INCINERACIÓN DE LODOS URBANOS EN LECHOS FLUIDIZADOS

ROSA ANA RODRIGUEZ

TESIS PRESENTADA PARA EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA

REALIZADA EN COTUTELA:

AREA DEPARTAMENTAL INGENIERÍA QUÍMICA - FACULTAD DE INGENIERÍA -

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA - ARGENTINA

UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA - FRANCIA

Director: Osvaldo Miguel Martínez

Co-director: Gilles Flamant

Diciembre del 2007

Agradecimientos

Esta Tesis ha sido desarrollada en el marco de más de un Proyecto de Cooperación Internacional franco - argentino entre el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y el Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Estas instituciones han realizado un importante aporte económico, sin el cual hubiese sido muy difícil llevar a cabo este trabajo. Tanto el Dr. Guillermo Barreto como el Dr. Germán Mazza han hecho posible la concreción de dichos proyectos.

Los Profesores Gilles Flamant y Osvaldo Miguel Martínez, quienes han sido los directores de esta Tesis Doctoral, me han transmitido todos sus conocimientos con su rigurosa enseñanza e invalorable relación personal.

El Dr. Daniel Gauthier ha realizado una intensa colaboración científica y personal durante toda la ejecución de esta tesis.

El Instituto de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de San Juan, dirigido por la Dra. Stella Maris Udaquiola, ha facilitado el trabajo realizado, apoyando institucionalmente en todo momento, la formación de sus integrantes.

El Dr.rer.nat. Klaus Hektor por su guía y enseñanza en mis primeros años profesionales.

Mi padre Raúl, mis hermanos Alejandro y Claudia, mi esposo Moisés, mis hijos Elías y Gianina, han realizado un apoyo personal invalorable.

Cristo Jesús, quien ha bendecido mi vida con todas estas personas.

INTRODUCTION GENERALE

Présentation du sujet

L´activité humaine génère une production de déchets divers et variés, de plus en plus importante. Afin de limiter l´impact sur l´environnement, il est indispensable de traiter ces déchets et dans la mesure du possible d'en recycler la plus grande partie. Actuellement, les boues urbaines sont éliminées par épandage agricole, mise en décharge, incinération voire même rejet dans la mer (Werther y Ogada, 1999, Marani et al. 2003). En Argentine, les boues sont généralement recyclées comme engrais (épandage agricole) ou mises en décharge. Mais, dans la plupart des pays, la réglementation sur les caractéristiques exigées pour l'épandage est de plus en plus restrictive. C'est ainsi qu'en France l'incinération constitue une voie d'élimination de plus en plus importante.

L´épandage agricole à des boues commence à être sérieusement décrié à cause de la présence de métaux lourds, car ces derniers s'accumulent dans les êtres vivants. Au niveau mondial, les traitements thermiques, et particulièrement l´incinération, sont de plus en plus mis en oeuvre. Mais pour l'incinération aussi, les réglementations sont de plus en plus restrictives. Ces restrictions concernent les limites d´émission, mais elles imposent également les conditions opératoires du four, ce qui implique un meilleur contrôle et l'optimisation des technologies.

Cette étude s'inscrit dans ce cadre. La Figure A schématise le procédé de combustion de boues urbaines dans un réacteur à lit fluidisé et met en évidence les différents processus mis en jeu. Ces processus sont:

- *Le mélange (solides et gaz) et les transferts liés à L'hydrodynamique du réacteur.*
- *La combustion de la particule.*
- *L'émission de polluants solides et gazeux.*

Notre travail a été focalisé sur deux objectifs principaux: l'étude du comportement des métaux lourds et la modélisation d´une particule de boue sèche pendant sa combustion en lit fluidisé.

Les métaux lourds n'ayant pas tous le même comportement pendant la combustion, l'étude des processus mis en jeu pendant la combustion et l'étude de l'influence des paramètres opératoires sont très importantes afin d'en minimiser les émissions, en particulier dans le flux gazeux de sortie. Néanmoins, si on choisit de retenir ces métaux dans les cendres, on doit en étudier les risques de relargage afin de réduire l'impact environnemental des résidus ultimes (étude de la lixiviation).

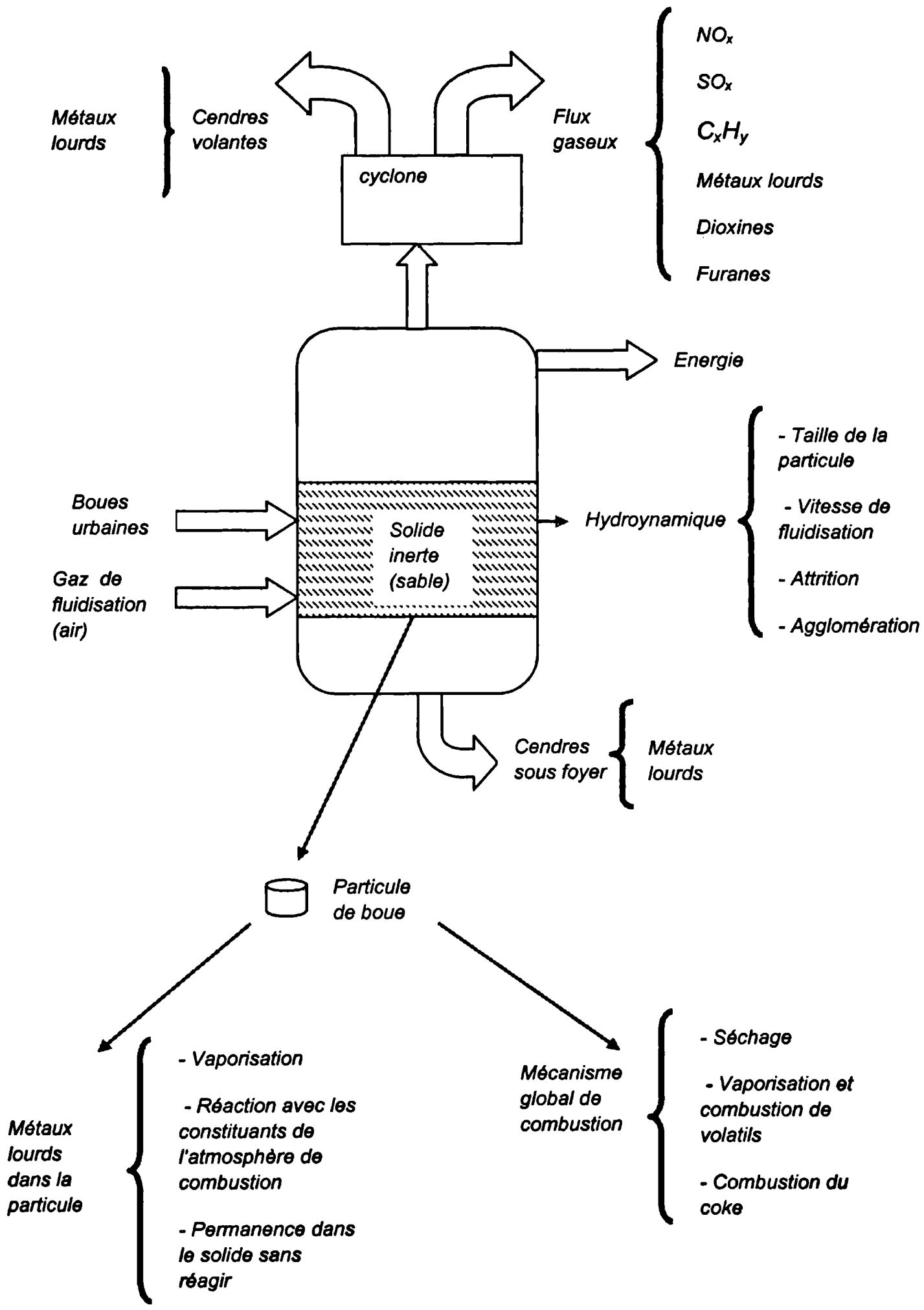


Figura A: *Schéma de la combustion de boues urbaines dans un réacteur à lit fluidisé.*

Etat-de-l'art

De nombreux travaux de recherche sur la combustion de boues urbaines en réacteur à lit fluidisé ont été publiés. Les résultats obtenus varient principalement avec la nature des boues.

Ces travaux concernent les différents aspects du procédé, tels que les phénomènes physico-chimiques mis en jeu au niveau de la particule, les polluants solides et gazeux émis, ainsi que la conception du réacteur.

En ce qui concerne le comportement des métaux lourds pendant la combustion, de nombreuses études théoriques (thermodynamique) et expérimentales ont été développées sur la combustion de charbon, la co-combustion de charbon et de boues urbaines, mais les travaux sur le comportement de métaux lourds pendant la mono-combustion de boue sont rares (Cenni et al., 1998 ; Corella et Toledo, 2000 ; Dajnak et al., 2003 ; Folgueras et al., 2003 ; Toledo et al., 2005 ; Yao et Naruse, 2005). Ils concernent pour la plupart l'influence de la température et de la teneur en chlore dans l'atmosphère de combustion, alors que l'influence d'un excès d'eau ne semble pas avoir été étudiée. Pourtant, pendant la combustion des boues, l'atmosphère contient de la vapeur d'eau due à l'humidité des boues ou des résidus solides urbains dans le cas de co-combustion. C'est pourquoi nous nous sommes intéressé à l'influence de l'atmosphère de la combustion, en travaillant d'une part avec de l'air et d'autre part avec un gaz de synthèse de composition identique à celle mesurée dans les incinérateurs.

Un point important de l'étude des phénomènes mis en jeu dans une particule de boue en combustion est la cinétique de perte de masse (Caballero et al., 1997 ; Conesa et al., 1997 ; Fullana et al., 2003; Calvo et al., 2004). De nombreux travaux par analyse thermogravimétrique ont étudié la perte de masse de boues urbaines pyrolysées, et proposent divers schémas réactionnels. Par contre, les analyses thermogravimétriques qui s'intéressent à la perte de masse de boues urbaines en combustion sont rares (Font et al., 2005).

L'idée est d'incorporer au modèle cinétique les phénomènes de transport ayant lieu dans la particule. A notre connaissance, il n'existe dans la bibliographie que deux études qui intègrent une expression cinétique, obtenue pour la pyrolyse, par analyse thermogravimétrique (Khiari et al., 2007 ; Scott et al., 2007). En conséquence, Nous proposons l'intégration d'une cinétique globale de perte de masse pendant la combustion, obtenue par analyse thermogravimétrique, dans un modèle d'une particule isolée de boue.

Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse a été développé dans le cadre d'un Projet de Coopération Internationale entre le CONICET, Argentine et le CNRS, France, qui concerne la combustion de boues urbaines en réacteur à lit fluidisé. Deux groupes scientifiques argentins et un groupe français, possédant tous une grande expérience en combustion, sont impliqués dans ce projet

L´objectif de ce projet international est de proposer un modèle de réacteur à lit fluidisé pour la combustion de boues urbaines, afin d"optimiser la technologie, améliorer le contrôle et diminuer l'émission de polluants en particulier les métaux lourds.

Après avoir fait l'état-de-l'art et mis en évidence les travaux antérieurs des groupes de recherche, le manuscrit s'attache à :

- *Analyser le comportement des métaux lourds pendant la combustion des boues urbaines, et étudier l'influence de différents paramètres du procédé, tels que la température et la composition de l'atmosphère de combustion.*
- *Déterminer la dangerosité des cendres, résidu ultime de la combustion des boues. Dans cette partie, on s'est intéressé à la capacité de lixiviation des métaux lourds des cendres, à travers différents tests normalisés.*
- *Développer un ensemble de mécanismes réactionnels permettant de décrire la perte de masse globale qui a lieu pendant la combustion de boues urbaines, et déterminer les paramètres cinétiques de ces réactions. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique en atmosphères inerte et oxydante sont utilisés pour atteindre cet objectif.*
- *Développer un modèle mathématique qui décrit le comportement pendant la combustion d'une particule isolée, en analysant l'influence de la température et de la taille de particule.*

Organisation de la thèse

Le premier chapitre du manuscrit présente les aspects généraux de la gestion des boues urbaines. L'origine de ces résidus « solides », leur classification, les différents aspects généraux de leur gestion sont exposés, Les réglementations argentine et française concernant les boues sont décrites, ainsi que les restrictions qui conditionnent leur élimination. Les lois argentine et française régissant la combustion des boues sont discutées et comparées. Puis, le procédé d'incinération de boues urbaines en réacteur à lit fluidisé est décrit, ainsi que le mécanisme global de combustion et d'émission de polluants.

Le chapitre II décrit l'origine des boues urbaines et présente les résultats des différentes analyses de caractérisation. Les boues étudiées sont issues de l'usine de traitement d'eau de la ville de San Juan, Argentine. La connaissance de l'origine des boues et leur caractérisation sont très importantes pour prédire leur comportement pendant la combustion.

Les analyses suivantes ont été réalisées: perte au feu, analyse élémentaire, surface spécifique, volume et diamètre de pores, concentration en 17 métaux classés dangereux. Les résultats obtenus ont permis de déduire des conclusions importantes concernant le comportement des boues urbaines de San Juan.

Le chapitre III décrit la caractérisation des cendres et l'étude réalisée sur le comportement des métaux lourds pendant la combustion. La caractérisation des cendres a concerné la surface spécifique, le volume et le diamètre de pores, la composition des cendres (silice, calcium, phosphore, fer, aluminium, sodium, magnésium, potassium et titane exprimés comme oxydes), et la concentration des 17 métaux considérés.

Le comportement de plusieurs métaux lourds a été étudié, mais le travail a été focalisé sur le comportement du cadmium, du plomb et du zinc, représentatifs de trois familles de métaux ayant un comportement différent pendant la combustion : le cadmium possède une haute volatilité, le zinc une volatilité basse et le plomb une volatilité intermédiaire.

La dangerosité des cendres est un élément important concernant leur caractérisation. En effet, le plus ou moins grand impact environnemental des cendres (résidus solides ultimes du traitement des eaux usées) est lié à leur capacité de rétention des métaux lourds. Dans cette perspective, différents essais de lixiviation ont été réalisés: Test de lixiviation allemand DIN 38414 (DEV S4), test de lixiviation américain EPA TCLP 1311 et test de lixiviation hollandais NEN 7341 (NNI, 1993). Le premier test est utilisé pour classer les résidus. Le second détermine la possibilité de lixiviation des métaux par contact avec les eaux souterraines, il indique donc la toxicité des cendres puisqu'en fait le test simule les conditions d'une mise en décharge. Le dernier test donne une idée de la fixation du métal dans les résidus ultimes.

Une étude thermodynamique du comportement des métaux contenus dans les boues a été développée, et l'influence des éléments majeurs et de la composition de l'atmosphère a été analysée. Prenant en compte les teneurs en éléments majeurs, la rétention d'oxydes de soufre et d'azote au cours de la combustion a été étudiée.

Le devenir des métaux lourds dépend de l'hydrodynamique du réacteur, des cinétiques de diffusion des métaux à l'intérieur des particules et de l'interaction entre les métaux et les éléments majeurs de la matrice minérale; dans ce contexte, différentes expériences de combustion de particules de boues urbaines, dans un réacteur à lit fluidisé, ont été réalisées. Les comportements du cadmium, du plomb et du zinc ont été étudiés successivement, en analysant leur concentration dans les gaz de sortie du réacteur par spectrométrie ICP. Les expériences ont été réalisées par injection de pastilles de boue imprégnées de chlorure métallique dans le réacteur à l'équilibre thermique. Nous avons étudié l'influence de la température et de la composition de sur le comportement de ces trois métaux.

Le chapitre IV décrit les analyses thermogravimétriques réalisées, d'une part en atmosphère inerte (azote), et d'autre part en atmosphère oxydante (air). Les essais ont été réalisés à plusieurs vitesses de chauffe pour déterminer les cinétiques de perte de masse.

Différents essais thermogravimétriques préliminaires ont été réalisés (trois en pyrolyse et un en combustion) afin de déterminer les mécanismes de perte de masse. L'interprétation des résultats de ces essais est que la matière organique des boues est formée par plusieurs fractions qui se décomposent de façon indépendante. Trois schémas réactionnels ont été proposés, et les paramètres cinétiques ont été déterminés pour chacun des mécanismes. Le schéma réactionnel qui conduit au meilleur ajustement avec les résultats expérimentaux est le suivant : pendant la pyrolyse les trois fractions constituant la matière organique se décomposent en parallèle et indépendamment les unes des autres. Pendant la combustion, deux de ces fractions forment un coke qui réagit avec l'oxygène, tandis que la troisième fraction s'oxyde directement sans formation de coke.

Une série d'analyses thermiques différentielles a confirmé le schéma de décomposition thermique des boues proposé et des essais thermogravimétriques complémentaires de pyrolyse et combustion ont été réalisés, à trois vitesses du chauffe, afin de déterminer les paramètres cinétiques.

Le chapitre V de ce travail décrit le modèle proposé pour la combustion d'une particule isolée de boue urbaine sèche, dans un réacteur à lit fluidisé et dans une atmosphère gazeuse donnée. Nous considérons que la particule est homogène, ce qui constitue l'hypothèse principale du modèle. Le solide n'étant pas poreux, la réaction a lieu seulement à la surface de la particule, qui se réduit au cours du temps. Le modèle considère une particule cylindrique afin de refléter au mieux les expériences réalisées.

Les résultats sont présentés au niveau d'une particule, pour différentes températures du lit fluidisé et différents diamètres de particule. Le temps caractéristique de combustion calculé à l'aide du modèle a été comparé avec les résultats expérimentaux.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ce travail de thèse, différents points sont apparus, qui méritent d'être mis en évidence en conclusion générale. L'ensemble de ces points peut être classé en deux groupes afin de les discuter.

D'une part les Conclusions Méthodologiques, qui regroupent les aspects dérivés du développement du travail et de l'analyse des résultats ; ils présentent un intérêt méthodologique, avec des applications qui ne se limitent pas à l'étude de la combustion de boues urbaines en réacteur à lit fluidisé. D'autre part les Conclusions Spécifiques, qui montrent que notre travail satisfait aux objectifs spécifiques fixés à cette étude du comportement des métaux lourds et d'une particule isolée pendant la combustion des boues urbaines.

VI.1. Conclusions Méthodologiques

VI.1.1. Caractérisation des boues urbaines

La première étape de ce travail était la caractérisation des boues urbaines de San Juan, Argentine. Cette caractérisation a permis d'obtenir des informations préliminaires pour la prévision du comportement des boues lors de leur combustion en lit fluidisé. Ces informations ont été corroborées avec les études suivantes réalisées dans cette thèse. De plus, différentes hypothèses nécessaires pour la modélisation de la particule ont été déduites de la caractérisation.

VI.1.2. Etude du comportement des métaux lourds

Le comportement théorique des métaux lourds pendant la combustion peut être prédit par calculs d´équilibre thermodynamique, mais il est influencé par les autres variables comme l'hydrodynamique du réacteur et principalement la cinétique de diffusion des métaux lourds à l'intérieur de la particule. C'est pourquoi nous avons développé un ensemble d'expériences de combustion de particules de boue dans un réacteur à lit fluidisé de laboratoire. Ce réacteur chauffé électriquement permet de simuler les conditions d'un incinérateur. Le métal, vaporisé lors de l'injection de particules dopées en métal par imprégnation dans une solution de chlorure, est mesuré en sortie du réacteur à l'aide 'un spectromètre ICP adapté aux mesures dans les gaz.

Trois métaux représentatifs des grandes familles de métaux lourds ont été choisis pour cette étude expérimentale: le cadmium qui se vaporise facilement; le zinc qui est peu volatile; et le plomb qui a un comportement intermédiaire entre les deux.

L'influence de différentes variables comme la température et la composition de l'atmosphère a été analysée. Puis, les résultats thermodynamiques ont été comparés avec les résultats expérimentaux. Cette méthode de travail a permis d'obtenir des informations importantes, parfois en contradiction avec les résultats de la bibliographie.

VI.1.3. Schéma global de perte de masse pendant la combustion de boue

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de déterminer le schéma global de perte de masse pendant la combustion de boue. Cette technique peut être utilisée pour l'étude des réactions primaires se produisant lors de la décomposition de solides, le cracking n'étant pas important du fait des faibles vitesses de chauffe. Dans les conditions d'analyse, les phénomènes de transfert sont négligeables. C'est pourquoi la thermogravimétrie est une méthode intéressante pour déterminer les profils de décomposition d'un solide en fonction de la température, ainsi que les cinétiques de cette décomposition.

Des analyses thermogravimétriques préliminaires ont été réalisées pour déterminer le schéma réactionnel de combustion de boues urbaines. La bibliographie sur ce sujet est conséquente, mais il apparaît que le mécanisme de perte de masse dépend de la nature des boues. Une étude thermogravimétrique est donc nécessaire dans chaque cas.

Pendant la combustion d'un échantillon de boues urbaines sèches, la perte de masse est due à la pyrolyse et combustion du coke. Afin de mieux comprendre le phénomène global de combustion, des essais ont été réalisés successivement en atmosphère inerte et en atmosphère oxydante. Trois schémas interprétant cette perte de masse ont été proposés, et les trois schémas réactionnels ont été confrontés aux valeurs expérimentales.

Cette méthodologie nous a permis de proposer un mécanisme traduisant la perte de masse mesurée (schéma réactionnel). Ce mécanisme a aussi été corroboré par les analyses thermiques différentielles, qui donnent une information qualitative sur l'énergie associée au phénomène.

Finalement, des essais thermogravimétriques ont été réalisés pour déterminer les paramètres cinétiques impliqués dans le mécanisme de perte de masse.

En conclusion, cette méthode nous a permis de proposer un schéma réactionnel et des lois cinétiques associées aux différentes étapes de réaction.

VI.1.4. Modèle mathématique d'une particule isolée de boue en combustion en réacteur à lit fluidisé

Pour proposer un modèle mathématique de combustion d'une particule cylindrique isolée de boue en réacteur à lit fluidisé, les bilans de conservation de matière et d'énergie ont été écrits. Le mécanisme de perte de masse obtenu par les analyses thermogravimétriques a été inclus dans le bilan de matière. La principale hypothèse du modèle est l'homogénéité de la particule. Les paramètres du modèle ont été calculés à partir de différentes corrélations issues de la bibliographie.

Nous avons étudié l'influence de la température du lit fluidisé et de la taille de la particule sur son comportement pendant sa combustion.

Pour vérifier l'homogénéité de température dans la particule, nous avons calculé le nombre de Biot thermique. Puis nous avons comparé les temps calculés de combustion à différentes températures avec les durées mesurées. Le résultat de cette partie est un modèle de réaction d'une particule qui peut être inclus dans une simulation globale de réacteur à lit fluidisé pour la combustion de boues urbaines.

VI.2. Conclusions Spécifiques

VI.2.1. Caractérisation des boues urbaines

Les conclusions les plus remarquables sont les suivantes, elles concernent le phénomène de combustion de boue dans un réacteur à lit fluidisé:

- *L'humidité contenue dans les boues urbaines de San Juan, est grande. Ces boues exigeront donc un séchage préalable pour réaliser une combustion autotherme, sinon 'un combustible supplémentaire sera nécessaire pour leur incinération.*
- *La quantité d'oxydes de soufre formés pendant la combustion de boues urbaines sera très faible. On peut penser que du fait de leur haute teneur en cendres, ainsi que de la quantité de calcium trouvée dans les cendres, ces polluants seront retenus par les résidus solides.*
- *A cause du pourcentage d'azote trouvé dans les boues urbaines, et de la présence du fer et magnésium dans les cendres, les émissions de N_2O diminueront en sortie de réacteur, tandis que les émissions de NO_x augmenteront. De plus, si les boues sont préalablement séchées, une partie de l'azote se vaporisera sous forme de gaz ammoniac, en diminuant donc la génération des oxydes d'azote polluants.*
- *Les aires spécifiques des boues et de leur cendre sont très petites, on peut donc considérer que le transfert de masse par diffusion dans les pores est négligeable pendant la combustion.*
- *En ce qui concerne les concentrations métalliques dans les boues urbaines de San Juan, les analyses ont montré que Fe est le métal le plus concentré, suivi par Ti. A*

part ces deux métaux, Cu, Mn, Pb et Zn existent et sont dix fois moins concentrés, tandis que les autres métaux existent à l'état de traces.

VI.2.2. Comportement des métaux lourds pendant la combustion de boues urbaines en réacteur à lit fluidisé

La caractérisation des cendres permet d'établir les conclusions suivantes:

- *Tous les métaux (excepté Hg qui vaporise) sont plus concentrés dans les cendres que dans la boue. Cela signifie que soit leur volatilisation est négligeable, soit ils se recondensent sur les cendres.*
- *Les cendres sont principalement composées de silice, environ 2/3 en poids, les autres deux oxydes majeurs sont Al_2O_3 et CaO. Ces composés peuvent bloquer les métaux lourds dans la matrice minérale, donc limiter leur vaporisation. Le cadmium est totalement localisé en dehors de la silice, alors qu'une partie du plomb comme du zinc est dans cette matrice. Ce point est important car il a une influence certaine sur la dangerosité des cendres.*
- *D'après les résultats du test de lixiviation EPA TCLP 1311, les cendres de boues urbaines sont non toxiques. Cependant, il est nécessaire de garder en tête que les trois métaux testés sont biocumulables, et qu'ils sont libérés par attaque des boues à l'eau distillée, sachant que le pH de l'eau de pluie est supérieur.*

Concernant le comportement du cadmium, du plomb et du zinc pendant la combustion théorique et expérimentale des boues, nous avons observé que:

- *La cinétique de vaporisation des métaux lourds est très rapide, et elle augmente avec la température du lit fluidisé.*
- *Concernant la composition de l'atmosphère de combustion, nous avons observé que quand un excès d'eau existe, une plus petite proportion du cadmium vaporise : l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau réduit la vitesse de vaporisation de Cd. Dans les mêmes conditions, le plomb n'a pas vaporisé, pendant que le zinc l'a fait en quantité insignifiante. Nous pensons que ce comportement des trois métaux lourds est dû à la réaction des chlorures métalliques avec l'eau, formant des oxydes qui sont retenus dans les cendres.*
- *La spéciation initiale des métaux lourds a une influence notable sur leur vaporisation.*

VI.2.3. Schéma global de perte de masse pendant la combustion des boues urbaines

Les conclusions suivantes de l'étude thermogravimétrique sont les plus remarquables:

➢ *Les analyses thermogravimétriques réalisées sur les échantillons de boues urbaines de San Juan ont été de grande utilité pour déterminer le mécanisme global de perte de masse pendant la combustion, et les paramètres.*

➢ *D'après les caractéristiques des courbes thermogravimétriques (TG) et des courbes différentielles (DTG), les boues urbaines sont composées de plusieurs fractions qui se décomposent.*

➢ *Le schéma réactionnel qui permet de lisser le mieux les résultats expérimentaux des essais préliminaires est celui qui considère que les boues sont formées de trois fractions. Ces trois fractions se décomposent sous atmosphère inerte (pyrolyse) de façon indépendante les unes des autres. Lors de la combustion, deux de ces fractions réagissent comme en pyrolyse et forment un solide intermédiaire (coke) qui réagit ensuite avec l'oxygène, alors que la troisième fraction s'oxyde directement.*

➢ *Les analyses thermiques différentielles montrent que le schéma cinétique de perte de masse proposé permet de représenter le phénomène global de combustion.*

➢ *D´après les valeurs des énergies d´activation déterminées par lissage des valeurs expérimentales et les domaines de température de la décomposition, on peut considérer que la première fraction est la matière biodégradable, la deuxième fraction est constituée des bactéries mortes et la troisième fraction est constituée des polymères non biodégradables.*

VI.2.4. Modèle mathématique d'une particule isolée de boue en combustion en réacteur à lit fluidisé

L'étude de modélisation amène les conclusions suivantes:

➢ *Le modèle que nous avons développé utilise le mécanisme global de combustion déterminé par les analyses thermogravimétriques. L'hypothèse principale du modèle considère que la particule est homogène au plan de la composition et au plan thermique (température).*

➢ *Le modèle mathématique proposé permet de décrire le processus d'incinération d'une particule isolée de boue et de déterminer convenablement le temps de combustion.*

➢ *Le mécanisme d'incinération des boues urbaines dépend de beaucoup de facteurs combinés (propriétés des boues, conditions opératoires de l'incinération, dimension des particules, etc.). Les résultats de simulation montrent que le transfert externe de chaleur est l'étape qui contrôle le phénomène de combustion.*

➢ *Notre étude a montré que la température du gaz de fluidisation et la taille de la particule ont une grande influence sur le temps de combustion.*

➢ *Les conditions à l'intérieur du réacteur à lit fluidisé accélèrent considérablement le procédé d'incinération grâce à l'augmentation du transfert de chaleur.*

VI.3. Perspectives

VI.3.1. Comportement des métaux lourds pendant la combustion de boues urbaines en réacteur à lit fluidisé

Le comportement des métaux lourds peut être suivi par l'étude expérimentale de l'influence d'autres variables, telles que la vitesse de fluidisation et la taille des particules du lit de sable.

Une étape supplémentaire de ce travail sera le développement d'un modèle mathématique qui permette de décrire le comportement des différents métaux lourds pendant la combustion, incluant les cinétiques de diffusion de ces métaux à l'intérieur de la particule.

De plus, la spéciation initiale des métaux lourds dans les boues urbaines devrait être étudiée car on sait qu'elle a une influence significative sur leur vaporisation.

VI.3.2. Comportement d'une particule isolée de boue en combustion en réacteur à lit fluidisé

Le prolongement de cette étude devra être orienté en premier lieu vers l´amélioration du modèle proposé, par passage à un modèle à deux dimensions.

Sur le plan expérimental, il convient de prévoir d'améliorer la mesure des polluants gazeux, d'étudier leur possible rétention par les particules de cendres ou de sable du réacteur, les interactions qui peuvent avoir entre lieu entre les métaux lourds lorsqu'ils sont présents simultanément, ainsi que l'influence des autres variables opératoires. Cette étude expérimentale devra être complétée par le développement d'un modèle mathématique décrivant le comportement des métaux.

L'objectif global est d'inclure les résultats cinétiques obtenus, ainsi qu'un modèle mathématique qui décrit le comportement des polluants divers, dans un modèle global d'incinérateur réacteur à lit fluidisé.

Publication associée à ce travail :

RODRIGUEZ R., GAUTHIER D., UDAQUIOLA S., MAZZA G., MARTINEZ O., FLAMANT G. « Kinetic study and characterization of sewage sludge to reduce the environmental risk during its incineration » Journal of Environmental Engineering and Science, acceptée en octobre 2007.

INTRODUCCIÓN GENERAL

Presentación del tema

La actividad humana genera una producción de desechos muy diversos y variados, dicha producción es cada vez más importante. Con el objeto de limitar su impacto sobre el medio ambiente, es indispensable tratarlos y si es posible, reciclarlos. Actualmente, la disposición de los barros cloacales que existen son: reciclado como fertilizante, relleno controlado en la tierra, incineración y otros como la descarga en el mar (Werther y Ogada, 1999, Marani et al., 2003). Tanto en la Unión Europea como en Sudamérica, generalmente, los barros cloacales son reciclados como fertilizantes y dispuestos en rellenos sanitarios. Sin embargo, la legislación mundial es cada vez más estricta con respecto a las características exigidas para estos usos.

En la actualidad, el uso agrícola encuentra una fuerte resistencia debido a los metales pesados que pueden encontrarse en su composición y a su acumulación, tanto en el suelo como en los seres vivos. A nivel mundial los tratamientos térmicos, y en especial la incineración, juegan un rol cada vez más importante. Sin embargo, las reglamentaciones existentes, respecto a la incineración, son cada vez más restrictivas. Estas restricciones conciernen a los límites de emisión, las condiciones de operación de hornos y necesariamente por consecuencia, un mejor control y una optimización de las tecnologías. Dentro de esta óptica es que se encuentra nuestro estudio. La Figura A esquematiza la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado y todos los aspectos concernientes a dicho proceso. A grandes rasgos, se pueden observar los siguientes temas de estudio que presenta la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado:

- *Fenómenos producidos en la partícula durante su combustión.*
- *Contaminantes sólidos y gaseosos, producidos durante el proceso.*
- *Fluidodinámica del reactor.*

Dentro de estos grandes temas citados anteriormente, existen otros subtemas que se pueden observar en la Figura A.

Debido a la imposibilidad de abarcar todos estos aspectos, es que este trabajo de tesis involucra sólo dos de ellos: el comportamiento de metales pesados durante la incineración y la modelización del comportamiento de una pastilla de barro cloacal previamente secado durante la combustión en lecho fluidizado.

Los metales pesados presentan diferentes comportamientos durante la combustión, y es de fundamental importancia conocerlo, a fin de minimizar su presencia en las emisiones gaseosas, mediante un adecuado manejo de los

parámetros de operación. Por otra parte, si estos metales quedan retenidos en la matriz mineral, se debe investigar la potencial lixiviación de la misma con el objeto de asegurar la adecuada disposición final de estos residuos sólidos.

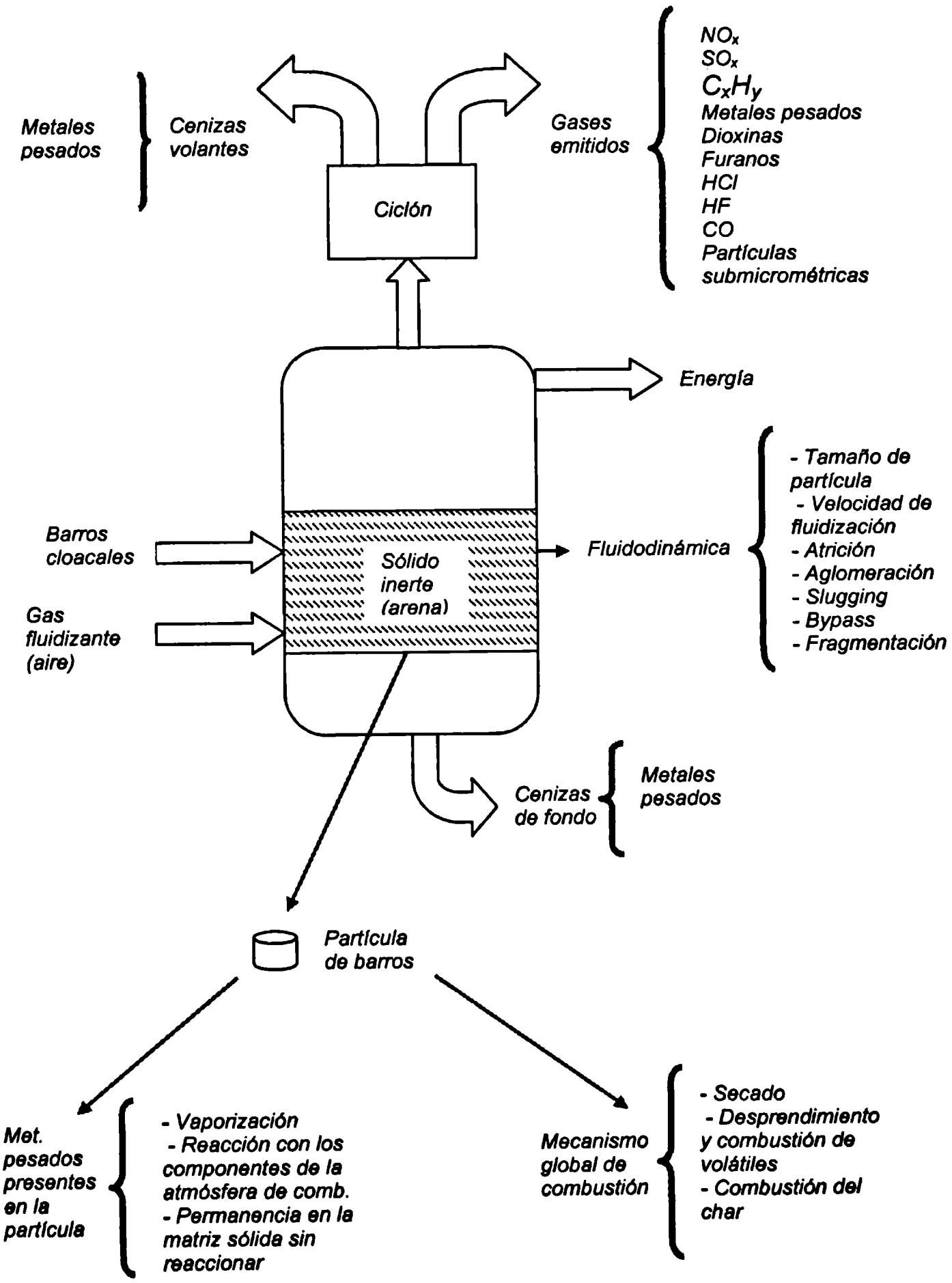


***Figura A:** Esquema de la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado.*

A su vez, es de gran interés describir el comportamiento de una partícula durante la incineración, debido a que un conocimiento acabado del mismo, nos permitirá determinar la influencia de las variables de operación en dicho fenómeno a fin de optimizar el diseño del reactor.

