
COMPORTAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA DURANTE LA COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES. DISPOSICIÓN FINAL DE LAS CENIZAS

Rosa A. Rodríguez, Carlos A. Palacios, Stella M. Udaquiola, Gilles Flamant,
Osvaldo Martínez y Germán D. Mazza

RESUMEN

Se estudió el comportamiento de los metales pesados durante la combustión en lecho fluidizado de barros cloacales, así como la movilidad de estos elementos desde la matriz mineral de las cenizas. El trabajo se focalizó en tres metales tóxicos representativos, Cd, Pb y Zn. Se trabajó con barros cloacales provenientes de la planta de tratamiento de líquidos cloacales de la ciudad capital de la provincia de San Juan, Argentina. Se estudió la influencia de los parámetros de operación en el desprendimiento de los metales (temperatura y composición del gas de fluidización). Se observó que la extensión de la vaporización está limitada a las condiciones de operación. Así, la reacción con el agua presente en la atmósfera de combustión forma especies metálicas estables que no se vaporizan.

Además se observó que la velocidad de vaporización es claramente dependiente de la temperatura. La co-combustión de barros cloacales con residuos sólidos municipales disminuye la vaporización de los metales pesados debido a la composición de la atmósfera presente durante dicho fenómeno. Por otra parte, se estudió la movilidad de estos elementos desde la matriz mineral de las cenizas de fondo ya que dicha propiedad es importante para la disposición final de las mismas. Se aplicaron tres diferentes ensayos de lixiviación, el ensayo estándar DEV-S4 (alemán), el EPA-TCLP (de EEUU) y el NEN-7341 (holandés). Se confirmó la importante dependencia del pH y de la naturaleza del agente lixivante en la movilidad de los metales pesados.

Introducción

La producción mundial de barros cloacales ha aumentado exponencialmente en los últimos años y la disposición de los mismos, ya sea como fertilizante, en relleno sanitario, o la práctica prohibida de volcado en el océano, se ha visto dificultada debido a los impactos medioambientales que causa (Gratias, 2002). Muchas municipalidades en Argentina han adoptado como alternativas para la disposición de los barros cloacales el relleno sanitario y el compostaje, pero estas opciones están limitadas, debido a que los mismos contienen sustancias tóxicas, tanto orgánicas como inorgánicas, entre las cuales se en-

cuentran los metales pesados. Una de las posibles opciones para estos residuos es su utilización como fuente de energía mediante su combustión en lecho fluidizado. Esta tecnología tiene amplia difusión actualmente, porque reduce tanto el volumen como la actividad biológica (Thipkhunthod *et al.*, 2005).

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. 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. La zona libre (*freeboard*) hace de cámara de post-combustión, lo cual da como resultado una destrucción completa de las sustancias orgánicas. Además, una gran cantidad de material inerte caliente impide los cambios repentinos de temperatura, para cualquier variación en la composición

de los barros cloacales en un periodo de tiempo relativamente corto (Werther y Oga-da, 1999).

Desde el punto de vista del cuidado medioambiental, es posible que se liberen, durante la combustión, metales pesados en la corriente gaseosa, presentes tanto en las cenizas volantes como en los gases, esto último debido a que su volatilidad aumenta con la temperatura. Por otra parte, los metales pesados son los principales contaminantes presentes en los residuos sólidos, y su concentración y su capacidad de lixiviación determinan su disposición final (Yao *et al.*, 2004). La concentración de los metales pesados en los barros cloacales municipales

PALABRAS CLAVE / Barros Cloacales / Combustión / Fluidización / Metales Pesados / Vaporización /

Recibido: 18/08/2009. Modificado: 19/10/2010. Aceptado: 22/10/2010.

Rosa Ana Rodríguez. Ingeniera Químico. Universidad Nacional de San Juan (UNSJ), Argentina. Magister en Tecnologías Ambientales y Doctora en Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Argentina. Doctorado de Universidad en Ingeniería, Université de Perpignan, Francia. Profesora, UNSJ, Argentina. Dirección: Instituto de Ingeniería Quími-

ca, UNSJ, Libertador 1109 (O) 5400, San Juan, Argentina. e-mail: rrodri@unsj.edu.ar

Carlos Alberto Palacios. Ingeniero de Minas, UNSJ, Argentina. Profesor, UNSJ, Argentina.

Gilles Flamant. Ingeniero, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), Francia. Doctorado en Ingeniería, Université Paul Sabatier, Francia. Doctorado de Estado en Cien-

cias, Institut Polytechnique de Toulouse, Francia. Director, PROMES-CNRS, Francia.

Stella Maris Udaquiola. Ingeniera Químico, UNSJ, Argentina. Doctora en Ingeniería, Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule Aachen, Alemania. Profesora, UNSJ, Argentina.

