

## Estudio de la vaporización de elementos traza durante la combustión de barros cloacales

### Study of trace elements vaporization during the sewage sludge combustion

*Rosa Rodríguez<sup>1\*</sup>, Carlos Palacios<sup>1</sup>, Daniel Gauthier<sup>2</sup>, Stella Udaquiola<sup>1</sup>, Osvaldo Martínez<sup>3</sup>, Germán Mazza<sup>4</sup>, Gilles Flamant<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Instituto de Ingeniería Química- Universidad Nacional de San Juan, Libertador 1109 (O) 5400, S. Juan, Argentina.

<sup>2</sup>PROMES-CNRS, 7 Rue du Four Solaire, 66120 Odeillo, Font-Romeu, France.

<sup>3</sup>CINDECA-CONICET, Univ. Nac. La Plata, Calles 1 y 47 1900, La Plata, Argentina.

<sup>4</sup>Departamento de Ingeniería Química- Universidad Nacional del Comahue. Calle Buenos Aires 1400, Neuquén (8300). Argentina.

(Recibido el 11 de noviembre de 2009. Aceptado el 22 de abril de 2010)

#### Resumen

Se estudió el comportamiento de 11 elementos traza durante la incineración de barros cloacales y su co-combustión con residuos sólidos municipales desde el punto de vista termodinámico, con el fin de observar la influencia de diferentes variables del proceso. Los cálculos termodinámicos se realizaron simulando la atmósfera de combustión existente durante la combustión de barros cloacales, en un rango de temperatura entre 200 y 1000 °C, trabajando a presión atmosférica. Se analizó además la presencia de cloro y azufre en dicha atmósfera, debido a que éstos pueden estar presentes durante la co-combustión con residuos sólidos municipales. Desde el punto de vista experimental se incineraron los barros cloacales en un lecho fluidizado. El trabajo se focalizó en el comportamiento de tres metales tóxicos representativos: Cd, Pb y Zn. Los resultados de este estudio permiten concluir, desde el punto de vista termodinámico, que la co-combustión con residuos sólidos municipales no favorecería la vaporización de los elementos traza, ya que los cloruros metálicos reaccionarían con el agua formando óxidos y serían retenidos por la matriz mineral. El estudio experimental nos muestra que la vaporización de los metales pesados es altamente dependiente de las condiciones de operación.

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: + 54 + 264 + 421 17 00, fax: + 54 + 264 + 420 02 89, correo electrónico: rrodri@unsj.edu.ar. (R. Rodríguez)

----- *Palabras clave:* elementos traza, barros cloacales, combustión, estudio termodinámico, fluidización

### **Abstract**

The behavior of 11 trace elements during the sewage sludge combustion and its co-combustion with municipal solid wastes was thermodynamically investigated in order to observe the influence of different operating parameters. The thermodynamic calculations were carried out simulating the existing atmosphere during the sewage sludge combustion, between 200 and 1000°C, working at atmospheric pressure. Also, the contents of chlorine and sulphur in this atmosphere was analyzed, because these elements can exist during the co-combustion with municipal solid waste. Experimentally, the sewage sludge combustion in fluidized bed was carried out. The study was focalized in three representative toxic metals: Cd, Pb, Zn. The results show that the co-combustion with municipal solid wastes makes it difficult trace elements vaporization, since metallic chlorides react with water forming oxides which remain in the mineral matrix. The experimental study confirmed the important dependence of the heavy metals vaporization upon the operating parameters.

----- *Keywords:* trace elements, sewage sludge, combustion, termodinamic study, fluidization

### **Introducción**

La producción de barros cloacales ha aumentado debido al crecimiento de la población mundial, por lo tanto su tratamiento se ha transformado en una necesidad imperiosa por el contenido de sustancias tóxicas, tanto orgánicas como inorgánicas [1]. A nivel mundial existe un aumento del interés en los procesos térmicos, particularmente la incineración, debido a sus ventajas entre las cuales se puede mencionar: reducción de volumen, destrucción de micro-contaminantes orgánicos y patógenos, y producción de energía [2]. La incineración genera residuos sólidos (polvos y cenizas), donde los elementos traza son los principales contaminantes. Los gases de salida también contienen sustancias tóxicas, lo cual hace necesario un tratamiento de gases para el control de la polución del aire [3]. Los barros varían mucho de un lugar a otro, por esta razón la caracterización de los mismos es de fundamental importancia [4].

