encontradas en la portlandita [5].

*Tabla 1. Contenido de muestra analizado por fluorescencia de Rayos-X. Recuperado de: Cárdenas Escudero et al. [5].*

Elementos	% en peso
$\text{SO}_3$	50,2
CaO	44,7
F	1,56
$\text{Na}_2\text{O}$	1,16
Cl	0,72
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,67
$\text{SiO}_2$	0,43
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,24
MgO	0,14
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,07
SrO	0,07
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0,02

#### 4 Balance energético y de emisiones de dióxido de carbono de una planta de reciclado de fosfoyeso

Son varios los estudios en los que se han identificado el contenido de elementos traza tóxicos, mediante espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), en los residuos de fosfoyesos. Entre ellos, destacar los resultados del Informe de Inspección de Residuos [4] (Anexo A) y de los artículos de investigación llevados a cabo por Cárdenas Escudero *et al.* [5] (Anexo B) y Pérez López *et al.* [6] (Anexo C).

En los resultados se aprecian diferencias tanto en los tipos como en el contenido de elementos traza analizados en las muestras de fosfoyesos. Sin embargo, al realizar una comparación entre los elementos coincidentes (Tabla 2) se observa que el Cr es el que se encuentra en mayor concentración.

**Tabla 2.** Concentración media, desviación típica (DT) y error típico (ET) del contenido de elementos traza de los residuos de fosfoyesos extraídos de las balsas.

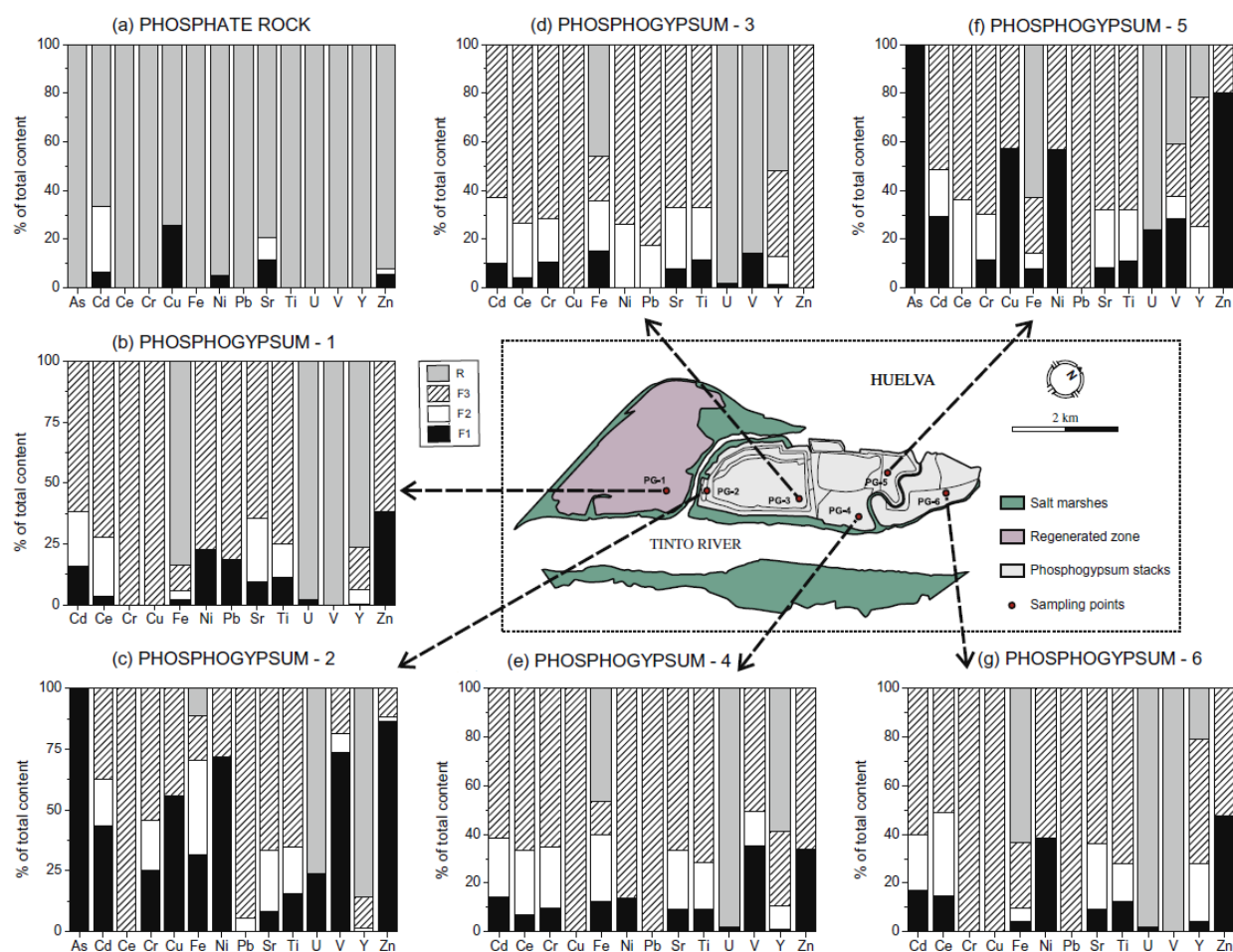
Referencias	Egmasa [4]				Pérez López <i>et al.</i> [6]				Cárdenas Escudero <i>et al.</i> [5]
	Media (mg/kg)	DT (mg/kg)	ET (mg/kg)	%	Media (mg/kg)	DT (mg/kg)	ET (mg/kg)	%	Media (mg/kg)
Elementos traza									
As	8,48	6,60	1,38	16,22	2,49	3,92	1,60	64,27	3,58
Cd	2,62	1,94	0,41	15,49	1,94	0,58	0,24	12,21	1,34
Cu	8,36	5,07	1,06	12,65	4,92	3,32	1,36	27,55	
Cr	17,21	10,03	2,09	12,15	10,90	6,80	2,78	25,47	3,70
Zn	15,62	10,38	2,16	13,85	5,63	4,73	1,93	34,30	0,92
Hg	1,23	1,55	0,32	26,29					
Pb	5,40	3,35	0,70	12,96	4,46	3,20	1,31	29,29	1,20
Ni	7,08	1,74	0,36	5,13	1,46	0,71	0,29	19,85	2,49
Ba	65,35	38,24	7,97	12,20					
Co	0,47	0,23	0,05	10,29					
Se	2,57	0,25	0,05	1,99					1,97
Be	0,32	0,08	0,02	5,24					
Fe					239	71	28,99	12,13	
Sr					532	56	22,86	4,30	
Ti					11,7	3,40	1,39	11,86	
U					7,45	3,74	1,53	20,49	3,48
V					5,18	3,88	1,58	30,59	2,10
Y					122	15	6,12	5,02	
Ce					37,20	22,30	9,10	24,50	
Th									0,69

Por otro lado, los resultados obtenidos del informe realizado por Egmasa pueden considerarse más fiables debido a que la variabilidad (error típico) de cada muestra respecto a la media muestral es inferior que a la presentada por el estudio de Pérez López *et al.* (Tabla 2). Además, si se considera como correctos los valores de Egmasa, existe una diferencia considerable entre estos y los resultados de Pérez López (Tabla 3).

**Tabla 3.** Diferencia porcentual entre los resultados obtenidos del estudio de Egmasa [4] y del artículo de Pérez López, *et al.* [6] para elementos traza coincidentes en los análisis.

Elementos traza	Media (mg/kg) [4]	Media (mg/kg) [6]	Diferencia	
			(mg/kg)	%
As	8,48	2,49	5,99	70,64
Cd	2,62	1,94	0,68	25,95
Cu	8,36	4,92	3,44	41,15
Cr	17,21	10,90	6,31	36,66
Zn	15,62	5,63	9,99	63,96
Pb	5,40	4,46	0,94	17,41
Ni	7,08	1,46	5,62	79,38

En su artículo, Pérez López especifica que el pH de la roca fosfórica se encuentra cerca de la neutralidad (6,94), mientras que el del residuo de fosfoyeso, como consecuencia de los ácidos residuales, como  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  y HF, producidos tras el ataque a la roca fosfórica con  $H_2SO_4$ , está en valores ácidos (3,49 de media) (Anexo C). Además, demuestra que, a pesar de que el contenido de elementos traza en la roca fosfórica es mayor que en el residuo de fosfoyeso, el peligro asociado a dicho residuo no depende de la concentración a la que se encuentren estos elementos, sino a la proporción que pertenece a la fracción móvil (Figura 2), responsable de la liberación de compuestos potencialmente tóxicos en el agua [6].

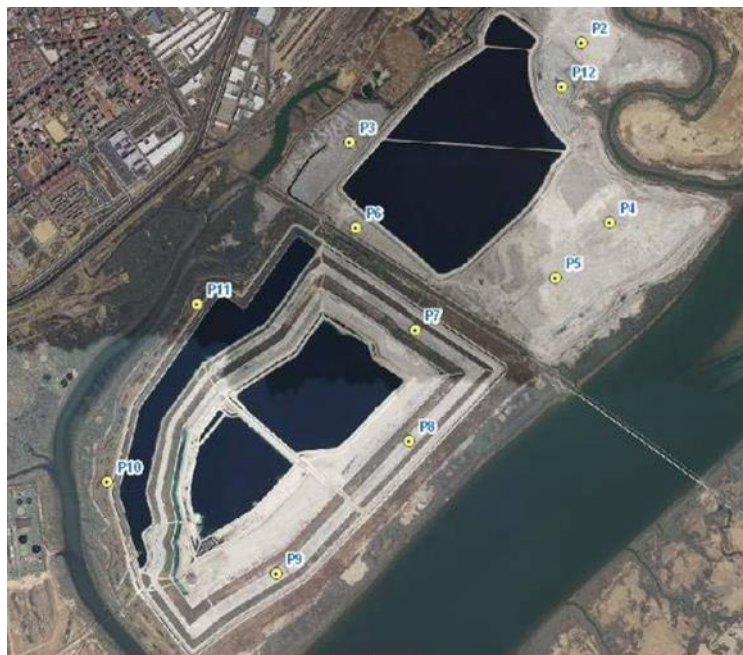


**Figura 2.** Porcentaje de fracción no móvil (R) y móvil (fracción hidrosoluble, reducible y oxidable, que corresponden con F1, F2 y F3, respectivamente) para muestras de roca fosfórica (a) y residuos de fosfoyesos (b-g). Recuperado de: Pérez López et al. [6].

Egmasa fue la empresa encargada, por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, en mayo de 2010, de realizar un estudio de caracterización de los residuos de fosfoyesos. Se trató de una inspección reglamentaria, ya que se basó en la normativa que regulaba los métodos y criterios de caracterización de residuos tóxicos y peligrosos vigentes en esa fecha.

Para ello, se analizaron, sobre 23 muestras (2 muestras por cada punto, menos para el P12, en el que se extrajo una sola), recogidas en las zonas de depósito actualmente pendientes de restauración (), los parámetros de pH, humedad, contenido de metales (As, Cd, Cu, Cr, Zn, Hg, Pb, Ni), irritabilidad, corrosividad, ecotoxicidad (EC50) y reactividad. Además, en cuatro de ellas se estudió el punto de inflamación, la mutagenicidad o Test de Ames y la toxicidad oral DL50.





**Figura 3.** Localización topográfica de los puntos de muestreo. Recuperado de: Egmasa [4].

Como se puede comprobar en la tabla 2, los principales elementos traza identificados son As, Cd, Cu, Cr, Zn, Hg, Pb, Ni, Ba, Co, Se, Be, siendo en Ba el que presenta mayor concentración.

Según la Orden MAM/304/2.002, de 8 de febrero, por la que se publica la Lista Europea de Residuos, los fosfoyesos estaría en el capítulo 06 de “Residuos de procesos químicos inorgánicos”. Dentro de este capítulo es posible asignarle tanto un código de residuo peligroso como uno de no peligroso. Para ello, se procede, por tanto, a evaluar cada una de las características de peligrosidad enumeradas en la tabla 5 del Anexo I de la Disposición adicional primera del Real Decreto 952/1.997, por el que se modifica el Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1.986, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos y el cual establece que los residuos enumerados en la parte B de la tabla 3 del Anexo I de dicho Reglamento solo tendrán la consideración de tóxicos y peligrosos cuando, además de contener cualquiera de las sustancias anteriormente señaladas, presenten alguna de las características mencionadas en la tabla 5 del citado Reglamento. Los resultados obtenidos vienen recogidos en el Anexo D [4].

Tal y como se aprecia en dicho anexo, en el Real Decreto 952/97 y en las correspondientes directivas europeas, el único código H aplicable a la emisión de gases tóxicos o muy tóxicos es el código H12 que limita la consideración de peligrosidad a la liberación de gases tóxicos o muy tóxicos al entrar en contacto con el aire, con el agua o con un ácido, por lo que excluye de la clasificación de peligroso a residuos que emitan gases tóxicos en medios básicos como es el caso que nos ocupa.

Además, no procede la clasificación del residuo como peligroso por motivo de los desprendimientos de amoníaco detectados.

### 1.3 Radioactividad.

A consecuencia de la alarma social derivada de la inseguridad de un posible riesgo de exposición radioactiva peligrosa por parte de la población de Huelva y de los trabajadores de la fábrica de Fertiberia debido a las pilas de fosfoyesos, se ha estimado necesario la realización de estudios, como el del grupo de investigación al que pertenece C. Dueñas *et al.* [7], con objeto de determinar los índices de radiación generados por la el residuo de fosfoyeso.

El equipo de C. Dueñas ha llevado a cabo dicho análisis a partir de diferentes muestras recogidas en las zonas señaladas en la Figura 4.

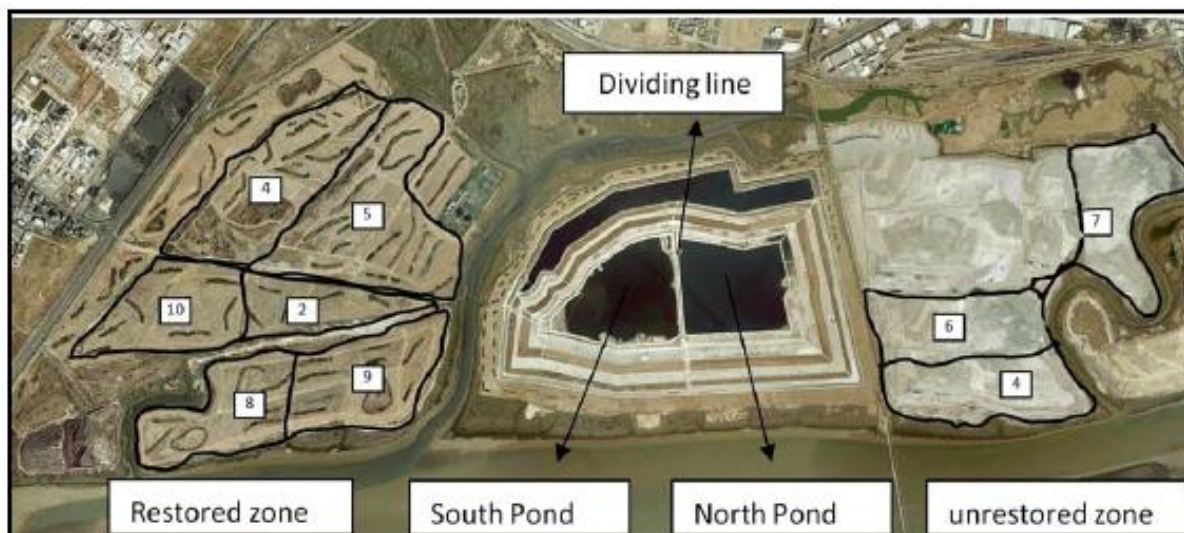


Figura 4. Localización de recogida de muestras. Recuperado de: C. Dueñas et al. [7]

La caracterización de especies radioactivas fue el primer paso para evaluar el impacto radiológico asociado al residuo de fosfoyeso. Para ello, se analizó las concentraciones de actividad de los radionucleidos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  y  $^{40}\text{K}$ , presentes en las muestras (Anexo E, apartado A), y se concluyó que la actividad radiactiva del  $^{226}\text{Ra}$  es superior en muestras recogidas en zonas activas y no restauradas que en zonas restauradas. Por otro lado, en las zonas restauradas la mayor actividad radiactiva se produce por el  $^{40}\text{K}$ .