Antecedentes

Existe una amplia experiencia en el ámbito de la investigación sobre la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado, en los cuales se han obtenido diversos resultados, que varían, principalmente, con la naturaleza de los mismos. Estos trabajos abarcan diversos aspectos de este proceso, tales como los fenómenos que se producen en la partícula, los contaminantes sólidos y gaseosos que se producen, como así también los trabajos de modelado y diseño del reactor.

Sobre el comportamiento de los metales pesados durante la combustión, existen numerosos trabajos tanto de estudios termodinámicos como experimentales realizados por diversos investigadores, sobre combustión de carbón, co-combustión de éste con barros cloacales, pero son escasos los trabajos sobre el comportamiento de metales pesados durante la mono-combustión de esta biomasa. La mayoría de estos últimos estudian la influencia de la temperatura y del contenido de cloro en la atmósfera de combustión. Sin embargo, no existen trabajos experimentales en bibliografía que hayan analizado la influencia de un exceso de agua.

Durante la combustión de barros cloacales, el agua puede estar presente en la atmósfera de combustión debido a que se tratan barros húmedos o debido a que se realiza una co-combustión con residuos sólidos urbanos. En consecuencia, en este trabajo se analiza la influencia de la atmósfera de combustión, trabajando con aire y gas sintético, el cual simula la composición de la atmósfera de combustión existente durante la combustión de residuos sólidos urbanos, ésta última contiene un alto porcentaje de agua.

En cuanto al estudio de los fenómenos producidos en la partícula, un aspecto importante es la cinética de pérdida de peso. Existen numerosos trabajos que estudian esta cinética durante la pirólisis de barros cloacales a través de análisis termogravimétricos, proponiendo diversos esquemas de reacción. Sin embargo, son escasos los trabajos que estudian la pérdida de peso durante la combustión de barros cloacales usando este tipo de análisis.

Una vez obtenida esta cinética, se deben incorporar los fenómenos de transporte que se producen en la partícula. Hasta el momento, sólo existen en bibliografía, dos trabajos que ha incorporado una expresión cinética, obtenida para el fenómeno de pirólisis, mediante el uso de análisis termogravimétricos.

Considerando estos antecedentes, es que se plantea en esta tesis la incorporación de una cinética global de pérdida de peso durante la combustión obtenida por análisis termogravimétricos al modelo de una partícula.

Debido a la gran cantidad de antecedentes existentes, y a la diversidad de los temas estudiados en este trabajo, es que la bibliografía de cada uno de ellos es expuesta en los capítulos correspondientes.

Objetivos de la tesis

El presente trabajo de tesis se inició en el marco de un Proyecto de Cooperación Internacional entre el CONICET, Argentina y el CNRS, Francia, referente a la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado. Forman parte de este proyecto dos grupos de investigación provenientes de Argentina y uno de Francia. Todos ellos poseen amplios antecedentes en diferentes aspectos de la temática abordada.

En forma específica, se pretende llevar a cabo la formulación de un modelo de este tipo de combustores, destinado a optimizar la tecnología empleada, mejorar el control y disminuir la emisión de contaminantes.

A partir de la revisión bibliográfica, y teniendo en cuenta la tarea previa del grupo de trabajo, se fijaron los objetivos de esta Tesis Doctoral, los cuales son:

- *Determinar el comportamiento de los metales pesados durante la combustión de barros cloacales, observando la influencia de diferentes variables del proceso, tales como la temperatura y composición de la atmósfera de combustión.*
- *Determinar la peligrosidad de las cenizas. Para ello se debe conocer la capacidad de lixiviación de los metales pesados desde la matriz de las cenizas, por lo cual, se deben realizar distintos tests de lixiviación.*
- *Desarrollar un conjunto de expresiones cinéticas que describan la pérdida de peso global que se produce durante la combustión de barros cloacales, y determinar los parámetros de las mismas. Para ello se utilizarán los resultados provenientes de análisis termogravimétricos realizados en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante.*
- *Desarrollar un modelo matemático que describa el comportamiento de una partícula aislada, analizando la influencia de la temperatura y tamaño de partícula.*

Estructura de la tesis

El primer capítulo de este trabajo realiza una presentación general de la problemática de los barros cloacales. En el mismo, se exponen el origen de estos residuos sólidos, su clasificación, como así también los distintos aspectos generales de la gestión de los mismos. Asimismo, se describen las reglamentaciones tanto

argentina como francesa y las restricciones que imponen para sus diversos destinos. Posteriormente se describe el proceso de incineración de los barros cloacales en lecho fluidizado, el mecanismo global de combustión y los contaminantes que posiblemente se pueden emitir durante este proceso. Por último, se describen las leyes que actualmente normalizan la combustión de estos residuos en Argentina y en Francia.

El capítulo II describe el origen de los barros cloacales y los distintos análisis efectuados con el objetivo de caracterizarlos. Los barros estudiados fueron colectados de una planta de tratamiento de residuos líquidos existente en la ciudad de San Juan, Argentina. Tanto el conocimiento del origen de los barros como así también su caracterización, son muy importantes a fin de predecir el comportamiento de los mismos durante su combustión.

Se realizaron los siguientes análisis de caracterización: análisis aproximado, análisis elemental, determinación de la superficie específica, volumen y diámetro de poros, y determinación de la concentración de 17 metales. Los resultados obtenidos permitieron deducir importantes conclusiones respecto del comportamiento de los barros cloacales provenientes de San Juan.

El capítulo III describe tanto la caracterización de las cenizas como el estudio realizado sobre el comportamiento de los metales pesados durante la combustión. Los ensayos de caracterización de las cenizas fueron: determinación de la superficie específica, volumen y diámetro de poros, determinación de la composición de las cenizas, (contenido de sílice, calcio, fósforo, hierro, aluminio, sodio, magnesio, potasio y titanio expresados como óxidos), y determinación de la concentración de los 17 metales pesados analizados en los barros cloacales.

Si bien, en este capítulo se investigó el comportamiento de varios elementos traza, el trabajo se focalizó en el estudio del cadmio, plomo y zinc, debido a sus comportamientos marcadamente diferentes durante la combustión. Así, el cadmio posee una alta volatilidad, el zinc una volatilidad baja y el plomo presenta una volatilidad intermedia entre los dos metales mencionados anteriormente.

Un aspecto importante a tener en cuenta en la caracterización de las cenizas, es su peligrosidad. La misma está determinada por la capacidad de retención de metales, que poseen estos residuos sólidos, provenientes de la combustión de barros cloacales. Para ello se realizaron distintos tests de lixiviación a saber: Test de lixiviación alemán DIN 38414 (DEV S4), Test de lixiviación americano EPA TCLP 1311 y Test de lixiviación holandés NEN 7341 (NNI, 1993). El primer test es usado para clasificar los residuos. El segundo determina la posibilidad de lixiviación de estos metales que puedan tener contacto con aguas subterráneas, e indica la toxicidad de las cenizas simulando las condiciones de un relleno sanitario. El último test

proporciona una idea de la fijación del metal en la matriz de materiales residuales (como las cenizas).

Además, se llevó a cabo un estudio termodinámico de los metales encontrados en los barros, la influencia de los componentes mayoritarios y de la composición de la atmósfera en el mismo. Por otra parte, teniendo en cuenta las concentraciones de elementos mayoritarios, se analizó la retención de óxidos de azufre y de nitrógeno presentes durante la combustión.

Sabiendo que la partición de los metales pesados es influenciada por la fluidodinámica del reactor, la cinética de difusión de los metales dentro de la partícula de cenizas y la interacción entre los mismos y los componentes mayoritarios de la matriz mineral; se realizaron experiencias de combustión de pastillas de barros cloacales en un combustor de lecho fluidizado a escala laboratorio. Se estudió el comportamiento del cadmio, plomo y zinc, analizando sus concentraciones en los gases de salida del reactor. A fin de poder detectar la presencia de estos metales pesados en los gases, las pastillas fueron impregnadas con sus cloruros. Se analizó la influencia de la temperatura y de la composición de la atmósfera de combustión en el comportamiento de estos tres metales.

El cuarto capítulo comprende los análisis termogravimétricos llevados a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno) y en atmósfera oxidante (aire), a distintas velocidades de calentamiento, a fin de determinar la cinética de pérdida de peso de los barros cloacales durante la combustión.

Con el objetivo de determinar el mecanismo de pérdida de peso, se realizaron ensayos termogravimétricos preliminares, tres de pirólisis y uno de combustión. De acuerdo a los resultados de estos ensayos, se observó que la materia orgánica de los barros se encuentra formada por varias fracciones que se descomponen en forma independiente. Teniendo en cuenta estos análisis, es que se plantearon tres esquemas de reacción distintos, determinando para cada caso los parámetros cinéticos. Se observó que el esquema que presentó un mejor ajuste con los datos experimentales, fue aquél que consideró que los barros cloacales están formados por tres fracciones, cada una de las cuales se descomponen en forma independiente durante la pirólisis, pero durante la combustión, dos de estas fracciones forman char que combustiona, mientras que la otra fracción reacciona directamente con el oxígeno sin formación de char.

Además, se realizaron análisis térmicos diferenciales que confirmaron el esquema de descomposición de los barros cloacales.

Posteriormente, se realizaron nuevos ensayos termogravimétricos de pirólisis y combustión, a tres velocidades de calentamiento distintas, con el objetivo de determinar los parámetros cinéticos.

El quinto capítulo de este trabajo describe el modelo planteado para la combustión de una partícula aislada de barro cloacales seco, en lecho fluidizado con un ambiente gaseoso fijo. Para el planteo se asume un modelo de partícula homogénea. Debido a que el sólido no es poroso, la reacción se produce solamente en la superficie de la partícula, la que se va a reducir en el transcurso del tiempo. Se trabajó con una partícula de forma cilíndrica.

Se presentan diversos resultados a nivel de una partícula variando la temperatura del lecho y el diámetro de la misma. Se revisó la información bibliográfica donde se reporta el tiempo de combustión a efectos de compararlo con los resultados de la simulación. Asimismo, se realizaron ensayos incorporando pastillas de barros cloacales en un lecho fluidizado, donde se llevó a cabo su incineración, monitoreándose la emisión de dióxido de carbono en función del tiempo. Esta información constituyó un elemento adicional de comparación con los resultados de la simulación.

CAPÍTULO I

BARROS CLOACALES. ORIGEN Y DIVERSOS TRATAMIENTOS DE DISPOSICIÓN. MARCO LEGAL

I.1. INTRODUCCIÓN

A fin de tener una perspectiva global de la problemática de los barros cloacales, en este capítulo se describen, en primer lugar, los siguientes aspectos:

1. *Generación, tratamiento y disposición.*
2. *Leyes de Argentina y Francia sobre su destino.*
3. *Tratamiento térmico de los mismos.*
4. *Tecnologías de mono-combustión.*

La generación de los barros cloacales fue descripta con el objetivo de conocer su naturaleza. De acuerdo a ésta, se debería determinar su posible uso o disposición final. Además, se detallan dos clasificaciones; una de acuerdo al proceso de depuración de residuos líquidos, por el cual se obtienen los barros cloacales; y otra, de acuerdo a su contenido de humedad.

La reglamentación vigente tanto en Argentina como en Francia, con respecto al destino de los barros cloacales, enumera los distintos usos y disposición de los mismos, como así también las restricciones establecidas para cada caso. Se puede observar a nivel mundial, en general, que las reglamentaciones son cada vez más exigentes.

Finalmente, se describen distintos procesos térmicos, haciendo hincapié en las tecnologías de mono-combustión, y en especial, en el lecho fluidizado, describiendo sus ventajas y desventajas.

En segundo lugar, y ya focalizándose en la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado, se estudiaron los siguientes aspectos:

1. *Mecanismos de combustión en lecho fluidizado.*
2. *Contaminantes que se pueden producir durante este proceso.*
3. *Leyes de Argentina y de Francia que reglamentan la combustión de barros cloacales.*

Un aspecto importante desde el punto de vista del proceso, como así también desde el punto de vista ambiental, es el conocimiento del mecanismo de combustión de los barros cloacales. Este conocimiento permitirá manejar las variables operativas con el objeto de disminuir las emisiones de contaminantes y obtener la mayor eficiencia posible del proceso. El mecanismo global de combustión de los barros cloacales difiere significativamente respecto a la combustión del carbón, debido a su alto porcentaje de humedad y de volátiles, como así también su bajo contenido de carbono fijo.

Este mecanismo puede dividirse en: secado, desprendimiento y combustión de volátiles y combustión del char. Por otra parte, el comportamiento de los barros cloacales durante el fenómeno global de combustión, varía según la naturaleza de los mismos.

Otro aspecto de gran importancia es la emisión de contaminantes a la atmósfera y los que permanecen retenidos en los residuos sólidos (cenizas de fondo y cenizas volantes).

Dentro de los contaminantes gaseosos podemos mencionar: metales pesados, como el mercurio y cadmio, dioxinas y furanos, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, halogenuros de hidrógeno, etc. La cantidad emitida de estos contaminantes, como así también su naturaleza, dependen de la composición de los barros combustionados. Estas emisiones son generalmente controlables.

Los residuos sólidos provenientes de la combustión (cenizas de fondo y cenizas volantes), poseen altas concentraciones de metales pesados, lo cual representa un problema sin resolver, en el momento de decidir la disposición final de este residuo sólido.

Por último, se trata el aspecto legal, tanto en Argentina como en Francia, de la combustión de barros cloacales. Si bien, no existe una ley específica sobre este tema en ambos países, se aplican las leyes existentes con respecto a la combustión de residuos.

I.2. BARROS CLOACALES: FORMACIÓN, TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN

I.2.1. Formación de los barros cloacales

Los barros cloacales se forman durante el tratamiento de los residuos líquidos, son una combinación de líquido (agua), contaminado con residuos residenciales, institucionales, comerciales y de establecimientos industriales (Werther y Ogada 1999). Las características de los residuos líquidos se pueden clasificar en tres grupos:

- *Físicas: Entre las cuales podemos mencionar la temperatura, la turbidez, el color, el olor y los sólidos presentes.*
- *Químicas: Tales como la materia orgánica (proteínas, carbohidratos grasas y aceites), la demanda química y bioquímica de oxígeno, carbono orgánico total, materia inorgánica (pH, cloruros, alcalinidad, nitrógeno, azufre, fósforo, metales pesados, gases, etc.)*
- *Biológicas: Los principales organismos que se pueden encontrar son bacterias, virus, algas, protozoos y hongos.*

Una planta de tratamiento de residuos líquidos reduce la contaminación de los mismos hasta un valor inferior a la capacidad autodepuradora de las aguas receptoras, que se encargarán de completar el tratamiento de los residuos de los efluentes. Esta reducción de contaminación se lleva a cabo en tres niveles: eliminación de sólidos, reducción de DBO (demanda bioquímica de oxígeno) y número de microorganismos patógenos y reducción en los niveles de componentes inorgánicos tales como fósforo, nitrógeno, cloruro, etc. Para ello se distinguen tres tipos o fases de tratamiento:

- *Tratamiento primario: Este tratamiento tiene como objetivo eliminar los materiales de mayor tamaño que se hallan flotando o en suspensión. Las operaciones unitarias que incluye el tratamiento primario son separación por tamaño, sedimentación y flotación.*
- *Tratamiento secundario: Suele ser un tratamiento biológico en el que se lleva a cabo la mineralización de los compuestos orgánicos presentes y la eliminación de los microorganismos patógenos por competencia con otras especies.*
- *Tratamiento terciario: Elimina las sustancias minerales (tales como nitrógeno, fósforo, cloruros, etc.) hasta conseguir un agua de composición similar a la natural.*

Tanto en el tratamiento primario, secundario como en el terciario se generan sólidos, los cuales reciben el nombre de barros cloacales. Las aguas, una vez depuradas, son devueltas a la naturaleza quedando por resolver el problema de tratamiento de los barros.

I.2.2. Tipos barros cloacales

Los barros cloacales se clasifican de acuerdo al proceso de depuración de agua realizado durante su obtención. Dependiendo de éste, varían las características, grado de espesamiento, acondicionamiento y deshidratación (Gratias 2002). De acuerdo a su origen se pueden clasificar en:

- *Barros primarios: Resultan de la decantación por gravedad y separación de los sólidos que flotan (tratamiento primario). Las partículas decantadas se extraen mediante el uso de un brazo que raspa el fondo arrastrándolas. Las partículas separadas por flotación y decantación se mezclan, formando así los barros primarios.*
- *Barros secundarios o biológicos: Son los obtenidos del tratamiento secundario de depuración de agua, formados a partir de la carga disuelta usada por los cultivos bacterianos libres (en el caso de tratamiento de barros activos) o fijos (en el caso de tratamiento por lechos bacterianos, discos biológicos, etc.)*
- *Barros mixtos: Son una mezcla de los barros primarios con los secundarios. Estos dos tipos de barros generalmente no se encuentran en forma separada. Tanto los barros primarios como los secundarios forman parte de los barros frescos, es decir, aquéllos que no han sido estabilizados en razón de su alto porcentaje de materia orgánica. Estos barros mixtos frescos sufrirán posteriormente una estabilización aeróbica (barros aeróbicos) o anaeróbica (barros anaeróbicos o digeridos).*
- *Barros terciarios: Se recuperan posteriormente de la realización de un tratamiento terciario como por ejemplo, una desfosforización.*
- *Barros físico-químicos: Provienen de un decantador primario (como los barros primarios) con un tratamiento físico-químico de coagulación-floculación (uso de sales de hierro y aluminio).*

De acuerdo al porcentaje de humedad presente en los barros cloacales, éstos se clasifican en (OTV 1997; Gratias, 2002):

- *Barros líquidos: Poseen un porcentaje de materia seca menor al 10%, son no deshidratados y su transporte se realiza por medio de una bomba centrífuga.*
- *Barros pastosos: El porcentaje de materia seca se encuentra entre 10 y 30 %, se encuentran deshidratados, son peletizables, adhesivos pero colapsan, su transporte se realiza por medio de una bomba volumétrica o a tornillo.*
- *Barros sólidos: Su porcentaje de sólidos se encuentra entre el 30 y el 60 %, son sólidos desmenuzables, peletizables, no adhesivos, su transporte se realiza mediante una bomba volumétrica o a tornillo o mediante cintas transportadoras.*

➢ *Barros secados térmicamente: Su porcentaje de materia sólida es mayor al 90%, son sólidos granulares o pulverulentos, se transportan por medio de cintas transportadoras o mediante un sistema neumático.*

I.2.3. Disposición de barros cloacales

Generalmente, la selección de la disposición final para el lodo de una planta de tratamiento en particular debería empezar por identificar la disposición más segura y medioambientalmente aceptable, lo que dictaría a su vez el tipo de tratamiento requerido. Esta sucesión inversa de procedimientos de selección raramente ocurren en la práctica por lo tanto el tratamiento previo determina su disposición final. Actualmente, la disposición de barros cloacales que existen en la Unión Europea son: reciclado como fertilizante (37 %), relleno controlado en la tierra (40 %), incineración (11 %) y otros como la descarga en el mar (12 %) (Werther y Ogada, 1999, Marani et al., 2003).

Las principales características de estas cuatro disposiciones de barros cloacales son:

***a. Aplicación de los barros cloacales como los fertilizantes en agricultura:** Los barros provenientes de los diversos tratamientos de residuos líquidos pueden aplicarse como fertilizante, debido a su contenido de nitrógeno y fósforo, mostrando buenas propiedades para tal fin. Esta aplicación tiene como ventajas el retorno de los materiales orgánicos en el ciclo biológico y los barros reemplazan la aplicación de fertilizantes artificiales, cuya producción también requiere mucha energía. Su aplicación en la agricultura está limitada debido a la presencia de metales pesados en el mismo.*

***b. Disposición de barros cloacales en rellenos sanitarios:** Esta disposición de los barros todavía tiene importancia en los países desarrollados. Existen dos métodos de disposición en rellenos sanitarios: disposición con otros residuos, tales como los residuos domiciliarios, y, disposición en rellenos sanitarios sólo destinados para barros cloacales. Éstos deben estabilizarse bien y, se debe eliminar el agua a fin de reducir la emisión de olor, gas y percolado de líquidos. Un problema es que las capacidades disponibles de sitios para relleno están disminuyendo y las regiones convenientes dónde podrían construirse los nuevos sitios para este fin son limitadas.*

***c. Descarga de barros cloacales en el mar:** En este caso se realiza la descarga de los desechos líquidos al mar sin previa separación de los barros cloacales. En*

EE.UU., se ha practicado la disposición en el océano por los estados costeros pero se espera que esto cambie debido a las modificaciones en las regulaciones de control de contaminación de agua. En Europa, el Acuerdo la Conferencia del Mar del Norte prohíbe la disposición de barros cloacales en el mar.

d. Incineración de barros cloacales: *La incineración de barros cloacales tiene una combinación de varias ventajas que no se encuentran en otras alternativas de tratamiento. Dentro de estas ventajas podemos mencionar:*

- *Gran reducción de volumen, quedando después de la incineración una ceniza estabilizada que tiene sólo un 10 % del volumen de los barros combustionados, cuando éstos han sido secados mecánicamente.*
- *Destrucción térmica de constituyentes tóxicos orgánicos.*
- *Producción de energía que puede recuperarse. Esta producción es debido a que el poder calorífico de los barros secos es importante.*

I.2.4. Legislación existente sobre barros cloacales

I.2.4.1. Argentina

La Ley Nacional 24051 es la ley que regula la generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos. En el Anexo I de esta ley se establece que residuos peligrosos son aquéllos que posean como constituyentes metales carbonilos (como por ejemplo el $Ni(CO)_4$), berilio y/o compuestos de berilio, compuestos de cromo hexavalente, compuestos de cobre, compuestos de zinc, arsénico y/o sus compuestos, selenio y/o sus compuestos, cadmio y/o sus compuestos, antimonio y/o sus compuestos, telurio y/o sus compuestos, mercurio y/o sus compuestos, talio y/o sus compuestos, plomo y/o sus compuestos, compuestos inorgánicos de flúor, con exclusión de fluoruro cálcico, cianuros inorgánicos, soluciones ácidas o ácidos en forma sólida, soluciones básicas o bases en forma sólida, asbestos (polvo y fibras), compuestos orgánicos de fósforo, cianuros orgánicos, fenoles, compuestos fenólicos, con inclusión de clorofenoles, éteres, solventes orgánicos halogenados, disolventes orgánicos, con exclusión de disolventes halogenados, cualquier sustancia del grupo de los dibenzofuranos policlorados, cualquier sustancia del grupo de las dibenzoparadioxinas policloradas y compuestos organohalogenados. De acuerdo a esta ley y a la bibliografía existente, los barros cloacales pueden presentar en su composición algunos de los metales pesados y sus compuestos, mencionados en esta ley, como así también fósforo orgánico, dibenzofuranos, policlorados y las dibenzoparadioxinas policloradas; por lo que se podrían clasificarse como residuos peligrosos.

La Resolución Nº 97/2001 emitida por el Ministerio de Desarrollo Social y Medio Ambiente, Argentina, reglamenta el manejo sustentable de barros generados en plantas de tratamiento de efluentes líquidos. En el Anexo I, Artículo 12, de esta Resolución se enumeran los diferentes usos de los barros cloacales los cuales son: agrícola-ganaderos y forestal, recuperación de suelos degradados, restauración del paisaje, elaboración de abonos y enmiendas, elaboración de elementos de construcción y utilización como material combustible. También enumera las diferentes disposiciones finales y las características de cada una de ellas. Las disposiciones finales que menciona son: relleno sanitario en celdas separadas, incorporación a rellenos sanitarios, cobertura final de rellenos sanitarios, tratamiento biológico de suelos (landfarming) y termodestrucción. Además clasifica los barros de acuerdo a sus características físico-químicas y biológicas, enumeradas en el Anexo III, y establece el tipo de uso y disposición final para ellos de acuerdo a las características fisicoquímicas. En el Artículo 22 de este anexo, se define la Dosis Anual Completa de Barros (DACB) y la Dosis Anual Real de Barros (DRB), las cuales se calculan en función la concentración del contaminante en el barro y el porcentaje de materia seca existente en ellos.

Estas dosis son las que se pueden adicionar en suelos de acuerdo a la reglamentación, usar como fertilizantes o enviar a relleno sanitario sin perjudicar el medio ambiente. Esta Resolución también menciona las técnicas de análisis para el uso agrícola de los barros.

Para destinar los barros a usos agrícolas, forestales, recuperación de suelos, restauración de paisajes y como mejoradores de suelos, esta Resolución fija valores límites de concentración de metales pesados en los barros, como así también la DACC para los mismos. Estas condiciones pueden observarse en la tabla I.1.

Para su uso disposición final en rellenos sanitarios sólo se establecen valores límites de ciertos metales que podrían encontrarse en los lixiviados. Estas condiciones pueden observarse en la tabla I.2.

***Tabla I.1.**: Condiciones que deben cumplir los barros cloacales para su uso agrícola, forestal, recuperación de suelos, restauración de paisajes y como mejorador de suelos según Resolución N° 97/2001.*

Parámetro	Valores límites en barros (mg/kg en base seca)	DACC Carga anual (kg/ha año)
As	75	2
Cd	20-40	0.15
Cr	1000-1500	3
Cu	1000-1750	12
Hg	16-25	0.1
Ni	300-400	3
Pb	750-1200	15
Zn	2500-4000	30
Bifenilos policlorados	0.8	1.2

***Tabla I.2.**: Condiciones que deben cumplir los barros cloacales para su disposición final en rellenos sanitarios según Resolución N° 97/2001.*

Parámetro	Valor límite
Sulfuros (sobre los barros)	500 mg/kg ms (Como H_2S)
Cianuros (sobre los barros)	250 mg/kg ms (Como HCN)
Líquidos libres (sobre los barros)	Ausencia
Sólidos totales (sobre los barros)	20 %
pH (para 10g de muestra en 25, 50 y 75 cm^3) (sobre los barros)	6 a 8
Arsénico - Sobre lixiviado	1 mg/l
Bario - Sobre lixiviado	100 mg/l
Cadmio - Sobre lixiviado	0.5 mg/l
Cinc - Sobre lixiviado	500 mg/l
Cobre - Sobre lixiviado	100 mg/l
Cromo total - Sobre lixiviado	5 mg/l
Mercurio - Sobre lixiviado	0.1 mg/l
Níquel - Sobre lixiviado	1.34 mg/l
Plata - Sobre lixiviado	5 mg/l
Plomo - Sobre lixiviado	1 mg/l
Selenio - Sobre lixiviado	1 mg/l
Aldrín + Dieldrín - Sobre lixiviado	3×10^{-3} mg/l
Atrazina - Sobre lixiviado	No Detectable
Clordano - Sobre lixiviado	0.03 mg/l
2,4, D - Sobre lixiviado	10 mg/l
Endosulfan - Sobre lixiviado	7.4 mg/l
Heptacloro-Heptaclroepoxi - Sobre lixiviado	0.01 mg/l
Lindano - Sobre lixiviado	0.3 mg/l
MCPA - Sobre lixiviado	No Detectable
Metoxicloro - Sobre lixiviado	3 mg/l
Paraquat - Sobre lixiviado	No Detectable
Trifuralina - Sobre lixiviado	No Detectable
Bifenilos policlorados - Sobre lixiviado	7.9×10^{-6} mg/l
Compuestos fenólicos - Sobre lixiviado	0.1
Hidrocarburos aromáticos polinucleares - Sobre lixiviado	2.8×10^{-4} mg/l

I.2.4.2. Francia

La normativa que reglamenta el tratamiento de los barros cloacales en Francia es:

Decreto 97-1133: Fija las condiciones de descarga sobre el suelo de los barros y la calidad de los mismos para este uso. Clarifica y refuerza la reglamentación existente sobre el productor responsable de los desechos desde la producción a la eliminación. Se determina el uso de los barros después de los estudios realizados de acuerdo a los objetivos a seguir y de los registros que aseguran su tratabilidad.

Arrêté del 17/08/98: Fija los criterios de la calidad de los barros descargados sobre el suelo y la limitación de su uso a fin de disminuir los riesgos sanitarios. Fija también las modalidades a seguir desde el lugar de producción de los mismos hasta el lugar de su descarga. Permite igualmente una gestión profesional de este uso integrando mejor las prácticas agronómicas teniendo en cuenta las buenas condiciones de almacenamiento y de descarga a fin de minimizar los perjuicios medioambientales.

Arrêté del 8/1/98: Fija las prescripciones técnicas que se deben satisfacer para la descarga de barros cloacales a los suelos agrícolas. Esta ordenanza fija los valores límites de concentración de metales pesados presentes en los barros, como así también el flujo máximo acumulado aportado por los barros en 10 años a los suelos. Además establece los valores límites para compuestos traza orgánicos que pueden estar presentes en los barros. Estas condiciones pueden observarse en la tabla I.3.

***Tabla I.3.**: Condiciones que deben cumplir los barros cloacales para su uso agrícola según Ordenanza del 8/1/98.*

Parámetro	*Valores límites en barros (mg/kg en base seca)*	*Flujo máximo acumulado, aportado por los barros en 10 años (mg/m^2)*
Cd	*15*	*0.015*
Cr	*1000*	*1.5*
Cu	*1000*	
Hg	*10*	*0.015*
Ni	*200*	*0.3*
Pb	*800*	*1.5*
Zn	*2500-4000*	*3000*
Cr+Cu+Ni+Zn	*4000*	*6*
Total de 7 principales BCB(1)	*0.8*	*1.2*
Fluoretano	*5*	*7.5*
Benzo (b) fluoretano	*2.5*	*4*
Benzo (a) pireno	*2*	*3*

(1) PCB 28, 101, 118, 138, 153, 180

I.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE BARROS CLOACALES

La nueva legislación existente en Europa, más precisamente en Francia, y en Argentina, obligan a realizar una evaluación de la toxicidad de los barros cloacales, lo

que conduce al empleo de la incineración para su disposición final. Las tecnologías de incineración se agrupan en: co-incineración, mono-incineración y nuevos y alternativos procesos térmicos (Werther y Ogada, 1999). Todas estas tecnologías serán descriptas luego.

Cuando se aplican las distintas tecnologías de incineración de barros cloacales, se debe tener en cuenta:

- *Después de la incineración, un 50 % en peso de la materia seca de entrada de barros permanece como ceniza y la mayoría de los metales pesados son retenidos en ella, esto complica la disposición de la misma.*
- *Durante el secado, cuando los barros cloacales poseen alrededor de 50–60 % en peso de materia seca no pueden fluir libremente.*
- *El nitrógeno, el cloro, el azufre, las dioxinas, los furanos, etc., presentes en los barros se emiten como contaminantes gaseosos en diversas formas durante la combustión, esto hace necesario la purificación de los gases de salida.*
- *Con un contenido de humedad de 70–80 % en peso, el poder calorífico neto de los barros no es suficiente para la combustión auto-térmica, por lo que en estos casos se debería agregar un combustible.*

1.3.1. Tecnologías de co-incineración

Los barros pueden ser incinerados en conjunto con otros materiales como por ejemplo con carbón y residuos sólidos municipales o de otro origen. Generalmente los barros representan una pequeña parte de la capacidad de la instalación a fin de no afectar el proceso global o producto. Si en las proximidades de una estación de depuración de aguas, se encuentra una unidad de incineración de residuos municipales, es interesante pensar en una co-incineración, la cual se ve limitada por los complementos necesarios para el almacenamiento de los barros y su alimentación al horno. La principal dificultad de la co-combustión es la obtención de un poder calorífico de la mezcla residuos sólidos-barros constante, la variación de esta propiedad dificulta la regulación de la temperatura del incinerador, la cual debe mantenerse por sobre los 850 °C y no pasar los 1000 °C (Werther y Ogada, 1999; Gratias, 2002).

Otro caso de co-combustión se presenta cuando el poder calorífico de los barros cloacales no es suficiente para realizar una combustión autotérmica. En este caso, se pueden combustionar los barros cloacales con gas natural. La presencia de este combustible variará la composición de los gases de salida del combustor.

I.3.2. Tecnologías de la Mono-incineración

Debido a sus múltiples ventajas, los hornos para mono-combustión más utilizados para incinerar barros son los combustores de lecho fluidizado y los de múltiples cámaras, aunque se usan otros incineradores, por ejemplo los hornos rotatorios y ciclón, como así también diferentes tipos de hornos de fundición (Werther y Ogada, 1999).

a. Hornos de múltiples cámaras: *Los barros se alimentan por la parte superior y se transportan de una cámara a otra por medio de rascadores unidos a un eje giratorio. La ventaja principal de estos hornos es el buen uso de la energía desde que la corriente gaseosa caliente entra directamente en contacto con los barros. Una desventaja es el costo asociado con la necesidad de combustible suplementario para sostener el proceso de la combustión. En el caso de la generación vieja de estos hornos, el funcionamiento también está limitado por la necesidad de mantener el secado, la combustión y el enfriamiento de la ceniza en las zonas apropiadas dentro del reactor.*

b. Combustores de lecho fluidizado: *Esta tecnología es considerada un sistema eficaz en el área de la combustión. El lecho fluidizado usado para la combustión de barros cloacales tiene las siguientes ventajas:*

- *Mezclado íntimo en el lecho con alta turbulencia y gran área superficial del material disponible para la transferencia de calor, esto proporciona combustión completa a temperaturas relativamente bajas y excesos de aire menores que el empleado en otros hornos (25–50%).*
- *El tiempo de residencia de las grandes partículas de barros en el lecho caliente es suficiente para asegurar la incineración del lodo.*
- *El espacio libre, el cual actúa como una cámara de la post-combustión, proporciona la destrucción térmica completa de las substancias orgánicas.*
- *El material inerte del lecho evita, mediante su inercia térmica, los cambios de temperatura súbita, las variaciones en la composición o volúmenes de agua de los barros, los que se estabilizan por el lecho caliente.*
- *El material del lecho elimina el choque térmico y daño a los refractarios.*

Como desventajas del lecho fluidizado podemos mencionar:

- *La dificultad existente para describir el flujo del gas, debido a su gran desviación del flujo pistón por el bypass del sólido y las burbujas.*

- *La mezcla rápida de los sólidos produce una distribución del tiempo de residencia no uniforme en el reactor.*
- *La erosión de cañerías y reactor, producida por la abrasión de las partículas, suele ser seria.*
- *Para operaciones a altas temperaturas, la aglomeración y el sintering de partículas finas pueden causar la necesidad de disminuir la temperatura de operación, reduciendo así la velocidad de operación.*

Debido a la necesidad de un combustible suplementario para sostener la combustión, el incinerador de múltiple cámara se utiliza para quemar barros cloacales secos, mientras que el de lecho fluidizado que queman barros secos y semi secos (con 40 – 65 % de materia seca).

La combustión en lecho fluidizado es una de las opciones más prometedoras debido a su flexibilidad con respecto a la mezcla de los combustibles y a la posibilidad de acoplar eficiencia y operación limpia (Scala y Salatino, 2001).

1.3.3. Otros procesos térmicos

Entre las nuevas técnicas de tratamiento térmico podemos mencionar: gasificación, pirólisis y oxidación por vía húmeda.

La gasificación es la transformación físico-química de los barros cloacales llevada a cabo a una temperatura comprendida entre 900 y 1000 °C, en presencia de un agente gasificante (oxígeno en defecto o vapor de agua) lo que origina un producto gaseoso combustible y un residuo sólido inerte rico en carbono. Generalmente la gasificación se lleva a cabo en incineradores de lecho fijo, aunque en la actualidad, el uso del lecho fluidizado se está poniendo en práctica. Esta técnica presenta como principal ventaja la neta disminución de los efluentes gaseosos producidos con respecto a la incineración, por lo que el tratamiento de los mismos es menos costoso. El gas producido puede ser utilizado en una combustión directa por transformación en metano por reacción química (Gratias, 2002; Petersen I. y Werther J., 2005).

La pirólisis se basa en el mismo principio que la gasificación pero la temperatura del reactor se mantiene alrededor de los 500 °C en ausencia de oxígeno. Esta transformación produce un gas combustible que puede ser usado en el calentamiento del reactor, lo cual hace este método autotérmico, obteniéndose un residuo sólido rico en carbono y minerales con un poder calorífico elevado el cual puede usarse como combustible. Su costo es cercano al de la incineración pero permite que los metales pesados sean retenidos en la matriz mineral, debido a las

bajas temperaturas de trabajo. Los costos de operación de esta técnica son altos debido a su complejidad (Abanades, 2001; Gratias, 2002).