Una de las posibles opciones para estos residuos es su utilización como fuente de energía

mediante su combustión en lecho fluidizado. La combustión en lecho fluidizado es una de las tecnologías más utilizadas en la incineración de los barros cloacales, debido a que tiene más ventajas en relación a otros métodos [2]. Una de ellas es la posibilidad de usar un combustible adicional. Otra ventaja importante está relacionada con el rendimiento, que puede ser bueno, tanto en pequeña como a gran escala. También puede ser operado en condiciones de fluidización variable, lo que hace que se adapte fácilmente a pequeñas instalaciones, como así también a un amplio rango de residuos. Por otra parte, un mezclado homogéneo en el lecho da como resultado una combustión completa a temperaturas relativamente bajas con caudales de aire en exceso. Teniendo en cuenta el aspecto medioambiental, durante la combustión, es posible que se liberen elementos traza en la corriente gaseosa, presentes tanto en las cenizas volantes como así también en los gases, esto último debido a que su volatilidad aumenta con la temperatura. La concentración de los estos elementos en los barros cloacales depende sobre

todo de la actividad industrial existente en la región de la cual provienen [5]. Los diferentes elementos no son sólo compuestos volátiles, como el Hg, sino también semi-volátiles, como el Sb, As, Cd y el Pb, los cuales causan un enriquecimiento significativo en las cenizas volantes, aunque una porción importante permanece en la matriz de la ceniza [6]. Se incorporan al reactor de lecho fluidizado mediante diferentes formas físicas y químicas. Su transformación y subsecuente separación depende de muchos factores; su concentración y especiación inicial, el tipo de matriz, la temperatura y el tiempo del tratamiento, la composición y la velocidad del flujo de los gases de combustión, de la presencia de cloro, u otras especies, tales como compuestos de sulfuro o aluminosilicatos [7].

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se fijó como objetivo de este trabajo el estudio del comportamiento de los elementos traza presentes en los barros cloacales de la provincia de San Juan, Argentina, durante la combustión en lecho fluidizado. Con el objeto de predecir el comportamiento de los mismos durante la combustión de estos residuos a diferentes temperaturas, se realizaron cálculos termodinámicos considerando la influencia de la presencia de azufre y cloro. Para confirmar los resultados de este estudio se realizaron distintas experiencias focalizándose en 3 (tres) metales tóxicos representativos: Cd, Pb y Zn. Se analizó la influencia de los parámetros de operación (temperatura y composición del gas fluidizante) en la vaporización de estos elementos. Se llevaron a cabo diferentes experimentos, a 650 °C y 850°C, utilizando como gas de fluidización aire o una mezcla gaseosa, la cual simula la composición de la atmósfera durante la combustión de residuos sólidos municipales.

### **Características fisicoquímicas de los barros cloacales**

Los barros cloacales utilizados en este estudio provienen de la ciudad de San Juan y son obtenidos del tratamiento de los efluentes líquidos domiciliarios. Con el objetivo de realizar su caracterización, se

llevó a cabo el análisis elemental de los mismos, se determinó la pérdida de peso a 105 °C, lo mismo que el contenido de cenizas y de materia orgánica (% en peso) [8]. Para el análisis elemental se usaron barros secos. La determinación se realizó utilizando un analizador elemental Carlo Erba CHNS-O1108. El S, P y el Cl no fueron detectados por dicho equipo. Los mismos fueron determinados empleando los métodos recomendados por Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, [9] (Métodos 4500 E, 4500 – Cl, 4500 – Norg, 4500 – SO<sub>4</sub> (D y E), y 4500 – P (A y E)). El área superficial, el volumen y el diámetro de poros de los barros secos y las cenizas se determinaron mediante el pasaje de una corriente de N<sub>2</sub>, usando un porosímetro Quantachrome Nova 2200, los datos se interpretaron mediante el método de BET. El poder calorífico inferior y superior se estimó teniendo en cuenta la composición elemental [2]. Los resultados de estos análisis pueden ser observados en la tabla 1. Además, se determinó la concentración de diecisiete elementos traza en los barros secos. Los análisis fueron llevados a cabo por el Bureau des Analyses du CNRS, Francia, utilizando un espectrofotómetro de emisión óptica de plasma inducido (ICP-OES). La tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

Debido a la influencia de los óxidos presentes en las cenizas en la emisión de elementos traza, en este trabajo se determinaron los contenidos de los mismos presentes en las cenizas mediante espectroscopía de fluorescencia. La muestra para análisis estaba formada por una perla fundida de 5 g de muestra y 8 g del fundente Fluorex QTL 100 ET PE a 1100 °C. Para reconocer los distintos elementos presentes en las cenizas se utilizó un espectrómetro de Fluo-X Philips tipo PW 1660. Las cenizas están compuestas principalmente de sílice, alrededor de un 61% en peso, los otros dos óxidos importantes son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO (12,28 y 10,57 % en peso, respectivamente). Además se determinó la concentración de TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,68; 2,51; 3,25; 5,16; 2,44 y 1,79 % en peso, respectivamente). Debido a la alta proporción de estos compuestos, los metales pueden estar fijos en la matriz mineral, ligados fuertemente a ella.