El índice de riesgo por radiación fue analizado mediante la actividad de radio equivalente, medido a 1 m de la superficie del suelo. El promedio evaluado de actividad radiactiva en las pilas de fosfoyesos, en la zona no restaurada y en la restaurada es de 660, 591 y 122 Bq/kg respectivamente (Anexo E, apartado B).

El promedio de la dosis de radicación gamma anual recibida por los trabajadores se estima en 0,293, 0,262 y 0,057 mSv/año para las pilas de FY, zona no restaurada y restaurada respectivamente Anexo E, apartado B). Dicho valor es muy inferior a la dosis límite internacional, la cual se establece en 20 mSv/año, según ICRP-60, 1.990, para trabajadores.

Los valores promedios estimados para la población son de 349, 313 y 68  $\mu\text{Sv/año}$  para las pilas de fosfoyesos, zona no restaurada y restaurada (Anexo E, apartado B), respectivamente, siendo 1 mSv/año la recomendación de la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP-60, 1.990).

En definitiva, se puede concluir que las poblaciones que viven cerca de los apilamientos no están expuestas a ningún riesgo significativo para la salud, ya que la dosis de radiación resultante es insignificante en comparación con la dosis efectiva anual promedio de fuentes naturales (2,4 mSv/año) [7].

## 1.4 Impacto social.

A pesar de los resultados de diversos estudios, la proximidad a este deshecho ha levantado una polémica social considerable por sus posibles consecuencias para la salud de la población local.

Según un informe realizado por el partido político EQUO Huelva, en colaboración con el catedrático de Geoquímica Jesús de la Rosa y Raquel Torres, del Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva, nunca se ha facilitado con el debido rigor y concreción, por parte de las autoridades competentes, la información sobre si las balsas de fosfoyeso son depósitos radiactivos o no, o sobre si el grado de radiactividad que tienen los residuos que albergan son nocivos para la salud del personal que trabaja en los mismos o para la población que reside a poco más de 500 metros de su ubicación.

En este informe, se menciona la existencia de estudios, realizados por Unidades Técnicas de Protección Radiológica (LAINSA y GDES), que establecen que los residuos de fosfoyesos emiten mayores niveles de radiación que los fosfoyesos convencionales y por ello requieren de tratamientos específicos. Además, dicho partido, tras considerar que a los depósitos de fosfoyesos se les debe aplicar el Reglamento de protección

Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes, porque se trata de una actividad que implica el almacenamiento, manipulación o generación de residuos que habitualmente no se consideran radiactivos, pero que contienen radionucleidos naturales que podrían provocar un incremento significativo de la exposición del personal trabajador y en su caso del público, defiende que estos tendrían que ser clasificados como instalaciones radiactivas a los efectos de dotarlos de los tratamientos específicos y de las medidas de seguridad más exigentes [8].

También, hace mención del elevado número de casos de cáncer en la ciudad de Huelva y recuerda el desastre ecológico producido por la rotura de las balsas de fosfoyesos de una instalación similar a la de Fertiberia en Mulberry (Florida) y que se considera en la actualidad como radiactiva.

A este riesgo se atiene la Mesa de la Ría de Huelva, la cual alega que el principal problema geotectónico en la zona, según el Comité de Expertos, radica en la existencia de una capa de fangos, sobre la que se acumula el residuo. Este suelo se puede catalogar como muy blando y deformable. La acumulación en altura de este gran volumen de desechos antrópicos destinados al abandono, ha modificado sustancialmente, el territorio, el paisaje, la herencia geológica de un espacio netamente horizontal, y el ecosistema de la marisma, produciendo efectos secundarios de una gran incidencia paisajística, cultural y económica en un área circundante de gran importancia. Así pues, la elevación de estas montañas de residuos blancos, está modificando la relación territorial, paisajística y visual entre la ciudad de Huelva y los municipios del entorno que se ubican al otro lado del río Tinto, como son los lugares Colombinos, Palos de la Frontera y Moguer. Además, su subsidencia y hundimiento, están modificando el cauce del propio río Tinto, pues los enormes asientos y presiones del terreno bajo las balsas, están provocando a su vez desplazamientos y ascensiones de un gran volumen de fango en la zona más débil, el cauce de un río, que antaño era navegable, desde Palos, San Juan del Puerto y hasta Lucena del Puerto, de ahí la referencia portuaria de sus nombres. Las arcillas o fangos saturados, permitirán que este fenómeno se prolongue en el tiempo (asentamientos a largo plazo de suelos no consolidados) [9].

### 1.5 Alternativas para la gestión del residuo de fosfoyesos.

El caso Fertiberia ha provocado la búsqueda de diversas alternativas para la recuperación de las zonas afectadas por el apilamiento de los residuos de fosfoyesos, ya que según la organización ciudadana “Mesa de la Ría” el proyecto de restauración propuesto por la empresa resulta insuficiente, ya que se trata básicamente en la cubrición y enterramiento de los residuos.

#### 1.5.1 Alternativa 0 (recuperación de balsas in situ).

Esta alternativa pretende realizar un tratamiento, mediante diferentes técnicas in situ, con el objeto de reducir o eliminar el aporte de posibles contaminantes desde las balsas de decantación a la marisma del río Tinto y regenerar las zonas activas de deposición de fosfoyesos [1].

Para ello, se debe llevar a cabo las siguientes actuaciones:

- Construcción de una barrera activa que actúe como filtro para el efluente de la balsa.

Esta actuación, propuesta por el Grupo de Contaminación de Suelos de la Universidad de Murcia, pretende estabilizar los posibles contaminantes diluidos en el agua que se filtra desde las balsas para su posterior remoción.

Esa barrera activa consistirá en una zanja excavada en el terreno, en la zona de borde (contacto del talud con el terreno), donde se ha comprobado que se producen las filtraciones de agua contaminada. Esta zanja será rellenada con gravas ricas en carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), aditivos (constituidos por sustancias básicas o neutralizantes, como Filler calizo o NaOH en lentejas, para aumentar el pH de las aguas ácidas) y virutas de madera o materia vegetal fresca triturada (con objeto de aumentar la porosidad del filtro), que constituirán el filtro de la barrera activa. Los contaminantes disueltos reaccionarán con esos materiales calizos, precipitando y quedando atrapados en las gravas. Por el otro lado, el agua saldrá de la zanja libre de los mismos.

- Instalación de un tecnosol (suelo modificado) en la zona de aguas arriba de la barrera activa para estabilizar y sellar el terreno en esa zona y colocación de una cobertura de sellado en la zona de aguas abajo de la barrera activa.



### 1.5.2 Alternativa 1 (traslado de residuo a vertedero).

Para llevar a cabo esta alternativa, es preciso valorar en qué tipo de vertedero es admisible el residuo. Es por ello que, los parámetros de la Decisión 33/2003/CE, en la que se establecen los criterios de admisión en vertedero, se analizaron en cuatro de las muestras recogidas para la caracterización de los fosfoyesos [3].

Según esta decisión, los residuos no peligrosos granulares son admisibles, sin realización previa de pruebas, en vertedero de residuos no peligrosos, siempre que no compartan celda con residuos peligrosos no reactivos estables. Además, también establece que los materiales no peligrosos a base de yeso deben eliminarse exclusivamente en vertederos de residuos no peligrosos en compartimentos en los que se admitan residuos no biodegradables.

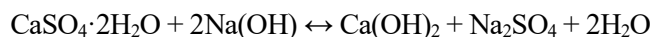
A la vista de los resultados obtenidos en relación a la caracterización del residuo de fosfoyesos depositado en las denominadas zonas 2 y 3 (Anexo D y estudio de radioactividad), se concluye que el residuo puede tratarse como residuo no peligroso.

En relación a su destino en vertedero, teniendo en cuenta lo anterior, los residuos de fosfoyesos serían admisibles en vertedero de residuos no peligrosos siempre que no comparta celda con ningún residuo peligroso estable no reactivo ni con residuos biodegradables.

Además, para esta alternativa, se ha realizado un exhaustivo estudio de los costes económicos y temporales del traslado de las balsas de fosfoyesos de Huelva a un vertedero de residuos hipotético (Anexo F)

### 1.5.3 Alternativa 2 (utilización del residuo para el secuestro de CO<sub>2</sub>).

La técnica propuesta por Cárdenas Escudero *et al.* [5], objeto de estudio del presente trabajo, consiste en transformar el fosfoyeso en un agente de secuestro de carbono, denominado portlandita (hidróxido de calcio) y sulfato de sodio, por disolución alcalina con sosa, que puede ser comercial o subproducto de otro proceso (como residuo líquido cáustico de la industria del aluminio [10]), según la reacción:



Por un lado, tras la carbonatación de la portlandita se obtiene calcita (CaCO<sub>3</sub>) y por otro, tras la evaporación del disolvente del líquido sobrenadante de sulfato de sodio, resulta sulfato sódico anhidro, conocido como thenardita (Figura 5).

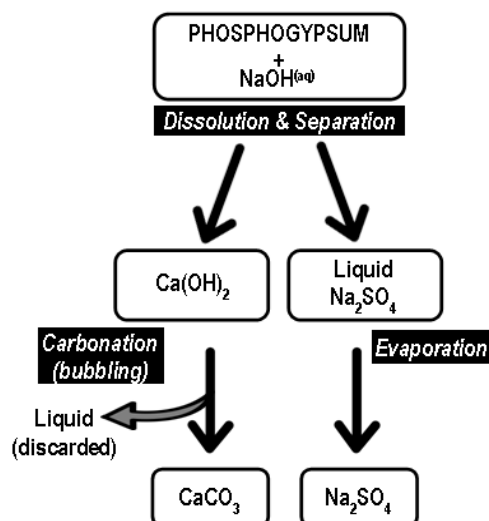


Figura 5. Esquema del proceso propuesto por alternativa 2. Recuperado de: Cárdenas Escudero *et al.* [5].

La portlandita está compuesta principalmente por Ca (89,4% en peso como CaO). El contenido de este elemento permanece ligeramente más alto de lo esperado estequiométricamente debido a la presencia de impurezas, posiblemente, derivado del fosfato de calcio de la roca original. Finalmente, el sólido obtenido por la evaporación del líquido sobrenadante (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) presenta un alto contenido en S (55,8% en peso como SO<sub>3</sub>) y Na (42,7%p como Na<sub>2</sub>O) [5].

**Tabla 4.** Contenido de elementos principales de las muestras analizadas por fluorescencia de rayos X. Recuperado de: Cárdenas Escudero *et al.* [5].

	Phosphogypsum	Portlandite	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Major elements (%)			
SO <sub>3</sub>	50.2	4.28	55.8
CaO	44.7	89.4	1.04
F	1.56	1.61	n.d. <sup>a</sup>
Na <sub>2</sub> O	1.16	2.12	42.7
Cl	0.72	0.04	0.23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.67	1.21	n.d.
SiO <sub>2</sub>	0.43	0.64	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	0.27	n.d.
MgO	0.14	0.13	n.d.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.20	n.d.
SrO	0.07	0.06	0.02
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.04	n.d.

<sup>a</sup> n.d., not detected

Los resultados obtenidos por fluorescencia de Rayos-X indica que se consigue la conversión total de la portlandita a calcita en el proceso de carbonatación.

La investigación sobre fraccionamiento y flujo de impurezas peligrosas durante todo el proceso de captura de carbono, a partir del residuo de fosfoyesos, demuestra que la mayoría de elementos traza y radionucléidos, contenidos en el residuo crudo inicial, son transferidos a la portlandita, tras la disolución con sosa, y posteriormente a la calcita final, tras la carbonatación (Anexo G). Algunos de estos elementos se presentan en concentraciones superiores, por un lado, al contenido en el residuo inicial, debido a la pérdida de masa en la disolución del fosfoyeso y precipitación de portlandita a calcita, y por otro, a los presentes en suelos no contaminados. De acuerdo con los Reglamentos europeos, el producto obtenido de calcita es catalogado como material NORM y debe ser controlado para cualquier aplicación comercial. Por contra, la solución de thenardita y la fracción líquida final contienen valores insignificantes de estos contaminantes, siendo el Se el único elemento que se encuentra ligeramente por encima de las concentraciones de suelos no contaminados.

Por tanto, el proceso propuesto no solo se ocupará de dióxido de carbono, sino, también, de reducir la movilidad de los metales traza y contaminantes tóxicos, y por tanto de la reducción de su transferencia desde la balsa de fosfoyeso hacia el entorno natural.

En una aproximación realista, según Cárdenas Escudero *et al.* [5], para tratar 2 millones de toneladas (Mt) de fosfoyesos, serán necesario 0,92 Mt de NaOH y 0,4 Mt de agua. Se producirán 1,64 Mt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> más 0,84 Mt de Ca(OH)<sub>2</sub>. Esta cantidad de calcita podrá ser usada para capturar 0,5 Mt de CO<sub>2</sub>, produciendo 1,16 Mt de CaCO<sub>3</sub>. Basado en estas estimaciones se puede concluir que para tratar 120 Mt de fosfoyesos se necesitan 55,2 Mt de NaOH y se capturará 30 Mt de CO<sub>2</sub>.

Además, la extracción de CO<sub>2</sub> mineral utilizando subproductos de fosfoyeso de la industria de fertilizantes de Huelva (España) es especialmente atractiva, ya que las reservas de eliminación de residuos están ubicadas a unos 60 km de la Pirita Ibérica, la mayor provincia de sulfuros metalogénicos en el mundo.

La intensa actividad minera en esta región ha producido un gran volumen de desechos mineros ricos en sulfuros. La oxidación de estos desechos mineros libera soluciones con concentraciones de acidez y metal anormalmente altas.

Algunas estrategias de restauración con calcita se han probado en el campo con resultados satisfactorios para tratar este problema ambiental. Sin embargo, la calcita utilizada en los sistemas de tratamiento está asociada con un alto costo económico y ambiental, ya que la calcita es típicamente un recurso y no un residuo. El uso de la

calcita final de la disolución y la carbonatación del fosfoyeso reduciría significativamente los costos de futuros planes de remediación. Los metales tóxicos contenidos en la calcita final pueden liberarse en la solución durante el tratamiento de las aguas ácidas de la mina, pero esta cantidad adicional de elementos tóxicos es despreciable en comparación con la liberada por desechos ricos en sulfuros en las descargas ácidas y la precipitación de hidróxidos metálicos, también se agota estos elementos por proceso de sorción [5]. Además, la pureza del subproducto de sulfato de sodio permite que se comercialice, por ejemplo, en industrias de detergentes o papel.