La oxidación por vía húmeda es un proceso térmico que se produce en fase acuosa a temperaturas entre 150 - 330 °C y una presión de 1 – 22 MPa, usando oxígeno puro o atmosférico. Este proceso permite tratar los barros con elevado contenido de humedad (del orden del 95%.) La alta presión es necesaria para evitar la ebullición a la temperatura requerida por el proceso. Durante el mismo, la materia orgánica contenida en los barros cloacales es térmicamente degradada, hidrolizada, oxidada y convertida en CO, CO_2, H_2O, ácido acético, ácidos grasos y alcohol. Esta técnica puede aplicarse a barros con un contenido de materia orgánica del 75 %. Los compuestos minerales pueden recuperarse por decantación y concentrarse fácilmente, el residuo obtenido posee un 50 % de humedad. Estos barros concentrados pueden almacenarse o utilizarse por ejemplo como material de construcción, ya que los metales pesados son inmovilizados como óxidos insolubles; los residuos líquidos se introducen otra vez a la estación de depuración. Los gases emitidos (aunque en muy poca cantidad), están formados por CO, amoníaco y compuestos orgánicos volátiles no oxidados, siendo necesaria la instalación de un lecho catalítico para eliminar estos contaminantes de l a corriente gaseosa (Hall J., 1995; Gratias 2002).

I.4. MECANISMO DE COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES EN LECHO FLUIDIZADO

El mecanismo de combustión de los barros cloacales es importante en el contexto de la combustión, con el objeto de producir energía. En el triángulo del calor, combustible y oxígeno, este mecanismo es indispensable.

La combustión de barros cloacales no sigue los mecanismos típicos de la combustión del carbón, debido a su alto contenido de humedad, cenizas y materia orgánica, y al bajo contenido de carbono fijo. La energía liberada por la combustión debe ser suficiente para vaporizar el agua y a su vez, mantener la temperatura del medio de reacción aproximadamente en 850 °C. Si la energía no es suficiente para asegurar la combustión autotérmica se deberá suministrar un combustible adicional. El agua vaporizada aumenta el flujo gaseoso que sale del reactor, lo cual modificará las dimensiones de los lavadores de gases y sistemas de retención de sólidos (Werther y Ogada, 1999). Los tratamientos térmicos de los barros cloacales en lecho fluidizado deben ser realizados en un lecho conteniendo partículas inertes, debido a que estas últimas permiten un tratamiento uniforme de los barros.

Los distintos fenómenos que se producen durante la combustión de barros cloacales son:

- *Secado*
- *Devolatilización o pirólisis*
- *Combustión de los volátiles desprendidos*
- *Combustión del char*

I.4.1. Secado

Los barros cloacales son una materia orgánica e inorgánica compleja con un alto porcentaje de agua, 70 – 75 % de agua libre, 20 – 25 % de agua ocluida y 1 % de agua capilar (McGhee et al., 1991). El secado de los barros se puede considerar como una etapa de tratamiento anterior a la combustión (Ferrasse, 2000). El secado conductivo- convectivo es más ventajoso que el secado en lecho fluidizado (Léonard y Crine, 2000), el mismo se produce a cabo en tres etapas:

- *Periodo de iniciación correspondiente al calentamiento del producto.*
- *Periodo de secado a velocidad constante.*
- *Periodo de secado a velocidad decreciente.*

Experimentos de secado de barros exhiben características peculiares de dos períodos de velocidad de pérdida de masa decreciente, distintas de las clásicas curvas de secado que exhiben solo uno (Lowe 1995). Basándose en estas experiencias, la humedad ha sido caracterizada como humedad libre, la cual es removida durante un período de velocidad constante de secado, humedad intersticial, removida durante un periodo de velocidad decreciente, la humedad superficial que se desprende durante un segundo periodo de velocidad decreciente de la curva y el agua ligada, químicamente unida, la cual no es removida en estas experiencias.

Todos estos periodos se producen durante el secado en lecho fluidizado, a una velocidad mucho mayor, debido al calentamiento rápido de la partícula, y el agua ligada químicamente es removida durante el fenómeno de pirólisis.

Los ensayos termogravimétricos llevados a cabo por Borodulya et al. (1995) muestran que a una velocidad de calentamiento baja, los procesos de secado y devolatilización no se superponen, sino que ésta comienza después de completarse el secado.

Ogada y Werther (1996) estudiaron los mecanismos de secado, pirólisis y combustión, a 800 °C, producidos en una pastilla de barros cloacales de 18 mm de diámetro con un porcentaje de humedad del 76 % en un lecho fluidizado constituido por partículas de arena. Observaron que la temperatura en el seno de la pastilla aumenta muy lentamente durante el secado hasta alcanzar 250 °C al final de este fenómeno, además el tiempo de secado aumenta con el diámetro de la pastilla y disminuye con el aumento de la temperatura del lecho. El desprendimiento de CO_2 a

temperaturas menores a 250 °C hace suponer que la pirólisis comienza antes de finalizar el secado. Los diferentes autores sostienen la hipótesis que los procesos de secado y devolatilización siguen el modelo del núcleo sin reaccionar; durante el secado, la superficie donde se produce el mismo se desplaza desde el exterior hacia el centro de la pastilla, formando así una capa seca en la que la pirólisis comienza a producirse en forma paralela. La liberación del vapor de agua desde el centro de la pastilla enfría la superficie y la mantiene a baja temperatura, por lo que la combustión de los productos pirolizados no puede comenzar sino después de la finalización del secado (Werther y Ogada, 1999).

Teniendo en cuenta los resultados bibliográficos encontrados, podemos decir que durante el tratamiento térmico de barros cloacales a altas temperaturas en un lecho fluidizado, el calentamiento rápido de las partículas puede originar un acoplamiento de los fenómenos de secado y devolatilización, lo que depende de la humedad inicial del sólido, dimensión y de la intensidad del movimiento en el lecho (Gratias, 2002).

I.4.2. Devolatilización

La devolatilización es la descomposición térmica de sustancias carbonosas con el subsiguiente desprendimiento de volátiles. Consiste en una serie de reacciones químicas las cuales conducen a la descomposición, al rompimiento de la materia y la separación de diferentes componentes en gases individuales. Los principales productos de la pirólisis de barros son gases (volátiles), char y tar. Las cantidades de estos productos son afectadas por los parámetros de operación tales como la temperatura, la velocidad de calentamiento y la atmósfera del reactor, como así también, se ven afectadas por las características del material. Generalmente, un incremento de la temperatura de devolatilización produce un incremento en la cantidad de los componentes gaseosos, mientras que la cantidad de condensados y de char disminuye. Los análisis de la composición de los productos de pirólisis muestran que los mismos tienen generalmente los siguientes componentes: H_2, CO, CO_2 y C_xH_y (Ying Y., 1991). Como ejemplo se muestra en la tabla I.4. los efectos de la temperatura en las sustancias mayoritarias desprendidas durante la pirólisis de los barros (Werther y Ogada, 1999). Puede observarse que al aumentar la temperatura, aumenta la formación de CO en detrimento de CO_2 y C_xH_y, lo cual se puede explicar mediante las reacciones de radicales libres oxigenados y los provenientes de la descomposición térmica de los hidrocarburos.

A temperaturas menores de 500 °C, 40 – 60 % del carbono de los barros es emitido con los volátiles, e incrementa al 70 – 80 % cuando la temperatura de devolatilización incrementa de 500 a 700 °C (Rumphorst M., 1995; Ying Y., 1991).

Tabla I.4.: *Principales componentes de los gases de pirólisis de los barros cloacales (Werther y Ogada, 1999).*

Temperatura	H (%)	CO_2 (%)	CO (%)	C_xH_y (%)
620°C	2.5	24.4	28.63	33.54
670°C	2.59	18.35	34.62	36.04
760°C	3.2	15.39	43.43	31.12
830°C	4.62	7.25	66.17	16.45

La pirólisis de los barros cloacales a bajas temperaturas se produce en forma paralela al secado. Además, el tiempo de devolatilización es función del porcentaje de humedad, y es mayor para los barros húmedos que para los secos (Gratias, 2002). Werther et al. (1995) determinaron un tiempo de devolatilización entre 100 y 300 s para partículas de barros húmedos con un diámetro entre 4 y 20 mm, para barros secos del mismo tamaño, el tiempo de devolatilización fue igual a 50 s. El tiempo de devolatilización está relacionado normalmente con el diámetro de la partícula mediante la siguiente expresión (Borodulya et al., 1995):

$$\tau \approx K_v \, d_p^N \qquad (I.3.)$$

El valor del exponente N generalmente está comprendido entre 1 y 2. Cuando la constante exponencial (N) es igual a 2, el proceso es controlado por la transferencia de masa interna, cuando es menor a 2, la transferencia de calor es la etapa limitante.

El exponencial N incrementa con un incremento en el contenido de humedad y temperatura, y también depende del tipo de combustible (Urkan y Arikol, 1994). Se usaron distintos métodos para la determinación del tiempo de devolatlización de las partículas de barros, y se encontró que el mismo sigue la expresión anterior y los valores de N fueron menores que 1 en ambos trabajos. Los análisis de Werther et al. (1995) de las partículas de barros cloacales con varios contenidos de humedad muestran que el valor de K_v permanece constante, el coeficiente N aumenta con el contenido de humedad, siendo igual a 0.27 y 0.72 para muestras secas y húmedas respectivamente (Borodulya et al., 1995). De acuerdo a los valores de N encontrado por estos autores, el proceso de pirólisis no es controlado por la transferencia de masa interna.

Por otra parte, Hemati M. (1984) observó que en el caso de la pirólisis de madera, el avance de la misma se realiza a través del desplazamiento de un frente desde la superficie externa de la partícula a su interior. Si el diámetro es pequeño, la velocidad de desplazamiento del frente es constante. Para diámetros mayores, este frente está controlado por la etapa química y la conducción de calor a través de las cenizas.

I.4.3. Combustión de volátiles durante la combustión de barros cloacales

La importancia de la combustión de la materia volátil en el fenómeno de combustión depende del contenido de los mismos en el combustible del que se trate, y no siempre es considerada en el caso del carbón. Debido a que cerca del 80 % del carbono de los barros cloacales se desprende durante la devolatilización, esta etapa es considerada importante. Durante la devolatilización, los barros se transforman en una mezcla de hidrocarburos gaseosos y un residuo sólido de bajo poder calorífico (Ogada y Werther, 1996).

En el caso del desprendimiento y combustión de volátiles existen dos aproximaciones. En el primer caso, se considera que los volátiles están juntos al char y que todo el carbono es retenido en el mismo. La cantidad de volátil son extraídas del análisis aproximado y la velocidad de desprendimiento se considera proporcional a la velocidad de consumo del char. El desprendimiento de O_2 y la combustión de otros componentes volátiles, como por ejemplo, S, N, etc. se toman como proporcionales al consumo del char (Bellgardt et al. 1987). En el segundo caso, el desprendimiento de volátiles y su combustión son tratados en forma separada a la combustión del char (Rajan y Wen, 1980).

Con respecto a la modelización del reactor de lecho fluidizado, existen 2 posibilidades teniendo en cuenta la duración de la pirólisis y el tiempo de mezclado de las partículas en el seno del lecho: La aproximación del primer modelo considera que el desprendimiento y combustión de volátiles se realiza en forma instantánea en el punto de la alimentación, esto es válido cuando la velocidad de desprendimiento y combustión de volátiles es más alta que la velocidad de mezclado de las partículas de carbón en el lecho (Park et al. 1979). La segunda aproximación asume que el desprendimiento y combustión de volátiles se realiza en forma uniforme en todo el lecho y esto es válido cuando el tiempo de volatilización es del mismo orden que el tiempo de mezclado de las partículas, el cual está relacionado con el tamaño del lecho (Baron et al. 1978). El segundo modelo es el más aplicado (La Nauze R. 1985).

Sin embargo, la asunción de un desprendimiento y combustión uniformes en el lecho tiene una limitación, y es que no explica las mayores temperaturas de la zona

libre (las cuales pueden ser 200°C más alta que la temperatura del lecho) durante la combustión. Esta estratificación de temperatura se atribuye siempre a la combustión de los volátiles en la zona libre. Esto indica que hay una segregación de las partículas en el lecho, o que los volátiles abandonan el lecho sin combustionar, debido al rápido transporte del gas combustible en forma de burbujas, las cuales no han tenido suficiente tiempo de combustionar dentro del lecho (Albrecht y Schelhaas, 1977)

En las investigaciones del fenómeno de segregación de las partículas de lodo, Ruoss (1991) observó que las partículas están distribuidas uniformemente en el lecho debido a que son inicialmente sumergidas en él sobre el plato del distribuidor, dónde la acción de la alta velocidad en las boquillas las rompe inmediatamente en partículas más pequeñas. Por el contrario, Wirsum (1997) y Borodulya et al. (1995) observaron que durante la combustión en lecho fluidizado las partículas mantienen su forma inicial sin fragmentación. Durante la combustión a 800°C, partículas residuales de barros de 5 a 20mm de diámetro flotan en la superficie del lecho, la segregación ocurre a bajas velocidades de fluidización, mientras que, tanto el desprendimiento de volátiles como su combustión varían si la alimentación es dentro del lecho o sobre el mismo.

Ogada y Werther (1996) determinaron los perfiles axiales de los principales efluentes gaseosos en la combustión de barros en un lecho fluidizado de arena a escala semi-piloto de 100 mm de diámetro y de 9.3 m de altura. Los barros secos fueron introducidos a 380 mm sobre el distribuidor de aire. La Figura I.1. muestra los perfiles axiales de las principales productos gaseosos de la combustión: C_xH_y, CO y CO_2, como así también del O_2. Inmediatamente sobre el punto de inyección se puede observar un pico de C_xH_y en el lecho denso y desde este punto hasta la superficie del lecho expandido se observa una gran variación de su fracción molar seguida por una lenta evolución en la zona de libre.

Estos resultados indican que la combustión de los volátiles en el lecho fluidizado está fuertemente condicionada por el comportamiento fluidodinámico del mismo, ya que afecta la calidad de la mezcla del sólido con el gas. Después de la introducción de los barros al lecho, la devolatilización ocurre en la fase densa. El gas formado en esta fase es transportado rápidamente por las burbujas a fin de mantener la velocidad relativa del gas con respecto al sólido igual a la velocidad mínima de fluidización; por esta razón el proceso de combustión de volátiles toma lugar principalmente en las burbujas. La eficiencia de este proceso está condicionada por la mezcla gaseosa en el seno de las burbujas y su velocidad de ascensión (tiempo de residencia). Estos autores efectuaron un estudio paramétrico y determinaron que la temperatura, el caudal de aire, y la altura del lecho expandido no tienen un efecto significativo en la posición de pico de C_xH_y. Un aumento del caudal de aire y de la

temperatura reduce sensiblemente el tenor de C_xH_y. Una disminución de la temperatura (temperaturas inferiores o iguales a 800 °C) y un aumento de la altura del lecho expandido, aumenta su fracción molar en la zona libre.

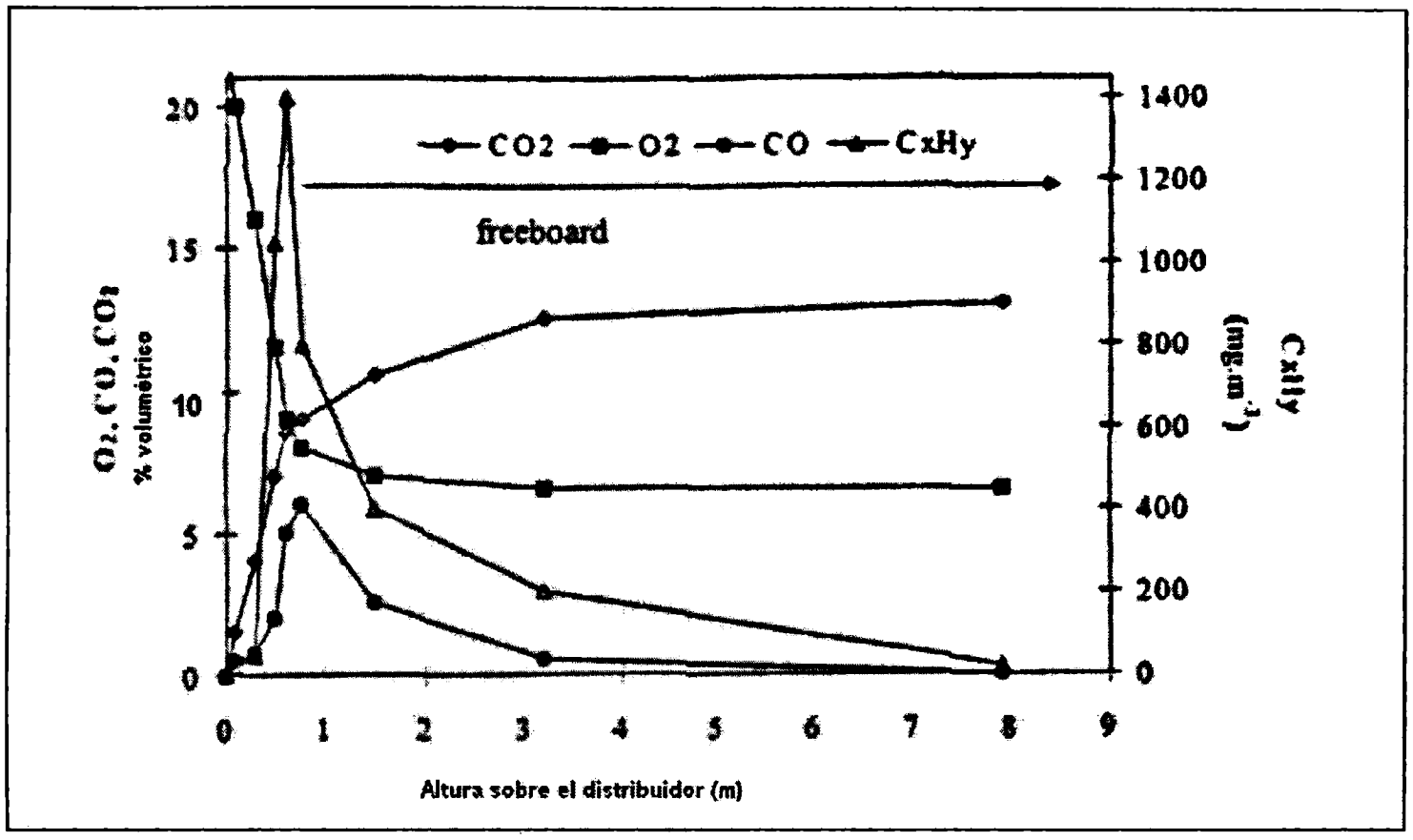


***Figura I.1.**: Perfiles axiales de C_xH_y, CO, CO_2 y O_2 (temperatura del lecho 800 °C, temperatura de la zona libre 850 °C, 780 mm de altura del lecho expandido, velocidad de fluidización 2.5 ms^{-1}) (Ogada y Werther, 1996).*

I.4.4. Combustión del char de barros cloacales

Después del secado y la devolatilización, el char continuará reaccionando con el oxígeno. Debido al bajo contenido de carbono fijo en los barros, el tiempo de combustión del char es menor o comparable con el tiempo de desprendimiento y combustión de volátiles. Además, para los barros húmedos el tiempo de devolatilización es aún mayor.

Con respecto a la cinética de reacción, la velocidad de consumo de carbono es proporcional a la velocidad de consumo de oxígeno en la superficie de las partículas. A su vez ésta depende del área superficial de la partícula y de la concentración de oxígeno en la superficie de la misma. Otros factores a considerar, especialmente durante la combustión de barros cloacales en el lecho fluidizado, son la atrición y fragmentación que no sólo afectan el tamaño de partículas de char, sino también podrían llevar a la producción y elutriación de finos de carbono. Mientras que la fragmentación no se ha observado durante la combustión de una partícula de barros

cloacales, la atrición de las partículas de char cuando ellas combustionan es relevante (Borodulya et al. 1995, Cammarota et al. 2005). Debido a la gran pérdida de masa durante el secado y devolatilización, el char formado puede ser altamente poroso, por lo que la combustión de barros podría incluir la penetración de oxígeno en los poros.

Dennis et al. (2006) estudiaron la combustión en lecho fluidizado de chars derivados de distintos materiales tales como barros cloacales, biomasa, carbón y grafito de diámetro aproximado de 1.5 mm. Estos autores midieron la velocidad de combustión de las partículas y encontraron que dicho proceso es controlado por la difusión de O_2 a la partícula y la de los productos (CO y CO_2) fuera de la misma. La fracción de carbono combustionado directamente a CO_2 se encontró en el rango de 0.73 y 0.90 trabajando entre 800 y 900 °C. Estos investigadores supusieron que este alto valor puede ser explicado teniendo en cuenta que el char quema con un "almohadón" de gas debajo de ella, lo que impulsa la transformación directa del carbono a CO_2.

I.5. CONSIDERACIONES AMBIENTALES DURANTE LA COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES

A fin de visualizar mejor los posibles contaminantes que pueden ser emitidos durante el fenómeno de combustión de barros cloacales en lecho fluidizado, se esquematizó un incinerador con las diferentes corrientes de entrada y salida al mismo (Figura I.2.)

Basándose en la composición elemental de los barros cloacales, la incineración de los mismos se puede ver como una fuente potencial de producción de varios contaminantes y deben tomarse las debidas precauciones. Los posibles contaminantes son:

1. *Los metales pesados desprendidos durante la incineración.*
2. *Manejo de los residuos sólidos, como por ejemplo las cenizas del lecho y del filtro.*
3. *Emisión de dioxinas y furanos, CO, NO_x, N_2O, SO_2, como también HCl, HF y C_xH_y.*

I.5.1. Metales pesados en los barros cloacales

La concentración de metales pesados en los barros cloacales depende de la actividad industrial alrededor de la fuente de producción de los barros. Los metales pesados se presentan en la forma de hidróxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos y sulfatos. Están incorporados en la materia sólida de los barros y permanecen en ellos durante el proceso de tratamiento de residuos líquidos.

Los metales pesados no sólo afectan la vida acuática, sino también a los seres humanos, a través de la cadena alimenticia, inhalándolos o en contacto directo. La

emisión desde los sistemas de incineración de metales en forma de partículas submicrómetricas produce riesgos de cáncer.

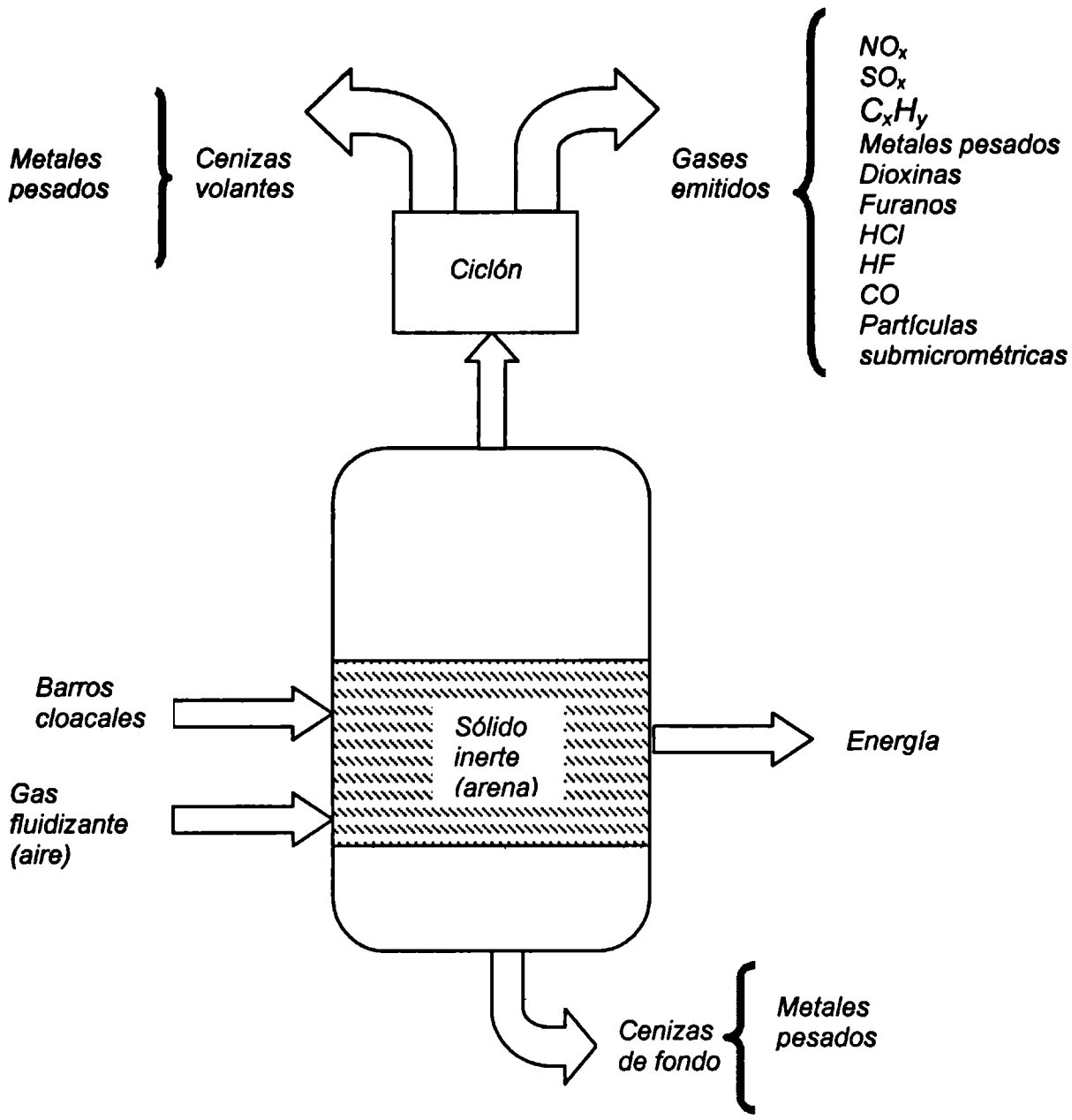


Figura I.2.: *Distintas corrientes de entrada y salida de un reactor de lecho fluidizado. Posibles contaminantes emitidos en la corriente gaseosa y contaminantes que pueden estar presentes en los sólidos generados.*

El mercurio está presente en los barros cloacales en cantidades considerablemente mayores que en el carbón. Este elemento es altamente tóxico y tiene largos tiempos de residencia en la atmósfera. Su potencial de metilación es tan alto como su potencial de bioacumulación (Dajnak et al. 2003).

Cuando la materia orgánica se consume durante la incineración, los metales son expuestos a una zona caliente y empobrecida en oxígeno inmediatamente adyacente a la partícula. En este caso los metales presentan los siguientes comportamientos:

- *Vaporizan directamente en la especie química en la que se encuentran en la matriz del sólido.*
- *Reaccionan con algún compuesto presente en la atmósfera de oxidación y vaporizan.*
- *Permanecen en la matriz mineral sin reaccionar.*

Las especies que vaporizan, entran por el flujo gaseoso a una atmósfera rica en oxígeno donde reaccionan o se condensan. Las especies condensadas forman nuevas partículas (nucleación homogénea) o se depositan en las superficies de partículas que ya existen (deposición heterogénea). La nucleación homogénea en el gas de incineración explica la importante cantidad de partículas metálicas muy finas (diámetro entre 0.02 a 1 µm) encontradas en los efluentes gaseosos. La deposición heterogénea se produce en partículas más grandes que pueden ser capturadas por los sistemas de control de polución. Para favorecer la deposición heterogénea es necesario limitar la formación de partículas metálicas finas. Las condiciones reductoras locales favorecen las reacciones en la que los metales forman especies con estados de oxidación más bajos que los presentes en los barros. Además estos metales pueden reaccionar con otros elementos liberados de la materia orgánica como el cloro o el azufre. Estas nuevas especies formadas, generalmente, son más volátiles que las especies metálicas presentes en los barros. La Figura I.3. presenta las diferentes vías de transformación de los metales pesados durante la incineración.

La volatilización de los metales pesados durante la combustión depende de la especiación de los metales pesados en los barros cloacales y también de la atmósfera de combustión. Abanades (2001) estudió la vaporización de Cd, Pb y Zn en matrices orgánicas durante su combustión y determinó que este fenómeno no está limitado por las interacciones con los constituyentes minerales sino que los metales pesados son liberados durante la destrucción de la materia orgánica y la cinética del proceso global de volatilización está determinada por la velocidad de combustión de la matriz. Así el Cd, Pb y Zn se vaporizan rápidamente desde la inyección de la muestra.

Debido a su alta presión de vapor, el mercurio se desprende durante la combustión en forma elemental. Las partículas con diámetros menores que 2,5 µm capturan metales tóxicos como el mercurio. Existen modelos que predicen que este metal se oxida a cloruro de mercurio en fase gaseosa, debido a los altos contenidos de cloro existentes en los barros. Si la temperatura de la corriente gaseosa de salida es alta, muy poco mercurio es atrapado por las cenizas. La adsorción y condensación del mismo son importantes cuando la temperatura de los gases es baja. En este último

caso, las partículas submicrométricas se enriquecen en este elemento (Dajnak et al. 2003).

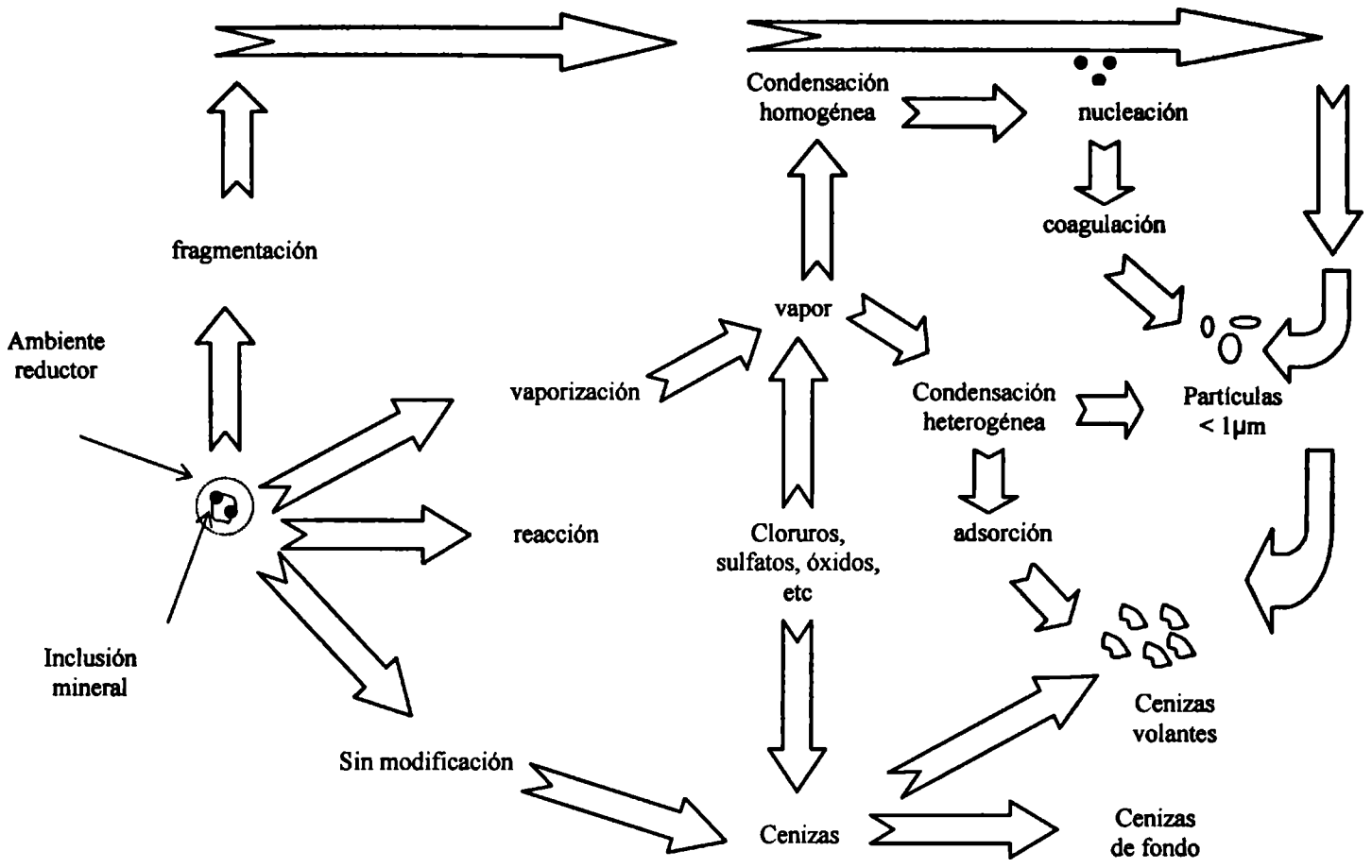


Figura I.3.: *Diferentes transformaciones seguidas por los metales pesados durante la incineración.*

El alto contenido de cenizas de los barros puede provocar, luego de su incineración, que exista una alta concentración de cenizas volantes en la corriente gaseosa. El gas que abandona la cámara de combustión, dependiendo del proceso, diseño del horno y contenido de cenizas en los barros, puede contener una concentración de cenizas volantes incluso mayores a 60000 mg/m^3. Esto se ha verificado particularmente en el caso del lecho fluidizado donde la mayoría de las cenizas puede ser removida del lecho y arrastrada por la corriente gaseosa. Valores de alrededor del 78 – 98 % de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, presentes en los barros son retenidos en las cenizas, porcentajes mayores al 98 % de mercurio puede ser emitido a la atmósfera en la corriente gaseosa (Werther y Ogada, 1999).

La distribución de los metales no es uniforme en las partículas de cenizas. Los metales pesados como por ejemplo Pb, Cd, Cr, Cu y Ni son localizados generalmente en la región próxima al centro de la partícula. Elementos menos pesados como Si, Al, Ca, Na y K son localizados en toda la sección de la partícula, con concentraciones mayores en la superficie (Gratias, 2002).

La composición de las cenizas, efluentes del proceso de incineración, es importante ya que las mismas pueden retener en la matriz sólida elementos como los metales pesados. Por ejemplo, la presencia de SiO_2 y Al_2O_3 retiene metales pesados tales como el Cd, Pb, Zn y Cr (Marani et al. 2003, Abanades 2001). La presencia de CaO retiene los óxidos de azufre que se puedan formar y en algunos casos también el Se dependiendo de la concentración de los óxidos (Folgueras et al. 2003).

Otro aspecto a tener en cuenta, es la disposición final de las cenizas generadas durante el proceso de combustión. Las mismas poseen altas concentraciones de metales pesados, que pueden desprenderse o solubilizarse en determinadas condiciones (Hirth et al. 1990). En los países europeos, de acuerdo a la concentración de metales pesados en los residuos a depositar, existen corrientemente tres tipos de enterramientos: para residuos inertes, residuos no peligrosos y residuos peligrosos. Como ejemplo podemos mencionar que en incineradores de lecho fluidizado de residuos sólidos municipales, las cenizas de fondo pueden clasificarse para enterramientos inertes, la de los ciclones para enterramientos no peligrosos y las partículas no retenidas por estos últimos, para enterramientos de residuos peligrosos. La concentración de metales pesados incrementa en este orden (Lundberg et al. 1977).

I.5.2. Emisiones gaseosas

La emisión de NO, SO_2, HCl y HF, como también otros contaminantes, como por ejemplo N_2O y CO depende del contenido de S, N, Cl, etc. en los barros. Los contenidos de S son comparables a los del carbón y la mayoría del mismo se emite como SO_2 durante la combustión. El contenido de N en los barros es mayor que en el caso del carbón. Por lo tanto es de esperar una mayor emisión de NO_x y N_2O (Werther y Ogada, 1999).

I.5.2.1. Emisiones de CO

Werther et al. (1995) y Ogada et al. (1996) observaron que, durante la combustión de barros cloacales, la concentración de CO presenta un perfil axial en forma de campana, el pico de la misma se presenta en la zona densa del lecho, cerca de la superficie del mismo. El monóxido de carbono es la principal especie combustible derivada del carbono en la zona libre y su oxidación es la reacción más importante de post-combustión. Se forma a partir de la oxidación parcial de materia orgánica presente en los barros cloacales, existiendo una acumulación de esta especie al inicio de la combustión. Los estudios realizados por estos autores en cuanto a la influencia de los parámetros de operación sobre la emisión de CO mostraron que:

- *El porcentaje de agua en los barros cloacales no tiene efecto sobre los niveles de emisión de CO.*
- *Una variación en la concentración de oxígeno no afecta la posición del pico de CO, pero una disminución de ésta, aumenta el valor del pico y la concentración de CO.*
- *Una disminución de la temperatura del lecho conduce a una concentración de CO mayor en la superficie del mismo. La temperatura no afecta la posición del pico de CO.*

I.5.2.2. Emisiones NO_x y N_2O

El contenido de nitrógeno en los barros está normalmente entre un 6 y un 8 % en peso, aunque se han encontrado porcentajes de hasta un 10 % de este elemento en algunos barros. Una parte razonable del nitrógeno del combustible se encuentra como nitrógeno amoniacal. Durante el secado parte del amoníaco es desprendido. Por lo tanto, los barros conteniendo toda su humedad, tienen un contenido más alto de nitrógeno que los secados previamente. También existen diferencias de la cantidad de nitrógeno contenido en los barros húmedos debido a los diferentes métodos de estabilización y acondicionamiento empleados (Werther y Ogada, 1999).