**Tabla 1** Análisis físicos y químicos de los barros cloacales

	<b>Barros Cloacales de San Juan</b>	<b>Elemento traza</b>	<b>Concentración (mg/kg)</b>
Pérdida de peso a 105 °C (%)	71-73	As	6,3-7,0
Ceniza (% , barro seco)	48-51	Cd	1,35-4,5
Mat. Orgánica (% , barro seco)	49-52	Co	5,4-6,6
N (%)	6,2-6,2	Cr	28,8-35,2
C (%)	45,2-45,8	Cu	280-341
H (%)	5,0-5,8	Fe	9360-11400
O (%)	41,9-43,3	Hg	2,7-3,3
Sulfuro (mg/kg)	13,3	Mn	170-210
Sulfato (mg/kg)	638	Ni	36-44
Cloro (mg/kg)	36,8	Pb	210-250
Fósforo total (mg/kg)	1938	Sb	3,6-4,4
Calor específico inferior (kJ/kg barro húmedo)	1145-1191	Sn	27-33
		Se	<0,5
Calor específico inferior (kJ/kg barro seco)	9895-10058	Te	<0,1
		Ti	1680-2060
Calor específico superior (kJ/kg barro seco)	10467-10681	Tl	0,18-0,22
		Zn	230-290
Superficie específica de los barros secos (m <sup>2</sup> /g)	9,8		
Superficie específica de las cenizas (m <sup>2</sup> /g)	5,6		
Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,003		
Diámetro de poros (nm)	1,2		

***Estudio termodinámico del comportamiento de los elementos traza durante la combustión***

En este trabajo, los cálculos termodinámicos se han llevado a cabo a fin de predecir las especies más estables formadas durante la combustión de barros cloacales a diferentes temperaturas, considerando la influencia de la presencia de azufre, cloro y los elementos mayoritarios de las cenizas. El cálculo se realizó con el software HSC Chemistry 4,0. Este programa lleva a cabo

cálculos termodinámicos convencionales, basados en la minimización de la energía libre de Gibbs, empleando como datos la entalpía, la entropía y la capacidad calorífica de los compuestos que prevalecen, o, las sustancias puras necesarias. Los datos de entrada para comenzar el cálculo son las concentraciones de las especies que pueden estar presentes en el combustor, el rango de temperatura y la presión. Los cálculos se repiten en el rango de temperatura de entre 200 y 1000 °C, a presión atmosférica, seleccionando el número de iteraciones necesarias. En cada caso,

el estudio se realizó teniendo en cuenta en la composición de la atmósfera de combustión los compuestos que posiblemente interaccionarían con el metal pesado estudiado. Si bien, el análisis termodinámico fue realizado considerando todos los compuestos que pueden interactuar entre sí, las gráficas en esta sección muestran los aspectos más destacados en cada caso.

#### Arsénico

Los cálculos termodinámicos muestran que el As se encuentra totalmente en fase gaseosa a temperaturas mayores de 800 °C, donde el AsO (g) es la especie dominante. Debajo de 800 °C predomina el As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (s). Los arseniatos son los compuestos con mayor probabilidad de formación debido a la reacción del arsénico con los componentes minoritarios de las cenizas volantes. La formación de arseniato de aluminio es posible hasta temperaturas menores a 1400°C, el As<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (s) se forma entre los 577 y los 777 °C [10], los arseniatos de Na y K son estables a temperaturas menores a 900°C, el arseniato de Mg es estable entre los 600 y 1100°C, y el de Ca entre los 600 y 750°C, el FeAsO<sub>4</sub> se forma a bajas temperaturas, siendo estable hasta los 1000 °C. El AsCl<sub>3</sub> (g) es estable entre los 400 y 800°C. La mayoría de las veces este elemento puede condensar a temperaturas menores a 400°C [11, 12].

#### Cadmio

De los cálculos realizados se desprende que este elemento puede volatilizarse totalmente durante la combustión. Las especies más estables dependen de la composición y temperatura del gas; el CdCl<sub>2</sub> (g) es una de las especies predichas entre 600-1000 °C, y el Cd (g) a temperaturas mayores a 1000 °C. Debajo de los 600 °C la única especie que se forma es el sulfato condensado. La presencia de SO<sub>2</sub> favorece la formación de sulfato condensado (CdSO<sub>4</sub>). Si se trabaja con una atmósfera de combustión que contiene HCl (g), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (g) y un exceso de H<sub>2</sub>O (g), los estudios termodinámicos permiten establecer que las especies predominantes entre 450 y 1000 °C son, CdSO<sub>4</sub>(c), CdCl<sub>2</sub> (g) y CdO (c), además se forma en pequeña proporción CdO<sub>2</sub>.CdSO<sub>4</sub>(c).