### **1.5.4 Alternativa 3 (valorización y transporte para uso como subproducto o para eliminación).**

Esta alternativa, propuesta por la asociación Mesa de la Ría de Huelva, plantea la construcción de plantas de tratamiento de residuos, junto a las balsas de fosfoyeso, para inertizar, descontaminar y separar las fracciones contaminantes con el fin de garantizar que dicha operación de tratamiento y la posterior valorización y/o eliminación se realice respetando las medidas necesarias tendentes a la protección de la salud humana y del medio ambiente [9].

Dicha actuación, atendiendo a la Ley 22/2011, de residuos y suelos contaminados y de acuerdo con el principio de quien contamina paga, deberá ser asumida económicamente por el productor inicial del residuo, es decir, por Fertiberia.

El transporte de los materiales inertizados o valorizados descontaminados, previstos tanto para su uso como subproductos o para eliminación en distintos vertederos autorizados, según su grado de contaminación deberá realizarse preferentemente por tuberías en vía líquida, cintas transportadoras al puerto de Huelva para su carga en barcos, mediante ferrocarril aprovechando la colindancia de las vías férreas con las balsas y finalmente en camiones para los volúmenes menores, como las cenizas contaminadas por el isótopo Cesio-137 que deben verterse en vertederos adecuados autorizados [9].

La asociación pretende que los residuos de fosfoyeso sean, en primera instancia y con carácter preferente a su deposición en vertedero, valorizados y puedan ser aprovechados en procesos de construcción [11], elaboración de cerámicas [12] y fabricación de asfaltos [13].

En cuanto al transporte para la eliminación en vertederos autorizados se puede realizar por ferrocarril, tuberías en vía líquida y cintas transportadoras.

#### **1.5.4.1 Traslado de residuos por ferrocarril a vertedero acondicionado en corta minera.**

Esta alternativa propone que la mina de Tharsis, en su Filón Norte, presenta la capacidad suficiente para almacenar todos los residuos, cuyas características químicas sean adecuadas, previa impermeabilización de la cota minera y considerando su sellado posterior [14].

Para llevarla a cabo, Fertiberia tendría que hacerse cargo de la construcción de las vías férreas para el transporte de los fosfoyesos. Se estima que dicho transporte puede ser efectuado en 5 años para trasladar 30 millones de toneladas de fosfoyesos. Para ello, se precisaría de 15.000 convoyes, con 20 vagones de 100 t de carga cada uno, y el traslado de 8 convoyes diarios.

Por otro lado, las Administraciones se harían cargo de la retirada de un volumen de 50,54 Mt, con apoyo de fondos europeos, durante 7 años.

Algunas de las principales ventajas derivadas de esta opción son:

- Reducción de los tiempos de descontaminación.
- Generación de empleo en zonas deprimidas de la provincia.
- Posibilidad de financiación, estatal, europea o autonómica, en la restauración de líneas de ferrocarril en declive o desuso y creación de nuevas conexiones con áreas deprimidas de Huelva.
- Cercanía de líneas férreas a las balsas de fosfoyesos.
- Menor consumo de combustible, menor impacto ambiental y posibilidad de realizar transportes masivos.

#### 1.5.4.2 Traslado de residuo por vía húmeda a vertedero acondicionado.

Esta opción requiere los mismos pasos que la alternativa anterior, con la diferencia de que se pretende transportar el residuo de fosfoyesos a través de tuberías de ida y vuelta, utilizando las vías férreas en desuso, cuyos desniveles son muy apropiados para el transporte por gravedad [14].

#### 1.5.5 Alternativa 4 (confinamiento geológico profundo de los fosfoyesos).

Según un informe del profesor del Departamento de Geología de la Universidad de Huelva D. José Borrego Flores, *“una de las posibles soluciones al problema de la gestión de residuos industriales y otros materiales contaminados o nocivos para el medio ambiente, es su almacenamiento en estructuras geológicas profundas que aislen estos materiales de la superficie terrestre y no permitan la difusión de sus efectos contaminantes sobre las comunidades animales, vegetales o las personas”*.

La mejor opción para la gestión de líquidos nocivos o emulsiones, como aguas ácidas y lodos residuales, consiste en la inyección en profundidad, en capas de materiales porosos o fracturados, mientras que el almacenamiento de sólidos en suspensión, como los fosfoyesos, cenizas y sedimentos se puede realizar en capas profundas del subsuelo extraíbles y que pueden presentar interés comercial, como diferentes tipos de sales.

Las condiciones previas que se deben cumplir en todos los casos de inyección y confinamiento en profundidad de residuos industriales y materiales contaminados son la existencia de [9]:

- Capas profundas con capacidad de almacenar dichos materiales.
- Una capa superior impermeable que impida la migración hacia la superficie de elementos nocivos procedentes de los residuos y que puedan contaminar acuíferos o formaciones superficiales.
- Una profundidad técnicamente accesible de las posibles capas de almacén.

Según los datos del subsuelo de la zona industrial de Huelva y su entorno más próximo, procedentes de sondeos profundos (de hasta 3.000 metros) realizados entre los años 1.950 y 1.989, la estructura geológica de la zona puede cumplir las condiciones anteriores. En la Figura 6 se observa, de forma sintetizada, la composición de dicha estructura formada por [9]:

- Capa 1. Capa superficial, de espesor medio 50 metros, formada por materiales recientes sobre los que se sitúa la ciudad de Huelva y su entorno.
- Capa 2. Arcillas impermeables que pueden llegar a tener un espesor medio de 300 metros y tienen la función de aislar las formaciones superficiales de las capas más profundas. Es la base donde se apoyan la mayor parte de las formaciones geológicas que contienen los acuíferos más importantes de la provincia de Huelva.
- Capa 3. Formada por arenas y conglomerados, con un espesor medio inferior a 20 metros.
- Capa 4. Formada por calizas y dolomías muy fracturadas y con un espesor medio de 400 metros. Se la puede considerar una capa con capacidad para almacenar residuos líquidos y emulsiones. Teniendo en cuenta su gran espesor puede ser idónea para almacenar importantes volúmenes de líquidos.
- Capa 5. Formada por sales y anhidritas, con un espesor medio superior a 100 metros. Puede ser utilizada como almacén de sólidos en suspensión que ocuparían el lugar de la sal y la anhidrita, que se pueden extraer. Hay que tener en cuenta que la extracción de sal en capas profundas se realiza en numerosas partes del mundo y su tecnología es ampliamente conocida.

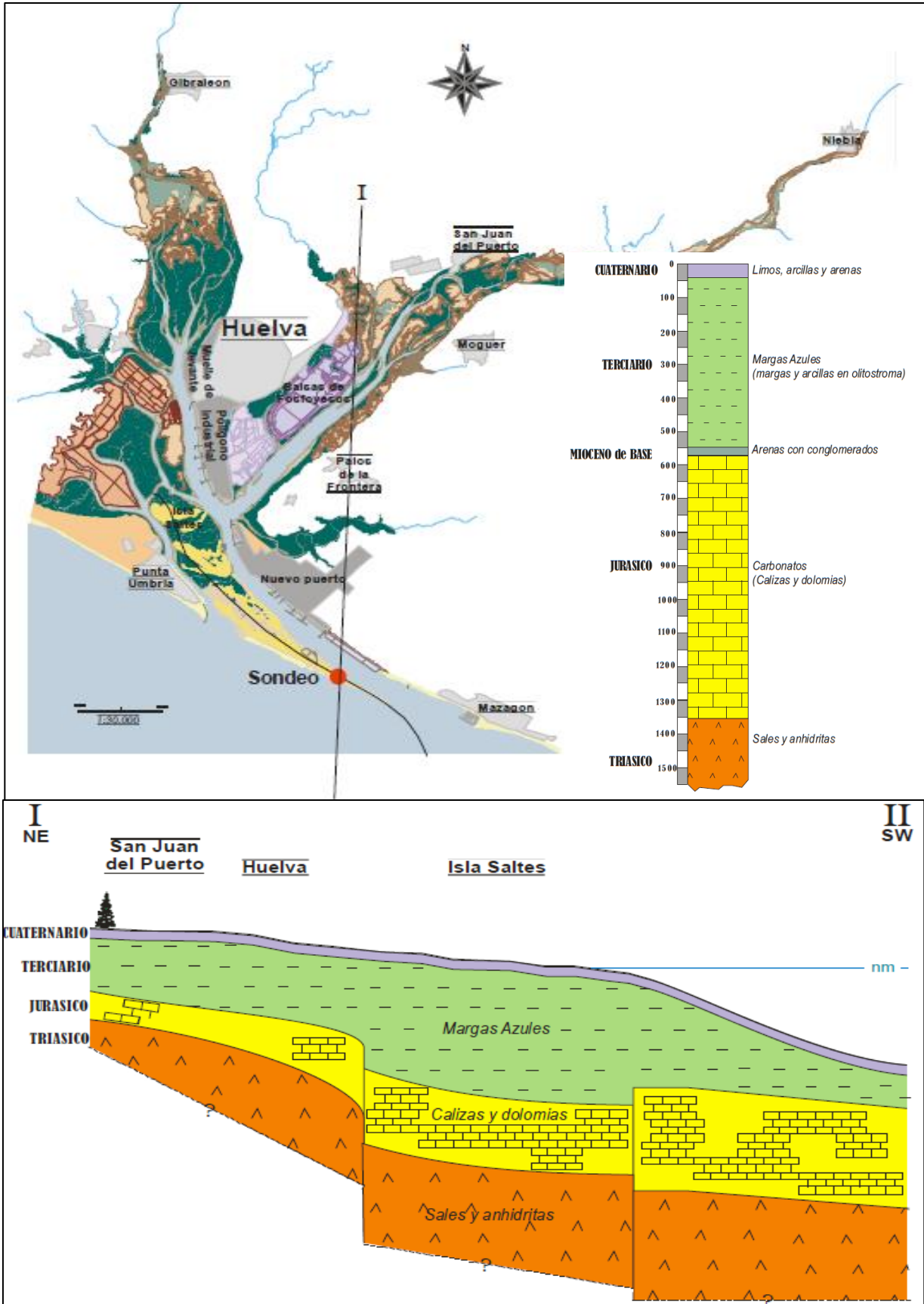


Figura 6. Mapa y columna litoestratigráfica tipo de la depresión del Guadalquivir en la Costa Onubense y estructura geológica profunda de la zona de Huelva y su entorno. Recuperado de: Mesa de la Ría. (2015) [9].

Estos datos corresponden a una simple síntesis de los resultados obtenidos en sondeos antiguos realizados para la detección de petróleo o gas, por lo que se hace necesario realizar un estudio geológico de detalle del subsuelo con el fin de evaluar la capacidad real de realizar inyecciones o confinamientos profundos en las capas 4 y 5. No obstante, estos datos permiten tener buenas expectativas para el desarrollo de dicha alternativa. Además, como el proceso tendría lugar sobre la misma superficie industrial, tendría la ventaja de que, una vez confinados los materiales, se podría acometer un programa de recuperación ambiental de las marismas de Río Tinto y otros entornos enormemente degradados de la ciudad de Huelva [9].

## 2 OBJETIVOS

---

**E**l objetivo principal del presente trabajo consiste en analizar con detalle el consumo energético y las emisiones de CO<sub>2</sub>-eq, según directrices para el cálculo de la huella de carbono (HC), de una planta piloto en la que se plantea un procedimiento de transformación del residuo de fosfoyesos, descrito en la alternativa 2, para la obtención de un agente de secuestro de carbono y subproductos (calcita y thenardita), que con el debido tratamiento pueden ser comercializados.

Por otro lado, y de forma aproximada, se realiza una comparación de la HC generada por dicha alternativa con la prevista para la propuesta menos sostenible medioambientalmente basada en el traslado del residuo a vertedero.

# 3 METODOLOGÍA

## 3.1 Antecedentes y descripción de la planta.

Los residuos de fosfoyesos, extraídos de las balsas localizadas en la provincia de Huelva, serán transportados a una planta piloto, que se instalará en Sevilla, para su tratamiento. Es por ello que se estima una distancia de transporte de 95 Km por carretera.

En esta planta, dicho residuo y la sosa caustica comercial (98% pureza y 14% humedad), se almacenarán en los depósitos o silos habilitados para ello. El resto de materias primas, agua y CO<sub>2</sub>, se suministran a través de camiones, la red de abastecimiento de agua y conducciones realizadas desde el foco de emisión de gases de combustión de una industria anexa, respectivamente.

El procedimiento comienza con la dilución en agua del fosfoyeso y la sosa en mezcladores magnéticos. Seguidamente, las corrientes resultantes alimentan a un reactor continuo de mezcla perfecta, donde se lleva a cabo la disolución alcalina del fosfoyeso con sosa, de la que resulta un precipitado blanquecino, mayoritariamente cal apagada (hidróxido de calcio, Ca(OH)<sub>2</sub>) y un líquido sobrenadante, que se trata de una solución de sulfato de sodio. Por medio de una centrífuga se produce una corriente rica en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (thenardita) y otra sólida rica en Ca(OH)<sub>2</sub> (portlandita).

La portlandita se diluye con agua en un tercer mezclador y se carbonata mediante burbujeo de CO<sub>2</sub> en un reactor resultando carbonato cálcico o calcita (CaCO<sub>3</sub>). Un separador sólido-líquido elimina la parte húmeda (corriente líquida) de la calcita sólida.

En la siguiente figura podemos observar los equipos necesarios para llevar a cabo todo el proceso planteado.

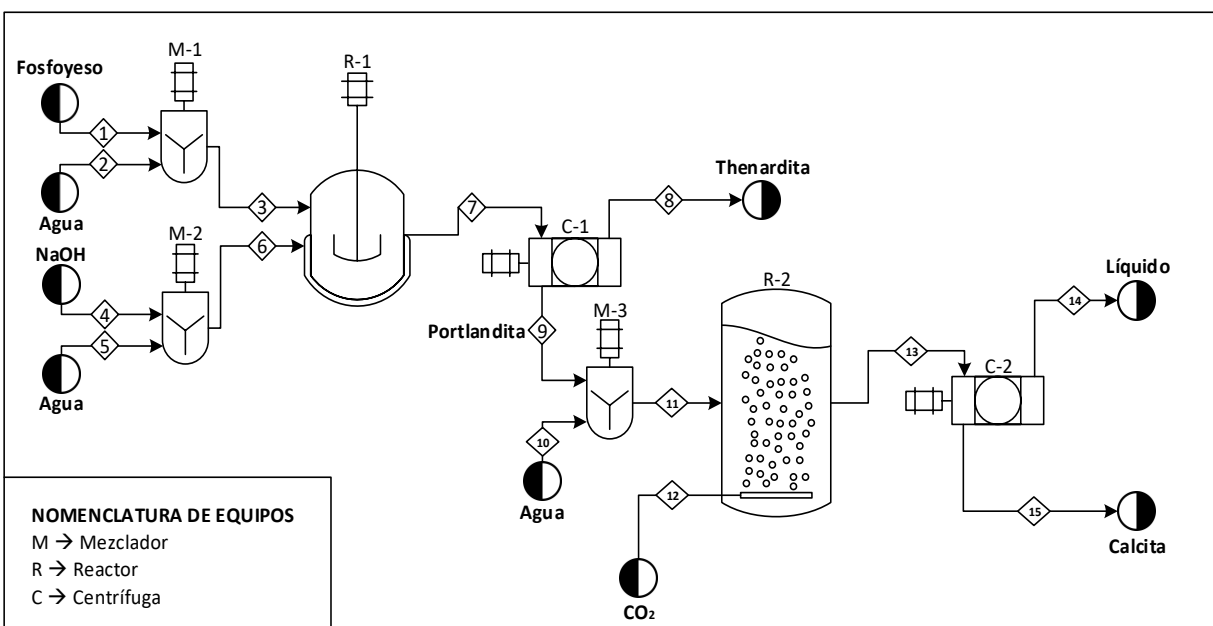


Figura 7. Diagrama de flujo del proceso de tratamiento de fosfoyesos.