Osvaldo Martínez. Ingeniero Químico, UNLP, Argentina.

Diplomado de Investigación, Institut National Polytechnique de Toulouse, Francia. Investigador, CINDECA-CONICET y Profesor, UNLP, Argentina.

Germán Delfor Mazza. Ingeniero Químico, UNLP, Argentina. Doctor en Ingeniería, UNLP, Argentina. Profesor, Universidad Nacional del Comahue, Argentina.

BEHAVIOR OF TRACE ELEMENTS DURING COMBUSTION OF SEWER SLUDGE. FINAL DISPOSITION OF ASHES

Rosa A. Rodríguez, Carlos A. Palacios, Stella M. Udaquiola, Gilles Flamant, Osvaldo Martínez and Germán D. Mazza

SUMMARY

The behavior of heavy metals during combustion in a fluidized bed of sewer sludge was studied, as also was the mobility of these elements from the ash mineral matrix. The work focused on three representative toxic metals, Cd, Pb, and Zn. The work was carried out with sewer sludge from the liquid sewer treatment plant of the capital city of the San Juan Province, Argentina. The influence of the operation parameters upon metal detachment (temperature and composition of the fluidizing gas) was studied. The degree of vaporization was seen to be limited by the operation conditions. In this way, the reaction with the water present in the combustion atmosphere forms stable metallic species that do not vaporize. It was also observed that the vaporiza-

tion velocity is clearly dependent on temperature. Co-combustion of sewer sludge with solid municipal residues reduces heavy metal vaporization due to the composition of the atmosphere present during the phenomenon. On the other hand, the mobility of these elements from the background ash mineral matrix was studied, since this property is of importance for the final disposition of the ash. Three different lixiviation essays were applied, the standard essay DEV-S4 (Germany), EPA's TCLP (USA) and the NEN-7341 (Netherlands). The important dependence of heavy metal mobility on pH and the nature of the lixiviating material was confirmed.

COMPORTAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA DURANTE A COMBUSTÃO DE LODOS DE ESGOTO. DISPOSIÇÃO FINAL DAS CINZAS

Rosa A. Rodríguez, Carlos A. Palacios, Stella M. Udaquiola, Gilles Flamant, Osvaldo Martínez e Germán D. Mazza

RESUMO

Estudou-se o comportamento dos metais pesados durante a combustão em leito fluidizado de lodos de esgoto, assim como a mobilidade destes elementos desde a matriz mineral das cinzas. O trabalho se focalizou em três metais tóxicos representativos, Cd, Pb e Zn. Trabalhou-se com lodos de esgoto provenientes da estação de tratamento de efluentes da cidade capital da província de San Juan, Argentina. Estudou-se a influência dos parâmetros de operação no desprendimento dos metais (temperatura e composição do gás de fluidização). Observou-se que a extensão da vaporização está limitada às condições de operação. Assim, a reação com a água presente na atmosfera de combustão forma espécies metálicas estáveis que não vaporizam. Além disso se

observou que a velocidade de vaporização é claramente dependente da temperatura. A co-combustão de lodos de esgoto com resíduos sólidos municipais diminui a vaporização dos metais pesados devido à composição da atmosfera presente durante dito fenômeno. Por outra parte, foi estudada a mobilidade destes elementos desde a matriz mineral das cinzas de fundo já que dita propriedade é importante para a disposição final das mesmas. Aplicaram-se três diferentes ensaios de lixiviação, o ensaio estandar DEV-S4 (alemão), o EPA-TCLP (de EEUU) e o NEN-7341 (holandês). Confirmou-se a importante dependência do pH e da natureza do agente lixiviante na mobilidade dos metais pesados.

depende sobre todo de la actividad industrial existente en la región de la cual provienen; los mismos permanecen en los barros durante los procesos de tratamiento de aguas residuales, hasta que finalmente son incorporados a la materia sólida (Werther y Ogada, 1999). El tratamiento de los sólidos y las emisiones gaseosas que contienen estos elementos son un tema importante desde el punto de vista ambiental. Los diferentes metales 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 (Cenni *et al.*, 2001). Los metales pesados se incorporan al reactor de lecho fluidizado mediante diferentes formas físicas y químicas. Su transformación y subsecuente separación depende de muchos factores; de su concentración y la forma química en la que se encuentra inicialmente, 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 aluminio-silicatos (Corella y Toledo, 2000).

Generalmente, los metales pesados presentes en las cenizas de fondo se desprenden con

menor facilidad de la matriz mineral. Sin embargo, la ceniza de fondo representa la mayor porción de los residuos de la incineración de barros cloacales. Además, los costos relacionados con la disposición de las cenizas pueden llegar a representar ~10% de los costos totales de operación de la combustión con recuperación energética. Consecuentemente, una mejora económica de la combustión de barros cloacales es la utilización de métodos ambientalmente sustentables, aunque menos costosos, para el manejo y disposición de las cenizas, los cuales son actualmente objeto de intensa investigación (Gómez-Barea *et al.*, 2009).