Los barros cloacales poseen un alto contenido de cenizas, las que a su vez, están formadas por CaO y Fe_2O_3 en altas proporciones. Si se acumulan en el lecho, pueden formar una capa conveniente para la reducción de NO_x y N_2O, pero también para su formación. Debido a que los barros tienen muy bajo contenido de carbono fijo, el lecho tendrá baja carga de carbono. Como resultado, la influencia del char en la formación y reducción de NO_x y N_2O no es considerado un factor importante durante la combustión de barros cloacales.

Si se compara la razón de conversión del nitrógeno del combustible a NO_x y N_2O en la combustión de barros y de carbón, se observa que en el caso de los barros, las razones de conversión son mucho más bajas que la mayoría de los carbones. Estas bajas conversiones pueden atribuirse al alto contenido de CaO y Fe_2O_3 de los barros los cuales son efectivos en la reducción de NO_x y N_2O (Werther y Ogada, 1999).

El perfil axial de NO_x se caracteriza por un pico sobre el distribuidor que disminuye rápidamente a un valor insignificante en un tiempo de residencia corto. La reducción rápida de NO_x coincide con la oxidación rápida de CO y la combustión de C_xH_y (Ogada y Werther, 1996). La emisión de NO_x depende de parámetros como la temperatura, la unión que fija el nitrógeno en la matriz del combustible, el exceso de aire y el porcentaje de agua en los barros cloacales (Werther et al., 1995).

La emisión de NO_x y N_2O de la combustión de los barros granulados incrementa con un aumento del exceso de aire. Incrementando la temperatura de combustión se obtienen emisiones más altas de NO_x y más bajas de N_2O (Philippek, 1996).

Los barros húmedos no exhiben las mismas características de emisión de NO_x que las del carbón (Werther et al. 1995). En primer lugar, a pesar de que los barros tienen un gran contenido de nitrógeno, se miden bajas concentraciones de NO_x tanto en lechos burbujeantes como circulantes. En segundo lugar, exhiben una inusual tendencia: NO_x/O_2 y NO_x disminuyen cuando la concentración de oxígeno aumenta y los efectos de la temperatura de combustión en la emisión de NO_x es insignificante. Estas características peculiares son atribuidas a las altas concentraciones de NH_3 en los barros, el cual actúa de manera similar a la reducción selectiva no catalítica. Este compuesto no está presente en la combustión de todos los tipos de barros, los métodos de estabilización y acondicionamiento aplicados son muy importantes. En el caso de barros estabilizados con cal y bajas concentraciones de NH_3, el NO_x incrementa cuando el O_2 lo hace sobre un 4 % en volumen, y a mayores concentraciones de oxígeno, los niveles de NO_x son más o menos similares a los que se presentan en una combustión controlada de barros secados previamente (Philippek, 1996).

I.5.2.3. Dioxinas y furanos

El término dioxinas y furanos se refieren a una clase de compuestos conteniendo 75 dibenzo – p - dioxinas cloradas (PCDDs) y 135 dibenzofuranos clorados (PCDFs). Son productos indeseados en la industria química, procesos de pirólisis y combustión, son altamente tóxicos aún en concentraciones muy pequeñas.

Una estimación reciente de las emisiones de dioxinas y furanos muestran que los mayores contribuyentes a ellas son la incineración de residuos municipales, peligrosos y hospitalarios. Además, la fundición y refinería de metales son consideradas como fuentes importantes de estos contaminantes (Werther y Ogada, 1999).

En Brasil se analizaron barros cloacales recolectados de un área rural y en un área urbana. En los barros de zonas urbanas observaron que estos contaminantes provenían de fuentes de clorofenoles, tales como los pesticidas, herbicidas o la industria textil. La presencia de grupos PCDD/F presentes en los barros provenientes de zonas semirurales se debió, probablemente, a fenómenos de transporte (de Souza Pereira y Kuch, 2005).

Los factores que afectan la formación y subsecuente emisión de dioxinas y furanos a partir del proceso de incineración de los residuos municipales incluye la composición y propiedades del residuo, condiciones de combustión, composición de la corriente gaseosa, cantidad de partículas que entran, perfil de temperatura en la corriente gaseosa, temperaturas de operación de los sistemas de remoción de partículas y métodos para el control de la acidez del gas (Werther y Ogada, 1999).

Existen tres posibles maneras de formación de dioxinas y furanos durante la incineración de barros cloacales. La primera es la formación debido a una destrucción incompleta en la cámara de combustión de los compuestos que contienen dioxinas y furanos. La segunda manera es la formación de estos compuestos a partir de compuestos clorados como por ejemplo, el clorofenol y el clorobenzol presentes en el combustor. El tercer camino por el cual se forman dioxinas y furanos es mediante la reformación de las mismas a partir de cloruros inorgánicos y compuestos orgánicos de novo síntesis.

La novo síntesis se lleva a cabo con la ayuda de catalizadores, normalmente compuestos metálicos en la ceniza volante en un rango de baja temperatura, entre los 250 °C y los 400 °C. Los compuestos metálicos que promueven la formación de dioxinas y furanos incluyen los cloruros de cobre, sus óxidos y sulfatos, como así también los óxidos de hierro, zinc, níquel y aluminio (Kilgroc, 1996).

Existen dos parámetros que influyen en la emisión de dioxinas y furanos que son a saber; los contenidos de cloro y la relación azufre/cloro en los barros. La mayoría de las experiencias muestran que la emisión de dioxinas y furanos incrementa con el aumento del contenido de cloro en el combustible. Por otra parte, la presencia de SO_2 en la corriente gaseosa inhibe la formación de dioxinas y furanos por remoción del cloro formado. Un incremento en la relación de S/Cl disminuye la concentración de dioxinas y furanos (Werther y Ogada, 1999).

Debido a que la incineración se lleva a cabo a temperaturas mayores a 600 °C, las dioxinas y furanos son completamente destruidos, por lo tanto la principal estrategia de control de emisión de dioxinas y furanos en la incineración de residuos es impedir su recombinación en la corriente gaseosa. Esto se puede lograr manteniendo un contenido de carbono bajo en las cenizas (< 0.5 %) o removiendo el 80 % de las mismas a altas temperaturas con la ayuda de un ciclón. El remanente puede ser removido usando carbón activado o coque (Richter 1992) ya que las dioxinas y furanos se adsorben en la superficie del carbón activado.

Mininni et al. (2004) realizaron pruebas con barros en un combustor de lecho fluidizado y en uno rotatorio dando como resultados concentraciones mayores de PCDD/F en la corriente gaseosa de salida en el caso del lecho fluidizado que en el

horno rotatorio, debido quizás al mayor tiempo de residencia de la alimentación en este último. Se observó que la emisión de estos contaminantes se podía controlar si la cámara de combustión trabajaba a temperaturas mayores a 950 °C. No observaron correlación alguna entre la presencia de PCDD/F en el gas y los macro contaminantes.

Por otra parte, Skodras et al. (2007) estudiaron la co-combustión de lignito con diferentes tipos de biomasa (entre las cuales se encontraban los barros cloacales) en un combustor comercial, midiendo y examinando las emisiones de dibenzo-dioxinas y dibenzo- furanos. Observaron que las emisiones fueron bajas debido a la alta proporción de nitrógeno y baja proporción de cloro en el combustible. El mecanismo de formación de estos contaminantes fue el de novo síntesis. Un agregado a priori de la combustión de un inhibidor como la urea disminuye notablemente la emisión de estos contaminantes.

I.5.2.4. SO_2, HCl y HF

Las emisiones gaseosas provenientes de la incineración de barros cloacales contienen trazas de gases ácidos como SO_2, HCl y HF. La mayoría del azufre contenido en los barros (azufre orgánico e inorgánico) es convertido a SO_2 siguiendo diferentes mecanismos de reacción, dependiendo de las condiciones de operación. El azufre orgánico generalmente es convertido a SO_2 en condiciones oxidantes. Lopes et al. (2003) estudiaron el comportamiento de las cenizas y metales pesados en la co-combustión de carbón y barros cloacales. Usaron un carbón con gran cantidad de volátiles y bajo contenido de cenizas. Los barros se secaron previamente. Prepararon las mezclas con el carbón de modo tal que los barros aportaron el 18 % del total del valor calorífico. Alrededor de un 30 % del SO_2 potencial es retenido en las cenizas. Esto se debió al Ca presente en las cenizas de los barros (Lopes et al., 2003).

El cloro contenido en los barros proviene del agua salada que contienen, de sales que puede encontrar en el camino de depuración o de otras fuentes. El HCl se forma a partir del cloro durante el proceso de combustión. EL HF y HBr se forman en muy pequeñas cantidades. El porcentaje de azufre y cloro presentes en los barros cloacales es específico en cada caso y depende de la naturaleza de los efluentes líquidos y de los tratamientos químicos realizados durante su tratamiento.

Tanto en la incineración de residuos como en la de barros cloacales, la remoción de SO_2, HCl y HF es llevada a cabo después de la combustión mediante un scrubbing, formándose sulfato de calcio, el cual es dispuesto en enterramientos sanitarios controlados. Cuando se utilizan lavadores húmedos puede ser necesario el tratamiento del agua proveniente del lavado (Werther y Ogada, 1999).

I.6. REGULACIÓN DE LAS EMISIONES PARA LA INCINERACIÓN DE BARROS CLOACALES

I.6.1. Argentina

En Argentina no existen leyes específicas que fijen los límites de las emisiones gaseosas en el caso de incineración de barros cloacales, pero la Ley 24051 y su Decreto Reglamentario 831/93 establece límites de emisiones gaseosas para diversos contaminantes en el caso de la incineración de residuos peligrosos en el Anexo II. Dichos límites se pueden observar en la tabla I.5.

***Tabla I.5.**: Límites establecidos según Decreto Reglamentario 831/93 de la Ley Nacional 24051 para la emisión de contaminantes durante la combustión de residuos.*

Constituyente Peligroso	Desde Superficie(mg/s)	Altura Chimenea: 30 m (mg/s)
Acetaldehído	3.50	1.20E03
Acetato de vinilo	5.20E01	1.85E04
Amoníaco	5.20E02	1.85E05
Anilina	1.80E01	6.10E03
Arsénico	3.20E00	1.18E03
Benceno	6.40E01	2.20E04
Cadmio	3.50E00	1.20E03
Cianuro de Hidrógeno	5.20E00	1.85E03
Ciclorexano	4.90E02	1.70E05
Cloro	3.20E00	1.10E03
Clorobenceno	3.50E01	1.20E04
Cloruro de Hidrógeno	1.80E01	6.10E03
Cresoles	210E02	7.40E04
Cromo	0.50E00	1.80E02
Dicloroetano (1-2)	1.00E03	3.70E05
Di-isocianato de tolueno	1.80E01	6.10E03
Estireno	3.50E00	1.20E03
Fenol	3.240E00	1.10E03
Fluoruros	7.00E00	2.40E03
Formaldehído	1.20E01	4.30E03
Hidrocarburos ar. Polinucleares	1.70E03	6.10E05
Manganeso	1.00E01	3.70E03
Metil paratrión	3.00E00	9.80E02
Naftaleno	1.00E00	3.70E02
Niebla ácida (H_2SO_4)	2.00E00	7.40E02
Oxidos de nitrógeno	4.40E02	1.20E05
Ozono-oxidantes fotoquímicos	1.40E02	4.20E04
Plomo	0.70E00	2.40E02
Sulfuro de carbono	1.00E01	3.70E03
Sulfuro de hidrógeno	3.00E00	9.80E02
Tetracloruro de carbono	1.40E03	4.90E05
Tolueno	2.10E02	7.40E04
Tricloroetileno	7.00E01	2.40E04
Xilenos	7.00E01	2.40E04

I.6.2. Francia

En cuanto a la reglamentación de Francia podemos mencionar la siguiente normativa sobre calidad atmosférica:

Decreto 2005-190: Aprueba el Plan Nacional de afectación de cuotas de emisión de gas al efecto invernadero establecidos para el periodo 2005-2007.

Arrêté del 22/07/04: Precisa los cálculos de los índices de la calidad del aire.

Arrêté del 08/07/03: Enuncia un programa con el fin de reducir las emisiones de SO_2, NO_x, compuestos orgánicos volátiles y amoníaco.

Arrêté del 11/08/99: Establece las disposiciones generales para las reglas de acondicionamiento y de instalaciones de explotación y los valores de emisión de contaminantes a respetar.

Circular del 30/05/97: Establece precisiones sobre las dioxinas y furanos.

Circular 96-85 del 11/10/96: Precisa las condiciones de valorización y eliminación de las cenizas resultantes de la combustión de combustibles de origen fósil.

No existen regulaciones específicas en los países europeos que fijen límites de emisiones gaseosas en el caso de la incineración de barros cloacales, usualmente se aplica la regulación general de incineración de residuos. La Directiva 200/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, fija los límites de emisiones gaseosas para diversos contaminantes en el caso de la incineración de residuos. En la tabla I.6. se pueden observar dichos valores límites vigentes en toda la Comunidad Europea.

***Tabla I.6.**: Límites medios diarios establecidos según directiva 200/76/CE para la emisión de contaminantes durante combustión de residuos.*

Legislación	**Unidades**	**Decreto Ministerial del 25/01/1991**	**Circular De 24/02 /1997**	**Directiva 2000/76/CE**
Publicación Aplicación		8 / 03 / 89 1 / 12 / 90 1 / 12 / 96	24 / 2 / 97	4 / 12 / 00
Tipo de residuos		Residuo municipal	Residuo municipal	Residuo
Contaminantes				
Polvos totales	mg/Nm^3	30	10	10
Carbono orgánico total	mg/Nm^3	20	10	10
Acido Clorhídrico (HCl)	mg/Nm^3	50	10	10
Acido fluorhídrico(HF)	mg/Nm^3	2	1	1
Dióxido de azufre(SO_2)	mg/Nm^3	300	50	50
Óxidos de nitrógeno (NO_x)	mg/Nm^3	-	-	200(>6t/h) 400(<6t/h)
Cd+Tl (y sus compuestos expresados en concentraciones de Cd o Tl)	mg/Nm^3	0.1	0.05	0.05
Mercurio (Hg)	mg/Nm^3	0.1	0.05	0.05
Otros metales pesados (As, Sb, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, V) (total)	mg/Nm^3	6	0.5	0.5
Dioxinas/Furanos (PCDD/F)	ng/Nm^3 TEQ*	-	0.1	0.1

* Equivalencia tóxica

Considerando la importancia del cuidado del medio ambiente, se debe plantear un diseño de combustor de barros cloacales que produzca cantidades mínimas de contaminantes y además se debe estudiar la instalación de diversos equipos auxiliares que permita la retención de los distintos contaminantes a fin de alcanzar los límites establecidos por la reglamentación de la Comunidad Europea que son los más exigentes.

I.7. CONCLUSIONES

Del análisis de la bibliografía y de la reglamentación tanto de Argentina como de Francia existentes, las principales conclusiones que se pueden extraer son:

- *Mundialmente existe un aumento de la producción de barros cloacales, debido en parte, al aumento de la población. La legislación argentina y francesa fijan la composición de los barros cloacales que se destinarán a distintos usos (tales como mejoradores de suelo y fabricación de compost), como así también la composición para su disposición final. Estas legislaciones son cada vez más exigentes con respecto a las características de los mismos. Así, los barros cuyo contenido de metales pesados es bajo, se pueden utilizar en la agricultura y aquéllos cuyo contenido de metales pesados es alto, deben ser tratados térmicamente.*
- *El uso agrícola encuentra una fuerte resistencia debido a los metales pesados (Pb, Zn, Cd, Cu, etc.) y a su acumulación, tanto en el suelo como en los seres vivos. A nivel mundial los tratamientos térmicos, y en especial la incineración, juegan un rol cada vez más importante. A pesar de ello, en Argentina, los usos agrícolas y el enterramiento en rellenos sanitarios son todavía muy usados.*
- *Dentro de los diversos tipos de tratamientos de barros cloacales, la incineración es el proceso que presenta mayores ventajas, debido a la reducción de volumen y la posibilidad de aprovechar la energía producida en la combustión de barros secos. Los otros tratamientos son muy resistidos por la comunidad o prohibidos por ley en algunos países, como es el caso de arrojarlos al mar.*
- *Teniendo en cuenta las diversas tecnologías de combustión, el reactor de lecho fluidizado presenta mayor eficacia cuando se habla de mono-combustión, ya que la transferencia de masa y calor durante los diferentes fenómenos en este tipo de combustor es más efectivo.*
- *La combustión de barros cloacales húmedos en lecho fluidizado presenta mecanismos complejos, ya que se produce secado, pirólisis y combustión de volátiles y combustión del char.*
- *Debido al gran porcentaje de volátiles presentes en los barros, la combustión de volátiles domina el proceso de combustión, siendo ésta la principal fuente de calor.*

Entender los fenómenos fisicoquímicos de pirólisis y combustión, y representarlos mediante un modelo matemático adecuado, es esencial en el diseño de un reactor de lecho fluidizado.

- *La combustión no comienza hasta que el secado y la devolatilización han finalizado. La posición del foco de combustión dentro del reactor depende de la calidad de mezclado, la temperatura y el tiempo de residencia.*
- *En cuanto a los efluentes de la incineración podemos mencionar: las cenizas volantes y de fondo (efluentes sólidos), y los gases.*
- *Los efluentes sólidos generalmente tienen un alto contenido de metales pesados. La concentración de estos contaminantes y su capacidad de lixiviación desde la matriz sólida determinarán su posible uso como material de construcción o su disposición final.*
- *Durante la incineración los metales pueden presentar tres comportamientos: a) vaporizan directamente en la forma química en la que se encuentran en el sólido, b) reaccionan con algún compuesto presente en la atmósfera de oxidación y vaporizan, c)permanecen en la matriz sólida sin reaccionar.*
- *Si los metales pesados reaccionan con el azufre o cloro, crean otra especie, que generalmente es más volátil que la especie metálica presente en los barros.*
- *Algunos metales pesados pueden ser captados por los materiales constituyentes de la matriz sólida, como la sílice y la alúmina.*
- *Los contaminantes emitidos como gases pueden ser disminuidos, en el caso de un incinerador de lecho fluidizado, variando los parámetros de operación.*
- *Un aumento del caudal de aire o de la temperatura del lecho reduce las emisiones de CO. El porcentaje de humedad de los barros no tiene ninguna influencia en la emisión de este contaminante*
- *Las emisiones de NO_x disminuyen con el aumento de la fracción molar de oxígeno en los gases en el caso de la incineración de barros húmedos y aumenta para los barros granulados. El porcentaje de humedad reduce considerablemente las emisiones de estos contaminantes.*
- *Con respecto a la emisión de SO_x, si los barros poseen una gran proporción de Ca en su composición, parte de este gas formado puede ser retenido durante el proceso de combustión en las cenizas.*
- *En el caso de las emisiones de dioxinas y furanos se puede decir que debido a los altos contenidos de nitrógeno en el combustible y bajos contenidos de cloro, la emisión de estos contaminantes es baja.*
- *Tanto en Argentina como en Francia, no existen leyes específicas que fijen los límites de las emisiones gaseosas en el caso de incineración de barros cloacales,*

pero se aplican, en ambos casos, la reglamentación existente con respecto a la incineración de residuos.

CAPÍTULO II

ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE LOS BARROS CLOACALES

II.1. INTRODUCCIÓN

En este Capítulo se describen los distintos análisis llevados a cabo a fin de caracterizar los barros cloacales objeto de nuestro estudio.

Un aspecto importante a tener en cuenta para analizar los resultados de esta caracterización es el proceso de depuración de agua empleado, en el cual se originan los barros, como así también los pretratamientos de los mismos llevados a cabo para su estabilización. Tanto el proceso de depuración como el pretratamiento de los barros, determinan diversas características de los mismos, a saber: grado de espesamiento, acondicionamiento, y contenido de agua de los barros cloacales. Además afectan su comportamiento durante la pirólisis y combustión, como así también la composición de los gases emitidos durante estos procesos.

A fin de llevar a cabo la caracterización de los barros cloacales durante su combustión en un lecho fluidizado, se realizaron los siguientes análisis:

- *Análisis aproximado*
- *Análisis elemental*
- *Evaluación de su poder calorífico superior e inferior*
- *Determinación de la superficie específica y volumen de poros*
- *Determinación de la concentración de diez y siete metales*

En todos los análisis realizados en forma experimental, se trabajó con barros previamente secados a 105 ºC durante 12 horas, exceptuando el caso del análisis aproximado. Los barros cloacales utilizados se obtuvieron de una misma muestra. Si bien el poder calorífico superior no fue determinado experimentalmente, el mismo se calculó mediante un modelo empírico específico para este tipo de residuos. El poder calorífico inferior, para barros secos y húmedos, fue calculado en base al poder calorífico superior.

En cada sección de este capítulo se detallan las técnicas y equipos utilizados para llevar a cabo estos análisis, como así también se exponen los resultados obtenidos en cada caso. Además, se realiza una comparación de los mismos con diferentes datos encontrados en bibliografía.

Finalmente, se realiza un análisis de la influencia de cada una las distintas características determinadas experimentalmente, en el proceso de combustión de los barros cloacales provenientes de San Juan.

II. 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS BARROS CLOACALES

II.2.1. Origen de los barros cloacales

La forma de obtención de los barros cloacales, y los tratamientos que se realizan sobre los mismos, influyen en su forma de procesamiento y comportamiento durante la incineración. El grado de espesamiento, acondicionamiento y deshidratación de los barros cloacales varían dependiendo del proceso de depuración de agua realizado durante su obtención. Por ejemplo, el grado de espesamiento afectará la forma de alimentación de los barros cloacales al combustor; mientras que su grado de deshidratación, influenciará en la necesidad de un combustible adicional para llevar a cabo la combustión.

Por otra parte, el comportamiento durante la pirólisis y combustión a bajas velocidades de calentamiento (análisis termogravimétricos) varía de acuerdo al tratamiento de estabilización realizado a los barros (Font et al. 2001, Gómez-Rico et al. 2005). Esencialmente se han encontrado diferentes comportamientos cuando los barros han sido digeridos anaeróbicamente, aeróbicamente o no han tenido ningún tipo de tratamiento biológico. Asimismo, en algunos casos se han encontrados ciertas diferencias entre barros que han sufrido una digestión anaeróbica.

Asimismo, la composición de los gases de pirólisis varía de acuerdo a los diferentes métodos de pretratamiento de los barros cloacales. Este aspecto fue estudiado por Fullana et al. (2003), quienes realizaron ensayos de pirólisis a 850 °C de siete barros cloacales provenientes de diferentes plantas de tratamiento de residuos líquidos de España. Esto investigadores encontraron que las concentraciones de naftaleno en los gases provenientes de la pirólisis de barros que han sido estabilizados aeróbicamente, es menor. Además las concentraciones de compuestos semivolátiles (tales como el estireno, benzoacetonitrilo, fenantreno, etc), de benceno y 1-3 butadieno (contaminantes peligrosos del aire), fueron menores durante la pirólisis de barros estabilizados, tanto aeróbica como anaeróbicamente, que las concentraciones medidas en el caso de la combustión de barros no digeridos.

Además, el tratamiento llevado a cabo para la estabilización de barros cloacales influye en su contenido de nitrógeno, observándose que los barros estabilizados aeróbicamente contienen mayores cantidades de este elemento (Gómez-Rico et al. 2005, Fullana et al. 2003).

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, es que se debe describir el origen de los barros estudiados en este trabajo, así como los tratamientos que se les ha realizado. Los barros provienen de una planta de tratamiento de residuos líquidos de la ciudad de San Juan, Argentina, cuya población es de 120.000 habitantes. En ella

no existe industria pesada, por lo cual se supone que los metales pesados presentes en los barros cloacales, serían provenientes de tintorerías, imprentas y pequeñas pinturerías.

Los barros se obtienen debido a la adición de una sustancia catiónica polielectrolítica a los líquidos residuales, a fin de lograr la separación de los sólidos, posteriormente se les agrega cal para estabilizar los sólidos separados, los cuales son deshidratados mecánicamente. No se les realiza ningún tratamiento biológico. De acuerdo al proceso de depuración de agua realizado para su obtención, estos barros se clasifican como barros físico-químicos.

Se puede señalar que para su disposición final los barros generalmente son enterrados en un predio perteneciente a la misma empresa que trata los residuos líquidos, no en rellenos sanitarios controlados.

II.2.2. Determinación del contenido de humedad, materia orgánica y cenizas en los barros cloacales

La determinación del contenido de humedad en los barros cloacales es muy importante, ya que la energía liberada durante la combustión debe ser suficiente para vaporizar el agua y mantener la temperatura del reactor constante. Si la energía desprendida durante la combustión de los mismos no es suficiente para que el proceso sea autotérmico, entonces será necesaria la adición de un combustible suplementario.

Además, el contenido de materia orgánica y cenizas influenciará el comportamiento de los barros cloacales durante su combustión. La composición de los gases de salida del combustor variará de acuerdo a la naturaleza y porcentaje de materia orgánica. Por otro lado, las cenizas, de acuerdo a su composición y cantidad, podrán retener ciertos contaminantes como los óxidos de azufre (Kim et al. 2005), o metales pesados tales como el manganeso, cobalto, cobre, etc. (Díaz-Samoano et al. 2006). Asimismo la presencia de las cenizas en el reactor, de acuerdo a su naturaleza, podrán disminuir las emisiones de N_2O, aumentando las de NO_x, en los gases de salida del reactor (Shimizu et al. 2007).

Para determinar la pérdida de masa a 105 °C (relacionada con el contenido de humedad), se tomaron muestras de masa inicial conocida, y se colocaron durante doce horas en una estufa ventilada a la temperatura mencionada (Gratias 2002). Durante este procedimiento se desprenden sustancias volátiles muy livianas, pero principalmente la pérdida de peso registrada es debida al desprendimiento del agua contenida en los barros, lo que permite evaluar la humedad de los mismos (Font et al. 2005). De esta forma, el porcentaje de humedad en los barros se estima como:

h_{um} *(pérdida de peso)*= $[(m_i - m_{barros\ secos})/m_i]^* 100$ *(II.1.)*

donde m_i *es la masa inicial de la muestra y* $m_{barros\ secos}$ *es la masa de la materia seca de la muestra. En la continuidad del trabajo se denominarán "barros secos" a las muestras que han seguido un tratamiento como el mencionado previamente (secado en estufa a 105 °C).*

A fin de determinar la proporción de cenizas y materia orgánica en los barros secos, los mismos se colocaron en la mufla durante ocho horas a 850 °C (Gratias 2002). Conociendo la masa de las muestras secas, y luego del pasaje a través de la mufla, se calculó el porcentaje de cenizas y materia orgánica a partir de las siguientes relaciones:

$\%_{cenizas} = (m_{cenizas} / m_{barros\ secos})^*100$ *(II.2.)*

$\%_{materia\ orgánica} = (100 - \%_{cenizas})$ *(II.3.)*

Estos análisis se realizaron sobre diversas muestras. Los resultados del análisis aproximado, valores promedio y límites, son detallados en la tabla II.1.

***Tabla II.1.:** Análisis aproximado de barros cloacales secos provenientes de San Juan.*

	Barros cloacales de San Juan (Valor promedio y límites)
Pérdida de peso a 105°C (% en peso)	*72 (71 – 73)*
Cenizas (% en peso, barros secos)	*49.5 (48 – 51)*
Materia Orgánica (% en peso, barros secos)	*50.5 (49 – 52)*

Los barros presentan una pérdida de peso a 105°C alta; pero es un valor usualmente encontrado en estos materiales. Si bien el valor de contenido de humedad o pérdida de peso a 105°C es muy variable, ya que depende del tratamiento que han sufrido los barros, Gómez Rico et al. (2005) señalan valores entre 22.8 y 79.1% para la pérdida de peso, en una muestra de diez y siete barros, de los cuales catorce tienen un contenido superior al 65 %. El contenido de cenizas es en promedio de un 49.5 % de cenizas en peso seco. Su valor en la bibliografía es algo más acotado que el contenido de humedad y el valor de los barros de San Juan es muy típico. Como ejemplo, se puede señalar que Thipkhunthod et al. (2007) indican valores entre 43.4 y 73.4 % en cinco barros diferentes; Ogada y Werther (1996) informan valores de 45.3 y 43.9 para los dos barros que estudiaron; mientras que Hartman et al. (2005) indican contenidos de cenizas de 67.79 y 50.17 % en los dos barros que estudiaron.

De acuerdo a la pérdida de peso a 105°C, determinada en estos análisis, se puede clasificar a los barros cloacales como barros pastosos.

II. 2.3. Análisis elemental de los barros cloacales

Para el análisis elemental se usaron barros secos; se empleó un analizador elemental CARLO ERBA CHNS-O1108. Debido a que el S, P y Cl no fueron detectados en el análisis elemental, por lo tanto, para determinar el contenido de sulfuros, sulfatos, cloruros y fósforo total fueron se debió emplear una metodología alternativa. Previa digestión, estos elementos fueron determinados empleando métodos recomendados por Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, APHA AWWA,WPCF (1998) (Métodos 4500 E, 4500 – Cl, 4500 – Norg, 4500 – SO4 (D y E), y 4500 – P (A y E)). Los resultados de estos análisis pueden ser observados en la tabla II.2.

Tabla II.2.: *Análisis elemental de barros secos provenientes de San Juan, Argentina.*

	Barros cloacales de San Juan (Valor promedio y límites)
N (% en peso)	*6.2 (6.2 – 6.2)*
C (% en peso)	*45.6 (45.2 - 45.8)*
H (% en peso)	*5.4 (5.0 – 5.8)*
O (% en peso)	*42.6 (41.9 - 43.3)*
Sulfuros (mg/kg)	*13.3*
Sulfatos (mg/kg)	*638*
Cloruros(mg/kg)	*36.8*
Fósforo total (mg/kg)	*1938*

Es interesante realizar la comparación del contenido de estos elementos en el barro analizado con valores reportados en la literatura, a efectos de tener un marco de referencia del barro en estudio. Para esta comparación se debe tener en cuenta la base sobre la cual se informa porcentaje de C, H, O y N. Los valores reportados en la tabla II.2. deben multiplicarse por 0.505, para considerar el residuo de cenizas, a fin de expresar los valores como porcentajes totales del barro.

La revisión de la información sobre el contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno en barros cloacales muestra un amplio rango (en porcentaje) de cada elemento, lo que permite señalar que los barros estudiados no presentan valores anómalos, aunque no es factible encontrar "valores típicos". Se indican, a modo de ejemplo, algunos valores reportados en bibliografía a efectos de poner de manifiesto la amplitud mencionada en el rango de contenido de estos elementos. Ogada y Werther (1996) analizaron dos barros cloacales e informan contenidos de carbono del 53 y

51.9%, de hidrógeno de 7.8 para ambos barros y de oxígeno de 31.3 y 29.8 % respectivamente. Font et al. (2001) analizaron siete barros y reportan valores de 29.2 hasta 35.3% en carbono y de 4.7 a 5.5 % en hidrógeno. Gómez Rico et al. (2005) estudiaron diecisiete barros, encontrando contenidos de carbono entre el 19.8 y el 42% y de hidrógeno entre el 2.8 y el 6.3%. Por su parte Thipkhunthod et al. (2007) presentan valores de cinco barros diferentes, con contenidos de carbono entre 27.6 y 48.4 %, de hidrógeno entre 6.5 y 7.4 % y de oxígeno entre 35.3 y 53.7 %.

Por otra parte, el análisis elemental permite obtener como posible fórmula química empírica aproximada, $C_9H_{12.81}N_{1.04}O_{6.32}$. Una fórmula de este tipo permite apreciar si el barro en estudio se corresponde con las relaciones típicas de la fórmula de los compuestos que se encuentran en productos derivados de biomasa (celulosa, hemicelulosa, lignina) cuya relación (para C, H y O) es $(C_6H_{10}O_5)_n$. Gratias (2002) obtuvo la relación $C_6H_{11.1}N_{0.5}O_3$, que se aproxima relativamente a la de la celulosa; en cambio la fórmula correspondiente a los barros de la ciudad de San Juan es bastante diferente, lo que podría indicar la presencia de otros compuestos, con un mayor contenido relativo de carbono.

En comparación con los resultados reportados por otros autores, el contenido de nitrógeno no es atípico aunque relativamente alto. Ogada y Werther (1996) indican valores de 6.5 y 8.8 % en peso para dos barros diferentes, sin embargo son valores más altos que los encontrados por Gratias (2002) y Font et al. (2005) quienes reportaron contenidos de nitrógeno presentes en los barros entre 4.3-5.9 % y 1.6-5.4 % respectivamente.

El contenido de azufre (sulfuros + sulfatos = 0.065 %) encontrado en los barros de San Juan fue más bajo que el encontrado en otros estudios: 0.96 a 2.2 % (Font et al. 2005) y 0.1- 0.4 % (Gratias 2002) y también que los informados por Ogada y Werther (1996), que fue entre 1.4 y 1.7 %, por Gómez Rico et al. (2005) quienes reportan valores entre 0.52 y 4.2 % o los informados por Thipkhunthod et al. (2007) quienes indican valores entre 1.2 y 7.6 % en peso. Es claro que el contenido de azufre en los barros estudiados es muy bajo respecto a los valores frecuentemente informados en bibliografía.

Teniendo en cuenta el contenido de cloruros presente en los barros (aproximadamente 0.04 %) y comparándolos con los reportados en otros estudios, podemos decir que éste es muy pequeño (Font et al. 2005, Lopes et al. 2003).

El contenido de fósforo (1938 mg/kg de lodo seco o 0.1938 %) es 10 a 20 veces menor que los reportados por Font et al. (2005) y Lopes et al. (2003), quienes

encontraron contenidos de fósforo entre 4.8 - 5.4 % y 3.11 % (base seca) respectivamente.

En base a su composición elemental, la incineración de los barros cloacales se puede ver como una fuente potencial de producción de varios contaminantes gaseosos. Debido a esto, el conocimiento de la misma es de fundamental importancia a fin de predecir la composición de los gases de salida del combustor como así también el comportamiento de los barros cloacales durante la combustión. La presencia de azufre y cloro en la composición de los barros cloacales, pueden generar óxidos de azufre y compuestos clorados durante la combustión, que serán emitidos en los gases de salida. El fósforo presente en los barros cloacales disminuye la retención de óxidos de azufre en las cenizas generadas durante la combustión (Kim et al. 2005). En el caso particular de los barros cloacales de la ciudad de San Juan el contenido de azufre, cloro y fósforo es bajo, apreciablemente menor que valores reportados en la literatura. Esto permitiría, en una primera conclusión, señalar que no constituirían un riesgo significativo por su incidencia en los gases de salida de un proceso de combustión. En cambio, el contenido de nitrógeno es relativamente alto, por lo que se espera que durante la combustión, se formen productos nitrogenados. A pesar de que parte del nitrógeno presente en los barros puede desprenderse durante el secado como amoníaco, existirá desprendimiento de NO_x durante la combustión de barros en el incinerador de lecho fluidizado (Lopes et al. 2004).

Por otra parte, el alto porcentaje de cenizas de los barros cloacales, contribuiría a la retención de los óxidos de azufre que se pudieran formar, si las mismas contienen Ca en su composición. Además, la presencia de Fe_2O_3 y MgO en las cenizas, podrán disminuir las emisiones N_2O aumentando las de NO_x en los gases de salida del reactor.

II. 2.4. Poder calorífico inferior y superior de los barros cloacales

El poder calorífico es la cantidad de energía que la unidad de masa de un combustible (materia orgánica) puede desprender al producirse una reacción química completa con un comburente (aire u oxígeno). Es igual a la energía que mantenía unidos los átomos en las moléculas de combustible, menos la energía utilizada en la formación de nuevas moléculas (en los productos, generalmente gaseosos) formadas en la combustión.

El Poder Calorífico Inferior (PCI) es la energía liberada durante la oxidación completa, suponiendo que el vapor de agua (tanto el generado por la oxidación del hidrógeno como el proveniente de la humedad del material) contenido en los gases de

combustión, no condensa. El Poder Calorífico Superior (PCS) es igual a la energía liberada suponiendo que todo el vapor de agua contenido en los gases de combustión se encuentra totalmente condensado, de esta manera al producirse la condensación, se obtiene un aporte adicional de energía.

El concepto de convertir residuos en energía ha atraído la atención de la sociedad, demostrándose que los residuos tales como los sólidos municipales, plásticos, residuos agrícolas y barros cloacales pueden ser transformados en energía por varios caminos a saber: bioconversión, incineración o procesos de conversión termoquímica. Para poder predecir la cantidad de energía generada durante la combustión de los barros cloacales, se debe determinar el poder calorífico. La evaluación del poder calorífico de un material con una composición química no definida con precisión puede realizarse experimentalmente, con una bomba calorimétrica, o estimarse a partir de expresiones aproximadas propuestas en la literatura.