### 3.2 Balance de materia y energía.

Según la definición actual del proceso (trabajo realizado para la empresa Captura de CO<sub>2</sub> S.L por el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla) la planta operará en continuo con una capacidad de 10 kg/h de residuos de fosfoyeso, caudal tomado como base de cálculo.

A partir de los resultados obtenidos por Cárdenas Escudero, et. al. (2010) [5] se puede asumir las siguientes consideraciones:

- Relación másica FY/agua de 1/4 para la disolución del fosfoyeso y de 1/20 (portlandita/agua) para la disolución de la cal apagada.
- Rendimiento de centrifuga 2 del 86,7%, por lo que se consigue separar esta proporción de líquido de la corriente resultante de la carbonatación.
- Agua total consumida de, aproximadamente, 157 kg/h.

Los resultados sobre el balance de materia y energía, expuestos en el Anexo H, son reunidos en la siguiente tabla:

*Tabla 5. Balance de materia y energía de las principales corrientes del proceso.*

	FY	NaOH	Agua	CO <sub>2</sub>	Líquido	Calcita
Componentes (kg/h)						
CaSO <sub>4</sub>	7,037	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O	2,100	0,673	157,076	-	72,292	5,169
NaOH	-	4,131	-	-	-	-
Ca(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	-	0,301	0,022
CO <sub>2</sub>	-	-	-	2,727	0,454	-
CaCO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	5,169
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
Otros Na	0,010	-	-	-	0,001	-
Otros desc	0,859	-	-	-	-	0,859
Caudal total (kg/h)	10	4,804	157,076	2,727	73,047	11,219
T (°C)	25	25	25	25	42,500	42,500

### 3.3 Huella de carbono

La huella de carbono (HC) se puede considerar como una versión simplificada de un Análisis de Ciclo de Vida (ACV), en el cual solo se considera una categoría de impacto, la relativa al Calentamiento Global. Es por ello que se han elaborado normas específicas, como la UNE-CEN ISO/TS 14067:2015, que toman como referencia las normas basadas en el ACV (UNE-EN ISO 14040:2006 sobre principios y marco de referencia del ACV y UNE-EN ISO 14044:2006 sobre requisitos y directrices del ACV).

Según la especificación técnica UNE-CEN ISO/TS 14067:2015 (sobre gases de efecto invernadero, huella de carbono de productos y requisitos y directrices para cuantificación y comunicación), la HC se define como la “suma de emisiones de gases de efecto invernadero y remociones en un sistema producto, expresadas como CO<sub>2</sub> equivalente y con base en un análisis de ciclo de vida utilizando una sola categoría de impacto, la de cambio climático”. Es por esta razón por la que se ha hecho uso de esta metodología para cumplir con los objetivos del presente estudio, a fin de determinar el consumo energético y las emisiones de CO<sub>2</sub> de la planta piloto de reciclado de fosfoyesos.

Por lo general, para el cálculo de la HC se pretende evaluar la contribución en detalle de cada proceso unitario del ciclo de vida, de manera que la suma de impactos sea el valor total del impacto del producto, bien o servicio analizado.

Todo estudio de HC debe contener las cuatro fases del ACV, que según la norma ISO 14040:2006 son:

- Definición de objetivo y alcance.
- Análisis del inventario del ciclo de vida (AICV).
- Evaluación del impacto del ciclo de vida (EICV).
- Interpretación del ciclo de vida (ICV).

### **3.3.1 Objetivo y alcance de la cuantificación de la HC.**

El objetivo de la HC debe ser el cálculo de la contribución potencia de un producto, bien o servicio al calentamiento global, expresado en unidades de CO<sub>2</sub>-eq, a través de las emisiones totales y remociones significativas durante su ciclo de vida. Además, de definir la aplicación prevista, el propósito de estudio y el público objetivo.

El alcance, además de ser coherente con el objetivo, debe contener los siguientes elementos [15]:

- Sistema producto y sus funciones: descripción detallada mediante presentación de un mapa de procesos que cumpla la función de representar con claridad los procesos relevantes considerados en el análisis, así como aquellos que podrían haber sido considerados como relevantes, pero no lo han sido.
- Unidad funcional: se refiere a la cantidad de productos, bienes o servicios necesarios para cumplir con la función desempeñada por el sistema. La unidad funcional debe ser coherente con el objetivo y el alcance del estudio. Una vez definida la unidad funcional, se debe definir el flujo de referencia.
- Límites del sistema: definen los procesos unitarios a ser incluidos en el sistema. Dependiendo de los procesos del sistema a ser considerados se puede establecer uno de los siguientes criterios de análisis [16]:
  - De la puerta a la puerta (gate to gate): solo se tiene en cuenta las entradas y salidas del sistema productivo.
  - De la cuna a la puerta (cradle to gate): cuando el alcance del sistema se limita a las entradas y salidas desde que se obtiene la materia prima hasta que el producto se pone en el mercado.
  - De la cuna a la tumba (cradle to grave): tiene en cuenta las entradas y salidas de todo el sistema, es decir, desde que se obtiene la materia prima, pasando por el proceso de producción y comercialización, hasta, finalmente, su reciclaje o gestión final.
  - De la cuna a la cuna (cradle to cradle): es un nuevo concepto que establece que las corrientes de salida del final de vida del sistema pueden ser valoradas como materias primas del mismo u otro sistema.
- Datos de inventario y requisitos de calidad de los datos: la cuantificación debe incluir todas las emisiones y remociones de GEIs derivadas de los procesos considerados dentro de los límites del sistema.
- Tiempo límite para los datos: debe presentarse y justificarse el periodo de tiempo para el cual la evaluación de la HCP es representativa.
- Suposiciones referentes a las etapas de uso y término de vida: la información empleada para el desarrollo de supuestos debe ser verificable y estar referida a las condiciones de uso en relación con la función del producto.
- Criterios de asignación (físico, energético, económico, entre otros) para el análisis de procesos.
- Definición de emisiones y remociones específicas de GEIs.
- Métodos para abordar categorías específicas de productos.
- Informe del estudio de la HC donde se recopilan los resultados y conclusiones del estudio.
- Revisión crítica con el fin de detallar aspectos a partir de los cuales se podría conseguir mejoras en el análisis.

- Limitaciones del estudio de la HC.
- Posible información adicional sobre limitaciones imprevistas y restricciones.

### **3.3.2 Análisis del inventario del ciclo de vida para la HC.**

Es la fase que implica la recopilación de los datos y los procedimientos de cálculo para cuantificar las entradas y salidas de todos los procesos incluidos dentro de los límites del sistema.

Se precisa que los datos cumplan una serie de condiciones, por lo que deben ser [15]:

- Validados para confirmar y demostrar que se cumple con los requisitos de calidad.
- Calculados tomando como base de cálculo el flujo de referencia establecido con el objetivo y alcance de estudio.
- Relacionados con la unidad funcional.

Además, en esta etapa, las decisiones, en relación con los datos a incluir, deben estar basadas en un análisis de sensibilidad y los límites iniciales del sistema deben ser revisados con la posibilidad de modificarlos para la mejora del estudio [15].

### **3.3.3 Evaluación del impacto del ciclo de vida.**

Es la fase en la que el inventario de entradas y salidas es transformado a impactos ambientales potenciales.

Cada GEI emitido y removido debe ser multiplicado por el potencial de calentamiento global de 100 años propuesto por el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés). Estos valores deben ser modificados de acuerdo con los últimos valores que hayan sido proporcionados por el IPCC [15].

### **3.3.4 Interpretación del ciclo de vida.**

Esta última fase debe estar compuesta por los siguientes pasos:

- Identificación de las cuestiones significativas basada en el análisis de los resultados.
- Evaluación que tenga en cuenta la integridad, sensibilidad y pruebas de consistencia.
- Conclusiones, limitaciones y recomendaciones.

Además, los resultados del inventario y la evaluación del impacto del ciclo de vida deben ser interpretados de acuerdo con el objetivo y el alcance del estudio.

# 4 HUELLA DE CARBONO

---

## 4.1 Huella de carbono de planta piloto de reciclado de fosfoyesos (alternativa 2).

### 4.1.1 Objetivo y alcance.

El objetivo del presente estudio es determinar la contribución potencial al calentamiento global (expresado en unidades de CO<sub>2</sub>-eq) del proceso de captura de carbono, llevado a cabo en una planta piloto capaz de valorizar el residuo de fosfoyeso mediante su transformación como agente de secuestro de CO<sub>2</sub>.

Para el cálculo de la HC, se considera que la función principal de la planta es el tratamiento del residuo de fosfoyesos, por lo que se toma como unidad funcional 1 tonelada tratada de dicho residuo y como flujo de referencia el caudal de entrada de fosfoyesos (10 kg/h) a la planta.

Se ha llevado a cabo un estudio de HC parcial, con una aproximación de la cuna a la puerta (gradle to gate), considerando al residuo de fosfoyeso como materia prima y sin tener en cuenta el tratamiento ni la gestión de los productos derivados del proceso. Sí se tiene en consideración el suministro de materias primas a la planta, que será analizado a la hora de contabilizar el impacto potencial sobre la categoría estudiada, por lo que se han necesitado datos externos, referentes al consumo y emisiones, de los proveedores de dichas materias.

Las emisiones de GEIs consideradas han sido las siguientes:

- Emisiones directas producidas por el transporte del residuo de fosfoyesos desde las balsas a la planta, realizado por la empresa gestora de esta.
- Emisiones indirectas, asociadas al consumo de energía eléctrica, procedente de la red de distribución, y al consumo de agua.

El estudio de la HC se limita simplemente a una categoría de impacto, por lo que los resultados no permiten obtener conclusiones acerca de otros impactos ambientales.

### 4.1.2 Análisis del inventario del ciclo de vida.

Como se ha comentado con anterioridad, en esta fase se recopilan todas las entradas y salidas del proceso de estudio. En la Figura 8 se representa un mapa de procesos donde viene esquematizadas las corrientes de entradas y salidas del sistema global. Los datos sobre los flujos de entrada y salida del sistema (Tabla 6) han sido calculados a partir del balance de materia, referenciados a la unidad funcional y teniendo en cuenta las siguientes suposiciones:

- Camiones de 12,86 t de capacidad (Anexo I, apartado A) con un consumo de gasóleo A de 32 L a los 100 km en carga máxima y 28 L a los 100 km en vacío, para el transporte de fosfoyesos. Teniendo en cuenta la distancia recorrida de 95 km, a la ida (camión en carga) como a la vuelta (camión vacío) el consumo de combustible por tonelada de residuo sería de 2,4 L a la ida y 2,1 L a la vuelta.
- La distribuidora de sosa se localiza en Palos de la Frontera, localidad cercana a las balsas de fosfoyesos, por lo que se considera la misma distancia de 95 km. De nuevo, se contabiliza la ida y la vuelta con un consumo medio de 25 L de gasóleo A cada 100 km (descripción del camión en Anexo I, apartado B). Si consideramos que se realizan pedidos de 3,6 t de sosa y asumiendo que por tonelada de fosfoyeso se consumen 0,48 t, el consumo total de gasóleo A por tonelada de residuos de fosfoyeso se estima en 6,3 L.

- La planta piloto cuenta con los siguientes equipos para el tratamiento del residuo:
  - Agitadores magnéticos instalados en los siguientes equipos:
    - Mezclador 1 (dilución del fosfoyeso) alimentado por un caudal total (FY más agua<sup>1</sup>, de 1.250 kg/m<sup>3</sup> de densidad [3])/\*8 de 50 kg/h (48 L/h), un tiempo de residencia ( $t_R$ ) estimado de 90 minutos<sup>2</sup> y un volumen de llenado<sup>3</sup> y sobredimensionado<sup>4</sup> de 72 L y 96 L, respectivamente.
    - Mezclador 2 (dilución de sosa) alimentado por un caudal total (sosa más agua, con una densidad de 1.100 kg/m<sup>3</sup> [17]) de 49 kg/h (44,5 L/h), un  $t_R$  estimado de 60 minutos<sup>2</sup> y un volumen de llenado y sobredimensionado de 44,5 L y 59,3 L, respectivamente.
    - Mezclador 3 (dilución de portlandita) alimentado por un caudal total (portlandita más agua, con una densidad similar al agua) de 81,54 kg/h (81,54 L/h), un  $t_R$  estimado de 120 minutos<sup>2</sup> y un volumen de llenado y sobredimensionado de 163 L y 217,4 L, respectivamente.
    - Reactor 1 (reactor continuo de mezcla perfecta para disolución alcalina del fosfoyeso con sosa), alimentado por un caudal total (con una densidad de mezcla similar al agua) de 97,2 kg/h (97,2 L/h), un  $t_R$  estimado de 3 horas<sup>2</sup> [5] y un volumen de llenado y sobredimensionado de 291,7 L y 389 L, respectivamente.

Es por ello que se han seleccionado cuatro agitadores PG-MAG® (Anexo J, apartado A), dos de ellos para tanques de 20 a 200 L de capacidad, con un motor de 370 W de potencia, empleados para la dilución del residuo de fosfoyesos y de la sosa cáustica, y otros dos para tanques de 200 a 2000 L, con un motor de 550 W, para la dilución de la portlandita y el reactor 1.

- Dos separadores centrífugos con un motor de 1.500 W<sup>5</sup> de potencia (Anexo J, apartado B). Uno para producir una corriente rica en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (thenardita) y otro para eliminar parte de la humedad de la calcita sólida producida.
- 1 tanque con borboteador (reactor 2) que recibe una corriente gaseosa de CO<sub>2</sub>, de cierta pureza, de una planta anexa a presión suficiente para que se produzca el transporte y la reacción de carbonatación. Es por ello que para este equipo no se contabiliza consumo energético alguno.

Sabiendo que la planta operaría en continuo con una capacidad de 10 kg/h de fosfoyeso y que, por tanto, el tiempo necesario para tratar 1 t de residuos (unidad funcional) sería de unas 100 horas, el consumo eléctrico estimado para cada equipo es de 37 kWh, para el mezclador 1 y 2, 55 kWh, para el reactor 1 y mezclador 3, y 150 kWh para las centrífugas. Esto resulta un consumo total de 484 kWh (Tabla 6) por cada tonelada de residuo tratado.

A fin de determinar el potencial de calentamiento global en la evaluación del impacto del ciclo de vida, debido al consumo eléctrico, se supuso que la compañía suministradora será Endesa Energía S.A.

<sup>1</sup> La densidad del agua a 25 °C es de 997 kg/m<sup>3</sup>, pero para simplificar datos se asume 1.000 kg/m<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Datos facilitados por el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla, encargado del diseño y estudio de la planta piloto para el tratamiento de residuos de fosfoyeso, a solicitud de la empresa Captura de CO<sub>2</sub> S.L.

<sup>3</sup> Con el fin de facilitar los cálculos, en el presente trabajo, se han estimado los volúmenes de los equipos mediante el producto entre el cudal alimentado por el tiempo de residencia. Los valores resultantes son aproximados, por lo que para un cálculo más preciso sería necesario realizar un diseño según lo establecido en el capítulo 10 del libro de Coulson & Richardson's [24].

<sup>4</sup> Para sobredimensionar el volumen, se considera que el volumen de llenado corresponde al 75% del real.

<sup>5</sup> La centrífuga seleccionada no ha sido diseñada para la función específica en la planta piloto, pero las características técnicas permiten obtener una aproximación del consumo energético del equipo a instalar.