Un gran porcentaje de las cenizas presentes en los ba-

rrros cloacales encuentran una explotación comercial: principalmente en la industria de la construcción, como aditivo del cemento y el concreto, y en menor extensión en la recuperación, restauración y construcción de caminos (Manz, 1997), pero en ausencia de una utilización industrial de estos productos, los mismos tendrían que ser dispuestos en rellenos sanitarios. Los criterios para la aceptación de estos residuos en rellenos sanitarios han sido estipulados por la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (EPA, 1992).

La lixiviación de los metales de sistemas complejos depende de la especie química que se encuentre formando y

de la concentración de los mismos, como así también del equilibrio de solubilidad de todas las especies presentes en el sistema, el pH y la temperatura (Anthony *et al.*, 2002). Es importante el estudio de las características de la lixiviación aplicada a las condiciones naturales, ya que se trata de procesos dinámicos, difíciles de reproducir en el laboratorio. Los ensayos de laboratorio se han centrado solamente en un aspecto particular del problema (Chandler *et al.*, 1997). Las pruebas usan diferentes soluciones de lixiviación, tiempos de contacto y relaciones sólidos-líquidos.

Este trabajo se realizó con el objetivo de estudiar el comportamiento de los metales pesados de los barros cloacales provenientes de la planta de tratamiento de líquidos cloacales de la ciudad capital de la provincia de San Juan, Argentina, durante su combustión en lecho fluidizado, así como su difusión de la matriz mineral de las cenizas provenientes de dicho tratamiento. Se analizaron 17 metales pesados, aunque el estudio se focalizó en tres metales tóxicos representativos de los diversos comportamientos que aquellos presentan durante la combustión: Cd, Pb y Zn.

Experiencias

Caracterización de los barros cloacales

Los barros cloacales secos usados en los ensayos de combustión fueron obtenidos de la planta de tratamiento de residuos líquidos de la ciudad capital de la provincia de San Juan, Argentina, con una población de 120000 habitantes). Esta ciudad no tiene industrias pesadas, por lo que muy probablemente los metales pesados provienen de lavanderías, tintorerías, pinturerías y plantas de pinturas. El barro actualmente es dispuesto por el operador de la planta de tratamiento de residuos líquidos en un relleno propio. El residuo? es tratado con una

TABLA I
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS
DE LOS BARROS CLOCALES

Pérdida de peso a 105°C (% en peso)	71-73
Cenizas (% en peso, barro seco)	48-51
Materia orgánica (% en peso, barro seco)	49-52
N (% en peso)	6,2-6,2
C (% en peso)	45,2-45,8
H (% en peso)	5,0-5,8
O (% en peso)	41,9-43,3
Sulfuro (mg·kg ⁻¹)	13,3
Sulfato (mg·kg ⁻¹)	638
Cloruro (mg·kg ⁻¹)	36,8
Fósforo total (mg·kg ⁻¹)	1938
LHV (kJ·kg ⁻¹ , barro húmedo)	1145-1191
LHV(kJ·kg ⁻¹ , barro seco)	9895-10058
HHV(kJ·kg ⁻¹ , barro seco)	10467-10681
Sup.especifica de barros secos (m ² ·g ⁻¹)	9,8
Volumen de poros (cm ³ ·g ⁻¹)	0,003
Diámetro de poros (nm)	1,2

LHV: valor calor específico inferior, HHV: valor calor específico superior.

sustancia catiónica polielectrolítica para mejorar la separación de sólidos del líquido, se usa cal para estabilizarlo y una deshidratación mecánica. No se aplica tratamiento biológico alguno.

Para poder caracterizar los barros cloacales se realizó el análisis elemental de los mismos con un analizador Carlo Erba CHNS-O 1108, sobre dos muestras debido a la posible heterogeneidad que podría tener la muestra. También se determinó la pérdida de peso a 105°C, y el contenido de materia orgánica y de cenizas (% en peso) de los barros cloacales. Las concentraciones de cloruros, sulfuros, sulfatos y fósforo totales en los mismos fueron determinados tras una digestión previa, usando los métodos (APHA, 1998) 4500E, 4500-Cl, 4500-Norg, 4500-SO₄ (D y E), y 4500-P (A-E). El poder calorífico, superior e inferior, fueron determinados tomando según Thipkhunthod *et al.* (2005), quienes propusieron varios modelos para determinar el poder calorífico superior (kJ·kg⁻¹) en barros cloacales. El modelo recomendado por estos autores para calcular esta propiedad a partir de la composición elemental es

$$\text{HHV} = 430,2 \text{ C} - 186,7 \text{ H} - 127,4 \text{ N} + 184,2 \text{ O} + 178,6 \text{ S} - 2379,9 \quad (1)$$