De acuerdo a las aproximaciones existentes, hay 3 tipos de modelos normalmente usados para predecir el poder calorífico, basados en el análisis aproximado, fracciones de residuos o en el análisis elemental. Los dos primeros análisis son comunes en el caso de residuos sólidos municipales y materiales lignocelulósicos o biomasa, mientras que el tercer análisis es realizado generalmente para conocer la composición elemental del carbón y de los combustibles líquidos. Los análisis de fracciones de residuos están basados en los niveles de diferentes componentes de la matriz del sólido, como por ejemplo tipos de plásticos y papel en los residuos sólidos municipales o lignina, celulosa o lignocelulosa en la biomasa, etc. El análisis aproximado involucra típicamente la determinación de humedad, materia volátil, carbono fijo y contenido de cenizas, mientras que el análisis elemental determina los porcentajes contenidos de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre.

Thipkhunthod et al. (2005) estudiaron el poder calorífico de varios lotes de barros cloacales y observaron que el error de algunos modelos planteados aumenta a medida que incrementa el contenido de cenizas de los barros. Estos autores indican que algunas expresiones (Dulong, Steuer, Scheurer-Kestner), donde se supone que la materia orgánica combustiona con el oxígeno gaseoso y produce CO_2 y H_2O, por lo que el calor desprendido se determina por cálculos termoquímicos y estequiométricos, aproximan bien el valor real en muchas situaciones, sin embargo, no son aplicables a los barros cloacales ya que generalmente sobreestiman el poder calorífico. Esto es

posiblemente debido a la compleja sorción de los componentes orgánicos en los constituyentes de las cenizas.

Teniendo en cuenta este análisis, Thipkhunthod et al. (2005) ajustaron diversos modelos para predecir el poder calorífico de los barros cloacales, a partir de los datos arrojados en el análisis aproximado y por el análisis elemental. Los valores de los poderes caloríficos predichos con estos los modelos fueron comparados con los valores encontrados en forma experimental para otro conjunto de barros cloacales. De acuerdo a sus conclusiones, el PCS (expresado en kJ/kg) puede ser calculado con suficiente exactitud empleando alguna de las siguientes expresiones, debido a que las mismas han mostrado el mejor ajuste:

$$PCS = 430.2\ C - 186.7\ H - 127.4\ N + 184.2\ O + 178.6\ S - 2379.9 \qquad (II.4.)$$

$$PCS = 255.75\ V - 283.88\ F - 2386.38 \qquad (II.5.)$$

Donde C, H, N, O y S son los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre respectivamente en la ecuación (II.4.). V y F son materia volátil y carbono fijo en la ecuación (II.5.). En todos los casos se expresan en porcentaje en peso.

Para el cálculo del PCS de los barros cloacales de San Juan se empleó la expresión (II.4.). Este modelo es aplicable a barros que tienen un contenido de cenizas menor o igual al 50% en peso. Teniendo en cuenta el contenido de cenizas de los barros cloacales analizados en este trabajo (porcentaje de cenizas promedio igual a 49.5% en peso), se infiere que el mismo es aplicable a este caso.

El PCI_{seco} (poder calorífico inferior para barros secos) se calculó a partir del PCS, el contenido de hidrógeno de los barros secos y el agua residual remanente en los barros después del secado. Este último porcentaje fue obtenido de los análisis termogravimétricos (igual a 2.6 % en peso), cuyos resultados se exponen en el Capítulo IV de este trabajo. El $PCI_{húmedo}$ (poder calorífico inferior para barros húmedos) se obtuvo a partir del PCI_{seco} y de la pérdida de masa 105°C. Para ello se utilizaron las siguientes expresiones:

$$PCI_{seco} = PCS - 2257\ (9\ H + w) \qquad (II.6.)$$

$$PCI_{húmedo} = PCI_{seco}\ (1 - h_{um}) - 2257\ h_{um} \qquad (II.7.)$$

Donde w es el porcentaje de agua residual existente en los barros después de su secado (como agua ocluida, agua ligada químicamente, etc.) y h_{um} es la humedad

determinada mediante la realización del análisis aproximado. Los resultados obtenidos son listados en la tabla II.3.

Tabla II.3.: *PCI y PCS calculados para barros cloacales de San Juan, secos y húmedos.*

	Barros cloacales de San Juan (Valor promedio y límites)
$PCI_{húmedo}$ *(kJ/kg, barros húmedos)*	*1168 (1145 – 1191)*
PCI_{seco} *(kJ/kg, barros secos)*	*9976.5 (9895 – 10058)*
PCS (kJ/kg, barros secos)	*10574 (10467 – 10681)*

Los barros estudiados en este trabajo, poseen valores de poder calorífico comparables con los encontrados en la literatura: Thipkhunthod et al.(2005) encontraron valores experimentales de PCSs entre 3500 y 13900 kJ/kg para barros provenientes de diferentes fuentes (comunidades, hospitales y barros industriales). Stasta et al. (2006) indican un rango algo más acotado, entre 8000 y 12000 kJ/kg, para el PCI de barros cloacales. Ogada y Werther (1996) informan valores de 9750 y 10980 kJ/kg respectivamente como PCI para los dos barros que estudiaron. Otros autores han reportados valores entre 10% y 30% mayores que el PCI calculado para los barros provenientes de San Juan (Gratias 2002, Lopes et al. 2003, Wei et al. 2005). En conclusión, se puede señalar que el valor del poder calorífico (inferior o superior) calculado para los barros estudiados es un valor bastante típico, y cercano a valores medios, respecto a la información reportada en bibliografía.

Si bien, la posibilidad de evaluar la posibilidad de alcanzar una operación autotérmica (sin agregado de un combustible adicional) requiere definir otras condiciones operativas, se puede tomar un valor aproximado, indicado por Hartman et al. (2005), quienes indican que el poder calorífico neto de los barros cloacales no debe ser menor a 4000 kJ/kg, para llevar a cabo un proceso autotérmico. Teniendo en cuenta este valor, los barros húmedos requieren un secado previo, hasta alcanzar un contenido de humedad del orden del 50 % en peso. En el caso de llevar a cabo la combustión de éstos sin previo secado, presumiblemente se requerirá la necesidad de adicionar un combustible suplementario.

II.2.5. Determinación de superficie específica y volumen de poros de los barros cloacales y sus cenizas

La superficie específica o área superficial se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de la partícula, por unidad de masa, expresada en m^2/g.

La superficie específica, volumen de poros y diámetro de los mismos fueron determinadas experimentalmente usando barros secos. El área específica se determinó mediante el pasaje de una corriente de N_2, usando un porosímetro QUANTACHROME NOVA 2200, los datos se interpretaron mediante el método de BET. Los resultados se pueden observar en la tabla II.4.

Tabla II.4.: *Superficie específica, volumen de poros y diámetros de poros de los barros cloacales*

	Barros cloacales de San Juan
Superficie específica de barros secos (m^2/g)	*9.82*
Volumen de poros, barros secos (cm^3/g)	*0.003*
Diámetro de poros, barros secos (nm)	*1.18*

Los parámetros que se obtienen con la caracterización física de los barros cloacales secos, en particular la superficie específica, no es informada normalmente en los diversos tipos de estudios que se realizan de los mismos. A fines de realizar una comparación, es posible tener como referencia los valores obtenidos por Pan et al. (2003) para sus cenizas (valores reportados entre 10.7 y 17.5 m^2/g). Teniendo en cuenta que el tratamiento térmico provoca una disminución de la superficie específica en las matrices minerales (Abanades, 2001), se puede señalar que la superficie específica encontrada experimentalmente es pequeña (9.82 m^2/g). La información derivada de la caracterización física de los barros, y sus cenizas, tiene importancia para el planteo del modelo de combustión de la partícula (Capítulo V). El muy bajo valor del volumen de poros sugiere una porosidad muy pequeña.

II.2.6. Determinación de la concentración de metales pesados en los barros cloacales

Entre los posibles contaminantes presentes durante la combustión de los barros cloacales, se encuentran los metales pesados. De acuerdo a su comportamiento durante la combustión, se pueden encontrar en las distintas corrientes de salida del reactor a saber: cenizas volantes, cenizas de fondo y/o en la corriente gaseosa.

La concentración de metales pesados en los barros cloacales depende de la actividad industrial alrededor de la fuente de producción de los mismos. Los metales pesados se presentan en la forma de hidróxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos y sulfatos. Están incorporados en la materia sólida de los barros y permanecen en ellos durante el proceso de tratamiento de residuos líquidos.

Los análisis realizados para la determinación de metales pesados fueron llevados a cabo por el Bureau des Analyses du CNRS, Francia utilizando un espectrofotómetro de emisión óptica de plasma inducido (ICP-OES).

En la tabla II.5. se observan los resultados obtenidos de los análisis de concentración de metales pesados en barros secos proveniente de San Juan.

Es de interés comparar el contenido de metales pesados de los barros secos provenientes de San Juan con valores reportados en la literatura. Si bien hay un número importante de contribuciones sobre barros cloacales, donde se informa el contenido de metales pesados, en muchos casos el número de metales analizados es limitado. Para la comparación se han retenido algunos trabajos que analizaron una cantidad significativa de metales y buscando que las fuentes de los barros sea variada. Asimismo, se incluye cierta información de deshechos municipales que no son barros cloacales. La información retenida se presenta en la tabla II.5.

Si se comparan las concentraciones de los diferentes metales pesados analizados en los barros de San Juan con las encontradas en literatura podemos observar:

- *La información reportada por Zhang et al. (2001) corresponde a treinta y ocho muestras de desechos municipales de diferentes lugares de Japón. Solo diez de estas muestras corresponden a barros cloacales. Esta diversidad de origen es interesante porque permite apreciar que el contenido de metales pesados puede ser altamente no uniforme en desechos de diferentes orígenes. En general el contenido de los metales analizados en los barros cloacales de San Juan se ubica en el rango más bajo, llegando hasta los valores promedio, del rango reportado. Las excepciones más notables son el Fe, Pb y principalmente Ti. Zhang et al. (2001) indican que el contenido de Fe suele ser bastante mayor en barros cloacales que en otro tipo de desechos.*

La comparación con los otros valores reportados está limitada a barros cloacales.

***Tabla II.5.**: Concentraciones de metales pesados en barros de San Juan expresadas en mg/kg de lodo seco y concentraciones encontradas por otros autores.*

Elemento	Barros de San Juan (mg/kg)	Zhang et al. (2001) (mg/kg)	Folgueras et al. (2003) (mg/kg)	Lopes et al. (2003) (mg/kg)	Maranl et al. [1] (2003) (mg/kg)	Corella y Toledo [1] (2000) (mg/kg)
As	6.3 – 7	N.A.	19.3	<0.3	N.A.	N.A.
Cd	1.35 – 4.5	0.1-15	0.63	10.1	14-23	1.5-2
Co	5.4 – 6.6	2.8-23.	4	5.3	N.A.	N.A.
Cr	28.8 – 35.2	14-100	23	210	240-250	50-60
Cu	280-341	8.8-1100	103	377	260-590	230-240
Fe	9360-11400	20-28000	73920	N.A.	N.A.	180-190
Hg	2.7 - 3.3	N.A.	1.37	2.77	N.A.	2
Mn	170-210	110-930	378	394	75-98	N.A.
Ni	36 – 44	6.5-94	17	43	36-53	20-25
Pb	210-250	15-400	68.51	365	104-137	300-350
Sb	3.6 - 4.4	0.2-55	2.5	N.A.	N.A.	N.A.
Sn	27 – 33	21-590	17.6	N.A.	36-50	N.A.
Se	<0.5	N.A.	0.9	N.A.	N.A.	N.A.
Te	< 0.1	N.A.	0.04	N.A.	N.A.	N.A.
Ti	1680-2060	52-2100	2640	N.A.	1090-1630	N.A.
Tl	0.18 - 0.22	0.1-1.8	0.05	N.A.	N.A.	N.A.
Zn	230-290	150-2300	487	1132	2800-4210	650-680

[1] *Estos autores han analizado barros provenientes de 2 o más lugares.*

N.A. No analizados

- *La concentración de As es menor a la mitad de la reportada por Folgueras et al. (2003), pero es mucho mayor que la reportada por Lopes et al. (2003).*
- *La presencia de Cd en los barros cloacales es analizada por todos los autores citados, las mayores concentraciones están reportadas por Lopes et al. (2003) y Marani et al. (2003), la concentración de Cd encontrada en los barros de San Juan está en el orden de la reportada por los otros autores citados.*
- *La concentración de Co encontrada en los barros de San Juan es la mayor, aunque es del mismo orden que la reportada por Lopes et al. (2003), y Folgueras et al. (2003).*
- *La concentración de Cr es aproximadamente la décima parte de la encontrada por Lopes et al. (2003) y Marani et al. (2003). También se observa que la misma es levemente mayor a la concentración de este metal reportada por Folgueras et al. (2003).*
- *La concentración de Cu encontrada en los barros cloacales provenientes de San Juan es mayor a la reportada por los otros autores, exceptuando el caso de los resultados obtenidos por Lopes et al. (2003) y Marani et al. (2003), sin embargo todas las concentraciones tienen el mismo orden.*
- *La concentración de Fe encontrada en los barros objeto de nuestro estudio es aproximadamente 50 veces mayor que la reportada por Corella and Toledo (2000) y casi 70 veces menor que la reportada por Folgueras et al. (2003).*

- *La concentración de Hg encontrada en los barros estudiados es levemente la mayor, aunque del mismo orden, que las concentraciones reportadas por los autores citados en la tabla..*
- *La concentración de Mn encontrada en los barros analizados es mayor al doble que la reportada por Marani et al. (2003), pero es menor a las concentraciones reportadas por Lopes at al. (2003) y Folgueras et al. (2003).*
- *La concentración de Ni encontrada en los barros analizados se encuentra dentro del orden de las reportadas por los autores citados, excepto por los valores reportados por Folgueras et al. (2003).*
- *Todas las concentraciones de Pb encontradas por los diferentes autores en los barros cloacales, incluyendo los barros de San Juan, son aproximadamente 2 a 7 veces las encontradas por Folgueras et al. (2003).*
- *De los autores citados sólo Folgueras et al. (2003) analiza la presencia de Sb en los barros cloacales y la concentración reportada por estos investigadores es aproximadamente la mitad de la encontrada en los barros provenientes de San Juan.*
- *De los autores citados sólo Folgueras et al. (2003) y Marani et al. (2003) analizan la presencia de Sn en los barros cloacales. La concentración de este metal encontrada en los barros estudiados está dentro del orden de las concentraciones reportadas por Marani et al. (2003).*
- *La presencia de Se y Te en los barros cloacales sólo fue analizada por Folgueras et al. (2003). En el caso de los barros provenientes de la provincia de San Juan, la concentración de estos elementos es menor al límite de detección de equipo utilizado para su medición.*
- *La concentración de Ti encontrada en los barros analizados está en el orden de la concentración reportada por Folgueras et al. (2003) y Marani et al. (2003).*
- *La concentración de Tl encontrada en los barros analizados en este trabajo es aproximadamente 4 veces mayor que la reportada por Folgueras et al. (2003)*
- *La concentración de Zn encontrada en los barros cloacales de San Juan es menor a todas concentraciones encontradas en barros por diferentes investigadores, estas concentraciones son 2 a 17 veces mayores que la encontrada en los barros objeto de nuestro estudio.*

Teniendo en cuenta las concentraciones de diferentes metales existentes en los barros cloacales, se observa que el Fe es el más concentrado seguido por el Ti (1% y 0.2% en peso respectivamente), el Cu, Mn, Pb y Zn están alrededor de 10 veces menos concentrados y los otros metales sólo existen como trazas.

II.3. CONCLUSIONES

De los análisis realizados para la caracterización de los barros cloacales, se desprenden las siguientes conclusiones:

- *Los barros cloacales provenientes de San Juan, de acuerdo a los procesos de depuración de agua en los cuales se obtienen, se clasifican como "barros físico-químicos".*
- *Teniendo en cuenta el pretratamiento de los barros cloacales, se espera encontrar durante su pirólisis, mayores cantidades de naftaleno, compuestos semivolátiles (tales como el estireno, benzoacetonitrilo, fenantreno, etc), de benceno y 1-3 butadieno (contaminantes peligrosos del aire).*
- *La pérdida de peso a 105 °C encontrada para los barros cloacales de San Juan es alta, considerando a los mismos como barros pastosos.*
- *El contenido de cenizas promedio es igual al 49.5 % de material seco, por lo que el PCS puede calcularse mediante el uso de los modelos propuestos por Thipkhunthod et al.(2005) para tal fin.*
- *De acuerdo al contenido de humedad encontrado, y el poder calorífico calculado, se infiere que los barros requerirán un secado previo para disminuir su humedad si se desea realizar una combustión autotérmica. De otra forma, sería necesario incorporar un combustible adicional para su incineración.*
- *Debido al alto porcentaje de cenizas, y si las mismas contienen Ca en su composición, se espera que retengan una parte de los óxidos de azufre generados durante la combustión. Además, si contienen Fe_2O_3 y MgO, podrán disminuir las emisiones N_2O aumentando las de NO_x en los gases de salida del reactor.*
- *Teniendo en cuenta el análisis elemental, se deduce que durante el proceso de combustión no se desprenderán cantidades significativas de SO_x debido a que los contenidos de sulfatos y sulfuros son muy bajos, como así tampoco importantes cantidades de compuestos clorados por la misma razón.*
- *A pesar de la formación de amoníaco durante el secado, existirá desprendimiento de NO_x durante la combustión de barros en el incinerador de lecho fluidizado, ya que el contenido de nitrógeno presente en el combustible es significativo.*
- *El área específica de los barros es muy pequeña, así como el volumen de poros, lo que puede impactar en el comportamiento de la partícula en el proceso de combustión, ya que la misma es prácticamente no porosa.*
- *De acuerdo a los resultados de la determinación de concentraciones de 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.

- *De acuerdo a la legislación vigente, tanto en Argentina como en Francia, y a las concentraciones de los metales encontradas en los barros cloacales de San Juan, éstos podrían ser usados en la agricultura, sin embargo, hay que tener en cuenta la cantidad de metales pesados aportada en los suelos por los barros, ya que dicha cantidad está limitada por ambas reglamentaciones (expuestas en el Capítulo I).*
- *Teniendo en cuenta las comparaciones con las concentraciones de los diferentes metales reportadas por otros autores, se observa que los barros cloacales provenientes de San Juan poseen la mayor cantidad de Hg y de Sb, sin embargo poseen la menor concentración de Zn.*

CAPÍTULO III

COMPORTAMIENTO DE LOS METALES PESADOS DURANTE LA COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES EN LECHO FLUIDIZADO

III.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este capítulo es estudiar el comportamiento de los metales pesados durante la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado.

Como se expuso en el Capítulo I, los metales pueden comportarse de diferentes maneras, de acuerdo a su naturaleza, a la interacción con los componentes mayoritarios de las cenizas y con los compuestos presentes en la atmósfera de combustión. Estos diferentes comportamientos están esquematizados en la Figura A.

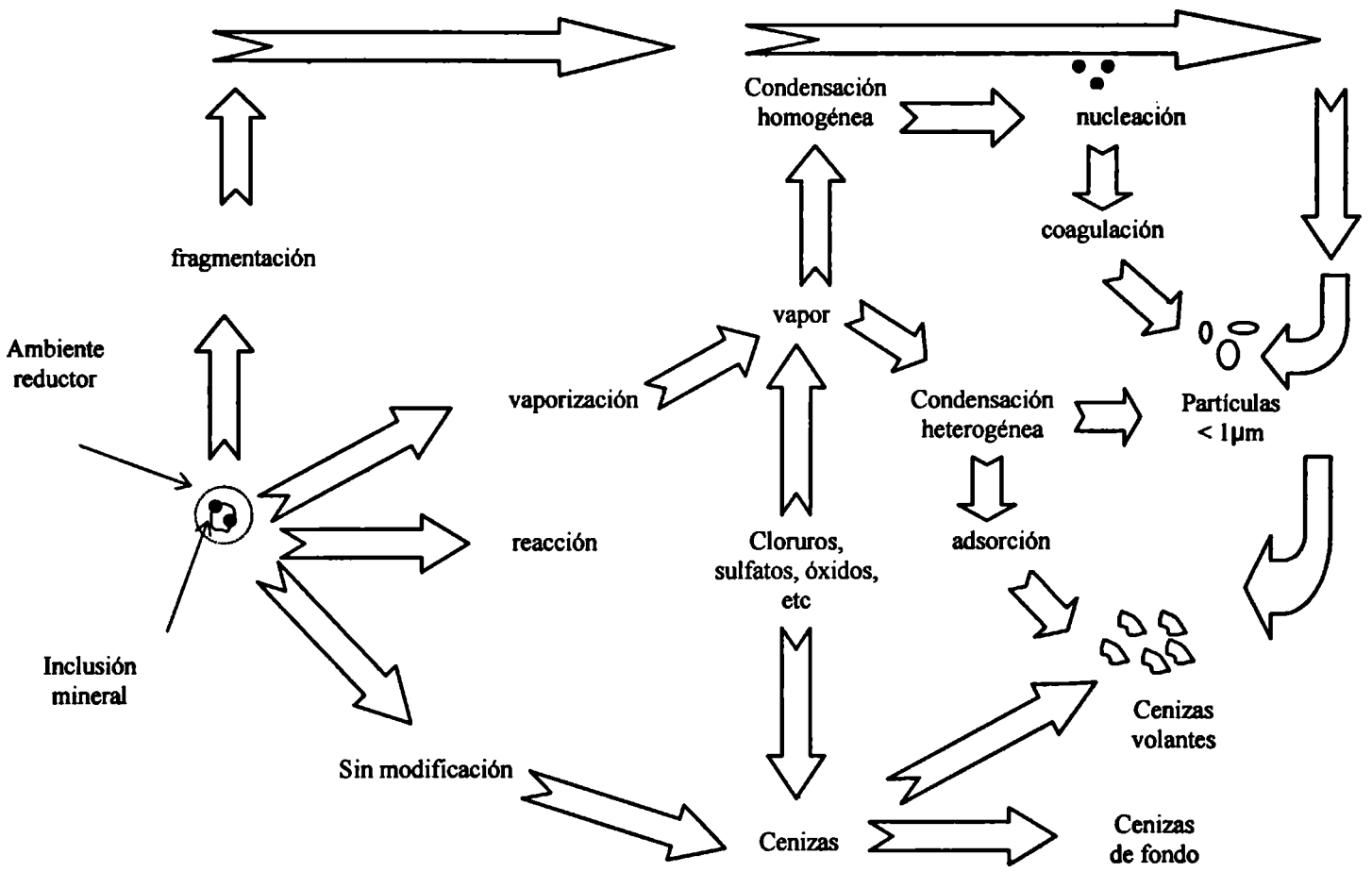


Figura A.: *Diferentes transformaciones seguidas por los metales pesados durante la incineración.*

Si bien, en este capítulo se investiga el comportamiento de varios metales pesados, el trabajo se focaliza en el estudio del cadmio, plomo y zinc, ya que presentan distintos comportamientos durante el fenómeno de combustión. Así, el cadmio posee una alta volatilidad, el zinc una volatilidad baja y el plomo presenta una volatilidad intermedia entre los dos metales mencionados anteriormente.

Se ha enfrentado el análisis de acuerdo al siguiente procedimiento: en primer lugar se realizó la caracterización de las cenizas, analizando la influencia de cada una de sus características en el comportamiento de los metales pesados. Para ello, se obtuvieron las cenizas calcinando barros cloacales en una mufla durante 8 horas a 850°C. A fin de llevar a cabo esta caracterización, se determinó la superficie específica

y volumen de poros de las cenizas, la concentración en la misma de 9 especies básicas (elementos mayoritarios) expresadas como óxidos y de 17 metales pesados. Todos los resultados fueron comparados con los encontrados en bibliografía.

Teniendo en cuenta las concentraciones de elementos mayoritarios, no sólo se analizó la retención de metales pesados en la matriz mineral, sino también la retención de óxidos de azufre y de óxidos de nitrógeno presentes durante la combustión.

Con el objetivo de estudiar su retención en las cenizas, se realizaron distintas digestiones de las mismas y se compararon con su concentración total.

Otro aspecto importante a tener en cuenta en la caracterización de las cenizas, es su peligrosidad. La misma está determinada por la capacidad de retención de metales, que poseen estos residuos sólidos, provenientes de la combustión de barros cloacales. Para ello se realizaron distintos tests de lixiviación, a saber: Test de lixiviación alemán DIN 38414 (DEV S4), Test de lixiviación americano EPA TCLP 1311 y Test de lixiviación holandés NEN 7341 (NNI, 1993). El primer test es usado para clasificar los residuos. El segundo determina la posibilidad de lixiviación de estos metales que puedan tener contacto con aguas subterráneas, e indica la toxicidad de las cenizas simulando las condiciones de un relleno sanitario. El último test proporciona una idea de la fijación del metal en la matriz de materiales residuales (como las cenizas). En las soluciones líquidas se analizó sólo la presencia de cadmio, plomo y zinc.

Posteriormente, en el presente capítulo, se expone un estudio termodinámico a fin de predecir el comportamiento de los diferentes metales analizados, durante la combustión. Este estudio se realizó determinando las composiciones de equilibrio de los mismos y los distintos compuestos formados, teniendo en cuenta la presencia, en la atmósfera de combustión, de los elementos mayoritarios de las cenizas como así también de gases que se forman durante este fenómeno.

Si bien el comportamiento de los metales pesados durante la combustión se puede predecir termodinámicamente, la partición de los mismos es influenciada por otras características como la fluidodinámica del reactor, la cinética de difusión de los metales dentro de la partícula de cenizas y la interacción entre los mismos y los componentes mayoritarios de la matriz mineral.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, y con el objetivo de profundizar en el conocimiento del comportamiento de los metales pesados durante la combustión, en primer lugar, se realizó una búsqueda bibliográfica en experiencias realizadas en distintos tipos de incineradores, focalizándose en el comportamiento del cadmio, plomo y zinc.

Adquirido este conocimiento, se llevaron a cabo experiencias de combustión de pastillas de barros cloacales en un combustor de lecho fluidizado a escala laboratorio. Se estudió el comportamiento del cadmio, plomo y zinc, analizando sus concentraciones en los gases de salida del reactor. A fin de poder detectar la presencia de estos metales pesados en los gases, las pastillas fueron impregnadas con sus cloruros. Las experiencias fueron realizadas a 650 y 850 °C con el objeto de estudiar la influencia de la temperatura en la vaporización de los metales. Además los ensayos a 850 °C fueron realizados bajo dos atmósferas de combustión diferentes. La primera atmósfera que se utilizó fue aire y la segunda fue de gas sintético, esta última simula la atmósfera existente en un reactor cuando se combustionan residuos domiciliarios, teniendo en cuenta la posibilidad de una co-combustión de barros cloacales y residuos sólidos urbanos.

III.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS PROVENIENTES DE LOS BARROS CLOACALES

III.2.1. Determinación de superficie específica y volumen de poros

Dependiendo de la porosidad de las cenizas, los metales pesados difundirán o no a través de la matriz sólida. Por otra parte, el tratamiento térmico provoca una importante disminución de la superficie específica y de la porosidad de las matrices minerales, sobre todo en el caso de la sílice. Por lo tanto después de cualquier tratamiento térmico, la capacidad de adsorción es muy pequeña (Abanades 2001).

A fin de estudiar el comportamiento de los metales pesados, es que se determinó la superficie específica, volumen de poros y diámetro de los mismos, en cenizas provenientes de barros cloacales. Las mismas se obtuvieron calcinando los barros durante ocho horas a 850 °C. El área específica fue determinada mediante el pasaje de una corriente de N_2 usando un porosímetro QUANTACHROME NOVA 2200 y los datos se interpretaron mediante el método de BET. Los resultados se pueden observar en la tabla III.1.

Tabla III.1.: *Superficie específica, volumen de poros y diámetros de poros de las cenizas provenientes de los barros cloacales de San Juan.*

	Cenizas
Superficie específica de las cenizas (m^2/g)	5.65
Volumen de poros, cenizas (cm^3/g)	0.003
Diámetro de poros, cenizas (nm)	1.88

La superficie específica de los barros cloacales secos (9.82 m^2/g) es mayor que la de sus cenizas (5.65 m^2/g). Estos resultados comprueban la disminución de la misma después de la realización de un tratamiento térmico (Abanades 2001). La superficie específica de las cenizas es significativamente menor que los resultados reportados por Pan et al. (2003), los cuales se encuentran entre 10.7 y 17.5 m^2/g para las cenizas de barros.

III.2.2. Determinación del contenido de elementos mayoritarios y minoritarios presentes en las cenizas

III.2.2.1. Influencia de los mismos en la composición de los gases de salida durante la combustión

El tiempo necesario para que un átomo de un metal pesado difunda de la matriz sólida de la partícula de ceniza depende del diámetro y la porosidad de la misma, la composición química de la matriz, la temperatura y la volatilidad de los metales pesados considerados.

El tiempo global para la elutriación de las partículas finas generadas en un combustor de lecho fluidizado se encuentra en el rango de algunos segundos o unos pocos minutos, lo cual depende del tamaño de la partícula. Este tiempo es mucho más corto que el requerido para la difusión de los átomos de los metales pesados fuera de la partícula. Debido a estos bajos tiempos de residencias, el Cd y en menor extensión el Pb, sólo se vaporizan en la capa externa de la partícula de ceniza de fondo (Figura III.1. a), permaneciendo uniformemente distribuidas en la parte inerte de la misma.

Dado los tiempos requeridos para la difusión y elutriación en los combustores de lecho fluidizado, no hay tiempo para una depleción significante de los metales pesados, excepto para el Cd, y en menor extensión para el Pb, como se muestra en la Figura III.1.b), pero los mismos no alcanzan el equilibrio debido a los cortos tiempos de permanencia en el combustor.

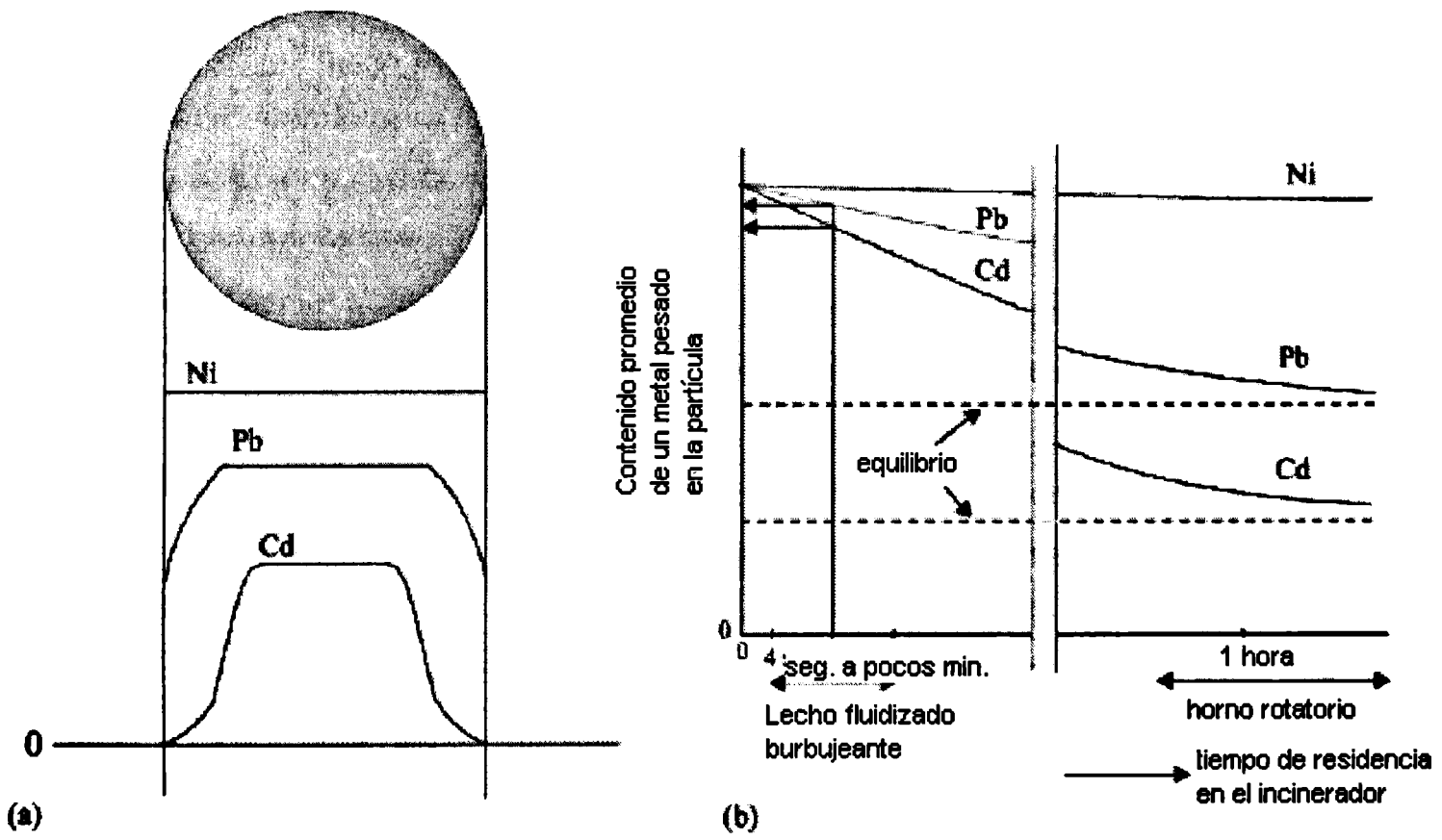


***Figura III.1.**: Perfiles de tres metales pesados estimados de acuerdo a los datos existentes para una matriz de cenizas, temperatura de incineración y contenido de cloro conocidos. (a) Perfiles transversales en la partícula de ceniza después de pocos minutos en el incinerador. (b) Contenido promedio (con el radio de la partícula de ceniza) en la partícula de ceniza en función del tiempo de residencia en el incinerador, (Toledo et al. 2005).*

La composición química de la matriz mineral tiene una gran influencia en la cinética de vaporización de los metales pesados; determina la fuerza de unión entre la matriz mineral y los mismos como así también el tiempo requerido para su difusión

fuera de la partícula. Así por ejemplo, especies básicas en la matriz (SiO_2, Al_2O_3, CaO) pueden reaccionar con estos metales encapsulándolos en el centro de la partícula (Toledo et al. 2005).

En lo que concierne a la desulfurización de los gases de salida, producida por los componentes de Ca presentes en las cenizas de cualquier residuo, éstos deberían participar activamente en dichas reacciones, sin embargo en presencia de P, existen evidencias de que esto no ocurre, debido a que se requiere más caliza para reducir las emisiones de óxidos de azufre. Esto se debe a que la velocidad de consumo de la misma es afectada por el contenido de fósforo en las cenizas ya que varios compuestos de este elemento se producen generalmente a bajas relaciones de Ca/S como por ejemplo $Ca(OH)_2.Ca_3(PO_4)_2$ (s), $AlPO_4$, $Mg(PO_4)_2$, MgP_2O_7, $NaPO_3$. También el comportamiento de Al-Si-Mg depende de la presencia de P en las cenizas. Generalmente los compuestos formados de Al son: Al_2SiO_5 y $AlPO_4$, pero este último disminuye cuando incrementa la relación Ca/S, convirtiéndose en Al_2SiO_5 y en otros óxidos. Los componentes usualmente formados de Mg son $Mg_3(PO_4)_2$ y $MgSiO_3$ y del Na son Na_2SO_4, $NaPO_3$. Tanto $MgSiO_3$ como $NaPO_3$ disminuyen al aumentar la relación Ca/S en el reactor (Kim et al. 2005).

Estudiando la influencia de la composición de las cenizas en las emisiones de óxidos de nitrógeno, Shimizu et al (2006) realizaron experiencias de co-combustión de carbón con barros en un lecho fluidizado burbujeante. Observaron que la acumulación de cenizas en el reactor influye en la formación de NO_x pero los efectos de las cenizas en las emisiones de N_2O es menor. El contenido de componentes activos como el Fe y el Mg son importantes en las cenizas de los barros cloacales. Es bien conocido que los óxidos de Fe (Fe_2O_3 y Fe_3O_4) incrementan las emisiones de NO_x significativamente pero disminuyen suavemente las emisiones de N_2O. Estos autores observaron que las cenizas de los barros tienen mayor actividad para reducir el N_2O que los óxidos de hierro puros. Esto es posible quizás, a la presencia en las cenizas de otros componentes activos como el óxido de magnesio que reduce considerablemente las emisiones de N_2O sin producir un gran incremento de las emisiones de NO_x.

Debido a la influencia de la presencia de los óxidos en las cenizas, tanto en la emisión de metales pesados como en la de SO_x y NO_x, en este trabajo se determinaron los contenidos de los mismos presentes en las cenizas realizando análisis de rayos X y análisis de espectroscopía de fluorescencia.

III.2.2.2. Análisis por espectroscopía de fluorescencia

Estos análisis fueron realizados por Denain –Anzin Minéraux, Francia. Realizaron 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 que había en las cenizas se utilizó un espectrómetro de Fluo-X Philips tipo PW 1660. Los resultados pueden observarse en la tabla III.2.