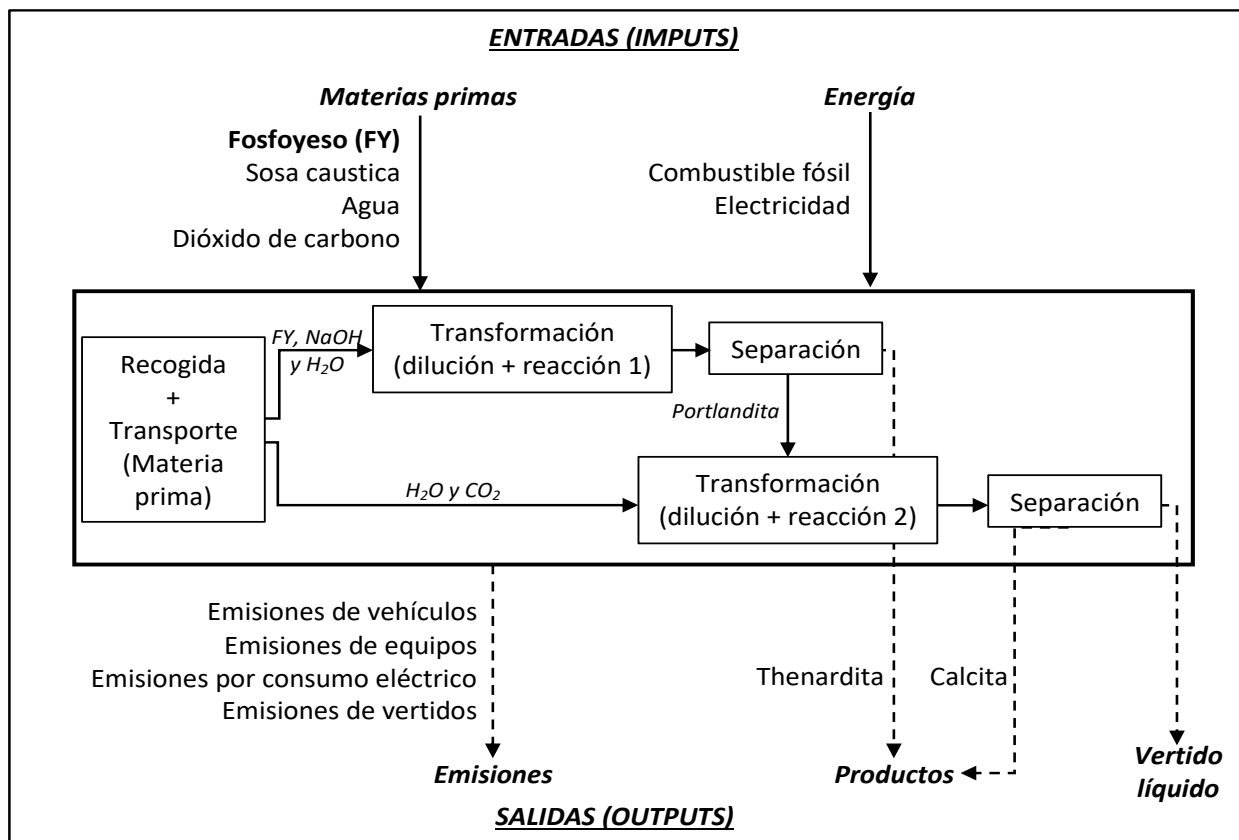


Figura 8. Mapa de procesos con las principales entradas y salidas.

Tabla 6. Inventario de los principales flujos de entrada y salida referidos a la unidad funcional (UF) de 1 tonelada de fosfoyeso (FY).

<b>Flujos de entrada</b>		
Transporte		
- Camiones de fosfoyesos (12,86 t de capacidad)	95	Km/camión
- Camiones de sosa comercial	95	Km/camión
Abastecimiento		
- CO <sub>2</sub>	272,8	kg
- Agua	15,7	m <sup>3</sup>
Tratamiento y captura de carbono		
- Fosfoyeso	1	t
- NaOH	480,1	kg
- Electricidad	484	kWh
<b>Flujos de salida</b>		
- Thenardita	9	t
- Calcita	1,1	t
- Vertido líquido	7,3	t

### 4.1.3 Evaluación del impacto del ciclo de vida.

Una vez recopilado todos los datos en el inventario se evalúa la magnitud y la significancia de los impactos ambientales potenciales del sistema.

Para transformar los datos recogidos en el inventario en resultados de carácter ambiental, se han empleado los factores de emisión (Tabla 7) presentes en el Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (edición 2018), elaborado por la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural según la metodología establecida por las Directrices el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (o en sus siglas en inglés IPCC) de 2006 [18].

*Tabla 7. Factores de emisión de los principales combustibles de vehículos y del mix eléctrico de las principales comercializadoras según el año 2017. Recuperado de: Factores de emisión [18].*

	<b>Factor de emisión (FE)</b>
<b><i>Combustibles vehículos (Unidades FE)</i></b>	
Gasolina (kg CO <sub>2</sub> -eq/L)	2,18
Gasóleo A (kg CO <sub>2</sub> -eq/L)	2,52
GLP (kg CO <sub>2</sub> -eq/L)	1,671
<b><i>Mix eléctrico comercializadoras (Unidades EF)</i></b>	
Endesa Energía S.A (kg CO <sub>2</sub> -eq/kWh)	0,39
Gas Natural Fenosa Renovables (kg CO <sub>2</sub> -eq/kWh)	0
Gas Natural Servicios SDG, S.A (kg CO <sub>2</sub> -eq/kWh)	0,39
Iberdrola Clientes, S.A.U (kg CO <sub>2</sub> -eq/kWh)	0,28

La metodología empleada para calcular la HC consiste en multiplicar cada dato de actividad, recopilado del inventario y el cual define el nivel de la actividad generadora de las emisiones de GEIs (como la cantidad de gas natural utilizado en kWh), por el factor de emisión (FE) que le corresponda, que estima la cantidad de GEIs emitidos por cada unidad del parámetro “dato de actividad” [19].

En el Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero no se ha encontrado factor de emisión alguno por el consumo de agua, pero según datos obtenidos de una hoja de cálculo [20] para determinar automáticamente las emisiones totales en relación al consumo de una instalación, creado por el Departamento de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente, dicho factor se estima en 0,788 kg de CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup> de agua (en este sí se tiene en cuenta otros gases de efecto invernadero a parte del dióxido de carbono).

En la Tabla 8 se muestran los resultados de la HC que producirá la planta, por tonelada de residuo tratado, teniendo en cuenta las suposiciones planteadas en el apartado de análisis del inventario, que tomaremos como datos de actividad, y los factores de emisión que correspondan.

Según los resultados, la HC correspondiente al tratamiento y transformación del residuo de fosfoyeso a un agente de captura de CO<sub>2</sub> se estima en, aproximadamente, 228,3 kg de CO<sub>2</sub>-eq por cada tonelada de residuo.

**Tabla 8.** Emisión de CO<sub>2</sub>-eq, asociada a cada actividad, por cada tonelada de residuo gestionado (valores correspondientes al año 2017).

<b>Dato de actividad</b>		<b>Factor de emisión (FE)</b>	<b>Emisión (kg CO<sub>2</sub>-eq)</b>
<i>Actividad</i>	<i>Consumo</i>		
Transporte de fosfoyeso (gasóleo A)	2,4 l (ida) 2,1 l (vuelta)	2,52 kg CO <sub>2</sub> /L	6 5,2
Transporte de sosa (gasóleo A)	6,3 l (ida y vuelta)	2,52 kg CO <sub>2</sub> /l	15,9
Tratamiento y captura de carbono	484 kWh	0,39 kg CO <sub>2</sub> /kWh	188,8
Agua	15,7 m <sup>3</sup>	0,788 kg CO <sub>2</sub> / m <sup>3</sup>	12,4

#### 4.1.4 Interpretación del ciclo de vida.

La falta de información correspondiente al funcionamiento de la planta piloto ha provocado que el cálculo de la HC se haya realizado a partir de suposiciones y datos provenientes de estudios similares, por lo que dicho análisis solo se puede considerar como una aproximación y un punto de partida para futuros estudios, tras la puesta en marcha de la planta.

Aunque los factores de emisión empleados, presentes en el Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (edición 2018), se hayan considerados con unidades de CO<sub>2</sub>-eq, en realidad estos datos no contabilizan otros GEIs distintos al CO<sub>2</sub> por ser, en general, de un orden de magnitud sustancialmente inferior a las emisiones de dicho gas [18], por lo cual, los resultados obtenidos pueden ser ligeramente inferiores a los reales.

A partir del balance de materia de la planta piloto se ha previsto un secuestro de 227,3 kg de CO<sub>2</sub> por cada tonelada de residuo tratado. Como la HC se ha estimado en unos 228.3 kg de CO<sub>2</sub>-eq por tonelada de fosfoyeso, la emisión de CO<sub>2</sub> es muy cercano a cero (1 kg de CO<sub>2</sub>-eq por tonelada de residuo), por lo que se puede concluir que esta alternativa, aparte de tratar el residuo y convertirlo en productos comercializables, se puede considerar como un proyecto de captura de carbono para reducir la emisión de GEIs.

## 4.2 Comparativa de emisiones de CO<sub>2</sub> de alternativas de gestión de residuo ex situ.

Con los resultados de emisión de CO<sub>2</sub> obtenidos para la planta piloto de reciclado de fosfoyesos, se considera interesante realizar una breve comparación con la propuesta menos sostenible medioambientalmente, basada en el traslado, por carretera, a vertedero de residuos no peligrosos, sin recuperación energética.

Para ello, se propone las minas de Tharsis, localizada a una distancia aproximada de 65 km de las balsas de fosfoyesos, como un espacio idóneo para la construcción de este vertedero.

Para el cálculo de las emisiones se parte de las siguientes suposiciones:

- No se contabilizan las emisiones provocadas por la construcción del vertedero.
- Para el transporte de los fosfoyesos se considera el mismo tipo de camión (Anexo I, apartado A) que el propuesto para la alternativa de reciclado de los fosfoyesos, de 12,86 t de capacidad con un consumo de gasóleo A de 32 L a los 100 km en carga máxima y 28 L a los 100 km en vacío. En este caso el consumo de combustible por tonelada de residuo se estima en 1,6 L la ida (camión en carga) y 1,4 L la vuelta (camión vacío).
- Según un estudio sobre la HC de los tratamientos de gestión de residuos municipales de la ciudad de Madrid [21] el consumo de combustible de la maquinaria móvil utilizada en los vertederos se estima en



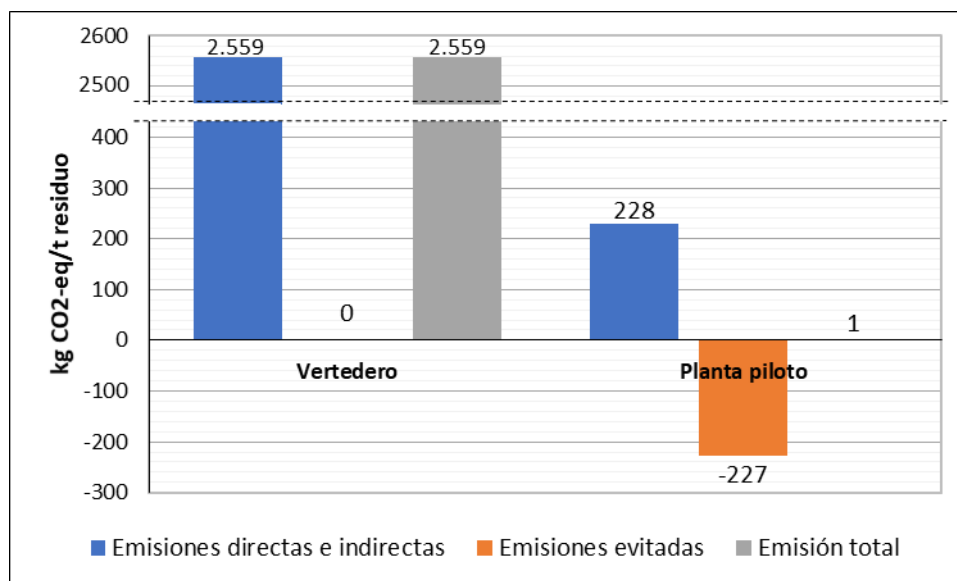
unas 0,8 toneladas por cada tonelada de residuo. Suponiendo que dicho combustible sea gasóleo A el poder calorífico inferior (PCI) es de 43 GJ/t y el factor de emisión de 74,1 kg CO<sub>2</sub>-eq/GJ<sub>PCI</sub> [18].

- Como se aprecia en la Tabla 9, la energía consumida correspondiente a las operaciones en el vertedero es de 3,85 kWh<sup>6</sup> por tonelada de residuo [22].
- Por último, el consumo de agua se estima en unos 761,6 kg (aproximadamente 0,7616 m<sup>3</sup>) de agua por tonelada de residuo [22].

**Tabla 9.** Emisión de CO<sub>2</sub>-eq por cada tonelada de residuo gestionado, asociada a cada una de las actividades realizadas en la propuesta para el traslado de los fosfoyesos a vertedero (valores correspondientes al año 2017).

Dato de actividad		Factor de emisión (FE)	Emisión (kg CO <sub>2</sub> -eq)
<i>Actividad</i>	<i>Consumo</i>		
Transporte de fosfoyeso (gasóleo A)	1,6 l (ida)	2,52 kg CO <sub>2</sub> /l	4
	1,4 l (vuelta)		3,5
Maquinaria en vertedero (gasóleo A)	0,8 t (PCI = 43 GJ/t)	74,1 kg CO <sub>2</sub> /GJ <sub>PCI</sub>	2.549
Operaciones en vertedero	3,85 kWh	0,39 kg CO <sub>2</sub> /kWh	1,5
Agua	761,6 kg	0,788 kg CO <sub>2</sub> / m <sup>3</sup>	0,6

El consumo eléctrico de un vertedero en funcionamiento (3,85 kWh por tonelada de residuo), e incluso contabilizando el tratamiento de lixiviados durante el periodo de post-clausura (257,4 kWh por tonelada de residuo), es inferior al estimado para la planta piloto (484 kWh por tonelada de residuo). Lo que provoca que se produzcan grandes emisiones de GEIs en el vertedero es el consumo de combustible de la maquinaria usada dentro de este (0,8 toneladas de combustible por tonelada de residuo [21]), que corresponde a un 99,6% de las emisiones totales (2.558,6 kg CO<sub>2</sub>-eq por cada tonelada de residuo).



**Figura 9.** Emisiones de CO<sub>2</sub>-eq por tonelada de residuo gestionado de alternativas de depósito en vertedero y planta de reciclado de fosfoyesos.

<sup>6</sup> Teniendo en cuenta el tratamiento de lixiviados durante el periodo de post-clausura (30 años) el consumo eléctrico en operaciones en vertedero es de 257,4 kWh por cada tonelada de residuo gestionado [22].

En la Figura 9 se aprecia la enorme diferencia existente entre las emisiones de GEIs de la alternativa de deposición del residuo en vertedero y la planta piloto.

El equipamiento de la planta mediante un tanque con borboteador, para que se produzca la reacción de carbonatación entre la portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) y el  $\text{CO}_2$ , procedente de una planta anexa, provoca que la cantidad de  $\text{CO}_2$  capturado (227,3 kg  $\text{CO}_2$ -eq/t residuo) se asemeja al emitido por la propia planta (228,3 kg  $\text{CO}_2$ -eq/t residuo), dando como resultado una HC de 1 kg  $\text{CO}_2$ -eq/t residuo, lo que implica, como ya se ha comentado en el apartado del inventario de la huella de carbono, que se considere como un proyecto de secuestro y reducción de emisiones de GEIs, el cual puede ser empleado por una organización con el fin de compensar toda o parte de su huella de carbono.