TABLA II
CONCENTRACIONES
DE LOS METALES
EN BARROS CLOCALES

Metal	mg·kg ⁻¹ peso seco
As	6,3-7,0
Cd	1,35-4,5
Co	5,4-6,6
Cr	28,8-35,2
Cu	280-341
Fe	9360-11400
Hg	2,7-3,3
Mn	170-210
Ni	36-44
Pb	210-250
Sb	3,6-4,4
Sn	27-33
Se	<0,5
Te	<0,1
Ti	1680-2060
Tl	0,18-0,22
Zn	230-290

donde HHV: poder calorífico superior; y C, H, N, O y S: contenido promedio de C, H, N, O y S, respectivamente. El poder calorífico inferior se deduce del poder calorífico superior, teniendo en cuenta el contenido de humedad y de hidrógeno de barros húmedos y secos de barros cloacales (Rodríguez *et al.*, 2008).

La superficie específica, el volumen y diámetro de poros de los barros secos fue medido mediante un Quantachrome Nova 2200 Porosimeter, usando una corriente gaseosa de N₂ a 77°K, cuyos

datos fueron interpretados usando el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller). La Tabla I muestra el resultado de todos los análisis.

Las concentraciones de los 17 elementos traza fueron determinados en dos muestras de barros cloacales mediante el espectrómetro de masas de plasma inducido, mediciones realizadas en el *Centre National de la Recherche Scientifique*, Francia. Los resultados se presentan en la Tabla II.

Además, se determinó la composición mineral de las cenizas. Se analizaron dos muestras mediante fluorescencia (Denain-Anzin Minéraux). La composición de las cenizas se muestra en la Tabla III.

Procedimiento experimental

Movilidad de los metales pesados en la matriz mineral de las cenizas. Debido a que las cenizas de los barros cloacales están en el flujo de salida del reactor de combustión, la determinación de la movilidad de los metales pesados es muy importante porque determina la disposición final. La movilidad del Cd, Pb y Zn se determinó mediante tres ensayos diferentes:

- El ensayo alemán DIN 38 414 part 4 (DEV S4) se usa para clasificar los residuos.

- El ensayo americano EPA TCLP 1311 ayuda a determinar la lixiviación potencial del material orgánico e inorgánico en líquido, sólido y fase múltiple, de los residuos que entran en contacto con las

TABLA III
CONTENIDO DE ÓXIDOS
EN LAS CENIZAS

Óxido	Porcentaje
SiO ₂	62,72
TiO ₂	0,68
CaO	10,57
Al ₂ O ₃	12,28
Na ₂ O	2,51
MgO	3,25
Fe ₂ O ₃	5,16
K ₂ O	2,44

aguas subterráneas, y dan una idea de la intoxicación producida por las cenizas. Estos análisis simulan las condiciones de un relleno sanitario. El lixiviado del relleno a menudo reacciona con el residuo sólido y esto es un riesgo para la salud pública y el medio ambiente, debido a la absorción de los contaminantes.

- El ensayo holandés NEN 7341 ayuda a determinar la máxima proporción de metales pesados lixiviada de diferentes residuos tales como las cenizas. El mismo describe la fijación del metal en la matriz mineral.

El ensayo DIN utiliza el agente lixivante más débil, agua destilada, y el ensayo NEN el más fuerte, ácido nítrico. La Tabla IV muestra las condiciones principales de los mismos.

Vaporización de los metales pesados

El equipo experimental usado en la realización de los ensayos (Figura 1) ha sido descrito por Gagnepain (1998) and Abanades (2001). El reactor tiene 0,105m de diámetro interno y 0,60m de altura, construido con acero AISI 316L S.S. El gas fluidizante no corrosivo (aire, o mezcla de N₂, O₂, y CO₂) es calentado mediante resistencias eléctricas. La temperatura del reactor se eleva utilizando dos camisas radiantes semicilíndricas, y es controlada por medio de termopares K. El gas fluidizante puede simular la composición de la atmósfera de un incinerador de residuos municipales mediante el agregado de SO₂ y HCl, previamente precalentados, diluido en agua.

Para estudiar la vaporización de los metales pesados, se consideraron el Cd, Pb y Zn, ya que los mismos presentan comportamientos diferentes

TABLA IV
CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN.
PROPORCIÓN RELATIVA DE LOS METALES PESADOS

Ensayo de lixiviación	Solución lixivante	Tiempo (h)	Valor final de pH	Cd %	Pb %	Zn %
DIN-DEV S4	Agua destilada	24	pH resultante: 9	75,4	5,5	8,5
EPA-TLCP	Acido acético	18	pH resultante: 5	80	14,6	22,7
NEN 7341	Acido nítrico	3 (1ª etapa) 3 (2ª etapa)	7 (1ª etapa) 4 (2ª etapa)	200	19,3	52,1

durante la vaporización (Abanades, 2001). Generalmente, el Cd vaporiza y no queda retenido en los residuos sólidos provenientes de la combustión, el Pb presenta un comportamiento intermedio, y el Zn queda retenido en las cenizas.