#### Cobalto

Este elemento se encuentra totalmente en la fase gaseosa a temperaturas mayores a 800°C, como CoCl<sub>2</sub> (g), y condensa sólo como sulfato (CoSO<sub>4</sub>), que se forma a temperaturas menores a 700°C. La presencia de azufre en la composición del gas favorece la condensación de sulfatos, y la presencia de HCl favorece la formación de cloruros que evaporan durante la combustión. El Co forma CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cuando el hierro está presente [10, 11], este compuesto es estable a temperaturas mayores a 500 °C, y con el aluminio forma CoO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estable a temperaturas aún mayores (>600 °C).

#### Mercurio

De acuerdo a los estudios termodinámicos el Hg (g) es la única especie que a los 600°C volatiliza completamente. A temperaturas menores de 600 °C este elemento es oxidado a la especie dominante HgCl<sub>2</sub> (g) [10- 12]. Pequeñas cantidades de HgO (g) son estables entre 500 - 900 °C. La existencia de SO<sub>2</sub> en los gases favorece la presencia de HgSO<sub>4</sub>(c), lo mismo que la presencia de ciertos elementos componentes de las cenizas (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si y P), es estable hasta aproximadamente los 550 °C.

#### Manganeso

Se observa que a temperaturas mayores a 1000 °C las especies condensadas pueden coexistir con los compuestos gaseosos. Los distintos óxidos de Mn se forman entre 700 y 1000 °C (MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO<sub>2</sub>). El MnSO<sub>4</sub> (c) es el principal compuesto presente a temperaturas menores de 700 °C, favorecido por la presencia de SO<sub>2</sub> en el gas. El Mn interactúa con los componentes de las cenizas, formando Fe<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> (formado a temperaturas mayores a 700°C), MnO\*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (especies existentes a temperaturas menores a 1000 °C), MnSiO<sub>3</sub> (estable a temperaturas mayores a 600 °C), y NaMnO<sub>4</sub>.

#### Plomo

Este metal se encuentra totalmente vaporizado a temperaturas superiores a 600 °C, siendo PbCl



(g) la especie predominante entre los 600 y 1000 °C. El Pb condensa a temperaturas menores de 600 °C, y la formación de cloruros depende de la concentración de HCl existente en la atmósfera de combustión. La presencia de compuestos de azufre favorece la formación de  $\text{PbSO}_4$  (c), pero su producción no varía con la concentración de los mismos. Los componentes de las cenizas favorecen la formación de especies condensadas aún a altas temperaturas (1000-1200°C), lo cual se produce sobre las partículas de cenizas durante el proceso de combustión [10- 12]. El P y el Si interactúan con el Pb formando  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  estable entre 400 y 1100 °C, y  $\text{PbSiO}_4$  que condensa. El incremento de la humedad en la atmósfera de combustión a temperatura constante, cambia la especiación del Pb de cloruro a óxido, reduciendo el porcentaje de este elemento en las cenizas volantes. Un aumento de temperatura favorece la formación de especies de Pb líquidas ( $\text{PbO}$  (l)).

#### *Antimonio*

Durante la combustión este elemento volatiliza como  $\text{SbO}$  (g) a temperaturas mayores que los 700°C, y se puede encontrar en forma condensada a temperaturas menores que ésta. Su comportamiento no es afectado por la variación de las concentraciones de  $\text{SO}_2$  o HCl, como así tampoco por los componentes de las cenizas. El Sb condensa en las cenizas volantes durante el enfriamiento del gas, permitiendo su remoción en estas partículas.

#### *Selenio*

Desde los 200 °C este elemento puede volatilizar, siendo la especie mayoritaria  $\text{SeO}_2$ (g). De acuerdo a los estudios termodinámicos realizados, a temperaturas menores a los 200 °C el selenio podrá condensar en las cenizas volantes como  $\text{SeO}_2$  (c). La presencia de compuestos de cloro y de azufre no afecta el comportamiento de este elemento.

#### *Telurio*

Durante la combustión, este elemento volatiliza a bajas temperaturas como  $\text{TeCl}_2$  (g) y como

$\text{TeO}_2$  (g). A partir de aproximadamente 600 °C, el  $\text{TeO}_2$  (g) es la especie mayoritaria hasta los 1700 °C. De acuerdo a los estudios termodinámicos llevados a cabo este elemento no condensa en las cenizas volantes. Tampoco existe interacción con los elementos mayoritarios de las cenizas, ni con los compuestos de azufre o cloro presentes en el combustor durante la incineración.