Tabla III.2.: *Contenido de elementos mayoritarios y minoritarios presentes en las cenizas expresados como óxidos.*

Óxido	SiO_2	TiO_2	CaO	Al_2O_3	Na_2O	MgO	Fe_2O_3	K_2O	P_2O_5
% barros de San Juan	61.32	0.68	10.57	12.28	2.51	3.25	5.16	2.44	1.79
Shimizu et al. (2007)	N.A.	N.A.	13.30	3.00	N.A.	19.10	27.50	N.A.	15.00

En las cenizas se observa que el Si, Al y Ca son los elementos que se encuentran en mayor proporción en las cenizas, probablemente los dos primeros existen como silico-aluminatos. De acuerdo a los resultados de los análisis de rayos X, la mayoría del Si se encuentra como óxido. Debido a la alta proporción de estos compuestos, los metales pueden estar fijos en la matriz mineral ligados fuertemente a ella. Comparando con los resultados publicados por Shimizu et al. (2007), se puede observar:

- *Fe_2O_3 es el óxido que se encuentra en mayor proporción en las cenizas analizadas por estos autores, el porcentaje de este óxido es casi 6 veces la encontrada en las cenizas de los barros de San Juan. La presencia de SiO_2 no ha sido investigada*
- *El porcentaje de CaO es similar en ambas cenizas.*
- *Al_2O_3 se encuentra en mayor porcentaje en las cenizas de los barros de San Juan en una razón de 4 veces.*
- *MgO y P_2O_5 se encuentran en mayor porcentaje en las cenizas de los barros analizados por Shimizu et al. (2007) que en las cenizas de los barros objeto de nuestro estudio.*
- *La presencia de SiO_2, TiO_2, Na_2O y K_2O no fue investigada los autores citados.*

III.2.3. Estudio de los metales presentes en las cenizas de los barros

La mayoría de los barros cloacales contienen entre un 40 y 60 % de cenizas y generalmente se necesita encontrar una nueva aplicación o disposición final para las mismas (Lopes et al. 2005). Su utilización o disposición depende de los requerimientos medioambientales, los cuales se relacionan con el contenido de metales pesados en las cenizas y con la posibilidad de desprendimiento de componentes tóxicos por lixiviación.

A fin de conocer la concentración de diferentes metales en las cenizas y la fijación de los mismos a la matriz mineral se realizaron las siguientes experiencias:

- *Digestión de microondas de 0.5 g de muestra con dos mezclas de ácidos diferentes, las cuales no disuelven completamente las cenizas. La mezcla 1 de ácidos estuvo compuesta por 2 ml de H_2O, 5 ml de H_3PO_4 y 8 ml de HNO_3. La mezcla 2 estuvo compuesta por 2 ml de H_2O, 5 ml de H_3PO_4 y 8 ml de HCl. Las soluciones líquidas obtenidas fueron analizadas por un espectrofotómetro secuencial ICP (Horiba Jobin-Yvon JY 38S).*
- *Digestión de muestras de cenizas con una mezcla ácida compuesta principalmente por HF y analizadas por un espectrofotómetro de masa ICP (por el Departamento Central de Análisis de CNRS, Francia).*
- *Test de lixiviación alemán DIN 38414 (DEV S4) realizado para el Cd, Pb y Zn utilizado para clasificar los residuos (DIN 38414-S4, 1984), el cual usa el agente lixiviante más suave (agua destilada). Las soluciones líquidas obtenidas fueron analizadas por un espectrofotómetro secuencial ICP (Horiba Jobin-Yvon JY 38S).*
- *Test de lixiviación americano EPA TCLP 1311 realizado para el Cd, Pb y Zn el cual determina la posibilidad de lixiviación de estos metales a partir de material orgánico o inorgánico en residuos líquidos, sólidos o multifase que puedan tener contacto con aguas subterráneas, e indica la toxicidad de las cenizas (USEPA, 1992) simulando las condiciones de un relleno sanitario. Usa como agente lixiviante el ácido acético. Las soluciones líquidas obtenidas fueron analizadas por un espectrofotómetro secuencial ICP (Horiba Jobin-Yvon JY 38S).*
- *Test de lixiviación holandés NEN 7341 (NNI, 1993) realizado para el Cd, Pb y Zn, el cual nos proporciona una idea de la fijación del metal en la matriz de materiales residuales (como las cenizas). Este test usa como agente lixiviante el ácido nítrico. Las soluciones líquidas obtenidas fueron analizadas por un espectrofotómetro secuencial ICP (Horiba Jobin-Yvon JY 38S).*

Los resultados de los dos primeros análisis se pueden observar en la tabla III.3. y los resultados y condiciones de los tests de lixiviación se pueden observar en la tabla III.4.

Si se comparan las concentraciones de los diferentes metales pesados analizados en las cenizas provenientes de la incineración de barros cloacales con carbón encontradas en bibliografía podemos observar:

- *La concentración de As es mucho mayor que la informada por Lopes et al. (2003) pero no mayor a la reportada por Skodras et al. (2007).*

Tabla III.3.: *Concentración de metales en las cenizas (N.A.: no analizado; N.D.: no detectado)*

Metal	Concentración (mg/kg)				
	Mezcla ácida 1	***Mezcla ácida 2***	***Mezcla ácida con HF***	***Lopes et al. (2003)***	***Skodras et al. (2007)***
As	N.D.	N.D.	34	<0.3	< 75
Cd	5.5	6.0	0.5 - 4	11	11.2 ± 0.8
Co	N.A.	N.A.	11	15	< 15
Cr	78	69.5	82	669	86 ± 4
Cu	566.7	553	1100	650	140 ± 10
Fe	8630	9200	37200	—	—
Hg	N.D.	N.D.	$1.5\ 10^{-6}$	<0.008	—
Mn	N.A.	N.A.	484	669	—
Ni	N.D.	N.D.	74	116	70 ± 5
Pb	N.D.	0,14	560	487	250 ± 10
Sb	N.A.	N.A.	52	—	—
Se	93.5	88.3	2	—	—
Sn	N.A.	N.A.	35	—	93 ± 20
Te	N.A.	N.A.	< 0.5	—	—
Ti	3170	4130	3800	—	—
Tl	N.A.	N.A.	< 0.5	—	—
Zn	1250	1340	1800	2180	1320 ± 50

Tabla III.4.: *Condiciones principales de los tests de lixiviación y disponibilidad relativa del Cd, Pb y Zn en el lixiviado.*

TEST DE LIXIVIACIÓN	***Solución de lixiviación***	***Razón Líquido/Sólido en peso***	***Tiempo (h)***	***Valor final de pH***	***Cd %***	***Pb %***	***Zn %***
DIN-DEV S4	Agua destilada	10	24	Determinado por la solución: 9	75.4	5.5	8.5
EPA-TLCP	Ácido acético	20	18	Determinado por la solución: 5	80	14.6	22.7
NEN 7341	Ácido nítrico	50 (2 pasos)	3 (1° paso) 3 (2° paso)	7 (1°paso) 4 (2° paso)	200	19.3	52.1

- *La concentración de Cd encontrada en las cenizas de los barros objetos de nuestro estudio es menor que la informada por estos autores.*
- *El Co se encuentra en mayor proporción en las cenizas analizadas por Lopes et al. (2003).*
- *La concentración de Cr encontrada en las cenizas de los barros de San Juan es del mismo orden que la encontrada por Skodras et al. (2007), pero la encontrada por Lopes et al. (2003) es aproximadamente 8 veces mayor.*
- *El Cu se encuentra en mayor proporción en las cenizas de los barros de San Juan. Con respecto al Hg, la concentración de este metal medida por Lopes et al. (2003) es menor que el límite de detección del equipo por lo que no se pueden extraer conclusiones.*

- *El Mn se encuentra en mayor proporción en las cenizas analizadas por Lopes et al. (2003).*
- *El Ni se encuentra en mayor proporción en las cenizas analizadas por Lopes et al. (2003), pero las cenizas analizadas por Skodras et al. (2007) presentan un contenido que es muy similar.*
- *Las concentraciones de Pb encontradas en las cenizas analizadas por Lopes et al. (2003) son similares a las encontradas en las cenizas de los barros de San Juan, pero esta última es mayor al doble que la reportada por en las cenizas analizadas por Skodras et al. (2007).*
- *La concentración de Sn encontrada en las cenizas analizadas por Skodras et al. (2007) es aproximadamente el triple a la cantidad de este metal encontrada en las cenizas de los barros de San Juan.*
- *La concentración de Zn encontrada en las cenizas de los barros cloacales provenientes de San Juan es menor que la reportada por Lopes et al.(2003) pero mayor que la informada por Skodras et al. (2007).*

Estos autores no analizaron la presencia de Fe, Sb, Se, Te, Ti y Tl en las cenizas.

Observando los resultados expuestos en la tabla III.3., se puede decir con respecto a los metales analizados en los barros y en las cenizas, que parte del Cu, Fe y Zn se encuentran ligados a la matriz silícea ya que sólo se pueden extraer de las cenizas usando HF (1/2 en peso de Cu, 3/4 de Fe y 1/3 de Zn aproximadamente) y otra parte se encuentra fuera de ella (1/2 en peso de Cu, 1/4 de Fe y 2/3 de Zn aproximadamente). Todo el Ti se encuentra localizado fuera de la matriz silícea, mientras que el Pb se encuentra bloqueado en esta matriz. El As y Ni se localizan ligados a la sílice y el Cr fuera de ella. No se disponen de resultados analíticos respecto de la localización del Co, Mn, Sb y Sn.

En cuanto a los elementos menos concentrados, todo el Cd se encuentra fuera de la matriz silícea y no podemos concluir respecto del Te y Tl. Observando los resultados expuestos en los distintos análisis en la tabla III.3. para el selenio, los mismos parecen ser incongruentes, sin embargo los resultados obtenidos pueden ser debidos a la alta heterogeneidad de los barros. Finalmente, se observa que las cenizas no contienen Hg, este metal se vaporizó y se desprendió en los gases durante el proceso de obtención de las cenizas.

Con respecto a los tests de lixivación, la suspensión realizada con la muestra y los agentes lixiviantes es continuamente agitada, y se puede asumir que se alcanza el equilibrio al finalizar el test. Cada test usa diferentes agentes lixiviantes, proporción

líquido/sólido, tiempo de contacto y pH. El test DIN usa el agente lixiviante más débil (agua destilada) de los 3 tests y el test NEN usa el más fuerte (ácido nítrico). El test holandés aplica la relación líquido / sólido más alta y el pH más bajo, donde la mayoría de los metales tienen una alta solubilidad. La lixivación de los metales de sistemas complejos como son las cenizas, depende de la concentración y especiación de cada metal, solubilidad en el equilibrio de todas las especies presentes en el sistema, pH, Eh y temperatura (Cenni et al. 2001).

El Cd fue casi totalmente diluido en los tests DIN y EPA (75.4 y 80 % en peso respectivamente), en el caso del test NEN se obtuvo un resultado incongruente, debido quizás, a la heterogeneidad de las cenizas (presencia de una partícula de metal sólido). Los resultados muestran que un 5.5% de Pb es diluido por agua destilada (test DIN), un 14.6% por ácido acético (test EPA) y un 19.3% por ácido nítrico (test NEN). En el caso del Zn, su disponibilidad relativa fue: 8.5%, 22.7% y 52.1% en peso para los tests DIN, EPA y NEN respectivamente. Como es de esperar la proporción de Cd, Pb y Zn lixiviado incrementa en el siguiente orden: DIN, EPA, NEN lo que está relacionado con el pH final del lixiviado, el cual difiere de test a test, siendo alcalino en el caso del test DIN debido a la posible presencia de sales de Na, K y Ca, mientras que en el caso de los otros dos tests el lixiviado fue ácido. Esto tiene influencia en la disponibilidad de los metales estudiados y en la mayor solubilidad de la mayoría de éstos, como acetatos y nitratos, en comparación con los hidróxidos existentes en pH alcalino (Cenni et al. 2001). Los tests de lixiviación confirman los resultados mostrados en la tabla III.3.; el Cd puede ser fácilmente extraído debido a que no se encuentra fijo a la matriz mineral. Una pequeña proporción de Zn y Pb, y alrededor del 75% de Cd, puede ser lixiviado de las cenizas, aún con agua destilada, estos metales pudieron estar presentes en los residuos sólidos como cloruros, sulfatos o nitratos (Abanades, 2001).

Estos tests de lixiviación indican que los tres metales pesados se desprenden cuando estos residuos sólidos son atacados con agua destilada (test DIN), especialmente el Cd.

El test EPA TCLP 1311 evalúa la potencial toxicidad de las cenizas de los barros en las condiciones existentes en un relleno sanitario. Para el Cd y el Pb, las concentraciones límite de estos metales que pueden estar presentes en la solución son 1 mg/L y 5 mg/L, respectivamente, y las concentraciones de los lixiviados encontradas fueron para el Cd 0.02 mg/L y para el Pb 4.1 mg/L, por lo que las cenizas pueden considerarse como productos no tóxicos. El Zn es considerado inofensivo en el test EPA ya que no existe límite para este metal en dicha reglamentación.

Una proporción del Pb y el Zn se encuentran localizados en la matriz de alumino-silicato debido a que parte de ellos no puede extraerse con la solución lixiviante usada en el test NEN. Esto es también confirmado con los resultados de los análisis de la tabla III.3.

III.3. ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS METALES DURANTE LA COMBUSTIÓN

La termodinámica provee un método de cálculo poderoso para el estudio de los efectos de diferentes variables del proceso en el sistema químico, en estado de equilibrio. Estos cálculos ofrecen una forma práctica de observar los efectos de las variables de proceso en la composición de los productos, como la temperatura y las cantidades de cada uno de los elementos que pueden estar presentes en la atmósfera de combustión. Sin embargo, no tienen en cuenta el tiempo de reacción, el cual es necesario para alcanzar el estado de equilibrio. Por supuesto, los datos experimentales son necesarios para verificar los resultados debido a que el programa no tiene en cuenta los fenómenos cinéticos.

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.

A tal fin, se empleó el software HSC Chemistry 4.0. Este programa lleva a cabo cálculos termodinámicos convencionales, basados en la minimización de la energía libre de Gibbs. Con él, es posible calcular el equilibrio químico entre las sustancias y las soluciones ideales. Para estos cálculos, sólo se emplean datos la entalpía, entropía y capacidad calorífica, de los compuestos que prevalecen o las substancias puras necesarias. Los datos de entrada para comenzar el cálculo son las especies que pueden estar presentes en el combustor y sus cantidades, el rango de temperatura y la presión. Las especies pueden ser especificadas seleccionando los elementos del sistema, o tipeando sus fórmulas. Los cálculos se repiten en el rango de temperatura seleccionando el número de iteraciones que se requieran.

Los cálculos se realizaron simulando la atmósfera de combustión existente durante la combustión de barros cloacales, en un rango de temperatura entre 200 y 1000 ºC, trabajando siempre a presión atmosférica. Con el objetivo de determinar las posibles especies que interaccionan con los metales pesados, se revisó la bibliografía existente (Díaz-Somoano et al., 2006; Abadanes, 2001; Gratias, 2002). En cada caso, el estudio se realizó teniendo en cuenta en la composición de la atmósfera de combustión, los compuestos que posiblemente interaccionarían con metal pesado

estudiado. Si bien, el análisis termodinámico fue realizado teniendo en cuenta todos los compuestos que pueden interactuar entre sí, las gráficas en esta sección muestran los aspectos más destacados en cada caso.

III.3.1. 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 los 800 °C, As_2O_5 es la especie dominante. La composición de equilibrio no depende de la concentración de HCl ni de la de SO_2. No se observaron variaciones del equilibrio con variaciones en la concentración de arsénico presente.

Los arseniatos son los compuestos más probables resultantes de la reacción entre el arsénico y los componentes minoritarios de las cenizas volantes. La formación de arseniato de aluminio es posible hasta temperaturas menores a 1400 °C, el $As_2Mg_3O_8$ (s) se forma entre los 577 y los 777 °C (Abanades 2001) y 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 $FeAsO_4$ se forma a bajas temperaturas, siendo estable hasta los 1000 °C (Figura III.2.).

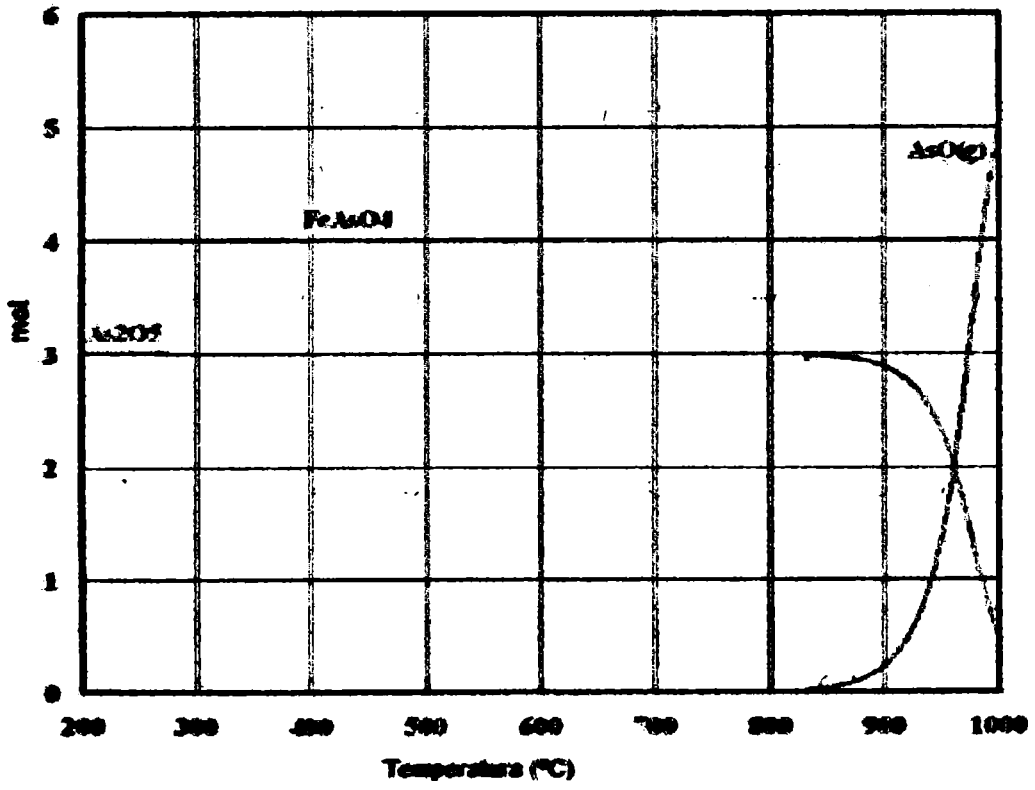


Figura III.2.: *Composición de equilibrio del As durante la combustión de barros cloacales y su interacción con algunos de los componentes mayoritarios de las cenizas.*

La presencia de Si en la composición de las cenizas aumenta la volatilidad del As. El $AsCl_3$ (g) es estable entre los 400 y 800°C. La mayoría de este elemento puede condensar a temperaturas menores a 400°C (Díaz-Somoano et al. 2006, Yan et al.

2001). En la Figura III.2. se puede observar la composición de equilibrio del As durante la combustión considerando la influencia de algunos de los componentes mayoritarios de las cenizas.

III.3.2. 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 $CdCl_2$ (g) es una de las especies predicha 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. Si el contenido de Cl en el combustible es alto, el Cd puede volatilizarse parcialmente entre los 300-400 °C (Abanades 2001, Yan et al. 2001). La presencia de SO_2 favorece la formación de sulfato condensado ($CdSO_4$). El Cd también interactúa con los componentes de la ceniza; con la alúmina y la sílice forma $CdO*Al_2O_3$ y $CdSiO_3$ que son estables entre 600-1100 °C. El Cd se vaporiza fácilmente, y puede condensar en las cenizas volantes como cloruro cuando la temperatura disminuye, probablemente enriqueciéndose en estas partículas (Abanades 2001, Yan et al. 2001).

Durlak et al. (1997) observaron que las emisiones de Cd no son afectadas por la humedad de los residuos ni por el contenido de Na en éstos.

En los resultados de los estudios termodinámicos, donde se ha trabajado en una atmósfera que contiene HCl (g), H_2SO_4 (g) y un exceso se H_2O (g) se puede concluir que las especies predominantes entre 450 y 1000 °C son $CdSO_4$(c), $CdCl_2$ (g) y CdO (c), además se forma en pequeña proporción $CdO_2.CdSO_4$(c). La composición de equilibrio del Cd en las condiciones antes mencionadas es mostrada en la Figura III.3.

III.3.3. Cobalto

Este elemento se encuentra totalmente en la fase gaseosa a temperaturas mayores a 800 °C como $CoCl_2$ (g) y condensa sólo como sulfato ($CoSO_4$) 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 $CoFe_2O_4$ cuando el hierro está presente (Díaz-Somoano et al. 2006, Abanades 2001), este compuesto es estable a temperaturas mayores a 500 °C y con el aluminio forma $CoO*Al_2O_3$ estable a temperaturas aún mayores (>600 °C). En la Figura III.4. se puede observar la composición de equilibrio del Co durante la combustión y su interacción con algunos de los componentes mayoritarios de las cenizas.

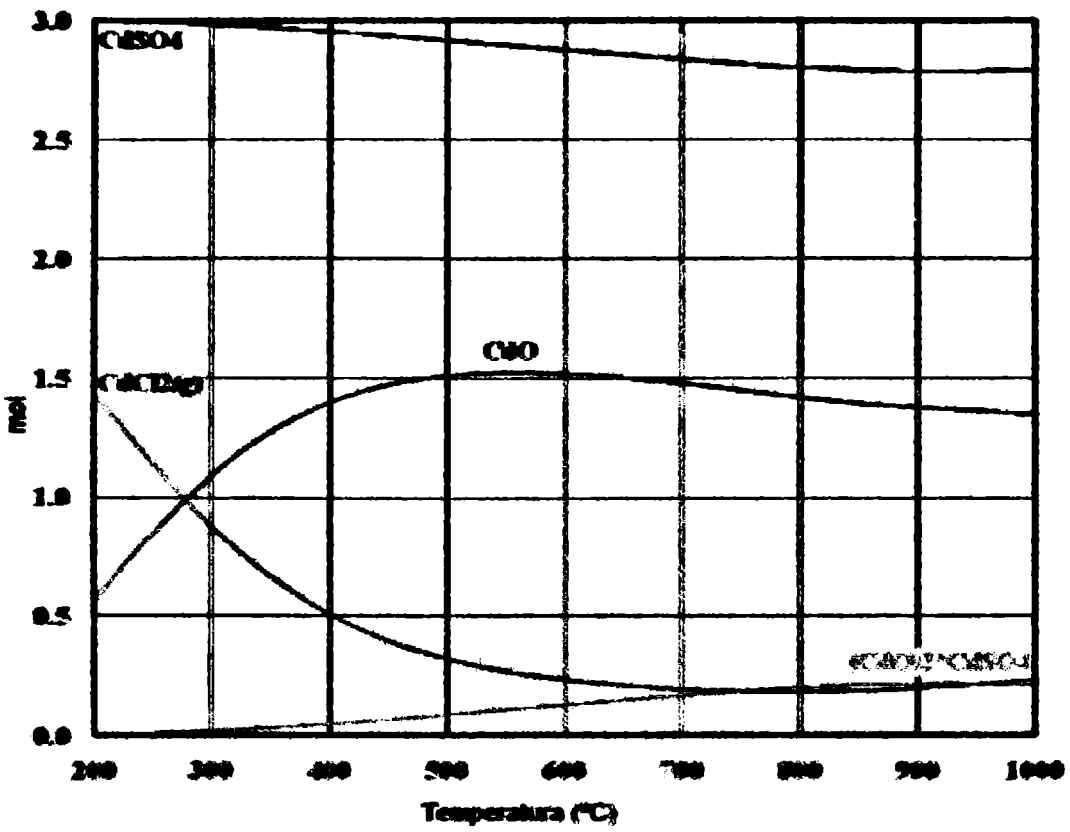


Figura III.3.: *Composición de equilibrio para el Cd durante la combustión de barros cloacales en una presencia de un exceso de H_2O.*

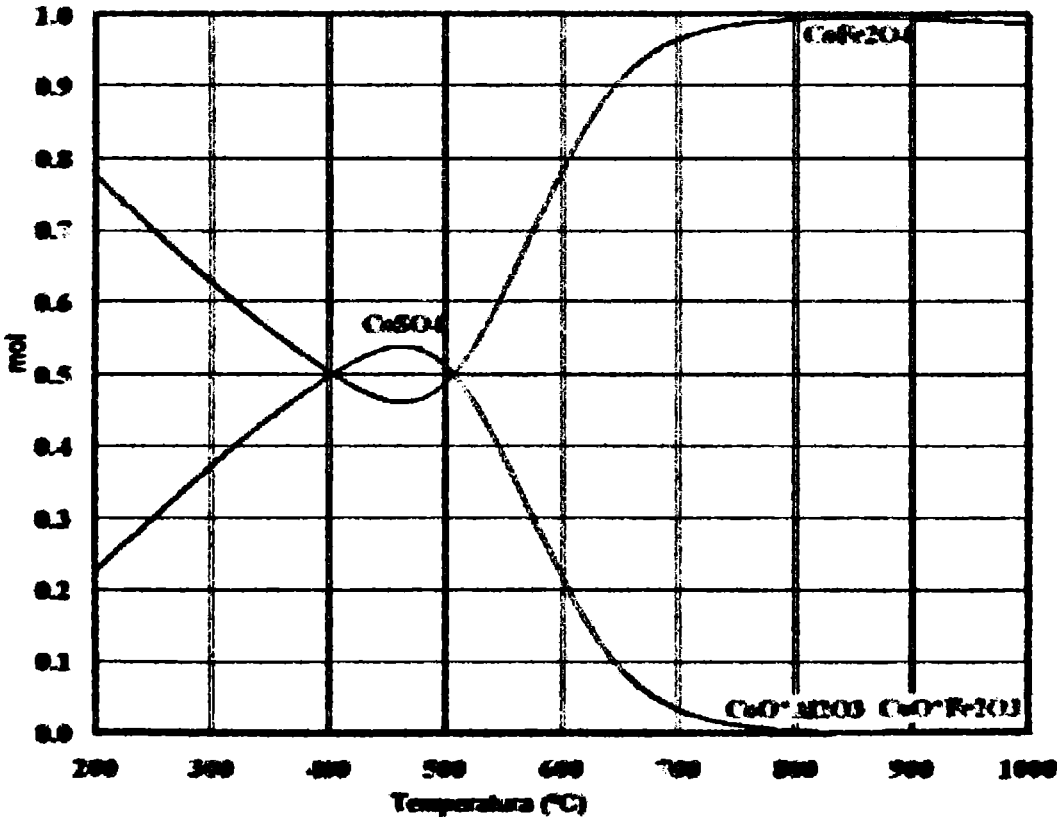


Figura III.4.: *Composición de equilibrio del Co durante la combustión de barros cloacales y su interacción con algunos de los componentes mayoritarios de las cenizas y con el azufre.*

El Co podrá entonces, volatilizarse durante la combustión y condensar posteriormente en las cenizas volantes. De acuerdo a los estudios termodinámicos realizados por Abanades (2001), este elemento también interactúa con el Cr y Si

existente formando compuestos como $CoCr_2O_4$ (s) y Co_2SiO_4 (c) que lo retienen en las cenizas

III.3.4. Cromo

De acuerdo con los estudios termodinámicos, este metal posee muy baja volatilidad a temperaturas mayores a 1100 °C. Las especies condensadas son las especies más estables, las variaciones de la concentración de HCl en el gas no modifican las composiciones de equilibrio pero la presencia de SO_2 favorece la presencia de sulfatos condensados. La interacción con los componentes de las cenizas favorece la formación de CrO_2, siendo este compuesto, la única especie estable a temperaturas mayores a 600°C, no existen especies gaseosas a esas temperaturas. El cromo interactúa con el Mg formando $MgCr_2O_3$, y es la especie dominante sobre los 800 °C.

El cromo se encuentra como silicato o como aluminato en función de la temperatura. También existe una interacción entre el Zn y el Cr que fija a la totalidad del Cr como $ZnO*Cr_2O_3$ (s). Este metal también interactúa además con el Co, formando $CoCr_2O_4$ (s) a las temperaturas usuales de incineración. Durlak et al. (1997) observaron que el cromo tiene una alta tendencia a combinarse con el Na (Na_2CrO_4), aumentando la formación de este compuesto con el aumento de los niveles de este elemento en la cámara de combustión. La formación de cloruros es despreciable la presencia de agua en exceso no afecta la vaporización de este metal (Yan et al. 2001). La Figura III.5. muestra la composición de equilibrio del cromo considerando su interacción con algunos de los componentes mayoritarios de las cenizas y con otros metales pesados.

III.3.5. Cobre

Este elemento volatiliza totalmente como CuCl (g) sobre los 1500 °C. A temperaturas menores forma especies condensadas como CuO entre 600 y 2000 °C, la especie dominante hasta 750 °C es el $CuSO_4$. El Cu forma los siguientes compuestos condensados: $CuO*Fe_2O_3$, $CuFeO_2$, $CuO*Al_2O_3$ (estable entre 500-1400 °C), $Cu_6Si_6O_{18}*6H_2O$ y $Cu_2P_2O_7$ (se forma a bajas temperaturas).

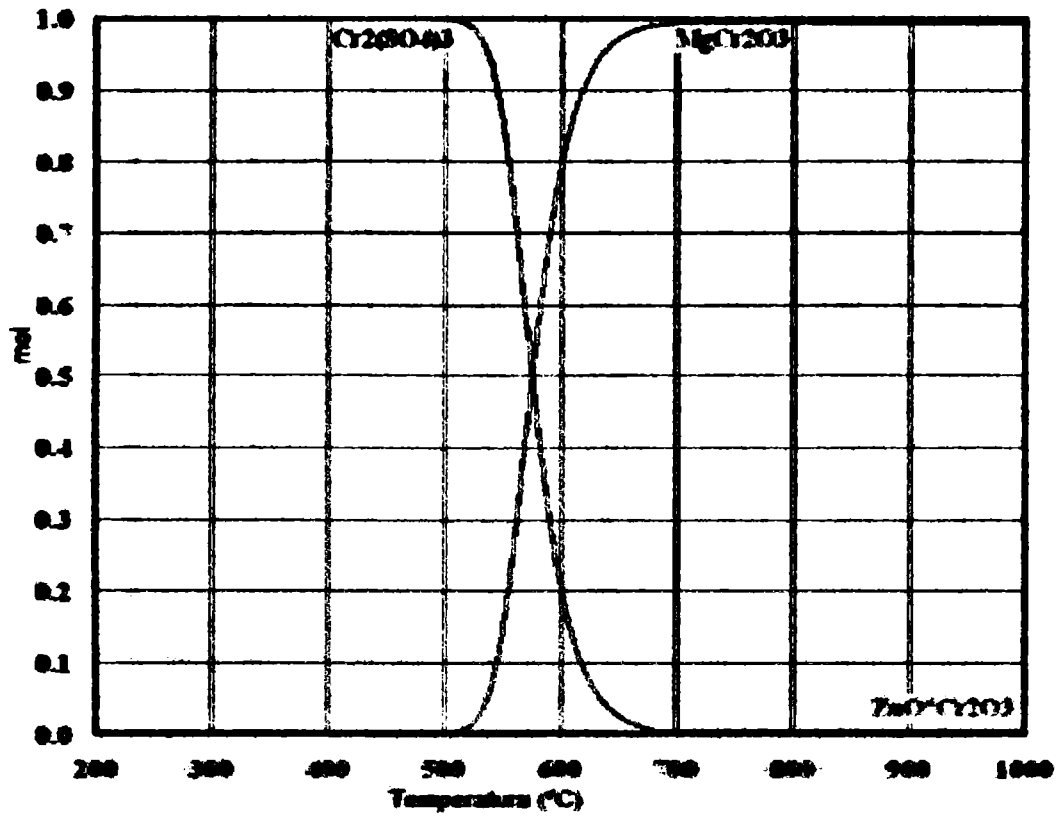


Figura III.5.: *Composición de equilibrio del Cr durante la combustión de barros cloacales y su interacción con algunos de los componentes mayoritarios de las cenizas y con otros metales pesados.*

De acuerdo con otros estudios termodinámicos encontrados en bibliografía, el Cu podría volatilizarse parcialmente durante el proceso de combustión y condensar en las cenizas volantes (Díaz-Somoano et al. 2006, Yan et al. 2001). Por otra parte, Abanades (2001) no prevé una vaporización importante para el Cu debido a las numerosas interacciones existentes con el estado sólido. La Figura III.6. muestra la composición de equilibrio del Cu durante la combustión y su interacción con algunos de los componentes de las cenizas y con el SO_2.

III.3.6. Mercurio

De acuerdo a los estudios termodinámicos, el Hg (g) es la única especie predicha sobre los 600 °C ya que este elemento volatiliza completamente. Durante el enfriamiento del gas, este elemento es oxidado a la especie dominante $HgCl_2$ *(g) a temperaturas menores de 600 °C (Abanades 2001, Yan et al. 2001). Pequeñas cantidades de HgO (g) son estables entre 500 - 900 °C. La presencia del HCl en la composición del gas favorece la formación de* $HgCl_2$ *(g) (Díaz-Somoano et al. 2006). La existencia de* SO_2 *en los gases favorece la presencia de* $HgSO_4$ *(c) estables hasta aproximadamente los 550 °C.*

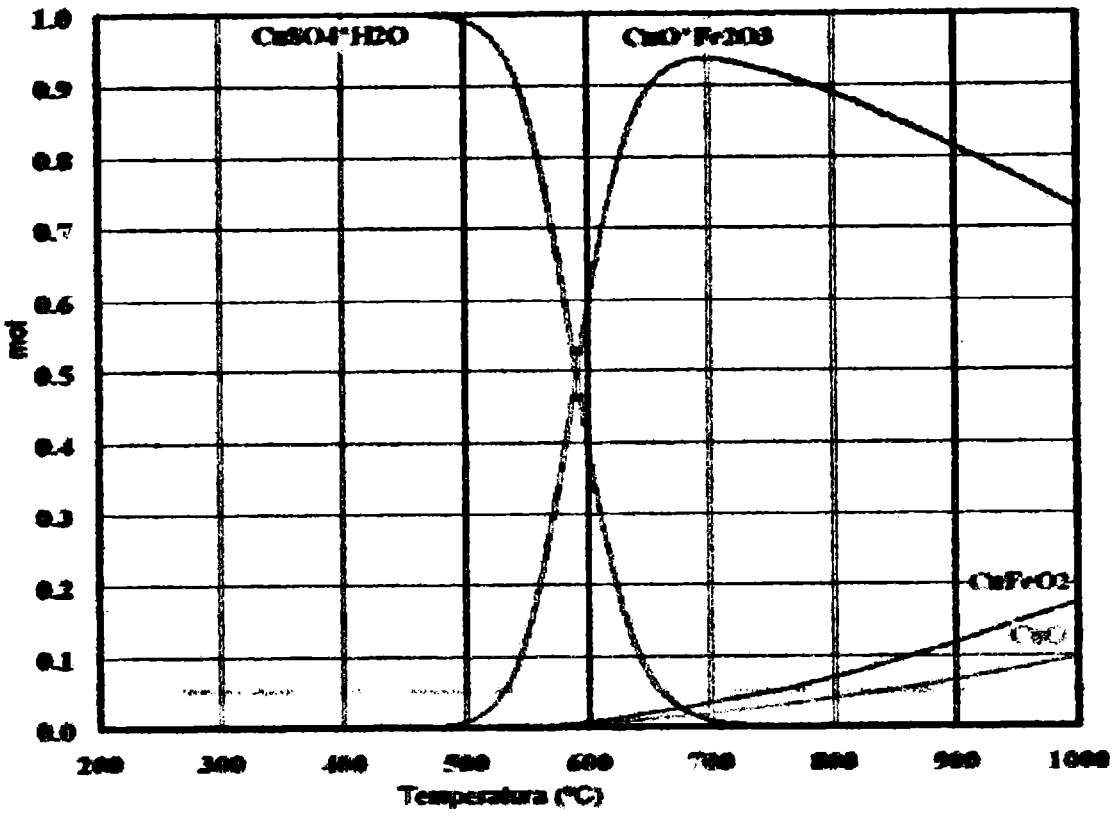


Figura III.6.: *Composición de equilibrio del Cu durante la combustión de barros cloacales cloacales y su interacción con algunos de los componentes mayoritarios de las cenizas y con el azufre.*

La presencia de otros elementos tales como los componentes de las cenizas (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si y P) favorece la formación de sulfatos condensados a temperaturas menores a los 600 °C incrementando la retención de este metal en las cenizas. El comportamiento del mercurio durante la combustión Hg no es afectado por la presencia de un exceso de agua. La Figura III.7. muestra la composición de equilibrio del Hg durante la combustión de barros cloacales.