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 (CdCl₂, PbCl₂ y ZnCl₂). Con los barros impregnados se hicieron partículas cilíndricas. El diámetro de las partículas era de 10mm, y la altura variaba entre 4 y 7mm.

Las concentraciones de Cd, Pb y Zn fueron de 11273-17470, 5448-10217, y 5899-

1207ppm, respectivamente. Las concentraciones se determinaron mediante un espectrómetro de plasma inducido (ICP-OES, Jobin Yvon JY 38S). Las muestras fueron sometidas a una digestión ácida en un microonda (Microwave Mars 5), usando una mezcla de 9ml de HNO₃ al 69%, y 3ml de HF al 40%, para disolver una muestra de 0,5g de una partícula de barros cloacales.

Para llevar a cabo cada experiencia de laboratorio, el reactor fue cargado con 1,6kg. de arena (diámetro de partícula de 600-800µm). Al alcanzar el estado estacionario, es decir, cuando se alcanza la temperatura deseada y 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°C, usando aire

como gas fluidizante. Además, las experiencias a 850°C también se realizaron con una mezcla de gases. Se realizaron 3 experiencias para cada condición de operación. Esta mezcla simula la composición atmosférica existente en un incinerador de residuos sólidos municipales. La composición volumétrica del gas sintético utilizada en los experimentos fue de 70,8% N₂, 4,8% O₂, 8,8% CO₂, 15,6% H₂O; 400mg·m⁻³ de SO₂ y 866mg·m⁻³ de HCl (Abanades, 2001). 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

Los barros cloacales provenientes de la planta de tratamiento de líquidos cloacales de la ciudad capital de la provincia de San Juan contienen ~50% de cenizas secas, con una pérdida de peso alta (70%) a 105°C. Los contenidos de C, H y O fueron mucho mayores que los valores reportados por Werther y Ogada (1999). El contenido de N fue similar al valor de Werther y Ogada (variando entre 6-8% en peso), mayor que el de Gracias (2002) de 4,3-5,9% en peso, y el de Font *et al.* (2005) de 1,6-5,4% en peso. El porcentaje de sulfuro (sulfuros y sulfatos) fue 0,065% en peso más bajo que los resultados de otros autores, de 0,96-2,2% (Font *et al.*, 2005) y 0,1-0,4 (Gracias 2002). El contenido de Cl (0,004% en peso) es mucho menor comparándolo con otros estudios (Font *et al.*, 2005; Lopes *et al.*,

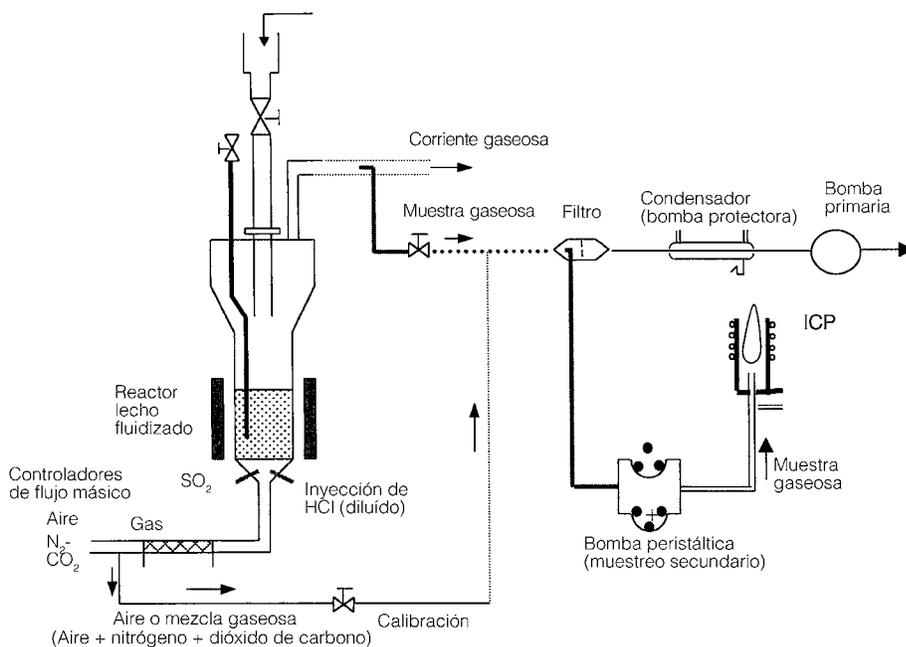


Figura 1. Equipo experimental. Análisis en línea de los metales pesados en los gases de salida.