#### *Vanadio*

El vanadio se encuentra en forma de especies condensadas por debajo de los 600 °C (óxidos y sulfatos). No se observa variación en el comportamiento de este elemento con la variación de concentración de HCl en la corriente gaseosa, pero un aumento de  $\text{SO}_2$  en los gases favorece la formación de sulfatos condensados. Este metal interactúa con el Na, Ca, Mg y Fe formando  $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (temperaturas menores a 1300°C),  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  (estables entre 800 y 1000°C) y  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (estable entre 1000-1200°C), y  $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$  (estable entre 500 y 800°C). El  $\text{Mg}_3(\text{V}_2\text{O}_4)_2$  (c) es estable entre los 200 y 1000 °C.

#### *Zinc*

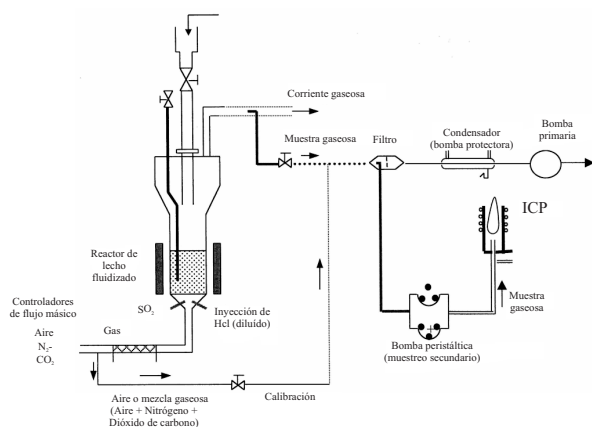
A través de los cálculos termodinámicos realizados por el programa HSC se estudió la influencia de un gran exceso de  $\text{H}_2\text{O}$  en presencia de HCl y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la atmósfera de combustión. Se observa que la presencia de agua tiene una gran influencia en la vaporización del Zn, ya que disminuye significativamente la cantidad de cloruro formado y aumenta la cantidad de  $\text{ZnO}$  (l). Entre 600 y 800 °C la especie predominante es  $\text{ZnSO}_4$  (c).

### **Procedimiento experimental**

El equipo experimental usado en la realización de los diferentes ensayos se puede observar en la figura 1. El mismo ha sido descrito ampliamente por Gagnepain [13] y Abanades [10].

Para estudiar la vaporización de los metales pesados, se consideraron el Cd, Pb y Zn, ya que los mismos presentan comportamientos diferentes durante la vaporización [10]. Los

barros cloacales contienen pequeñas cantidades de estos metales, y pueden ser contaminados durante los experimentos por el acero inoxidable del equipamiento. Por esta razón, con el objetivo de disminuir la importancia relativa de esta contaminación, los barros cloacales fueron impregnados con sales metálicas ( $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$ ). Con los barros impregnados se hicieron partículas cilíndricas. El diámetro de las partículas era de 10 mm, y la altura variaba entre 4 y 7 mm.



**Figura 1** Equipo experimental. Análisis en línea de los metales pesados en los gases de salida

Para llevar a cabo cada experiencia, el reactor fue cargado con 1,6 kg de arena (diámetro de partícula entre 600-800  $\mu\text{m}$ ). Al alcanzar el estado estacionario es decir, cuando se alcanza la temperatura deseada, y además se mantienen las condiciones de operación, las partículas de barros cloacales impregnadas se inyectaron en el lecho. Se consideraron dos temperaturas de trabajo: 650 y 850  $^{\circ}\text{C}$ , usando aire como gas fluidizante. Además, las experiencias a 850  $^{\circ}\text{C}$  también se realizaron con una mezcla de gases. Esta mezcla simula la composición atmosférica existente en un incinerador de residuos sólidos municipales. La composición del gas sintético utilizada en los experimentos (por volumen): 70,8%  $\text{N}_2$ , 4,8%  $\text{O}_2$ , 8,8%  $\text{CO}_2$ , 15,6%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 400  $\text{mg N m}^{-3}$   $\text{SO}_2$  and 866  $\text{mg Nm}^{-3}$   $\text{HCl}$  [10]. La concentración de los metales pesados en los gases de salida se midió con un espectrómetro de plasma inducido (ICP-OES, JOBIN YVON JY 38S).