## 5 CONCLUSIONES

---

La alternativa propuesta del reciclado de fosfoyesos en una planta piloto de captura de carbono se revela como la más interesante para la restauración de una zona muy dañada, debido al acopio de estos residuos en el sistema del estuario Tinto-Odiel, en la provincia de Huelva.

El cálculo de la huella de carbono (HC) de la planta piloto ha permitido que se cumpla con el propósito del presente trabajo cuyo objetivo principal consistía en determinar el balance energético y las emisiones de CO<sub>2</sub> de dicha alternativa.

Si bien es cierto, debido a la falta de información detallada del funcionamiento de la planta piloto proyectada, para determinar la HC se ha recurrido a realizar suposiciones en cuanto a los medios de transporte, equipamiento y empresa suministradora de energía eléctrica. Por esta razón, los datos inventariados para el cálculo de la HC son orientativos y se precisa realizar un nuevo análisis tras la puesta en marcha de la planta.

Las aproximaciones resultantes demuestran que la planta piloto de reciclado de fosfoyeso tiene la capacidad de secuestrar una cantidad de CO<sub>2</sub> muy cercana a la emitida, lo que hace posible evitar prácticamente la totalidad de las emisiones producida por dicha planta (el 99,6%) y, por consiguiente, tener influencia positiva sobre el impacto del calentamiento global. Esto lleva a considerarlo como un proyecto de captura de carbono y de reducción de GEIs, aparte de tratar los residuos de fosfoyeso.

Como ya se comentó en la introducción, la transformación de los fosfoyesos a un agente de secuestro de carbono implica la obtención de sulfato sódico anhidro (thenardita), calcita y un líquido sobrenadante, libre de elementos contaminantes, para vertido. La thenardita y la calcita son subproductos, que con el debido tratamiento pueden ser comercializados. Por un lado, el sulfato sódico se obtiene en solución, pero tras la evaporación del disolvente se obtiene thenardita, que puede ser utilizado en la industria de detergentes o papel. Por otro lado, el principal inconveniente de la calcita son las impurezas contenidas por la transferencia de elementos traza desde los fosfoyesos, por lo que, de acuerdo con los reglamentos europeos, el producto obtenido de calcita es catalogado como material NORM y debe ser controlado para cualquier aplicación comercial. A pesar de ello, el uso de la calcita final de la disolución y la carbonatación del fosfoyeso reducirían significativamente los costos de futuros planes de remediación.

En definitiva, con la instalación de una planta para el reciclado de residuos de fosfoyesos con secuestro de carbono, se conseguiría:

- Trasladar los deshechos de una zona muy dañada para su recuperación ambiental.
- Obtener productos con valor añadido.
- Disminuir el impacto sobre el calentamiento global provocado por las emisiones de CO<sub>2</sub>.
- Servir a las organizaciones como proyecto de compensación de sus emisiones de GEIs.

# REFERENCIAS

---

- [1] Tragsatec, “Documentación Ambiental del Proyecto de recuperación de las balsas de fosfoyesos en las Marismas de Huelva,” 2010.
- [2] Comisión de expertos, “Informe sobre la documentación presentada por Fertiberia, S.A en relación con el "Proyecto de revegetación de las zonas de fosfoyesos".”.
- [3] Egmasa, “Documento 1. Estudio del coste económico y temporal del traslado a vertedero de las balsas de fosfoyesos,” 2010.
- [4] Egmasa, “Informe de inspección de residuos (IP-W-RE-001-10),” 2010.
- [5] C. Cárdenas Escudero, V. Morales Flórez, R. Pérez López, A. Santos and L. Esquivias, “Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO<sub>2</sub> sequestration,” *J. Hazard Mater.*, vol. 196, pp. 431-435, 2011.
- [6] R. Pérez López, J. M. Nieto, I. López Coto, J. Aguado, J. P. Bolívar and M. Santisteban, “Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): From phosphate rock ore to the environment,” *Appl. Geochem.*, vol. 25, pp. 705-715, 2010.
- [7] C. Dueñas, M. Fernández, S. Cañete and M. Pérez, “Radiological impacts of natural radioactivity from phosphogypsum piles in Huelva (Spain),” *Radiat. Meas.*, vol. 45, p. 242–246, 2010.
- [8] EQUO Huelva, “La radiación en las balsas de fosfoyesos: una evidencia oculta bajo la alfombra de la vergüenza”.
- [9] Mesa de la Ría, “Alegaciones y propuestas de Mesa de la Ría de Huelva al Proyecto constructivo según las directrices de Ingeniería Básica para la Clausura del Apilamiento de Fosfoyesos para Fertiberia de ARDAMAN & Associates,” 2015.
- [10] I. S. A. Romero Hermida, R. Pérez López, R. García Tenorio, L. Esquivias and V. Morales Flórez, “New method for carbon dioxide mineralization based on phosphogypsum and aluminium-rich industrial wastes resulting in valuable carbonated by products,” *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 18, pp. 15-22, 2017.
- [11] Andalucía información, “Inventan técnica para reutilizar los fosfoyesos como material de construcción,” 2012.
- [12] Florida Institute of Phosphate Research (FIPR), “Development of process to manufacture glass/glass-ceramic products from phosphogypsum,” 2006.
- [13] Universidad de Huelva, “Fosfoyesos para la mejora del asfalto,” 2014.
- [14] Mesa de la Ría, “Alegación de la Asociación Mesa de la Ría al Decreto de aprobación del PCA Huelva 2010-2015,” 2011.
- [15] S. Á. Gallego, La huella de carbono de los productos, AENORediciones, 2015.

- [16] Ihobe S.A, “Análisis del ciclo de Vida y huella de carbono,” 2009.
- [17] V. Castillo, “Diseño y cálculo de un agitador de flúidos,” 2013.
- [18] Oficina Española de Cambio Climático (OECC), “Factores de Emisión. Registro de huella de carbono, compensación y proyectos de absorción de dióxido de carbono,” 2018.
- [19] Oficina Española de Cambio Climático (OECC), “Guía para el cálculo de la huella de carbono y para la elaboración de un plan de mejora de una organización,” 2016.
- [20] Cámara de comercia de Aragón, “Cálculo automático de emisiones totales en relación a los consumos energéticos de sus instalaciones”.
- [21] J. Pérez, J. d. Andrés, J. Lumbreras and E. Rodríguez, “Huella de carbono de los tratamientos de gestión de residuos municipales: comparación entre distintos escenarios de gestión,” Madrid, 2016.
- [22] Y. F. Nava, J. d. Río, J. R. Iglesias, L. Castrillón and E. Marañón, “Life cycle assessment of different municipal solid waste,” *J. Clean. Prod.*, vol. 81, p. 178e189, 2014.
- [23] M. Contreras, R. Pérez López, M. J. Gázquez, V. Morales Flórez, A. Santos, L. Esquivias and J. Bolívar, “Fractionation and Fluxes of Metals and Radionuclides During the Recycling Process of Phosphogypsum Wastes Applied to Mineral CO<sub>2</sub> Sequestration,” *Waste Management*, vol. 45, pp. 412-419, 2015.
- [24] Culson and Richardson's, *Chemical Engineering Design*, vol. 6, Elsevier, 2005, pp. 470 - 476.

# ANEXO A. RESULTADOS DEL INFORME DE INSPECCIÓN DE RESIDUOS.

Resultados analíticos de pH, humedad y contenido de metales de las muestras de fosfoyesos extraídas de las zonas de estudio [4].

ZONAS	MUESTRAS	PARÁMETROS		ELEMENTOS TRAZA (mg/kg)													
		Humedad (%p/p)	pH	As	Cd	Cu	Cr	Zn	Hg	Pb	Ni	Ba	Co	Se	Be		
ZONA 3	P01_1	29,9	3,3	11	1,9	9,1	22	10,2	3,2	6,2	8,7	110	0,36	3,4	0,41		
	P01_2	19,5	5,7	14	2,5	10	10	10,1	0,9	3,4	7,6	60	0,38	<2,5	0,29		
	P02_1	20,6	2,6	4,5	1,8	4,8	16	16	3,8	3,7	6,8	110	0,34	3,3	0,37		
	P02_2	29,1	4,4	1,8	0,4	2,5	<2,5	3,2	<0,25	0,72	2,5	10	<0,25	<2,5	<0,25		
	P03_1	35,7	6,3	7	2	8,3	15	11,9	<0,25	11,6	6,3	120	0,28	<2,5	<0,25		
	P03_2	32,8	5,8	6,7	3,8	15,7	10	15	1,3	5,8	7,9	60	0,46	<2,5	0,31		
	P04_1	18,9	4,3	2,7	1,6	2,1	36	5,2	<0,25	3,3	5,6	160	<0,25	<2,5	0,39		
	P04_2	18,2	2,7	1,2	1,9	8,6	24	8,4	2	2,4	6,5	36	0,31	<2,5	0,26		
	P05_1	26,5	4,2	14	3,1	8,8	7,7	11,2	1	5,3	7,6	41	0,34	<2,5	0,3		
	P05_2	20,5	6,8	1,6	1,6	5,2	22	11,9	<0,25	2,5	6,3	50	0,36	<2,5	0,25		
	P06_1	26,7	5,4	9	2,3	7,1	9,7	13,5	<0,25	6	7,1	100	0,4	<2,5	0,26		
	P06_2	19,8	5,9	1,9	0,9	8,2	5,1	8,5	<0,25	8,5	5,9	24	0,65	<2,5	0,27		
ZONA 2	P12_1	30,9	2,7	31	10,3	11,9	47	56	2,3	9,7	11	70	0,8	<2,5	0,5		
	P07_1	25,3	2,9	17	3,2	5,2	22	20	<0,25	3,4	7,2	36	0,6	<2,5	0,38		
	P07_2	25,5	2,8	7,4	1,4	21	15	15	<0,25	12	7,3	60	0,65	<2,5	0,26		
	P08_1	26,7	3,2	9	3,7	4	14	18	<0,25	2,2	6,1	41	0,39	<2,5	<0,25		
	P08_2	27,2	6,2	13	1,6	2,2	24	26	1,6	12,3	5,4	36	1,3	<2,5	0,36		
	P09_1	<0,3	2,7	9	3	4,8	18	16	0,38	3,2	6,3	37	0,39	<2,5	<0,25		
	P09_2	33,7	4	5,3	2,4	4,7	13	23	<0,25	7,4	8,2	60	0,65	<2,5	0,51		
	P10_1	27,9	3,5	7,1	4,2	8,7	17	18	<0,25	3,6	7,2	34	0,4	<2,5	0,33		
	P10_2	18,9	5,6	2,9	1,2	7,9	8,8	8,2	2,4	2,6	7,5	38	0,39	<2,5	0,25		
	P11_1	30	3	10	3,6	11,5	25	19	6,4	4,8	11	120	0,5	<2,5	0,37		
	P11_2	21,8	6	8	1,8	20	12	15	<0,25	3,5	6,9	90	0,35	<2,5	<0,25		

## ANEXO B. ELEMENTOS TRAZA EN FOSFOYESOS SEGÚN CÁRDENAS ESCUDERO ET AL.

---

Contenido de elementos traza, identificados por ICP-MS, en el fosfoyeso bruto [5].

Elementos traza	Contenido (mg/kg)
Cr	3,70
As	3,58
U	3,48
Ni	2,49
V	2,10
Se	1,97
Cd	1,34
Pb	1,20
Zn	0,92
Th	0,69

# ANEXO C. ANÁLISIS DE MUESTRAS DE FOSFOYESOS SEGÚN PÉREZ LÓPEZ ET AL.

Resultados analíticos de pH y contenido de elementos traza, identificados por ICP-MS, de una roca fosfórica (RF) procedente de Marruecos y de las muestras de fosfoyesos extraídas de las zonas de estudio [6].

ZONAS	MUESTRAS	ELEMENTOS TRAZA (mg/kg)															
		PARÁMETRO	As	Cd	Cu	Cr	Zn	Pb	Ni	Fe	Sr	Ti	U	V	Y	Ce	
	RF	6,95	14,70	11	27,1	227	197	11	36	1706	536	77	99	209	198	44	
ZONA 1	PG-1	4,81	n,d	11	3,60	4,24	4,40	1,36	300	476	16	9,67	2,80	128	81,20		
ZONA 2	PG-2	2,42	6,38	2,83	16,80	13,10	10,80	2,67	209	594	11,60	12,80	12,80	142	27,90		
	PG-3	3,80	n,d	1,60	10	1,92	3,60	0,88	300	551	14,40	6,67	2,80	117	26,40		
ZONA 3	PG-4	3,70	n,d	1,39	20,30	2,27	2,78	0,87	287	596	12,70	8,42	4,37	131	37,40		
	PG-5	2,68	8,56	2,31	11,20	9,89	3,19	1,91	217	499	7,58	4,88	5,58	106	19,50		
ZONA 4	PG-6	3,50	n,d	1,40	3,59	2,35	1,99	1,04	120	479	7,98	2,18	2,79	106	30,70		



# ANEXO D. CARACTERÍSTICAS DE PELIGROSIDAD DE RESIDUOS DE FOSFOYESO.

Evaluación de las características de peligrosidad (códigos H) según RD 952/97, según informe de inspección de Egmasa [4].