2003). Similarmen- te, el contenido de P (0,19% en peso) fue 10-20 veces menor que los resultados de Font *et al.* (2005) y Lopes *et al.* (2003).

La Tabla I

muestra que el valor de la superficie específica de los barros cloacales secos es de $9,8\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Es de esperar que la transferencia de masa por difusión (de los elementos traza y sus compuestos) sea pequeña durante la combustión de los barros cloacales, fenómeno que podría ocurrir sólo en la superficie de la partícula.

El poder calorífico de los barros cloacales de San Juan (Tabla I) es $\sim 50\%$ de los valores reportados en la literatura. Thipkhunthod *et al.* (2005) encontraron valores entre 3500 y $13900\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ para barros de diferentes fuentes (municipal, hospitalaria e industrial). Otros autores (Gratias, 2002; Lopes *et al.* 2003; Wei *et al.*, 2005) han reportado valores de poder calorífico entre un 10% menores y un 30% mayores que los valores del poder calorífico inferior de los barros objeto del presente estudio.

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 (Gratias, 2002). El Fe es el metal más concentrado ($\sim 1,0\%$ en peso), y el siguiente más concentrado es el Ti ($0,2\%$). Esta situación puede ser atribuible al vuelco de efluentes líquidos a cloacas provenientes de tintorerías, lavanderías, fábricas de pintura y de acumuladores, etc. La ceniza está compuesta mayoritariamente de sílice ($\sim 2/3$ en peso), y puede esperarse que la presencia de alguna clase de aluminosilicatos, además de otros dos importantes óxidos, tales como Al_2O_3 y CaO . La presencia de estos elemen-

tos en la matriz mineral es importante, ya que los metales pesados pueden reaccionar con ellos, atrapándolos.

De los resultados del estudio de la movilidad de los metales pesados en la matriz mineral de las cenizas, se observa que los tres metales fueron detectados en todos los ensayos. En la Tabla IV se expresan la relación entre concentración inicial y final, expresada como porcentaje.

El Cd fue casi completamente desprendido en los ensayos DIN y EPA ($75,4$ y 80% en peso, respectivamente, de la concentración inicial de este metal en las cenizas). En el caso del análisis NEN se obtuvo un resultado ilógico (solo para el Cd), quizás debido a la heterogeneidad de la ceniza (presencia de una partícula de metal sólido estudiado en la muestra analizada).

La concentración de Cd, Pb y Zn, disminuye en el orden $\text{NEN} > \text{EPA} > \text{DIN}$. Los resultados obtenidos se deben a la diferencia de pH de las soluciones de lixiviación. En la Tabla IV se muestra el pH al final en cada uno de los ensayos. El pH del ensayo DIN es alcalino debido a la posible presencia de sales de Na, K y Ca, pero en el caso del ensayo EPA es ácido. Este parámetro tiene influencia en la disponibilidad de los metales pesados estudiados, sobre todo en los que tienen una solubilidad mayor, como acetatos y nitratos, en comparación con los hidróxidos existentes en pH alcalino (Cenni *et al.*, 2001).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de lixiviación, el Cd es fácilmente extraíble

ya que no está fijo a la matriz mineral, pero el Pb y el Zn se ubican dentro de la matriz mineral (aluminosilicato), ya que una parte de estos metales no ha sido extraída con ninguna solución lixivante.

Los tres metales se desprenden usando agua destilada como agente de lixiviación (ensayo DIN), y especialmente el Cd. Teniendo en cuenta estos resultados y que el agua de lluvia ácida posee un pH de $\sim 4,5$, siendo un agente lixivante más fuerte que el agua destilada, es probable que parte de estos metales sean fácilmente liberados de las cenizas.

Finalmente, el ensayo EPA permite determinar la toxicidad potencial de la ceniza de los barros, para lo cual utiliza un ácido suave que permite obtener un lixiviado que contiene Cd, Pb y Zn. Para Cd y Pb, las concentraciones límites de acuerdo al ensayo EPA son 1 y $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, respectivamente. Las concentraciones de los lixiviados encontradas fueron de $0,02\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ para el Cd y $4,1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ para el Pb. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados, las cenizas de los barros pueden ser consideradas como no tóxicas. La concentración para el Zn no está regulada por la EPA (EPA TCLP 1311 test).

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 , pue-

de ser llamada con más propiedad intensidad normal (I/I_{max}).