## Resultados y discusión

Los barros cloacales de San Juan contienen aproximadamente un 50 % de cenizas secas, con una pérdida de peso a 105  $^{\circ}\text{C}$  alta (70 %). El contenido de N fue similar a los valores reportados por Werther y Ogada [5] y mayores que los reportados por Gracias [14] (4,3 a 5,9% en peso) y el de Font y colaboradores [15] (1,6 a 5,4 % en peso). El porcentaje de sulfuro (sulfuros y sulfatos) fue 0.065 % en peso más bajo que los resultados de otros: 0.96 a 2,2 % en peso [15] y 0,1 a 0,4 % en peso [14]. El contenido de cloro (0,004% en peso) es mucho menor comparándolo con otros estudios [15, 16]. Similarmente, el contenido de fósforo (0,19 % en peso) fue de 10 a 20 veces más pequeño que los resultados de Font y colaboradores [15] y Lopes y colaboradores [16].

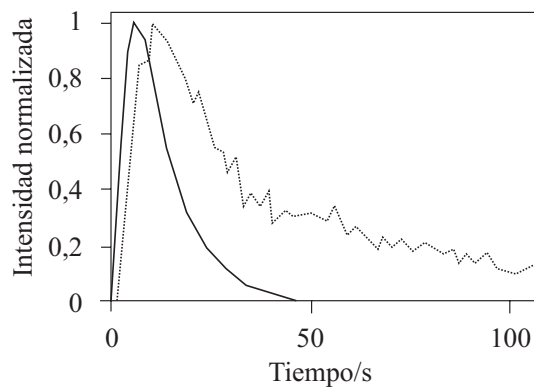
Los barros cloacales contienen concentraciones bastante altas de algunos metales, tales como Cu, Mn, Pb, Ti y Zn, y del mismo orden de magnitud considerando otras mediciones [14]. El Fe es el metal más concentrado (alrededor del 1,0 % en peso), y el siguiente más concentrado es el Ti (0,2 % en peso).

La ceniza está compuesta mayoritariamente de sílice (alrededor de 2/3 en peso), puede esperarse que la presencia de alguna clase de aluminosilicatos, además de otros dos importantes óxidos, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ . La presencia de estos elementos en la matriz mineral es muy importante ya los metales pesados pueden reaccionar con ellos atrapándolos.

Para estudiar la vaporización de los metales pesados se midió la intensidad neta de emisión de las líneas espectrales (después de eliminar la intensidad de fondo) en función del tiempo. Esta intensidad neta de emisión,  $I$ , puede ser llamada con más propiedad intensidad normal ( $I/I_{\text{max}}$ ).

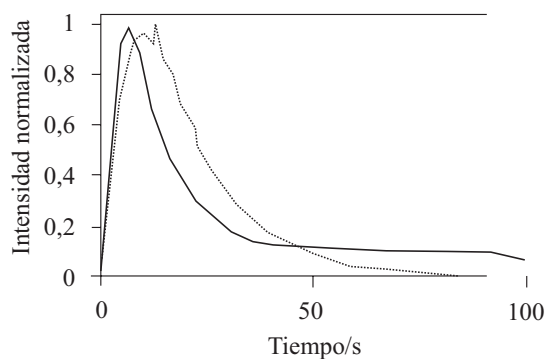
La figura 2 muestra, a modo de ejemplo, la intensidad normal del espectro de emisión del Pb en una atmósfera de aire, con temperaturas de entre 650  $^{\circ}\text{C}$  y 850  $^{\circ}\text{C}$ . El tiempo de duración de los ensayos llevados a cabo para los tres elementos

estudiados fue de 45 a 60 segundos. En todos los casos, la concentración de los metales en el gas, exhiben un pico inmediatamente después de que la muestra es inyectada en el lecho.



**Figura 2** Intensidad normal del Pb, medido en los gases de salida, a diferentes temperaturas, usando aire como gas fluidizante

Los picos obtenidos a 650 °C muestran un ancho mayor que los de 850 °C, debido a que la vaporización de los metales pesados, y la velocidad de combustión de la materia orgánica, disminuyen a temperaturas bajas [10]. La figura 3 muestra la intensidad normal del espectro de emisión del Cd a 850 °C; se utilizó gas sintético y aire como gases fluidizantes.