Características de peligrosidad	Valoración	Resultado
<b>H1 “Explosivo”</b>	Según el ensayo de reactividad de la Orden de 13 de octubre de 1.989 el resultado es negativo para las características de explosividad consistentes en la formación de mezclas potencialmente explosivas con el agua, posibilidad de detonar o reaccionar explosivamente cuando se somete a una fuente energética de iniciación o si se calienta bajo confinamiento o en condiciones normales de presión y temperatura.	<b>NEGATIVO</b>
<b>H2 “Comburente”</b>	Dada la naturaleza del residuo y de sus componentes, no se considera necesaria la realización de este ensayo.	<b>NO EVALUADO</b>
<b>H3-A “Fácilmente inflamable”</b>	Las muestras tienen un punto de inflamación superior a 65°C, por lo que no cumple con los umbrales establecidos por la Orden de 13 de octubre de 1.989.	<b>NEGATIVO</b>
<b>H3-B “Inflamable”</b>		
<b>H4 “Irritante”</b>	Según el ensayo de la Orden de 13 de octubre de 1.989 y el RD 363/1.995, resultado negativo para la irritabilidad dérmica.	<b>NEGATIVO</b>
<b>H5 “Nocivos”</b>	Según el ensayo de la Orden de 13 de octubre de 1989 el resultado del análisis de toxicidad por vía oral es >2.000 mg/kg (valor límite para considerarse la sustancia como nociva de acuerdo con la Orden PRE/2317/2.002)	<b>NEGATIVO</b>
<b>H6 “Tóxicos”</b>	Según el ensayo de la Orden de 13 de octubre de 1989, el resultado de análisis de toxicidad por vía oral es > 2.000 mg/kg (y por tanto superior a 200 mg/kg, valor límite establecido en dicha normativa para este parámetro).	<b>NEGATIVO</b>
<b>H7 “Carcinógeno”</b>	Dada la naturaleza del residuo, se analizan metales como elementos que puedan ser causa de peligrosidad en el residuo. Ninguno de ellos se encuentra en concentración superior al 0,1%, umbral establecido según la Orden MAM/304/2.002, de 8 de febrero, por lo que el residuo no es cancerígeno por contenido en metales.	<b>NEGATIVO POR METALES</b>
<b>H8 “Corrosivo”</b>	Según análisis de la Orden de 13 de octubre de 1.988 y el RD 363/1.995, resultado negativo para este	<b>NEGATIVO</b>

<b>Características de peligrosidad</b>	<b>Valoración</b>	<b>Resultado</b>
	parámetro.	
<b>H9 “Infeccioso”</b>	Esta característica de peligrosidad abarca principalmente a los residuos sanitarios ya que la probabilidad de encontrar sustancias infecciosas o en concentraciones superiores a los niveles naturales en otro tipo de residuo es muy baja. Por tanto, dada la naturaleza del residuo y el propio proceso de producción, puede considerarse como no infeccioso.	<b>NO EVALUADO</b>
<b>H10 “Tóxico para la reproducción”</b>	Dada la naturaleza del residuo, se analizan metales como elementos que puedan ser causa de peligrosidad en el residuo. Ninguno de ellos se encuentra en concentración superior al 5%, umbral establecido por la Orden MAM/304/2.002, de 8 de febrero, por lo que puede concluirse que el residuo no es tóxico para la reproducción por contenido en metales.	<b>NEGATIVO POR METALES</b>
<b>H11 “Mutagénico”</b>	Según el Test de Ames. Este ensayo de mutagénesis se recoge en el Anexo V del Real Decreto 363/95	<b>NEGATIVO</b>
<b>H12 “Sustancias que emiten gases tóxicos al entrar en contacto con aire, agua o un ácido”</b>	Se evalúa en el ensayo de reactividad de la Orden de 13 de octubre de 1.989. En dos de las 23 muestras ensayadas, se detecta el desprendimiento de sulfuros a pH 2 (11 mg/kg y 10 mg/kg en cada muestra). Este valor está muy por debajo del valor umbral provisional establecido por la USEPA en los años 80, de 500 mg/kg, por lo que se considera despreciable.	<b>NEGATIVO</b>
<b>H13 “Sustancias susceptibles, después de su eliminación, de dar lugar a otra sustancia por un medio cualquiera”</b>	Esta característica de peligrosidad no es una propiedad intrínseca al residuo, sino que depende del tratamiento concreto que se utilice para su eliminación. En España no existe ningún criterio oficial para la valorización de los peligros asociados a esta característica.	<b>NO EVALUADO</b>
<b>H14 “Peligroso para el medio ambiente”</b>	Según el ensayo de la Orden de 13 de octubre de 1.989 el valor obtenido en todas las muestras es > 450.000 mg/L (superior al límite establecido de 3.000 mg/l en esta normativa).	<b>NEGATIVO</b>

# ANEXO E. RADIOACTIVIDAD DE LOS FOSFOYESOS.

Resultados del estudio de radioactividad de C. Dueñas et al. (2009) [7].

## A) Actividad radiactiva de radionúclidos.

Zone	Description	$^{226}\text{Ra}$ (Bq kg $^{-1}$ )	$^{40}\text{K}$ (Bp kg $^{-1}$ )	$^{232}\text{Th}$ (Bq kg $^{-1}$ )	Number of samples
PG piles	South pond	560 ± 80	30 ± 3	8 ± 2	5
	North pond	640 ± 90	20 ± 2	7 ± 2	4
	Diving line	740 ± 60	50 ± 6	< 8	3
Unrestored Zone	Parcel 6	540 ± 50	< 35	< 8	3
	Parcel 7	520 ± 45	70 ± 7	14 ± 5	5
	Parcel 8	660 ± 60	< 35	< 8	4
Restored Zone	Parcel 10	23 ± 3	360 ± 40	14 ± 5	4
	Parcel 5	50 ± 10	230 ± 25	13 ± 5	5
	Parcel 9	180 ± 60	170 ± 20	< 8	4
	Parcel 4	210 ± 25	< 90	10 ± 4	4
	Parcel 2	18 ± 5	200 ± 20	25 ± 6	3
	Parcel 8	17 ± 5	300 ± 25	20 ± 5	4

## B) Valores de actividad de radio equivalente, índice de nivel representativo, la tasa de dosis total absorbida en el aire debido a la radiación gamma y dosis efectivas de exposición para el público y el trabajador.

Zone	Description	Raeq (Bq kg $^{-1}$ )	Level Index (I $_r$ )	Dosis Rates (nGy/h)	Exposure effective doses (μSv/y) public	Exposure effective doses (μSv/y) worker
PG piles	South pond	574	1.9	247	303	254
	North pond	652	2.2	280	344	289
	Diving line	755	2.5	325	399	335
Unrestored Zone	Parcel 6	554	1.8	239	293	246
	Parcel 7	545	1.8	235	289	242
	Parcel 8	674	2.3	290	356	299
Restored Zone	Parcel 10	71	0.3	34	42	35
	Parcel 5	86	0.3	40	49	41
	Parcel 9	204	0.7	90	110	92
	Parcel 4	231	0.8	101	123	104
	Parcel 2	69	0.3	33	40	34
	Parcel 8	69	0.3	33	41	34

# ANEXO F. COSTE ECONÓMICO Y TEMPORAL DEL TRASLADO DE LOS FOSFOYESOS A VERTEDERO.

Para la realización del estudio del coste económico y temporal del traslado a vertedero de las balsas de fosfoyesos, realizado por EGMASA en 2010 [3], ha sido necesario la elaboración de una serie de hipótesis de trabajo que permiten dar unas cifras orientativas de inversión, costes de explotación, clausura y post-clausura y, en definitiva, un coste aproximado para llevar a cabo la ejecución de la alternativa.

El análisis se ha realizado atendiendo a los siguientes supuestos:

- El fosfoyeso es un residuo no peligroso.
- La superficie aproximada ocupada por las balsas de fosfoyesos es de 1.200 hectáreas.
- El volumen de fosfoyesos calculado asciende a 100 millones de toneladas.
- La profundidad del nivel freático se sitúa entre 1 y 3 metros de profundidad desde cota de la marisma (cota 0 original).
- Un 30% de los materiales se encuentran en zona saturada (por debajo del nivel freático) lo que obliga a realizar un “apantallamiento” de las excavaciones con rebajamiento del nivel freático mediante bombeo para proceder a su extracción. Asimismo, debido a este hecho, la alta humedad (saturación) que presentarán los fosfoyesos extraídos de esta zona, hará necesario llevar a cabo un tratamiento “on site” (en el propio emplazamiento) de deshidratación mediante filtros prensa, para adecuarlos al transporte mediante camión bañera homologado.

Descripción	Superficie (Ha)	Toneladas
Apantallamiento	360	
Extracción y carga directa		70.000.000
Extracción y tratamiento on site		30.000.000
Carga desde acopio “tratados”		30.000.000

- Se precisa de 10 nuevos depósitos de 8.000.000 m<sup>3</sup>, cada uno, para acoger la cantidad total de fosfoyesos. Estos se instalarán a una distancia no superior a 100 km de la planta de Fertiberia.
- Se ha estimado por tanto una plantilla total para operar el vaso de 12 personas. 6 estarían directamente vinculadas con el vaso y otras 6 formarían parte de la estructura general.
- Al desconocerse totalmente el balance hídrico del área donde se ubicará el vaso y tomando como referencia que los fosfoyesos tienen una humedad del 30%, se ha considerado una producción anual de 30.000 m<sup>3</sup> de lixiviados, con un coste unitario de tratamiento en planta de 10 €/m<sup>3</sup>.
- Generalmente, el coste de clausura se calcula mediante una provisión que anualmente se consigna como gasto, si bien su materialización se realiza al final de la vida del vaso. En el caso de las labores de mantenimiento post-clausura, el coste se modeliza con una previsión anual de aumento de IPC. Además, a lo largo de los 30 años siguientes a su clausura será necesario llevar a cabo un plan de vigilancia y control del vaso de acuerdo a la normativa vigente. Para este cálculo se ha modelizado el coste con un aumento lineal medio del IPC del 2,5 %.

En resumen, los costes asociados a la ejecución de esta alternativa se pueden observar en siguiente tabla:

CONCEPTO	IMPORTE	TOTAL €
EXTRACCIÓN Y CARGA EN ORIGEN.....	<b>1.046.650.176,00</b>	<b>1.046.650.176,00</b>
TRANSPORTE RESIDUO NO PELIGROSO.....	<b>749.034.000,00</b>	<b>749.034.000,00</b>
CONSTRUCCIÓN NUEVO DEPÓSITO.....	<b>31.111.495,69</b>	<b>311.114.956,92</b>
conformado del vaso.....	18.001.830,00	180.018.300,00
impermeabilización.....	9.581.467,57	95.814.675,72
accesos y viales.....	88.725,31	887.253,15
obra civil.....	824.032,03	8.240.320,26
balsa de lixiviados.....	11.039,98	110.399,80
otros.....	450.000,00	4.500.000,00
ingeniería y asesoramiento técnico.....	300.000,80	3.000.008,00
licencia de obra.....	1.385.000,00	13.850.000,00
dirección de obra.....	109.400,00	1.094.000,00
terreno.....	360.000,00	3.600.000,00
EXPLOTACIÓN NUEVO DEPÓSITO.....	<b>27.818.064,00</b>	<b>278.180.640,00</b>
personal.....	11.280.000,00	112.800.000,00
tratamiento lixiviados.....	9.000.000,00	90.000.000,00
maquinaria.....	4.471.200,00	44.712.000,00
electricidad.....	756.864,00	7.568.640,00
gastos generales.....	2.310.000,00	23.100.000,00
SELLADO DEL DEPÓSITO.....	<b>14.124.102,66</b>	<b>141.241.026,60</b>
RECUPERACIÓN PAISAJÍSTICA.....	<b>727.611,65</b>	<b>7.276.116,55</b>
MANTENIMIENTO POSCLAUSURA 30 AÑOS.....	<b>1.321.260,79</b>	<b>13.212.607,94</b>
<b>TOTAL</b>		<b>2.546.709.524,01</b>

# ANEXO G. FRACCIONAMIENTO Y FLUJO DE IMPUREZAS PELIGROSAS EN EL PROCESO DE CAPTURA DE CARBONO.

Resultados recuperados del estudio de M. Contreras, et al. (2014) [23]

**A)** Concentraciones medias de elementos principales (% en peso) y elementos traza (mg/kg) en el proceso experimental. Fosfoyeso (PG), portlandita (S1), thenardita (S2), calcita (S3) y residuos sólidos secos procedentes de la fracción líquida final.

	Raw materials		Alkaline dissolution (PG + NaOH → S1 + S2)			Carbonation Process (S1 + CO <sub>2</sub> → S3 + S4)		Soil
	PG (1.00 g)	+ NaOH (0.47 g)	S1 (0.49 g)	+ S2 (0.94 g)	S3 (0.50 g)	+ S4 (0.022 g)		
<b>Major element</b>								
CaO	36.6	< 0.01	73.3	0.7	59.4	13.8	3.44	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.184	< 0.01	0.31	< 0.01	0.25	< 0.01	14.17	
SO <sub>3</sub>	51.53	< 0.01	5.6	38	4.8	< 0.01	-	
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.328	< 0.01	0.668	< 0.01	0.57	< 0.01	0.16	
K <sub>2</sub> O	0.030	0.031	0.040	0.031	0.04	< 0.01	2.68	
Na <sub>2</sub> O	0.13	98	3.4	45	2.5	40.5	2.86	
SiO <sub>2</sub>	0.61	< 0.01	0.86	1.0	0.7	< 0.01	-	
<b>Trace elements</b>								
Sr	435	< 0.01	611	115	476	< 0.1	3.48	
Y	79	< 0.01	152	< 0.1	130	< 0.1	21	
Cd	0.7	< 0.01	1.7	< 0.1	1.65	< 0.1	0.09	
V	4.5	< 0.01	7.0	< 0.1	6.0	8.5	97	
Cr	10.8	2.2	25.3	5.0	19.1	9.3	92	
Ag	0.66	0.17	1.4	0.15	1.3	0.22	65	
Se	3.8	< 0.1	7.1	0.75	6.7	2.3	0.09	
Zn	7.6	1.0	11.6	3.15	13.0	36.6	67	
As	1.9	0.30	3.2	0.6	2.9	1.85	4.8	
La	35.5	< 1.0	87.7	0.2	100	< 0.1	17	
Pb	4.1	< 0.5	9.7	< 0.5	10.2	< 0.5	17	
Cu	8.4	1.3	11.7	2.8	11.1	1.9	28	

**B)** Concentraciones (C) de actividad radiactiva promedio de los radionucleidos (Bq kg<sup>-1</sup> en peso seco) de fosfoyeso (PG), portlandita (S1), thenardita (S2) y calcita (S3).

	Raw materials		Alkaline dissolution		Carbonation
	PG	+ NaOH	S1	+ S2	S3
C (Bq kg <sup>-1</sup> )					
<sup>210</sup> Pb/ <sup>210</sup> Po	554	< 0.2	1104	21	1124
<sup>234</sup> Th	63.5	< 0.2	118	< 3.2	114
<sup>232</sup> Th	7.5	< 0.2	16	< 2.2	16
<sup>230</sup> Th	502	< 0.2	946	12	853
<sup>226</sup> Ra ( <sup>214</sup> Pb)	670	< 0.2	1451	< 9.2	1420
<sup>238</sup> U	68	< 0.2	143	1.5	128
<sup>40</sup> K	< 18	< 15	< 20	< 16	< 15

# ANEXO H. BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA.

El principio fundamental de todos los balances de energía es la Primera Ley de la Termodinámica o ley de conservación de la energía. En su forma general, esta Ley señala que la velocidad a la cual las corrientes de entrada llevan energía (potencial, cinética e interna) al sistema, menos la velocidad a la cual la energía sale del sistema a través de las corrientes de salida, más la velocidad a la que la energía entra al sistema en forma de calor, más la velocidad a la cual se hace trabajo sobre el sistema, es igual a la velocidad de acumulación de energía (potencial, cinética e interna) en dicho sistema **Fuente especificada no válida..**

$$Q + W - \Delta(U+Ep+Ec) = \Delta E$$

Donde  $\Delta E$  es el término de acumulación energía,  $\Delta(U+Ep+Ec)$ , corresponde a los cambios de energía que experimenta en los estados inicial y final, mientras que  $Q$  y  $W$  corresponde a la energía transferida al entorno en forma de calor y trabajo, respectivamente **Fuente especificada no válida..**

Como el sistema de estudio se considera estacionario, no existe acumulación, por lo que  $\Delta E=0$ . Además, como regla general, en los procesos termoquímicos las energías cinética y potencial cambian muy poco con respecto a las variaciones de energía interna, por lo que ambos tipos de energía no se tienen en consideración. De esta forma, la ecuación quedaría de la siguiente manera:

$$Q + W - \Delta U = 0$$

Por último, como el proceso se mantiene a volumen y presión constante, es decir, no existe trabajo, y se considera adiabático (sin intercambio de calor con el entorno), el balance de energía solo dependerá de la variación de energía interna del sistema, que es función de la variación de temperatura y de la energía de reacción química, entre otras.

$$\Delta U = 0 \rightarrow \Delta H + \Delta H_r = 0$$

$$\Delta H = \sum m_i \cdot c_{pi} \cdot \Delta T$$

$$\Delta H_r = \sum n_{pj} \cdot \Delta H_{f,pj} - \sum n_{ri} \cdot \Delta H_{f,ri}$$

Donde  $\Delta H$  es la variación de energía en forma de calor producido en el sistema debido a un cambio de temperatura ( $m_i$  es la cantidad de compuesto  $i$  en Kmol,  $c_{pi}$  es el calor específico de la sustancia  $i$  en Kcal/Kmol·K y  $\Delta T$  es la variación de temperatura inicial y final) y  $\Delta H_r$  es la entalpía de reacción estándar, que se define como el calor cedido o ganado por una reacción a 25 °C y 1 atm y se expresa como el sumatorio de entalpías de formación estándar de los productos ( $n_{pj}$  es la cantidad de producto  $j$  formado en Kmol y  $\Delta H_{f,pj}$  es la entalpía de formación de estándar del producto  $j$ ) menos el de reactivos ( $n_{ri}$  es la cantidad de reactivo  $i$  en Kmol y  $\Delta H_{f,ri}$  es la entalpía de formación de estándar del reactivo  $i$ ).