Las Figuras 2a, b y c muestran la intensidad normal del espectro de emisión de los tres metales en una atmósfera de aire, a temperaturas de 650 y 850°C . El tiempo de duración de los ensayos fue de $45-60\text{s}$. En todos los casos, la concentración de los metales en el gas exhibe un pico inmediatamente después de inyectar la muestra en el lecho. 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 (Abanades, 2001). 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.

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

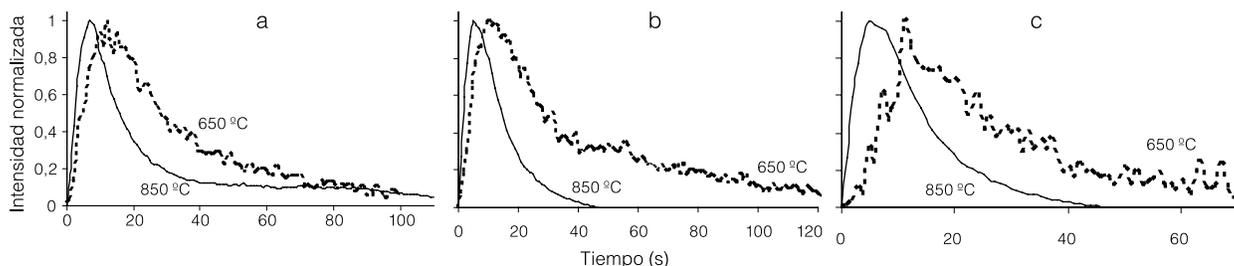


Figura 2. Intensidad normal del Cd (a), Pb (b) y Zn (c), medidas en los gases de salida, a diferentes temperaturas, usando aire como gas fluidizante.

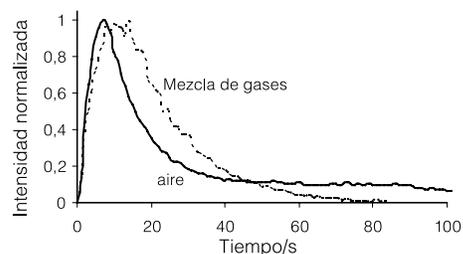


Figura 3. Intensidad normal del Cd, medido en los gases de salida a 850°C , usando aire y una mezcla de gases, como gases fluidizantes.

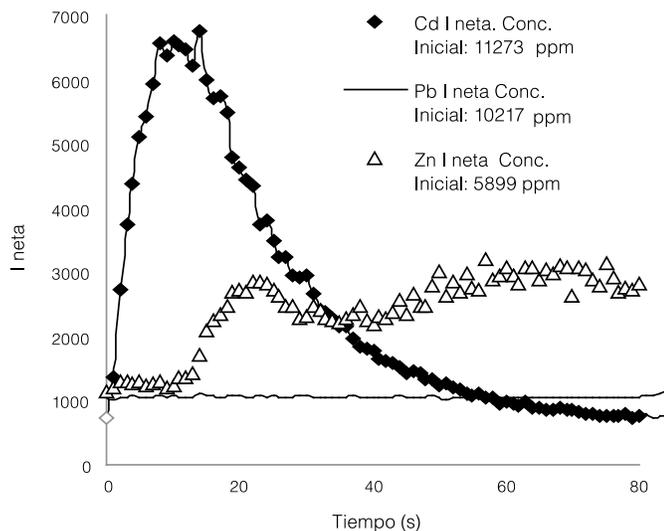
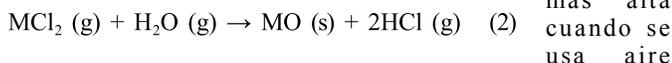


Figura 4. Intensidad neta de los tres metales, medidas en los gases de salida a 850°C, usando una mezcla de gases, como gases fluidizantes.

la de aquel obtenido usando aire como gas fluidizante, debido a que la velocidad de vaporización disminuye en estas condiciones experimentales. En la Figura 4, donde se grafica la intensidad neta en función del tiempo, se puede observar que bajo esta atmósfera el Pb no se vaporiza, ya que lo que se observa es la intensidad de fondo, y el Zn lo hace en una cantidad insignificante. De los resultados se deduce que la composición de la atmósfera existente durante la combustión de residuos sólidos municipales afecta el comportamiento de los tres metales, aunque el Cd en menor proporción. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que el agua presente en la atmósfera reacciona con los cloruros de estos metales formando óxidos, permaneciendo en las cenizas de la matriz mineral (Frandsen *et al.*, 1994; Gratiás, 2002):



Conclusiones

En los tres ensayos de lixiviación llevados a cabo se observó que el Cd lixivió fácilmente. Los mismos confirman la dependencia de la movilidad del pH de la solución lixiviante y del tipo de agente lixiviante. La ceniza

de barros cloacales se puede considerar como no tóxico de acuerdo al ensayo EPA TCLP 1311.