**Figura 3** Intensidad normal del Cd, medido en los gases de salida a 850°C, usando aire y una mezcla de gases, como gases fluidizantes

La experiencia llevada a cabo usando una mezcla gaseosa que simula la atmósfera existente durante la combustión de residuos sólidos municipales

para el Cd, exhibe un pico casi inmediatamente después de que la muestra es inyectada en el lecho. La amplitud de este pico es mayor que la del pico obtenido usando aire como gas fluidizante, debido a que la velocidad de vaporización disminuye en estas condiciones experimentales. Bajo esta atmósfera el Pb no vaporiza, y el Zn lo hace en una cantidad insignificante. De los resultados obtenidos se deduce que la composición de la atmósfera existente durante la combustión de residuos sólidos municipales afecta el comportamiento de los tres metales (el Cd en menor proporción). Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que el agua presente en su composición reacciona con los cloruros de estos metales formando óxidos, de acuerdo a la ecuación (1), permaneciendo en las cenizas de la matriz mineral [14], [17, 18]:



## Conclusiones

Considerando el análisis elemental, se deduce que durante el proceso de combustión no se desprenderán cantidades significativas de  $\text{SO}_x$ , debido a que los contenidos de sulfatos y sulfuros son muy bajos. Tampoco compuestos clorados por la baja presencia de HCl. Sin embargo, estos gases se han tenido en cuenta en el análisis termodinámico debido a la posibilidad de realizar una co-combustión de barros cloacales con residuos sólidos municipales. De acuerdo a los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de los metales en los barros cloacales provenientes de San Juan, el Fe es el metal más concentrado en los barros, seguido por el Ti. El Cu, Mn, Pb y Zn se encuentran 10 veces menos concentrados, y los otros metales existen como trazas. Si se tiene en cuenta la composición de las cenizas, se observa que las mismas están formadas principalmente por sílice, alrededor de 2/3 en peso. La presencia de  $\text{SiO}_2$  produce una mayor vaporización del arsénico durante la combustión.

De acuerdo a los estudios termodinámicos, y teniendo en cuenta que las predicciones teóricas



tienen limitaciones, se puede decir que durante la combustión de barros cloacales y su co-combustión con residuos sólidos municipales, parte del As que está presente en su composición podrá condensar sobre las cenizas volantes a temperaturas menores a los 400 °C.

Con respecto a los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento del Cd durante la combustión de barros cloacales y su co-combustión con residuos sólidos municipales, se puede decir que este elemento vaporiza totalmente, sin embargo se observa una disminución de dicha vaporización cuando en la atmósfera existe un exceso de agua, ya que en este caso se produce la condensación del metal debido a la formación de óxidos. Los resultados obtenidos experimentalmente confirmaron el estudio termodinámico. La vaporización del Cd es significativa en todas las experiencias realizadas. Debido al alto contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  presentes en las cenizas, el Co quedará atrapado en la matriz mineral de las mismas. La proporción de Co que vaporice, condensará posteriormente sobre las cenizas volantes. Debido a la existencia de Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si y P en la composición de las cenizas, como así también la posible formación de  $\text{SO}_2$ , existe la posibilidad de que parte del Hg desprendido durante la combustión de barros cloacales, o su co-combustión con residuos sólidos municipales, condense sobre las cenizas volantes por debajo de los 300°C. Esta especie gaseosa escapa de los aparatos de control de partículas, pero puede ser removida de los gases mediante lavadores húmedos, los cuales son usados para la desulfurización. Considerando que el Fe, Al, P y Si están presentes en las cenizas, de la misma forma que el  $\text{SO}_2$  está en los gases de combustión; se concluye que parte del Mn presente en los barros será retenido en las cenizas de fondo, y si volatiliza condensará en las cenizas volantes. Considerando el comportamiento del Pb durante la combustión, se puede decir que el mismo vaporiza, pero existe la posibilidad de que condense sobre las cenizas volantes debido a la presencia de Si y P en la composición de las mismas. El incremento de la humedad en la atmósfera de

combustión a temperatura constante, cambia la especiación del Pb de cloruro a óxido, reduciendo el porcentaje de este elemento en las cenizas volantes. Estos resultados fueron confirmados experimentalmente. Cuando se usa una mezcla gaseosa que simula la atmósfera existente durante la combustión de residuos sólidos municipales, el Pb no vaporiza. Teniendo en cuenta el estudio realizado en este trabajo sobre el comportamiento del Sb durante la combustión de barros cloacales o su co-combustión con residuos sólidos municipales, se prevé que el mismo vaporice condensándose en parte sobre las partículas de las cenizas volantes. Además, se prevé que el Se y el Te vaporicen formando parte de la corriente gaseosa. Debido a la composición encontrada en las cenizas de los barros, y a la posibilidad de formación de  $\text{SO}_2$  durante la combustión de los mismos, se prevé que el V no vaporice en forma significativa. La presencia de agua en la composición de la atmósfera de combustión disminuye la vaporización del Zn, debido a que los cloruros de este metal se transforman en óxidos, permaneciendo en la matriz mineral. Los resultados obtenidos experimentalmente confirmaron el estudio termodinámico.