Por medio de esta última ecuación se ha podido determinar las temperaturas de las corrientes de salida de los reactores del proceso:

- **Reactor 1.**

		Reacción 1			
		CaSO <sub>4</sub>	+ 2NaOH	↔	Ca(OH) <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Flujos en kmol					
Entra	0,052			-	-
Reacciona	0,052		0,103	0,052	0,052
Sale	-		-	0,052	0,052



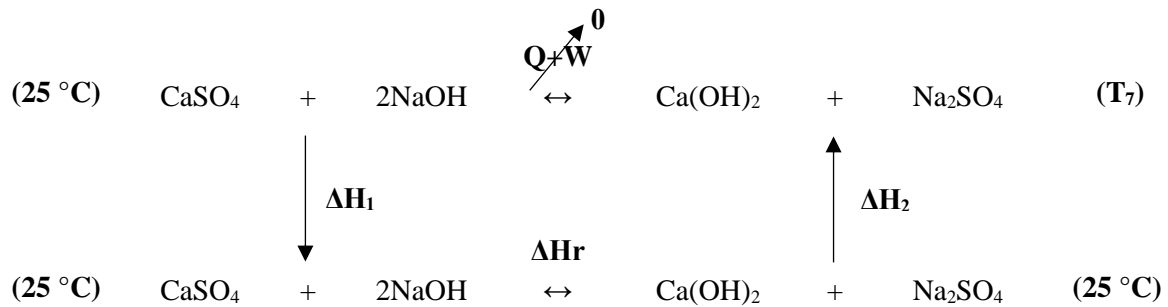
o Balance de materia:

	Entrada (3 + 6) <sup>a</sup>		Salida (7)		Generación		Desaparición	
	kmol/h	kg/h	kmol/h	kg/h	kmol/h	kg/h	kmol/h	kg/h
CaSO <sub>4</sub>	0,052	7,031	-	-	-	-	0,052	7,031
H <sub>2</sub> O	4,827	86,963	4,827	86,963	-	-	-	-
NaOH	0,103	4,131	-	-	-	-	0,103	4,131
Ca(OH) <sub>2</sub>	-	-	0,052	3,827	0,052	3,827	-	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	0,052	7,336	0,052	7,336	-	-
Otros Na	*	0,001	*	0,001	-	-	-	-
Otros desc	*	0,859	*	0,859	-	-	-	-

<sup>a</sup>Corrientes

\*Peso molecular desconocido.

o Balance de energía:



$$\Delta H_1 + \Delta H_r + \Delta H_2 = 0$$

o  $\Delta H_1 = 0$  (ya que no existe variación de temperatura)

$$\Delta H_r = m_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot \Delta H_{f,\text{Ca(OH)}_2} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot \Delta H_{f,\text{Na}_2\text{SO}_4} - m_{\text{CaSO}_4} \cdot \Delta H_{f,\text{CaSO}_4} - m_{\text{NaOH}} \cdot \Delta H_{f,\text{NaOH}}$$

$$\begin{array}{cccccccc}
 \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} \\
 0,052 \text{ Kmol} & -235.800 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}} & 0,052 \text{ Kmol} & -330.500 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}} & 0,052 \text{ Kmol} & -338.740 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}} & 0,103 \text{ Kmol} & -102.000 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}}
 \end{array}$$

$$\Delta H_r = -1216,765 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_2 = (m_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot cp_{\text{Ca(OH)}_2} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot cp_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \cdot (T_7 - T_{\text{ref}})$$

$$\begin{array}{cccccc}
 0,052 \text{ Kmol} & -21,4 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}\cdot\text{K}} & 0,052 \text{ Kmol} & -32,8 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}\cdot\text{K}} & ? & 25^\circ\text{C}
 \end{array}$$

$$\Delta H_r + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \Delta H_r + (m_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot cp_{\text{Ca(OH)}_2} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot cp_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \cdot (T_7 - T_{\text{ref}}) = 0 \Rightarrow$$

$$T_7 = \frac{-\Delta H_r}{m_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot cp_{\text{Ca(OH)}_2} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot cp_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} + T_{\text{ref}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_7 = 38,566^\circ\text{C}$$

• **Reactor 2.**

En primer lugar, se determina la temperatura de la corriente de salida del mezclador (corriente 11) sabiendo que el calor cedido por la portlandita debe ser igual al calor tomado por el agua, por lo que:

$$Q_{\text{cedido}} = Q_{\text{tomado}} \rightarrow m_P \cdot cp_P \cdot (T_9 - T_{11}) = m_A \cdot cp_A \cdot (T_{11} - T_{10})$$

$$\begin{matrix} \text{8,653 Kg} & 2,6 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}\cdot\text{K}} & 25,9^\circ\text{C} & \text{72,886 Kg} & 4,18 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}\cdot\text{K}} & 25^\circ\text{C} \end{matrix}$$

**→ T<sub>11</sub> = 25,062 °C**

Una vez conocida dicha temperatura y la de la corriente 12 (25°C), que transporta CO<sub>2</sub> se puede determinar la temperatura de la corriente 13:

Reacción 2					
	Ca(OH) <sub>2</sub>	+	CO <sub>2</sub>	↔	CaCO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
Flujos en kmol					
Entra	0,052		0,062		-
Reacciona	0,052		0,052		0,052
Sale	-		0,010		0,052

○ Balance de materia:

	Entrada (11 + 12) <sup>a</sup>		Salida (13)		Generación		Desaparición	
	kmol/h	kg/h	kmol/h	kg/h	kmol/h	kg/h	kmol/h	kg/h
H <sub>2</sub> O	4,248	76,531	4,300	77,461	0,052	0,930	-	-
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,052	3,827	-	-	-	-	0,052	3,827
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,002	0,322	0,002	0,322	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	0,062	2,727	0,010	0,454	-	-	0,052	2,289
CaCO <sub>3</sub>	-	-	0,052	5,169	0,052	5,169	-	-
Otros Na	*	0,001	*	0,001	-	-	-	-
Otros desc	*	0,859	*	0,859	-	-	-	-

<sup>a</sup>Corrientes

\*Peso molecular desconocido.



# ANEXO I. CARACTERÍSTICAS DEL TRANSPORTE.

A) Camión para el transporte de fosfoyesos. Recuperado de: <http://hytruck.es/2-1-6-4-tipper-truck.html>

## Camión volquete 6×4 Kingkan Hongyan

Camión volquete 6×4 Kingkan Hongyan

El Camión volquete 6×4 Kingkan Hongyan tiene una gran capacidad de carga, cuenta además con una viga resistente a la flexión y un puente de acero fundido fabricado para resistir cargas muy pesadas. Este camión volquete se caracteriza por su excelente resistencia a la corrosión, gracias a su pintura por proceso de electroforesis, nuestro camión volquete 6 x 4 se fabrica con el bastidor más amplio en China.



### Especificaciones técnicas del 6×4 Tipper Truck

Modelo	CQ3254HMG364E	CQ3254HMG384	CQ3254HTG384
Modelo del chasis	CQ3254HMG364E	CQ3254HMG384	CQ3254HTG384
Tipo de vehículo	6×4		
Distancia entre ejes,	3600 + 1350 mm	3825 + 1350 mm	3825 + 1350 mm
Peso bruto del vehículo	25000 Kg		
Peso del vehículo vacío	12010 Kg	12090 Kg	12090 Kg
Máxima carga útil	12860 Kg	12780 Kg	12780 Kg
Máximo peso del remolque	--		
Dimensiones exteriores	Largo	8015, 8115 mm	8475, 8675 mm
	Ancho	2500 mm	
	Alto	3510 mm	
Dimensiones de la caja de carga	Largo	5200, 5400 mm	5400, 5600, 5800, 6200 mm
	Ancho	2300 mm	
	Alto	1500 mm	
Velocidad máxima	80 Km/h		
Pendiente máxima	35-38%		
Consumo de combustible	28-32 L/100 Km		
Motor	WP10.290E32, WP10.310E32	WP10.290E32, WP10.310E32	WP10.340E32, WP10.336
Embrague	Φ430 resorte tipo diafragma		
Caja de cambios	10JSD120,10JSD140	10JSD120,10JSD140	10JSD140
Cabina	Nueva cabina Kingkan, Compartimento individual , con A/C		
Resorte No. (F/R)	9/12		
Dirección	CQ8111D ZF Tecnología de dirección de válvula rotativa		
Eje de tracción	Eje de reducción doble en acero fundido 5.73		
Bastidor	865 × 317 × (8+8)		
Llantas	11.00-20, 12.00-20, 11.00R20, 12.00R20		
Emisiones STD	EURO III	EURO III	EURO III
Boletín N °	226	226	226
Las especificaciones anteriores son sólo para su uso como referencia, si desea hacer un pedido, por favor contáctenos.			

**B)** Camión para el transporte de sosa. Recuperado de: <https://www.solocamion.es/scania-p280-eev/2/>

## **FICHA TÉCNICA**

**MOTOR:** DC9 5 cilindros en línea Euro 5

**INYECCIÓN:** Electrónica Scania XPI

**CILINDRADA:** 8,9 litros+

**POTENCIA MÁXIMA:** 280 CV a 1.900 rpm

**PAR MÁXIMO:** 1.400 Nm de 1.100 a 1.350 rpm

**CAMBIO:** Automático, Scania GR875 Opticruise 8+1 velocidades

**SUSPENSIÓN DELANTERA:** Neumática con regulación electrónica

**SUSPENSIÓN TRASERA:** Neumática con regulación electrónica

**DIRECCIÓN:** Asistida

**FRENOS DELANTEROS:** Discos ventilados

**FRENOS TRASEROS:** Discos ventilados

**TARA:** 8.000 kg

## **CONSUMO**

Datos extraídos de la prueba realizada por nuestro departamento técnico en el nº 226 de SOLO CAMIÓN.

**Km recorridos:** 220,5

**Velocidad media:** 83,21 km/h

**Consumo medio:** 24,72 l/100 km

# ANEXO J. CARACTERÍSTICAS DE EQUIPOS.

A)

## PG-MAG<sup>®</sup>, magnetic agitators

### for mixing under aseptic conditions

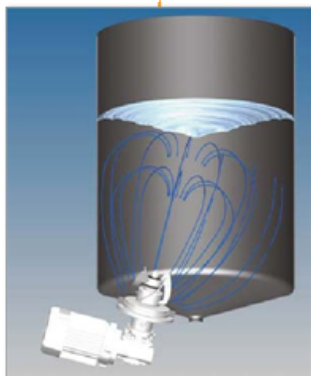


Relating our know-how of sanitized process to our background expertise in agitation via the MORITZ division, PIERRE GUERIN provides the PG-MAG™ range, a new generation of bottom mounted shaft agitators with magnetic coupling, for your process applications.

This system is particularly adapted to pharmaceutical and food industries formulation and storage tanks, and for applications requiring strict asepsis, and efficient agitation with cleaning in place.

#### Main Benefits

- the PG-MAG™ agitation system ensures perfect sealing (absence of mechanical seal and lubrication systems) and elimination of contamination risk
- design and construction of this equipment meets quality requirements of CGMP and EHEGD: cleaning and sanitation in place capability, self draining, no dead zone, surface finish  $Ra \leq 0.8 \mu\text{m}$  with ~~with~~ electro polished mixing head (option:  $Ra \leq 0.4 \mu\text{m}$  with electro polished, bell), material traceability for all contact parts
- the design of the mixing provides a maximal flow rate for low operating speeds, that will achieve homogenous mixing with minimal shear effects
- the range is composed of only 3 models for volumes from 20 liters to 20 000 liters requiring stocking of a minimal number of spare parts
- systems are delivered with complete documentation, supporting validation requirements



Tank volume (l)	20-200	200-2 000	2 000-20 000
Power (kW)	0.37	0.55	3.0
Speed (rpm)	80-496	80-496	80-496

Information suitable for liquids having approximately viscosity and density such water

#### Material

- stainless steel EN 1.4404 - 316L for all contact parts  
*option: EN 1.4435*
- bearing ring in silicon carbide  
*option: Peek*
- magnet in Samarium Cobalt
- gasket in EPDM - Other on request
- material certificate 3.1

#### Finishing

- finishing of all wetted parts:  $Ra \leq 0.8 \mu\text{m}$   
*option:  $Ra \leq 0.4 \mu\text{m}$  electropolished*

#### Other Available Options

- bell assembly on removable flange'
- bell housing ~~extension~~ for insulated tank bottoms
- speed sensor
- motor with integrated frequency inverter
- control Box
- magnetic retaining device for sterilization in autoclave
- dismantling tool (PG-MAG-1B & 10B)



**B) Centrifuga.** Recuperado de: [https://www.alibaba.com/product-detail/Disc-stack-auto-discharge-centrifuge-cream\\_1786970280.html?spm=a2700.galleryofferlist.normalList.176.66656fdewmVAZN](https://www.alibaba.com/product-detail/Disc-stack-auto-discharge-centrifuge-cream_1786970280.html?spm=a2700.galleryofferlist.normalList.176.66656fdewmVAZN)



**Disc stack auto discharge centrifuge cream separator**

Disc separator is to absorb Russia and Sweden disc separator technology and developed products.

Mainly used in biological medicine, Chinese medicine agent, antibiotic, protein, spices, vitamin, etc., can also be used for other similar material of liquid - solid separation in the clarification of light phase and solid phase concentration process. Separator design, manufacture and test for the GB10897 and GB10898 execution in strict accordance with national standards.

**Compared with similar products, its features are:**

- Bring the fuselage short, small volume, easy to workers operation, less space of workshop.
- Bring the motor power is small, low power consumption.
- Bring about centrifuges centripetal pump structure is adopted for export, discharge of liquid can be directly transported to the downstream equipment.
- Bring discharge way has two options, either with PLC automatic control, and can be manually controlled.
- Bring in the drum adopts special structure, large quantity, clarify the effect is good.

**Technical parameter:**

Type	PJLDH5	PJLDH15	PJLDH30	PJLDH50
Capacity	500-1000 L/h	1500 L/h	3000 L/h	5000 L/h
Drum diameter	230 mm	300 mm	400 mm	475 mm
Drum speed	7540 rpm	7320 rpm	6500 rpm	6000 rpm
Power	1.5 kw	4 kw	5.5-7.5 kw	11 kw
Discharge way	Automatic PLC control	Automatic PLC control	Automatic PLC control	Automatic PLC control
Pressure	100-250 kpa	100-300 kpa	100-350 kpa	100-350 kpa
Working condition	Semi-closed	Semi-closed	Semi-closed	Semi-closed
Weight	120 kg	450 kg	650 kg	1100 kg
Size	700*550*800 mm	800*600*1250 mm	1100*650*1550 mm	1100*850*1600 mm