III.3.7. Manganeso

Se observa que a temperaturas mayores a 1000 °C, las especies condensadas pueden coexistir con los compuestos gaseosos pero estos últimos condensan durante el enfriamiento del gas. Los distintos óxidos de Mn se forman entre 700 y 1000 °C (MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3 y MnO_2) siendo el $MnSO_4$ (c) el principal compuesto presente a temperaturas menores de 700 °C. La presencia de SO_2 en el gas favorece la formación del compuesto condensado mientras que la presencia de HCl favorece la formación de cloruros, el cual se forma siempre en pequeñas cantidades.

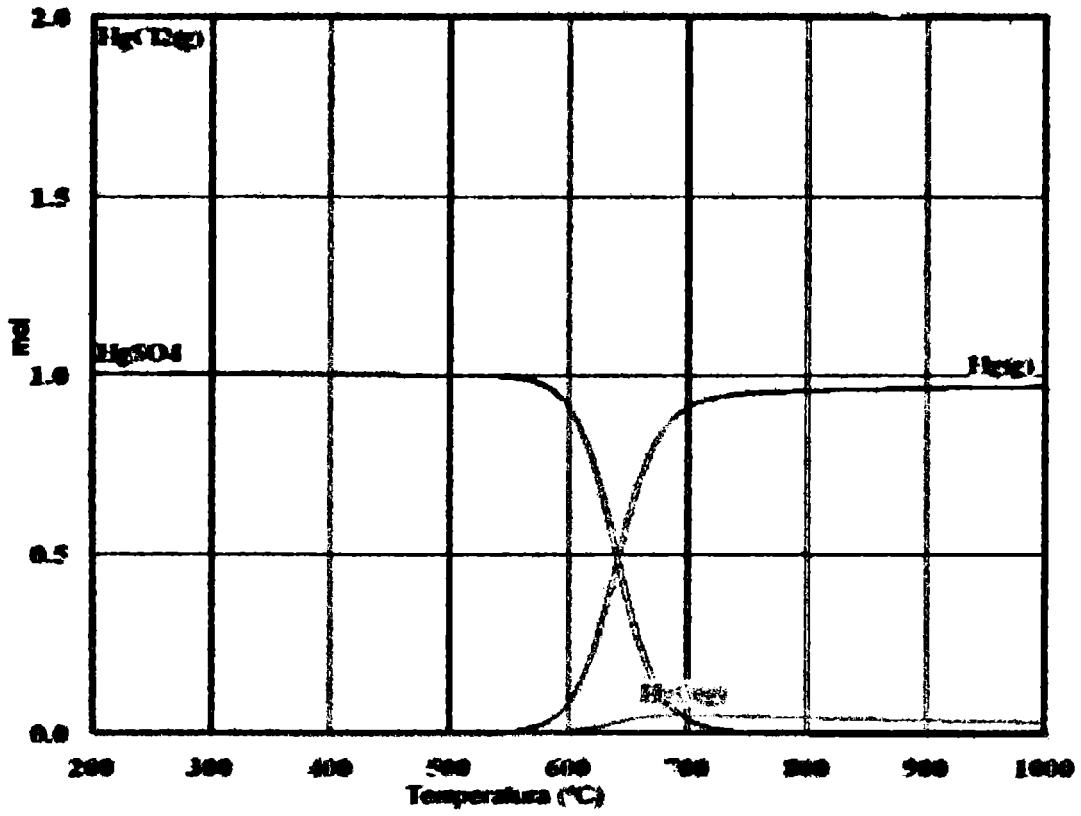


Figura III.7.: *Composición de equilibrio para el Hg durante la de barros cloacales.*

El Mn interactúa con los componentes de las cenizas formando Fe_2MnO_4 (formado a temperaturas mayores a 700°C) y $MnO*Fe_2O_3$, $MnO*Al_2O_3$, $Mn_3(PO_4)_2$ (especies existentes a temperaturas menores a 1000 °C), $MnSiO_3$ (estable a temperaturas mayores a 600 °C) y $NaMnO_4$. En la Figura III.8. se puede observar el comportamiento termodinámico de este elemento y su interacción con distintos compuestos presentes durante la combustión de barros cloacales.

III.3.8. Níquel

Este elemento forma especies gaseosas a temperaturas mayores de los 900°C, dichas especies son $Ni(OH)_2$ y $NiCl_2$. Por debajo de 900°C el NiO y el $NiSO_4$ son las especies más estables. Al aumentar la presencia de HCl en la corriente gaseosa, el Ni forma $NiCl_2(g)$ y NiCl(g). La presencia de azufre en los mismos favorece la formación de sulfatos condensados.

En general, los compuestos de las cenizas reducen la concentración de especies gaseosas aumentando las especies condensables: $NiO*Fe_2O_3$, Fe_2NiO_4, $NiO*Al_2O_3$. Los estudios termodinámicos llevados a cabo por Abanades (2001) y Diaz-Somoano et al. (2006) confirman los resultados expuestos anteriormente y no prevé una vaporización importante debido a las numerosas interacciones existentes en el estado sólido. En la Figura III.9. puede observarse la composición de equilibrio de este elemento durante la combustión y su interacción con algunos elementos presentes en las cenizas.

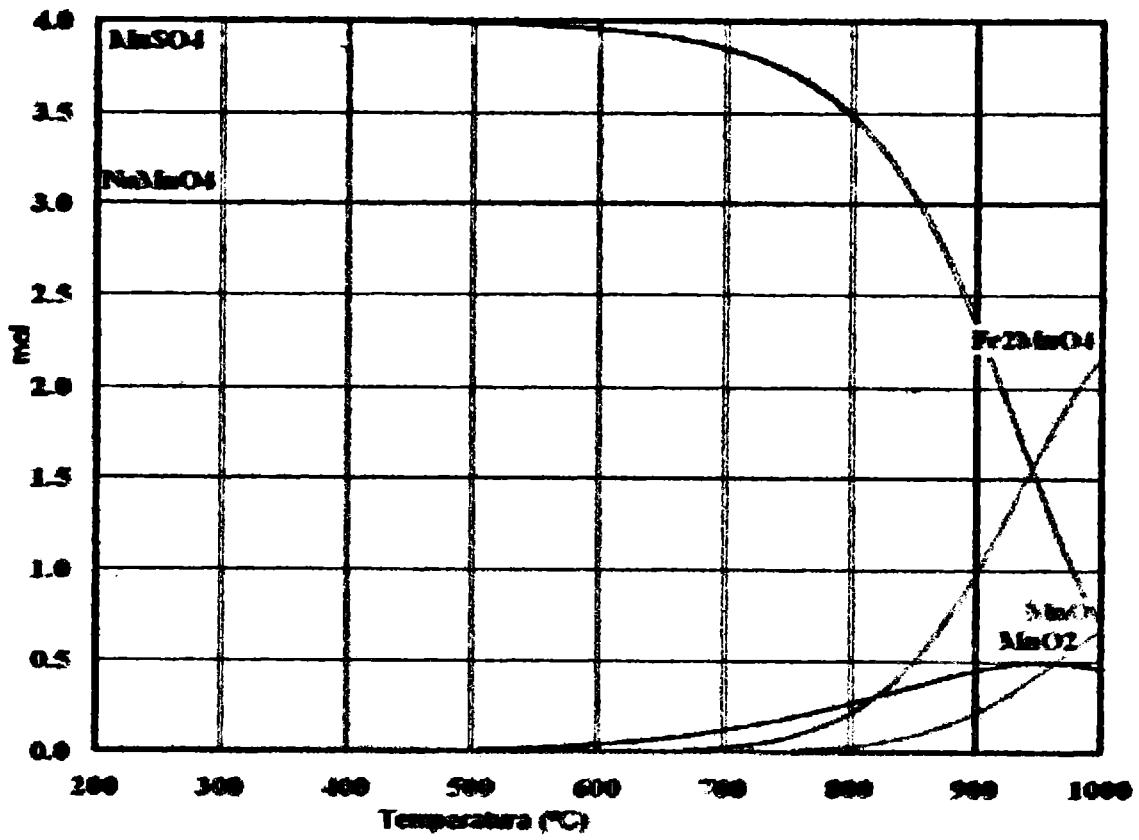


Figura III.8.: *Composición de equilibrio del Mn durante la combustión de barros cloacales cloacales y su interacción con algunos de los componentes mayoritarios de las cenizas.*

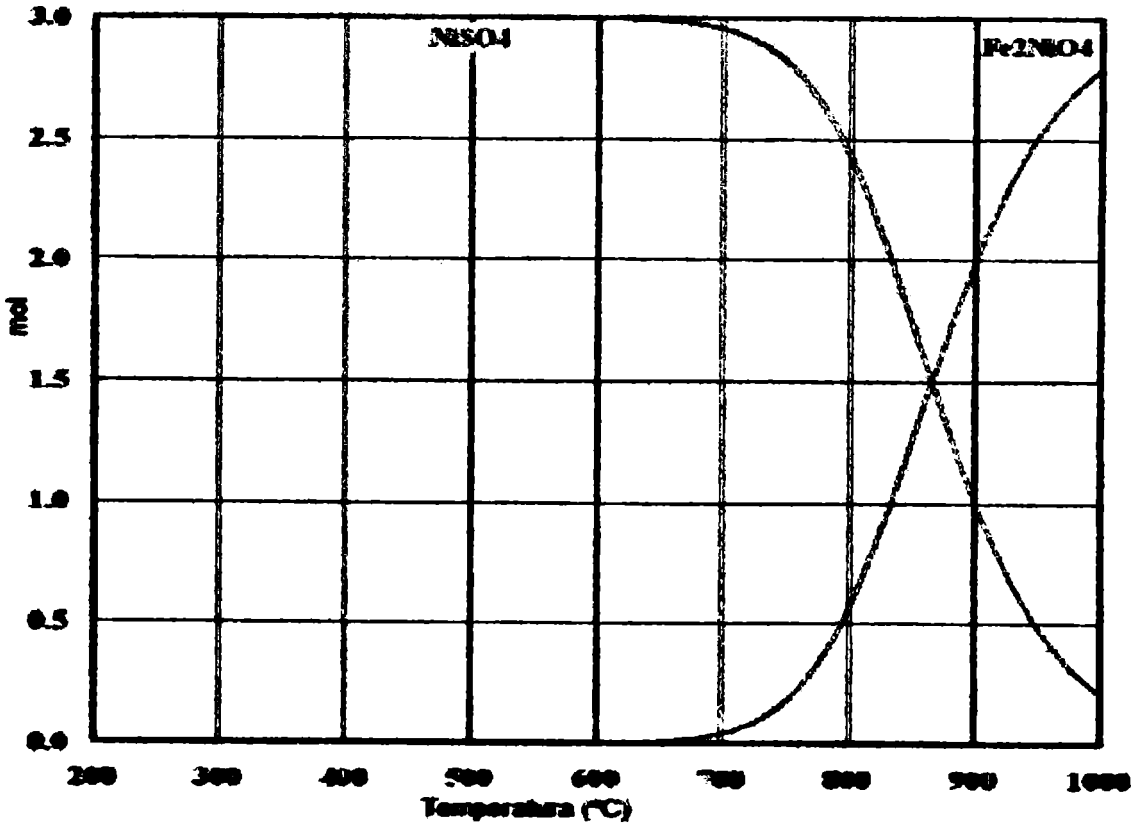


Figura III.9.: *Composición de equilibrio del Ni durante la combustión de barros cloacales.*

III.3.9. Plomo

Este metal se encuentra totalmente volatilizado a temperaturas mayores de 600ºC, siendo PbCl (g) la especie predominante entre los 600 y 1000 ºC, sobre esta temperatura la especie predominante es el PbO (g). El Pb condensa totalmente a temperaturas menores de 600 ºC 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 $PbSO_4$ (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 ºC), lo cual se produce sobre las partículas de cenizas durante el proceso de combustión (Abanades 2001, Yan et al. 2001, Díaz-Somoano et al. 2006). El P y el Si interactúan con el Pb formando $Pb_3(PO_4)_2$ estable entre 400 y 1100 ºC y $PbSiO_4$ que condensa.

Durlak et al. (1997) observaron que cuando aumentan los niveles de sodio, el cloro libre disminuye y se observa una disminución de la formación de cloruros. El incremento de la humedad presente en la atmósfera de combustión, a temperatura constante cambia la especiación del Pb de cloruro a la forma de óxido, reduciendo el porcentaje de este elemento en las cenizas volantes. Un aumento de temperatura favorece la formación de especies de Pb líquidas (PbO (l)). Los resultados obtenidos pueden ser observados en la Figura III.10.

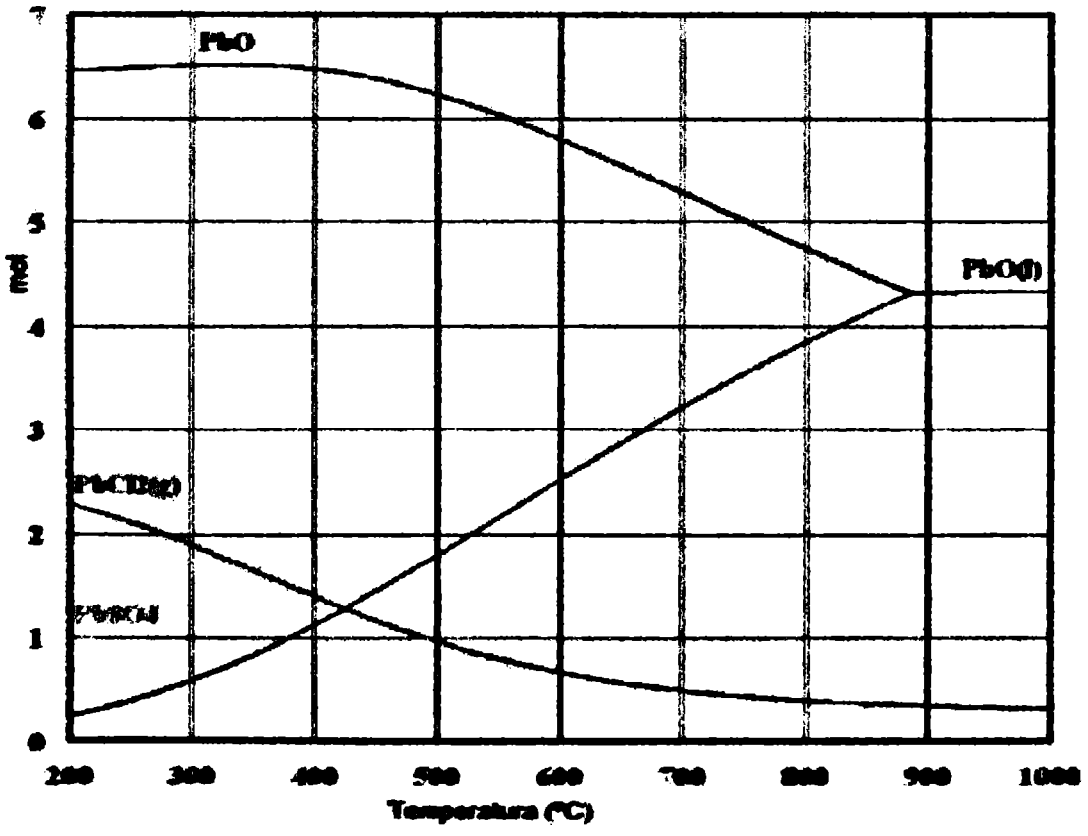


Figura III.10.: *Composición de equilibrio para el Pb durante la combustión de barros cloacales en una presencia de un exceso de H_2O.*

III.3.10. Antimonio

Durante la combustión, este elemento volatiliza como SbO (g), a temperaturas mayores que los 700°C, y se puede encontrar en forma condensada a menores temperaturas. Su comportamiento no es afectado por la variación de las concentraciones de SO_2 o HCl, como así tampoco interacciona con los componentes de las cenizas. El Sb condensa en las cenizas volantes durante el enfriamiento del gas, permitiendo su remoción en estas partículas. En la Figura III.11. puede observarse la composición de equilibrio del Sb durante este fenómeno.

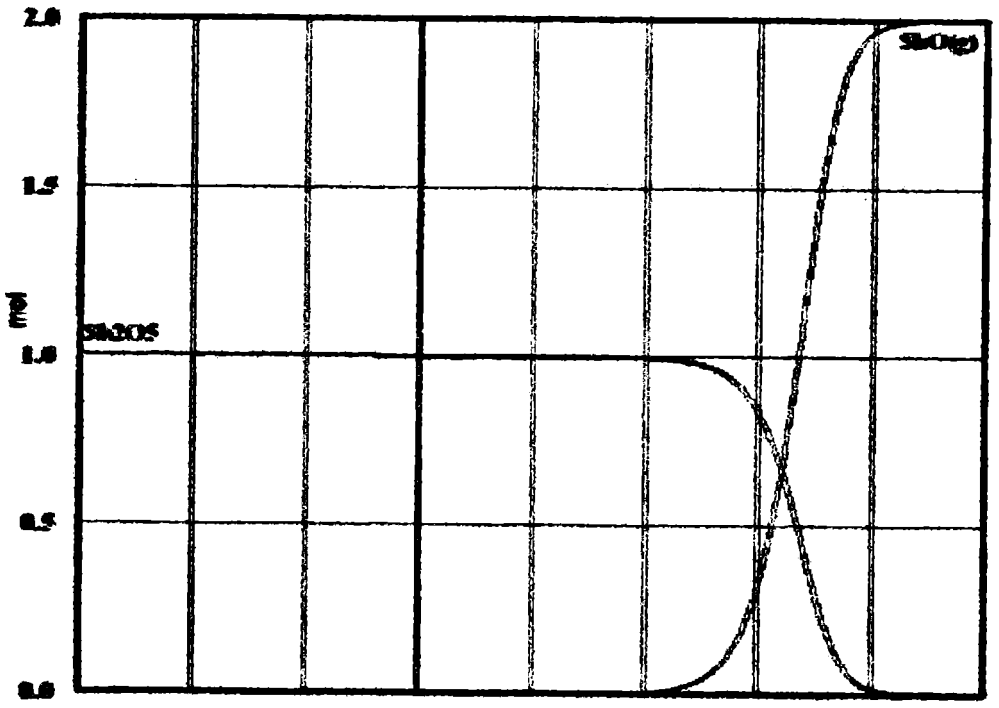


Figura III.11.: *Composición de equilibrio del Sb durante la combustión de barros cloacales.*

III.3.11. Selenio

Desde los 200 °C, este elemento puede volatilizar, siendo la especie mayoritaria SeO_2 (g). A partir de los 1200 °C aproximadamente, comienza a formarse SeO (g). De acuerdo a los estudios termodinámicos realizados, el selenio podrá condensar en las cenizas volantes como SeO_2 (c). La presencia de compuestos de cloro y de azufre, no afectan el comportamiento de este elemento.

Yan et al. (2001) observaron que cuando se combustiona carbón con un bajo contenido de cenizas volatiliza a temperaturas menores que cuando se incinera carbón con un alto contenido de éstas. Sin embargo, en los estudios realizados no se observa interacción con los elementos mayoritarios de las cenizas de los barros cloacales. En la Figura III.12. se puede observar la composición de equilibrio de este elemento durante la combustión de barros cloacales.

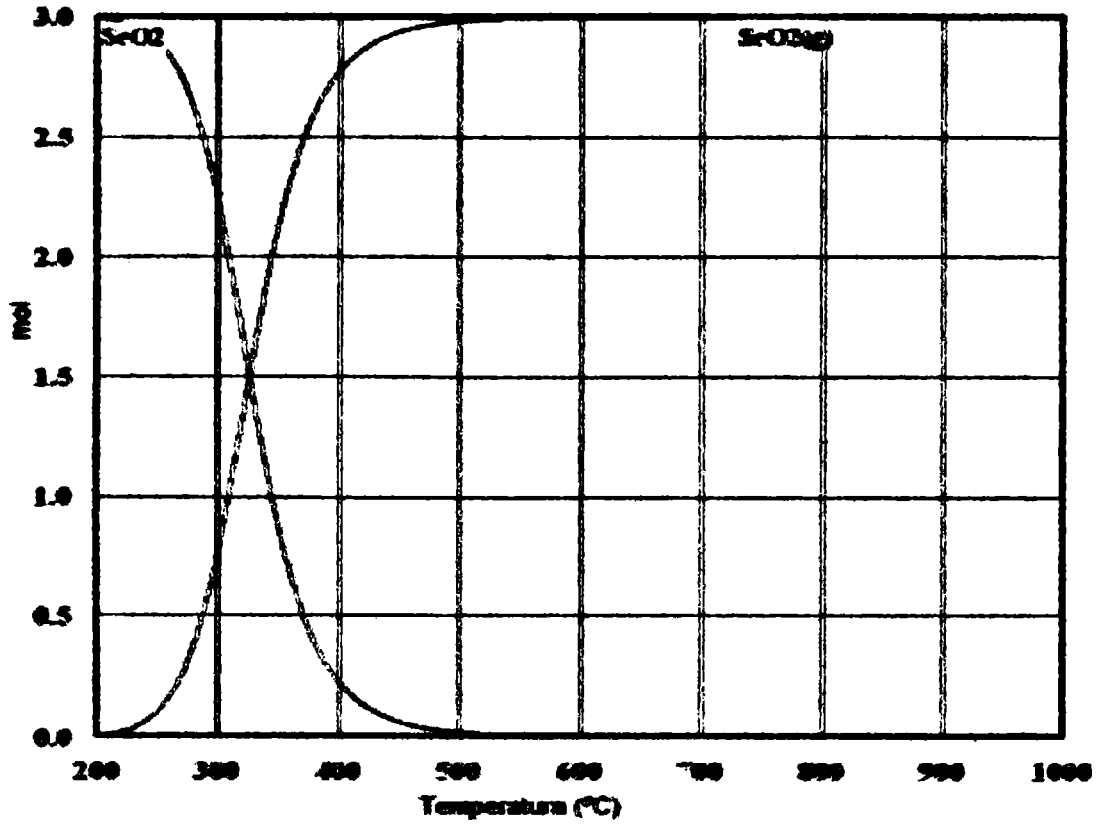


Figura III.12.: *Composición de equilibrio del Se durante la combustión de barros cloacales.*

III.3.12. Telurio

Durante la combustión, este elemento volatiliza a bajas temperaturas como $TeCl_2$ (g) y como TeO_2 (g). A partir de aproximadamente 600 °C el 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. En la Figura III.13. se puede observar la composición de equilibrio del telurio durante la combustión.

III.3.13. 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 SO_2 en los gases favorece la formación de sulfatos condensados. Este metal interactúa con el Na, Ca, Mg y Fe formando $Na_2V_2O_7$ (temperaturas menores a 1300°C), $Ca_2V_2O_7$, $3CaO*V_2O_5$, $CaO*V_2O_5$ (estables entre 800 y 1000°C), $Mg_2V_2O_7$ (estable entre 1000-1200°C) y $Fe(VO_3)_2$ (estable entre 500 y 800°C). El $Mg_3(V_2O_4)_2$ (c) es estable entre los 200 y 1000 °C. La interacción de este elemento con algunos de los

componentes mayoritarios de las cenizas durante la combustión de barros cloaclales puede observarse en la Figura III.14.

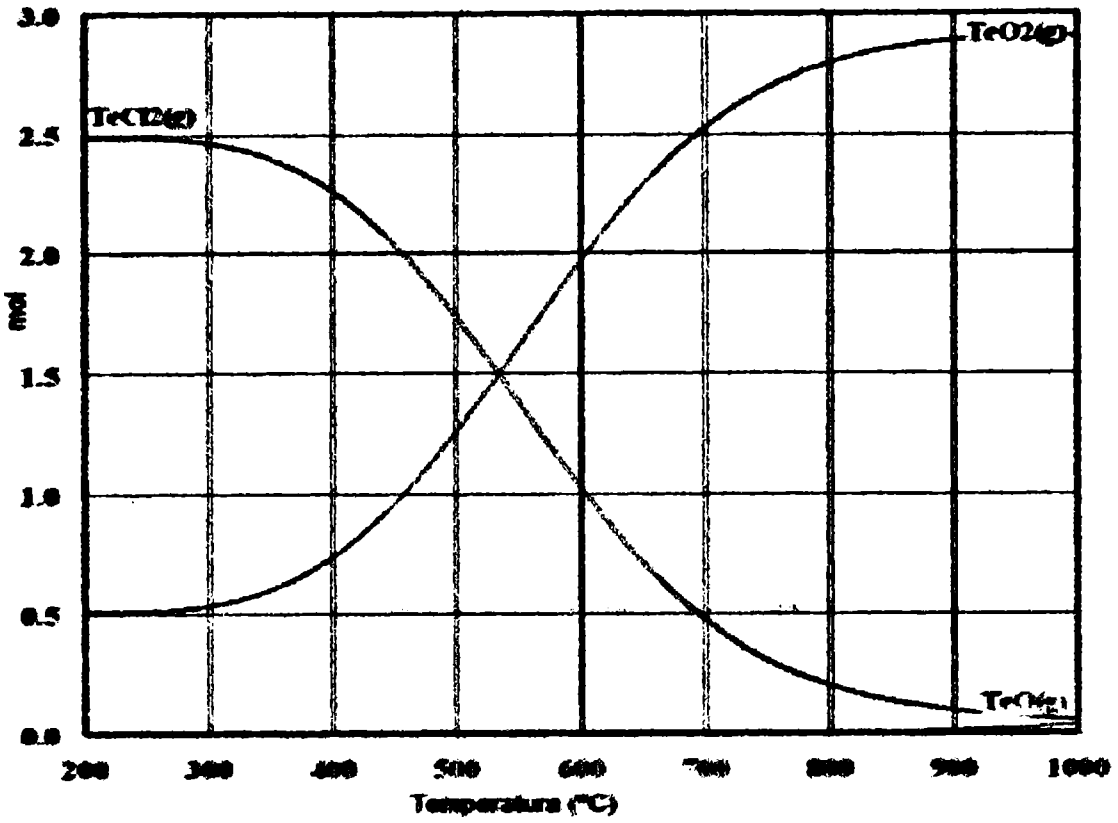


Figura III.13.: *Composición de equilibrio del Te durante la combustión de barros cloacales.*

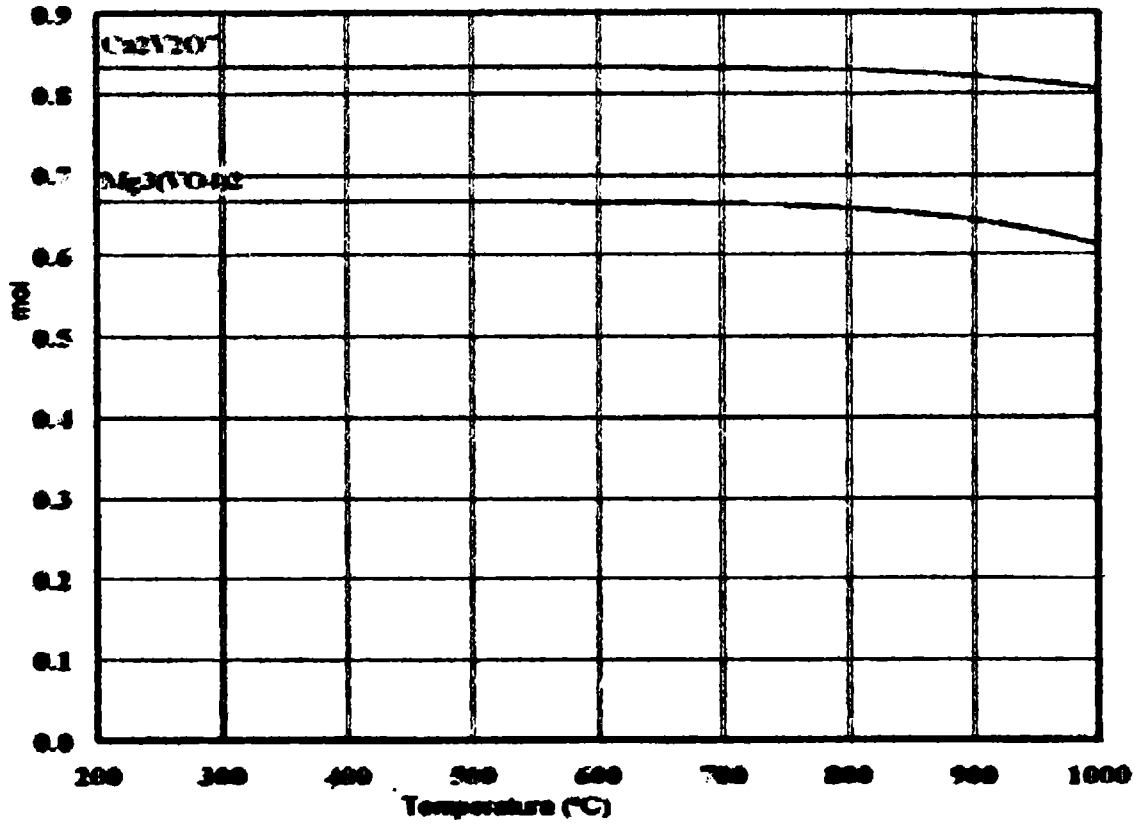


Figura III.14.: *Composición de equilibrio del V durante la combustión de barros cloacales cloacales y su interacción con algunos de los componentes mayoritarios de las cenizas.*

III.3.14. Zinc

El Zn puede encontrarse como silicato Zn_2SiO_4 (c). Este metal se encuentra atrapado bajo la forma de especies estables (óxidos binarios) en la fracción mineral de la matriz. El Zn (g) y ZnO (g) en menor cantidad, son las especies dominantes debajo de 1200 °C. El rango de temperatura en el cual el cloruro es estable es aproximadamente entre los 300 °C y los 1200 °C. En consecuencia, se produciría vaporización parcial del Zn durante la incineración. Existe una interacción entre el Zn y el Cr que fija a la totalidad del Cr como $ZnCr_2O_4$(s). Yan et al. (2001) observaron que el Zn se enriquece probablemente en las partículas de las cenizas volantes.

A través de los cálculos termodinámicos realizados por el programa HSC, se estudió la influencia de un gran exceso de agua en presencia de HCl y H_2SO_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 ZnO (l). El comportamiento termodinámico expuesto anteriormente puede ser observado en la Figura III.15.

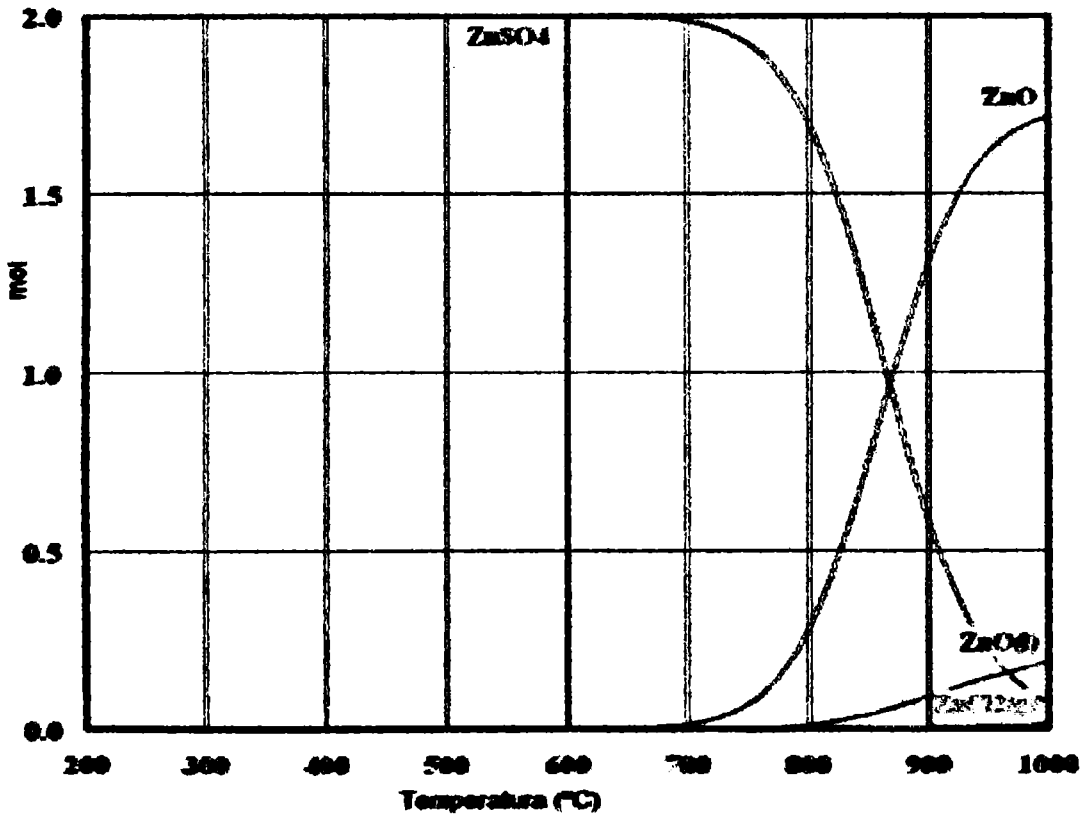


Figura III.15.: *Composición de equilibrio para el Zn durante la combustión de barros cloacales en una presencia de un exceso de H_2O.*

III.4. ESTUDIO BIBLIOGÁFICO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL CADMIO, PLOMO Y ZINC DURANTE LA COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES

En esta se sección se presentan los resultados obtenidos por otros investigadores cuando estudiaron el comportamiento del cadmio, plomo y zinc durante la combustión de barros cloacales en distintos reactores. Se trabajó con estos metales pesados debido a que presentan comportamientos disímiles durante la combustión de biomasa. Así, el cadmio y sus compuestos presentan una alta volatilidad, el zinc y sus compuestos una muy baja volatilidad, mientras que el plomo y sus compuestos tienen un comportamiento intermedio entre ambos (Corella et al. 2000).

Adicionalmente, se analizarán resultados obtenidos en la co-combustión de barros cloacales con carbón.

III.4.1.Cadmio

Yao et al. (2005) realizaron experiencias de combustión de barros secos en un horno tubular, observando que la mayoría del Cd está contenida en las partículas finas (<1μm), cuando no se adiciona kaolín como sorbente, sin embargo, cuando esta sustancia es agregada, el metal se encuentra principalmente en las partículas de mayor tamaño debido a que reacciona con el sorbente. La retención del Cd por el kaolín aumenta con un incremento de la temperatura.

Toledo et al. (2005), durante ensayos de incineración de barros en un lecho fluidizado burbujeante, vieron que el contenido de Cd aumenta en la corriente gaseosa de salida como fase vapor y/o partículas submicrométricas, al aumentar la concentración de cloro en la atmósfera de combustión, lo cual también fue observado por Marani et al. (2003). Cuando la temperatura aumenta (entre 855 y 905 °C) en el lecho, se observan tres consecuencias en el comportamiento del Cd:

a) El contenido de Cd en los gases aumenta como fase vapor o partículas submicrométricas.

b) La cantidad de este elemento disminuye en las cenizas de fondo.

c) El contenido de Cd no varía apreciablemente en las cenizas volantes.

Debido a la alta volatilidad del Cd, parte de éste es perdido en las partículas de cenizas que permanecen un tiempo relativamente prolongado en el lecho. Además se observa que la concentración de este metal en la partícula de ceniza de fondo sólo disminuye en la parte externa de la misma.

Comparando la mono-combustión de barros cloacales en un reactor de lecho fluidizado con la co-combustión de éstos con carbón, Lopes et al. (2003) observaron que el 90% del Cd es retenido en las cenizas de fondo cuando se combustiona barros

cloacales solos, lo que es similar a la partición de las cenizas (cenizas de fondo/cenizas volantes). Sin embargo, Folgueras et al. (2003) observaron que el Cd fue más volátil durante la combustión de barros que durante la de carbón, aumentando con el incremento de la concentración de Cl en los gases. Además, la vaporización de este elemento en la combustión de barros aumentó cuando la temperatura fue mayor (26% a 800°C a 56% a 1100°C). Dedujeron que en el caso del carbón, la formación de CdO (SiO_2) y CdO (Al_2O_3) puede ser responsable de la retención del Cd en las cenizas.

De los estudios citados, se concluye que el Cd tiene una alta volatilidad y que puede ser retenido por las cenizas volantes en su forma condensada. Esta retención dependerá de la composición de estos residuos sólidos. Además se observa que la presencia de cloro en la alimentación aumenta su vaporización y que el agregado de un absorbente como el kaolín, también la disminuye. Teniendo en cuenta los resultados que diferentes investigadores obtuvieron en la co-combustión de barros con carbón, los mismos son contradictorios, lo cual podría deberse a las diferentes composiciones de los barros utilizados en cada caso y de sus cenizas.

III.4.2. Plomo

Yao et al. (2005), en sus experiencias de combustión observaron que el Pb casi en su totalidad, está contenido en las partículas finas (<1μm), cuando no se adiciona kaolín como sorbente, si éste es agregado, entonces el Pb se encuentra en las partículas mayores debido a la reacción entre ambas sustancias. La retención del Pb por el kaolín también aumenta con un incremento de la temperatura.