En los ensayos llevados a cabo para estudiar la vaporización de los metales pesados se observó que dicho fenómeno es dependiente del tiempo, y que la velocidad de la misma es máxima en una etapa inicial del tratamiento. La vaporización de los metales pesados está fuertemente influenciada por las condiciones de operación. La composición química de la atmósfera de combustión influye en la especie química que se encuentren formando los metales pesados. La velocidad de vaporización de los metales pesados estudiados presenta una dependencia con la temperatura, la cual es menor a temperaturas más bajas.

La vaporización del Cd es significativa en todas las experiencias realizadas y la velocidad de vaporización es más alta cuando se usa aire como gas fluidizante. La vaporización del Pb y el Zn es menor cuando se usa una mezcla gaseosa que simula la atmósfera existente durante la combustión de residuos sólidos municipales.

Este estudio muestra que durante la co-combustión de barros cloacales con resi-

duos sólidos municipales la vaporización de los metales pesados disminuye, debido a la composición de la atmósfera de combustión.

REFERENCIAS

Abanades S (2001) *Comportement des Métaux Lourds dans les Procédés d'Incineration de Déchets Ménagers*. Tesis. Université de Perpignan. Francia. 249 pp.

Anthony E, Bulewicz E, Dudek K, Kozak A (2002) The long term behaviour of CFBC ash-water systems. *Waste Manag.* 22: 99-111.

APHA (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20ª ed. APHA, AWWA, WPCF. Washington, DC, EEUU.

Cenni R, Janisch B, Spliethoff H, Hein K (2001) Legislative and environmental issues on the use of ash from coal and municipal sewage sludge co-firing as construction material. *Waste Manag.* 21: 17-31.

Chandler A, Eighmy T, Hartlén J, Hjelmar O, Kosson D, Sawell S (1997) *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*. Studies in Environmental Sciences N° 67. International Ash Working Group. Elsevier. Amsterdam, Holanda. 974 pp.

Corella J, Toledo J (2000) Incineration of doped sludges in fluidized bed. Fate and partitioning of six targeted heavy metals. I Pilot plant used and results. *J. Haz. Mat.* B80: 81-105.

DIN 38414-S4 (1984) *German Standard Procedure for Water, Wastewater and Sediment Testing (Group S). Determination of Leachability by Water*. Institut für Normung. Berlín, Alemania.

EPA (1992) *TCLP. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Method 1311. Test Methods for Evaluating Solid Waste*. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC, EEUU. 35 pp.

Font R, Fullana A, Conesa J (2005) Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74: 429-438.

Frandsen F, Dam-Johansen K, Rasmussen P (1994) Trace elements from combustion and gasification of coal- an equilibrium approach. *Progr. Energy Combust. Sci.* 20: 115-138.

Gagnepain B (1998) *Spéciation des Métaux Lourds dans les Résidus Solides d'Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères et Contribution à l'Interprétation des Processus de Vaporisation*. Tesis. Université de Perpignan. Francia. 224 pp.

Gómez-Barea A, Vilches L, Leiva C, Campoy M, Fernández-Pereira C (2009) Plant optimisation and ash recycling in fluidised bed waste gasification. *Chem. Eng. J.* 146: 227-236.

Gratiás A (2002) *Contribución à l'Étude de l'Incineration des Boues Résiduares Humides en Réacteur à Lit Fluidisé: Influence des Conditions Opératoires sur les Émissions des Micro Polluants Gazeux et des Métaux Lourds*. Tesis. Institut National Polytechnique de Toulouse. Francia. 230 pp.

Lopes M, Abelha P, Lapa N, Oliveira J, Cabrita I, Gulyurtlu I (2003) The behaviour of ashes and heavy metals during the co-combustion of sewage sludge in a fluidized bed. *Waste Manag.* 23: 859-870.

Manz OE (1997) Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products. *Fuel* 76: 691.

NEN 7341 (1993) *Determination of the Leaching Behavior of Granular Materials: Availability Test*. Netherlands Normalization Institute. Delft, Holanda.

Rodríguez R, Gauthier D, Udaquiola S, Mazza G, Martínez O, Flamant G (2008) Kinetic study and characterization of sewage sludge for its incineration. *J. Env. Eng. Sci.* 7: 247-257.

Thipkhumthod P, Meeyoo V, Rangsunvigit P, Kitiyanan B, Siemanond K, Rirksomboon T (2005) Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. *Fuel* 84: 849-857.

Wei X, Schnell U, Hein K (2005) Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation. *Fuel* 84: 841-848.

Werther J, Ogada T (1999) Sewage sludge combustion. *Progr. Energy Combust. Sci.* 25: 55-116.

Yao H, Iddi S, Mkilaha N, Naruse I (2004) Screening of sorbent and capture of lead and cadmium compounds during sewage sludge combustion. *Fuel* 83: 1001-1007.