Además, durante las experiencias se observó que la vaporización de los metales pesados es dependiente del tiempo. La velocidad de vaporización es máxima en una etapa inicial del tratamiento, además es más alta cuando se usa aire como gas fluidizante. La misma presenta una importante dependencia con la temperatura, la cual es menor a temperaturas más bajas. Este estudio muestra que durante la co-combustión de barros cloacales con residuos sólidos municipales la vaporización de los metales pesados disminuye, debido a la composición de la atmósfera de combustión.

## Referencias

1. F. Gómez-Rico, R. Font, A. Sullana, I. Martín-Gullón. "Thermogravimetric study of different sewage sludges and their relationship with the nitrogen content". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 74. 2005. pp. 421-428.

2. P. Thipkhumthod, V. Meeyoo, P. Rangsunvigit, B. Kitiyanan, K. Siemanond, T. Rirksomboon. 2005. "Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses." *Fuel*. Vol.84. 2005. pp. 849-857.
3. H. Yao, S. Iddi, N. Mkilaha, I.Naruse. "Screening of sorbent and capture of lead and cadmium compounds during sewage sludge combustion." *Fuel*. Vol. 83. 2004. pp. 1001-1007.
4. L. Calvo, M. Otero, B. Jenkins, A. García, A. Morán. "Heating process characteristics and kinetics of sewage sludge in different atmospheres." *Thermochimica Acta* 409. 2004. pp. 127-135.
5. J. Werther, T. Ogada. "Sewage sludge combustion". *Progress in Energy and Combustion Science* Vol. 25. 1999. pp. 55-116.
6. R. Cenni, B. Janisch, H. Spliethoff, K. Hein. "Legislative and Environmental issues on the use of ash from coal and municipal sewage sludge co-firing as construction material". *Waste Management*. Vol. 21. 2001. pp. 17-31.
7. J. Corella, J. Toledo. "Incineration of doped sludges in fluidized bed. Fate and partitioning of six targeted heavy metals. I Pilot plant used and results". *Journal of Hazardous Materials* Vol. B80. 2000. 81-105.
8. R. Rodriguez, D. Gauthier, S. Udaquiola, G. Mazza, O. Martinez, G. Flamant. "Kinetic study and characterization of sewage sludge for its incineration". *Journal of Environmental Eng. and Science* Vol. 7. 2008. pp. 247-257.
9. APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 20<sup>th</sup> ed. American Public Health Association. Washington. DC. 1998. pp. 4-233.
10. S. Abanades. *Comportement des métaux lourds dans les procédés d'incinération des déchets ménagers*. Thèse de Docteur de l'Université de Perpignan. 2001. Perpignan (Francia). pp. 78-84.
11. M. Díaz-Somoano, S. Unterberg, K. Hein. "Prediction of trace element volatility during co-combustion processes". *Fuel* Vol. 85. 2006. pp. 1087-1093.
12. R. Yan, D. Gauthier, G. Flamant. "Volatility and chemistry of trace elements in a coal combustor". *Fuel*. Vol. 80. 2001. pp. 2217-2226.
13. B. Gagnepain. *Spéciation des métaux lourds dans les résidus solides d'usines d'incinération d'ordures ménagères et contribution à l'interprétation des processus de vaporisation, (heavy metal speciation in solid household waste incineration residues and contribution to the interpretation of volatilisation processes)*. Thèse de doctorat en Sciences de l'Ingénieur, Université de Perpignan. 1998. Perpignan (Francia). pp 162-178.
14. A. Gratias. *Contribution à l'étude de l'incinération des boues résiduaires humides en réacteur à lit fluidisé: Influence des conditions opératoires sur les émissions des micro polluants gazeux et des métaux lourds*. Thèse de Docteur de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. Toulouse (Francia). 2002. pp. 105.
15. R. Font, A. Fullana, J. Conesa, "Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge". *J. Anal. Appl. Pyrolysis* Vol. 74. 2005. pp. 429-438.
16. M. Lopes, P. Abelha, N. Lapa, J. Oliveira, I. Cabrita, I. Gulyurtlu. "The behaviour of ashes and heavy metals during the co-combustion of sewage sludge in a fluidized bed". *Waste Management*. Vol. 23. 2003. pp. 859-870.
17. F. Frandsen, K. Dam-Johansen, P. Rasmussen. "Trace elements from combustion and gasification of coal-an equilibrium approach". *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 20. 1994. pp. 115-138.
18. S. Durlak, P. Biswas, J. Shi. "Equilibrium analysis of effect of temperature, moisture and sodium content on heavy metal emissions from municipal solid waste incinerators". *Journal of Hazardous Materials*. Vol.56. 1997. pp. 1-20.