Toledo et al. (2005), al estudiar la partición del Pb durante la incineración de barros en un lecho fluidizado burbujeante y la influencia del contenido de cloro de la alimentación, observaron que al aumentar la concentración de éste, las cantidades del metal presente en los gases de salida aumenta, lo cual también fue observado por Marani et al. (2003) y Folgueras et al. (2003). Además, vieron que la concentración del Pb sólo disminuye en la parte externa de las partículas de las cenizas de fondo. El contenido de Pb en los gases de salida aumentó cuando se incrementó la temperatura del lecho, aunque en una proporción menor de lo que lo hizo el Cd, lo cual también fue observado de Folgueras et al. (2003).

Lopes et al. (2003), al comparar la mono-combustión de barros cloacales con la co-combustión de éstos con carbón, observaron que el 90 % del Pb es retenido en las cenizas de fondo cuando se combustiona barros cloacales solos, lo que es similar a la partición de las cenizas (cenizas de fondo/cenizas volantes). Por otra parte, Folgueras et al. (2003) observaron que este elemento fue más volátil durante la combustión de

barros que durante la co-combustión con carbón. En este último caso, la formación de $PbSO_4$ y $(PbO)(SiO_2)$ explicarían la no volatilización de este elemento.

Cenni et al. (1998) realizaron experiencias de co-combustión de barros cloacales con carbón a escala semi industrial, donde observaron que la recuperación del Pb en la fase sólida aumentó con una mayor proporción de barros en la alimentación y el enriquecimiento de este metal en las cenizas del ciclón aumentó suavemente.

De los estudios citados, se deduce que el Pb tiene volatilidad menor que el Cd y puede ser retenido por las cenizas volantes, dependiendo de la composición de las mismas. Además se observa que la presencia de cloro en la alimentación aumenta su vaporización y que el agregado de un absorbente como el kaolín, la disminuye. En cuanto a la co-combustión de barros con carbón, existen resultados contradictorios, lo cual podría deberse a las diferentes composiciones de los barros utilizados en cada caso y de sus cenizas.

III.4.3. Zinc

Toledo et al. (2005), en sus estudios experimentales observaron que existe una distribución homogénea del Zn en la partícula y es la misma en las cuatro corrientes de salida. La cantidad de este metal en estas corrientes depende de la cantidad promedio de cada tipo de ceniza generada. Estas cantidades están gobernadas principalmente por la hidrodinámica en el incinerador, ciclón y sistema de filtros. Al variar la concentración de cloro en la alimentación, las cantidades de Zn en las cenizas de fondo y en las cenizas volantes finas prácticamente fueron las mismas, lo que fue observado también por Marani et al. (2003). Cuando el contenido de Cl es sobreestequiométrico, la concentración de Zn aumenta suavemente en los gases de salida. Al aumentar la temperatura del lecho, este metal queda atrapado o reacciona con los componentes de la matriz mineral siendo retenido en las cenizas volantes.

Marani et al. (2003), durante la incineración de barros, vieron que el Zn se comportó como un elemento no volátil entre 821 y 865 °C, debido a la gran cantidad de este metal inmovilizada en la matriz mineral, lo cual es atribuido a las reacciones con la misma produciendo silicatos y aluminatos estables.

Lopes et al. (2003) observaron que el 90% del Zn es retenido en las cenizas de fondo cuando se combustiona barros cloacales solos, lo que es similar a la partición de las cenizas (cenizas de fondo/cenizas volantes). Por otra parte, Folgueras et al. (2003) observaron que este volatilizó en aproximadamente un 5%, lo que se debería a la formación de su cloruro, explicando su baja volatilidad debido a la formación de

compuestos como $2ZnO.SiO_2$, $ZnO.Fe_2O_3$, $ZnO.Al_2O_3$. No vieron variación de la volatilización de este elemento con la temperatura.

Cenni et al. (1998), observaron que la recuperación del Zn en la fase sólida aumentó con una mayor proporción de barros en la alimentación. En estas experiencias, el Zn presenta la misma volatilidad que el Pb.

De los estudios citados, se deduce que el Zn tiene volatilidad menor que el Pb quedando retenido en las cenizas de fondo cuando se realiza una mono-combustión de barros cloacales. Además se observa que la presencia de cloro en la alimentación aumenta suavemente su vaporización. En cuanto a la co-combustión de barros con carbón, también se ha observado una baja volatilidad de este metal, exceptuando los resultados obtenidos por Cenni et al. (1998), en los cuales el zinc presenta la misma volatilidad que el plomo.

III.5. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL CADMIO, PLOMO Y ZINC DURANTE LA COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES EN LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE

Si bien las predicciones termodinámicas con respecto al comportamiento de metales pesados *durante la combustión de barros cloacales son útiles, algunas de ellas no están de acuerdo con los resultados obtenidos en combustores de lecho fluidizado burbujeante. Esto es debido a que el equilibrio no es alcanzado en las partículas de las cenizas volantes, el tiempo de residencia de estas partículas en el incinerador es muy corto y la mayoría de los metales pesados no difunden fuera de ellas. La partición de los* metales pesados *es gobernada por la fluidodinámica, cinética de difusión de los metales pesados dentro de las partículas de cenizas y la cinética de reacción entre los metales pesados y los componentes mayoritarios de las mismas. Debido a lo expuesto anteriormente es que se realizaron experiencias en un combustor de lecho fluidizado burbujeante a escala laboratorio variando la temperatura y la atmósfera de combustión a fin de observar la influencia de estas dos variables en el comportamiento de los metales pesados.*

III.5.1. Descripción de las instalaciones experimentales

III.5.1.1. Esquema del dispositivo experimental

La Figura III.16. muestra un esquema del combustor de lecho fluidizado utilizado para realizar las experiencias de combustión de pastillas de barros cloacales.

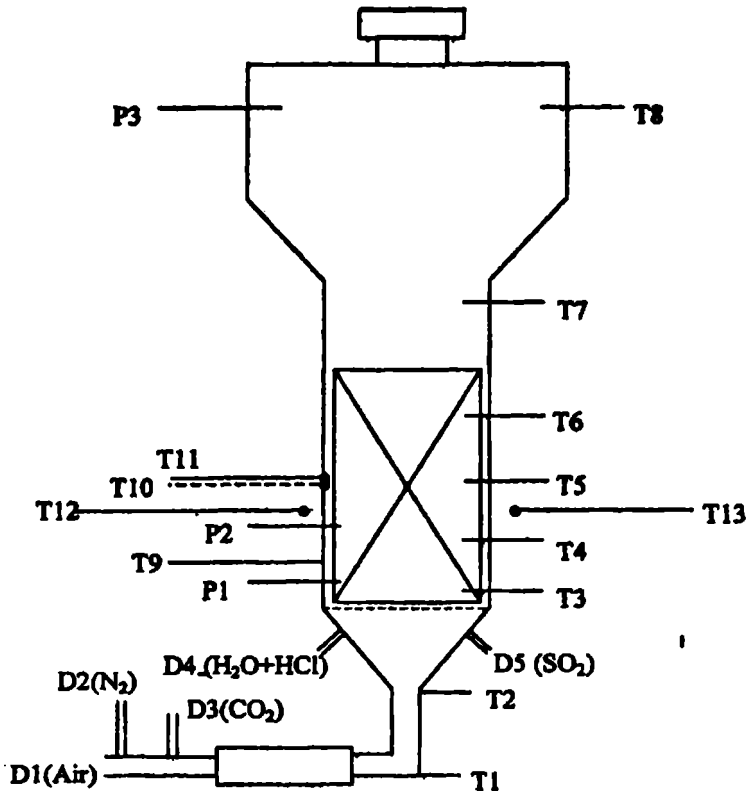


Figura III.16.: *Esquema del reactor de lecho fluidizado utilizado para la realización de las experiencias.*

Los caudales gaseosos (aire, N_2, CO_2 y SO_2) son regulados por caudalímetros másicos BROOKS INSTRUMENTS serie 5800 (respectivamente calibrados) unidos a una caja de comando BROOKS INSTRUMENTS modelo 0154A1. Esto permite el mezclado de gases y la dependencia de las corrientes a la vez.

La localización de los puntos de medición de caudal (D), presión (P) y temperatura (T) se pueden observar en la Figura III.18. La presión estática está medida en tres alturas del reactor por tubos en U a fin de seguir el estado de fluidización por la pérdida de carga. La temperatura es registrada por 13 termocuplas, 2 para precalentamiento T1-T2, 6 para el lecho fluidizado T3-T8 y 5 para el sistema de calentamiento T9-T13.

III.5.1. 2. Descripción del reactor

El reactor de lecho fluidizado es cilíndrico, de acero inoxidable austenítico del tipo 316L (Z2CND17.12) resistente a las altas temperaturas y resistente a los ácidos (espesor de 4,5 mm). La zona de reacción (diam. interno = 0,1056 m, H = 0,395 m) es seguida por la zona libre (diam. interno = 0,215 m, H = 0,25 m). En la base del reactor, el distribuidor está constituido de una parrilla de acero inoxidable de porosidad del 45 % (245 orificios de diám. de 2 mm), sobre la cual se encuentra un tamiz de acero inoxidable de malla de 200µm. El cono localizado debajo del distribuidor realiza la

homogenización del flujo gaseoso. El reactor está fijo sobre una mesa de acero al nivel de la parrilla, se encuentra suspendido en tres puntos de anclaje a fin de mantener la estabilidad durante los ensayos a altas temperaturas, manteniendo la fluidización y la dilatación térmica vertical del reactor.

El lecho está constituido por arena (cuarzo α caracterizada por una buena resistencia a la atrición, transformándose reversiblemente en cuarzo β a 1140 K) de diámetro comprendido entre 600 y 800 µm, donde se agrega la muestra de masa conocida (10 – 11 g) cuando el equilibrio térmico es alcanzado. La altura del lecho resultante es de aproximadamente 15 cm. La introducción de la muestra se efectúa mediante una cánula aspirante que se prolonga dentro del lecho. El reemplazo y el vaciado del material del lecho se realizan por arriba del reactor mediante un sistema externo de aspiración.

El aire de fluidización (aire o mezcla de gases neutros) es precalentado por un pasaje a través de resistencias de gran potencia montadas en serie. Los compuestos corrosivos (HCl, H_2O y SO_2) son introducidos en el cono de distribución para que las resistencias no sean dañadas. El SO_2 es introducido a través de un tubo de acero inoxidable 4/6, mientras que la introducción de HCl y el H_2O se realiza simultáneamente mediante una inyección de una solución de HCl diluida, de concentración calculada a fin de obtener la razón másica HCl/H_2O deseada en el reactor. Para ello se utiliza una bomba a pistón Blackstone BL-1,5-14 (caudal nominal: 1,5 L/h, presión 14 bars). A fin de evitar la evaporación anticipada del H_2O, la introducción se realiza a través de una cánula de triple pared (diam. exterior 8 mm, diám. de pasaje de solución 4 mm).

El reactor de lecho fluidizado es calentado eléctricamente por medio de dos semi- camisas radioactivas. La evolución de la temperatura en diferentes puntos del dispositivo, y la evolución del caudal gaseoso, son seguidas con la ayuda de un programa lógico. El dispositivo está aislado por bloques de Kerlane 50 (53 % SiO_2, 46 % Al_2O_3, $\rho = 170\ kg/m^3$, $\lambda = 0.08\ Wm^{-1}K^{-1}$ a 100 °C) del tipo Prismo RX1. El espesor mínimo de la aislación es de 0.3 m.

III.5.1. 3. Sistema de calentamiento del reactor por camisas radiantes

*El calentamiento y la mantención de la temperatura del reactor son asegurados por un horno eléctrico (constituido por dos semi camisas radiantes UPERTHAL SHC 150V de KANTHAL, $diam_{int} = 135$ mm, $diam_{ext} = 350$ mm, longitud total = 200 mm, sección de calentamiento = 150 mm, resistencia = 0,85 Ω, $T_{max} = 1600$ °C, $I_{max} = 75$ A). Las resistencias son alimentadas por un transformador JLL (base de inducción 9000, primario 400 V triángulo, secundario 88 V mono a punto medio 2*44 V, potencia 7200*

VA, agregado de una ventilación forzada), monitoreado por un graduador Eurotherm TC3001. EL control de la temperatura se realiza mediante un regulador/programador Eurotherm Tipo 818 dirigido por una termocupla del tipo K soldada a la pared del reactor. El dispositivo está asegurado por una unidad de alarma Eurotherm Modelo 92 la cual permite cortar el calentamiento en caso de sobrepasar cierto valor de temperatura de pared. Este dispositivo de calentamiento permite compensar las pérdidas térmicas entre el precalentamiento y la entrada del reactor (alrededor de los 150 °C entre la salida del precalentamiento y la entrada al distribuidor) y mantiene la temperatura suficientemente elevada en el lecho fluidizado (alrededor de los 850 °C).

III.5.1. 4. Análisis en línea

Los gases de salida del reactor son analizados mediante un espectrofotómetro ICP (Inductively Coupled Plasma) secuencial Jobin Yvon JY 38S que tiene las siguientes características:

Generador:

Frecuencia: 40.68 MHz

Potencia: 750-1600 W (medio acuoso: 100 W, gas 1600 W)

Bobina de inducción: 3 espiras; H = 15,5 mm

Antorcha desmontable:

Tubo exterior de cuarzo: $diam_{int}$=21 mm, $diam_{extt}$=23 mm, L= 71 mm

Tubo intermedio de cuarzo: $diam_{int}$=16 mm, $diam_{extt}$=18 mm, L= 74 mm

Inyector (análisis de gas): $diam_{int}$=1.5 mm, $diam_{extt}$=2 mm, L= 88 mm, de aluminio

Caudal de Argón: 14 l/min, auxiliar: 0 l/min

Arraste: 0.25 l/min

Nebulización: 0.35 l/min (presión 2.5bar)

Altura de observación: 15 mm sobre el inductor

Programa: JYESS versión 5.2

Sistema de introducción de las muestras gaseosas:

Nebulización:

Nebulizador de flujo tangencial

Cámara de nebulización de tipo ciclónico

Tubo de la bomba persitáltica: Tygon R3607, $diam_{int}$=0.76 mm

$diam_{extt}$=0.80 mm

Sistema de calibrado: Análisis continuo de gas

Caudal de gas Argón de arrastre 0

Gas del analizador 0.03 l/min

En el transcurso de los análisis en línea de la fase gaseosa, el sistema de nebulización neumática no puede utilizarse durante la fase de calibrado. Éste consiste en nebulizar una solución conteniendo el elemento metálico de concentración conocida con un gas de la misma composición del gas a analizar. Ahora bien, los sistemas de nebulización neumáticos funcionan con un caudal del gas vector de 0.6 a 1 l/min, pero los caudales de gas admisibles en el plasma son del orden de 0.1 a 0.5 l/min. Para solucionar este problema se utiliza un sistema de nebulización ultrasónico obteniendo una eficacia óptima.

A fin de llevar a cabo los análisis en línea, una primera toma de muestra del gas se realiza a través de una bomba primaria a membrana (para gases corrosivos, KNF) directamente a la salida. Una segunda toma de muestra se hace sobre la línea secundaria al nivel del filtro, con la ayuda de una bomba peristáltica (Masterflex). Este procedimiento es obligatorio ya que existe una diferencia importante entre el caudal de salida de los gases y el caudal necesario para el análisis tolerado por el plasma (0.1-0.2 l/min). El caudal que llega al ICP es débil y está controlado por la velocidad de rotación del motor y el diámetro interno del tubo de la bomba. La bomba primaria es protegida por un filtro y por un condensador que recupera los vapores ácidos. Además, la línea toma de muestra del gas es calentada (T > 250°C) para minimizar las pérdidas de masa por condensación. Un punto importante es evitar la condensación del vapor de agua hasta que la antorcha del ICP pueda arrastrar las microgotas metálicas por sedimentación.

III.5.1. 5. Alimentación de las partículas de barros

Las partículas de barros fueron alimentadas por la parte superior del reactor a través una cánula cuyo extremo está situado a 7 cm de la base superior del reactor. El tubo tiene un diámetro suficiente (diam = 14 mm) para permitir el pasaje de las muestras, las cuales son introducidas al lecho después de la apertura de una válvula, empujándose al interior mediante por aire comprimido.

III.5.2. Descripción de la alimentación

***Pastillas de barros cloacales**: Los barros cloacales se impregnaron en forma separada con soluciones de cloruros de Cd, Pb y Zn (concentración de de las soluciones = 2g/l), permaneciendo 5 horas en contacto con la solución en constante agitación. Luego de la decantación del barro, las soluciones fueron filtradas a fin de extraer los mismos, posteriormente fueron secados durante 12 hs a aproximadamente 105 °C y molidos. Esta mezcla fue comprimida en una prensa obteniendo pastillas de*

un diámetro de 10 mm y una altura variable entre 4 – 7 mm. Las concentraciones de cada metal en las pastillas están detalladas en la tabla III.5.

Tabla III.5.: *Concentración resultante de la impregnación de las pastillas para cada uno de los metales estudiados.*

Metal	Cd	Pb	Zn
Conc. en las pastillas (ppm)	11273 - 17470	5448 - 10217	5899 - 1207

Gas de fluidización*: A fin de estudiar la influencia de la atmósfera de combustión, la composición del gas de fluidización fue variada, utilizándose aire y gas sintético. El gas sintético es una mezcla cuya composición volumétrica es la siguiente: 70.8 % de N_2, 4.8% de O_2, 8.8 % de CO_2, 15.6 % de H_2O, 400 mg/Nm^3 de SO_2 y una concentración variable de HCl (en nuestro caso se trabajó con una concentración igual a 866 mg/Nm^3 de este compuesto). La composición de este gas es igual a la composición de la atmósfera existente durante la combustión de residuos sólidos municipales. Se trabajó con gas sintético debido a que es posible la realización de una co-combustión de barros y residuos sólidos urbanos.*

Las velocidades mínimas del gas de fluidización u_{mf} fueron calculadas mediante la siguiente relación (Kunii and Levenspiel, 1990):

$$u_{mf} = \frac{d_s^2 (\rho_s - \rho_g) g}{1650 \mu_g} \qquad \text{relación válida para } Re < 10 \qquad (III.1.)$$

donde d_p es el diámetro de la partícula de arena, ρ_s la densidad de la arena, ρ_g densidad del gas, g la aceleración de la gravedad y μ_g es la viscosidad del gas.

u_{mf}, u_{real} (se tomará igual a 3 u_{mf}) y los caudales correspondientes varían según las condiciones de operación. La tabla III.6. muestra estos valores en función de la temperatura de trabajo.

Tabla III.6.: *Caudales gaseosos en función de la temperatura.*

T(°C)	u_{mf} (m/s)	u (m/s)	Q_{total} (m^3/h)	Q_{total} (Nm^3/h)	Q_{aire} (Nm^3/h)	Q_{N2} (Nm^3/h)	Q_{CO2} (Nm^3/h)	Q_{H2O} (Nm^3/h)	Q_{SO2} (Nm^3/h)
650	0.19	0.58	18.13	5.36	1.22	2.83	0.47	0.66	2.14
850	0.17	0.51	15.91	3.87	0.88	2.04	0.34	0.48	1.55

III.5.3. Resultados obtenidos

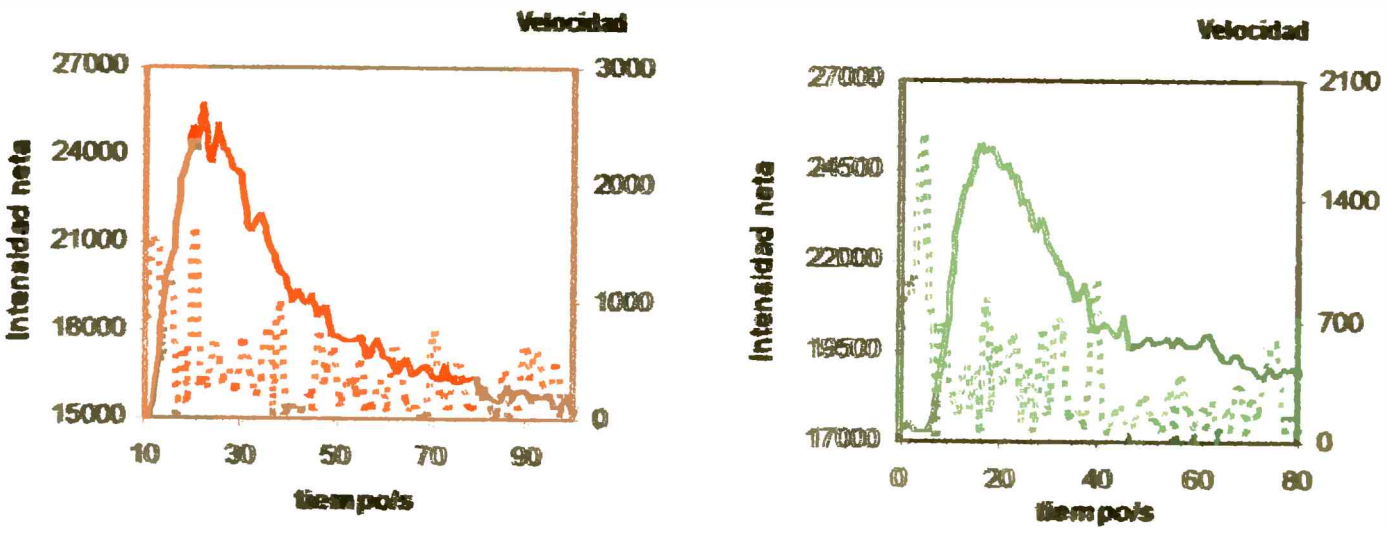
Las Figuras III.17. a III.22. muestran los resultados obtenidos en las diferentes experiencias realizadas a fin de estudiar el comportamiento de los metales pesados

durante la combustión de barros cloacales a diferentes temperaturas y atmósferas de combustión.

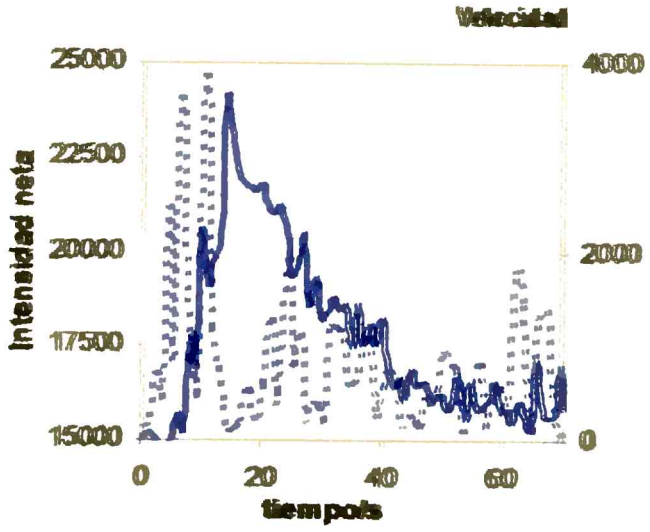
Dichos resultados son cualitativos. En las Figuras III.23. a III.30. se puede observar la comparación de estos resultados a diferentes temperaturas en atmósfera de aire, como así también la comparación de los resultados obtenidos a diferentes atmósferas de combustión a 850ºC.

III.5.3.1. Ensayos realizados a 650 °C bajo atmósfera de aire

En el transcurso del tratamiento térmico a 650 °C de las pastillas de barros cloacales impregnados con solución de Cd (contenido de Cd en la muestra = 0.11 g) en atmósfera de aire, se detectó un pico de intensidad máxima en el gas de salida casi instantáneamente posterior a la inyección de la muestra (Figura III.17.a).



(a) *(b)*



(c)

Figura III.17.: *Evolución en el tiempo de la intensidad neta (línea llena) y de la velocidad de emisión (línea punteada) de: (a) Cd, (b) Pb y (c) Zn contenido en el gas de salida del reactor. Temp.= 650°C, atm. de aire.*

El Pb (contenido de Pb en la muestra = 0.10 g) y el Zn (contenido de Zn en la muestra = 0.06 g) se comportaron de forma idéntica cuando pastillas impregnadas con estos metales fueron combustionadas en el lecho fluidizado.

En la Figura III.17. se observa que la velocidad de vaporización en la etapa inicial de la combustión es máxima disminuyendo con el tiempo, para todos los metales analizados.

Al comparar la Intensidad neta para el Cd, Pb y Zn (Figuras III.18.) de los gases de salida del lecho fluidizado, podemos observar que los tres metales poseen velocidades de vaporización similares cuando las pastillas de barros son tratadas a 650 °C en atmósfera de aire. Además se observa que el cadmio se encuentra en mayor proporción en los gases de salida, seguido por el Zn (Figura III.18.).

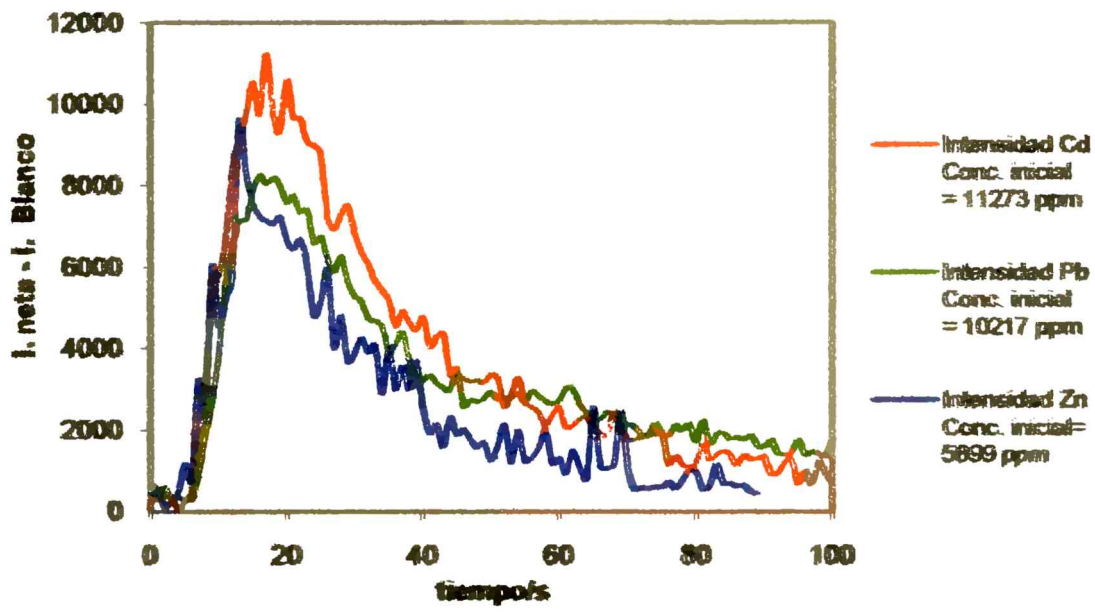


Figura III.18.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (Intensidad neta – Intensidad blanco) para Cd, Pb y Zn en el gas de salida del reactor. Temp.= 650°C, atm. de aire.*

III.2.5.2. Ensayos realizados a 850 °C bajo atmósfera de aire

En la Figura III.19. se puede observar la evolución con el tiempo de la concentración de los metales estudiados en los gases de salida, como así también la velocidad de dicha evolución. Durante el transcurso del tratamiento térmico a 850 °C de las pastillas de barros cloacales impregnados con solución de Cd (contenido de Cd en la muestra = 0.18 g) en atmósfera de aire, se detectó un pico de intensidad máxima en el gas de salida casi instantáneamente posterior a la inyección de la muestra. El Pb (contenido de Pb en la muestra = 0.06 g) y el Zn (contenido de Zn en la muestra = 0.12 g) se comportaron de forma idéntica al cadmio. La velocidad de vaporización en la etapa inicial de la combustión es máxima, disminuyendo con el tiempo.

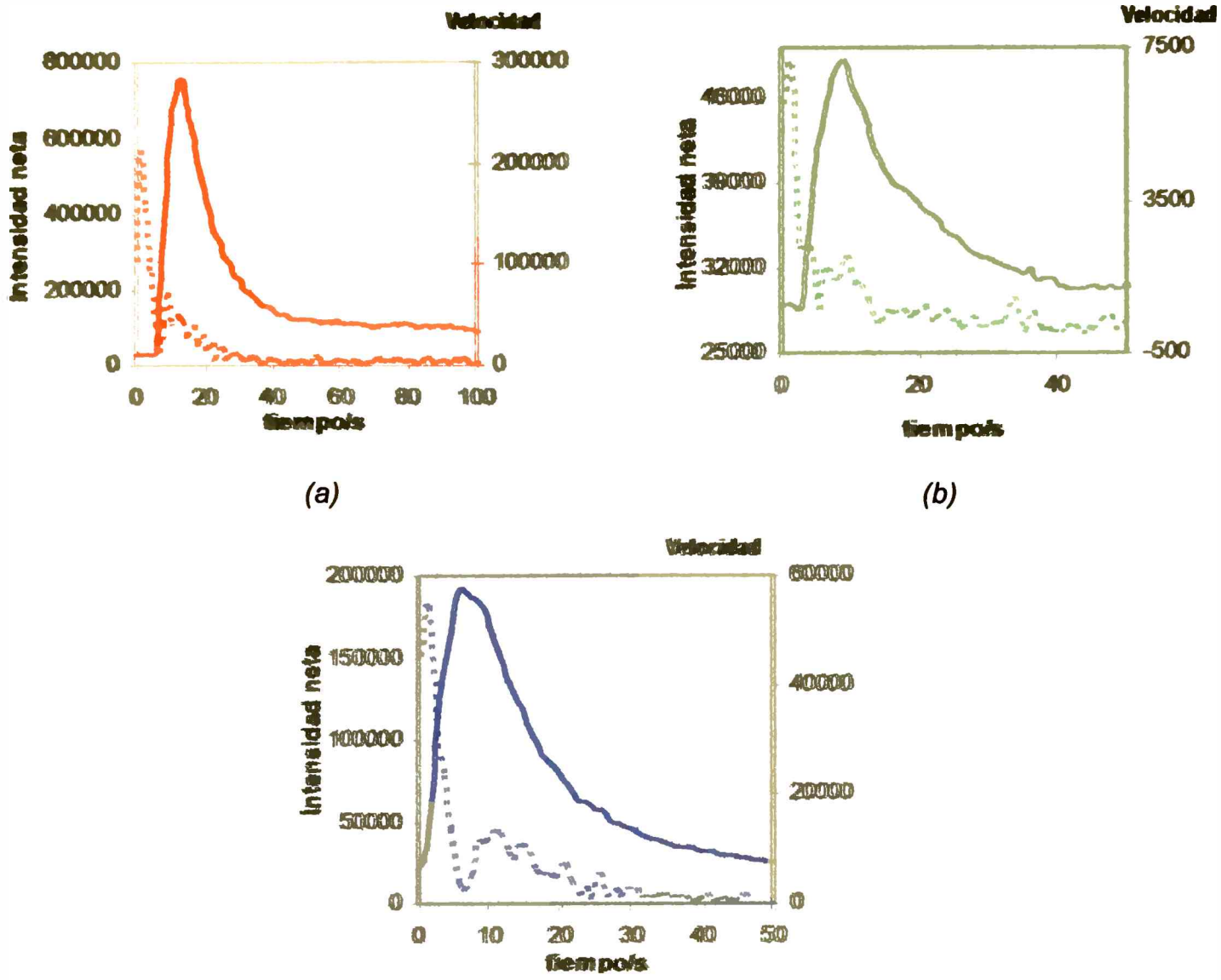


Figura III.19.: *Evolución en el tiempo de la intensidad neta (línea llena) y de la velocidad de emisión (línea punteada) de: (a) Cd, (b) Pb y (c) Zn contenido en el gas de salida del reactor. Temp.= 850°C, atm. de aire.*

Al comparar la Intensidad neta para el Cd, Pb y Zn (Figura III.20.) de los gases de salida del lecho fluidizado, podemos observar una gran diferencia entre las magnitudes de la misma cuando las pastillas de barros son tratadas a 850°C en atmósfera de aire, siendo el Pb el que presenta menor intensidad neta acorde a su menor concentración en las pastillas de los barros.

La vaporización de estos tres metales se ve favorecida debido a la formación de cloruros ya que este anión se encuentra en cantidad superior a la estequiométrica.

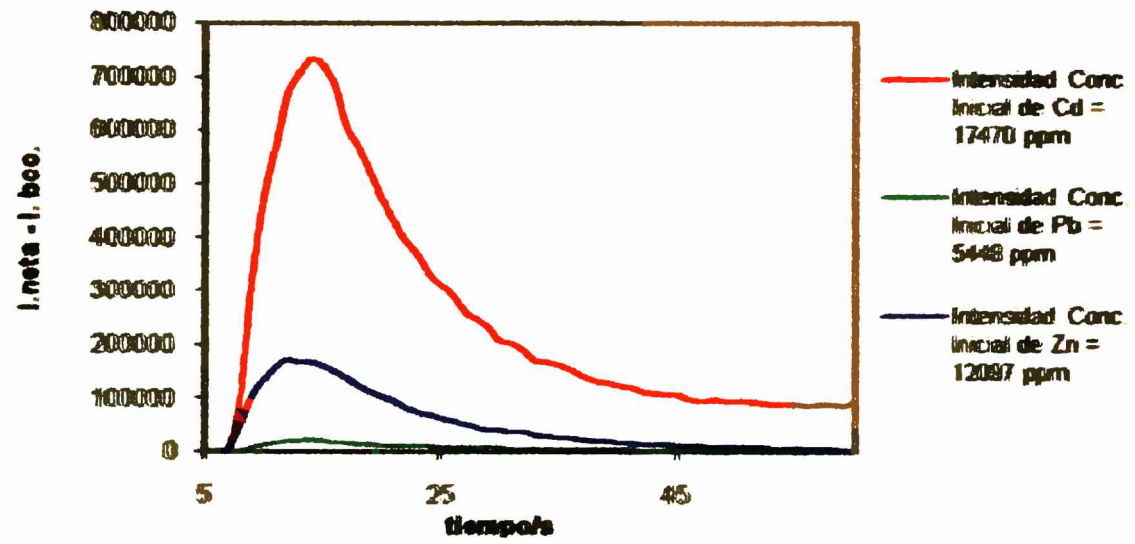


Figura III.20.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (Intensidad neta – Intensidad Blanco) para Cd, Pb y Zn en el gas de salida del reactor. Temp.= 850°C, atm. de aire.*

III.5.3.3. Ensayos realizados a 850 °C bajo atmósfera de gas sintético

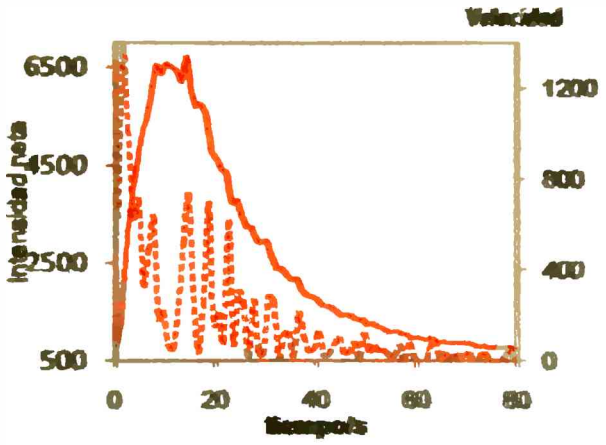
En la Figura III.21. se puede observar la evolución con el tiempo de la concentración de los metales estudiados en los gases de salida. Durante las experiencias de combustión, en atmósfera de gas de sintético a 850°C, de las pastillas de barros cloacales impregnados con solución de Cd (contenido de Cd en la muestra = 0.12 g), se detectó un pico en forma casi instantánea cuando se introdujeron reactor las pastillas de barros cloacales. En cambio, el plomo (contenido de Pb en la muestra = 0.11 g) no se detectó en los gases de salida, y en el caso del Zn (contenido de Zn en la muestra = 0.06 g), se puede decir que su vaporización durante la incineración fue insignificante. Estos resultados son confirmados cuando se compara el comportamiento de los tres metales en la Figura III.22.

La velocidad de vaporización del Cd es máxima al comienzo del tratamiento y disminuye con el tiempo.

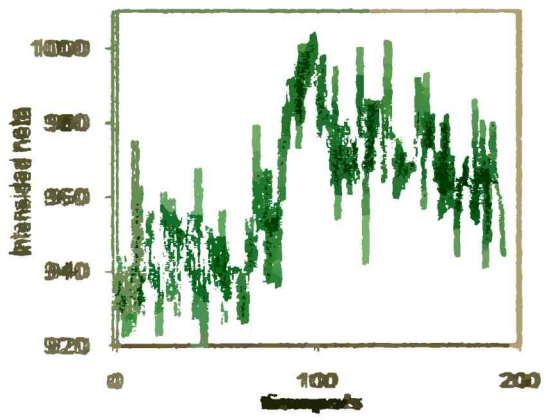
De acuerdo al estudio termodinámico realizado en la sección III.3., el comportamiento del los metales durante la combustión, en condiciones oxidantes, el agua presente en los gases reacciona con los cloruros metálicos produciendo óxidos (Frandsen et al. 1994, Gratias 2002):

$$MCl_2\,(g) + H_2O\,(g) \longrightarrow MO\,(s) + 2HCl\,(g)$$

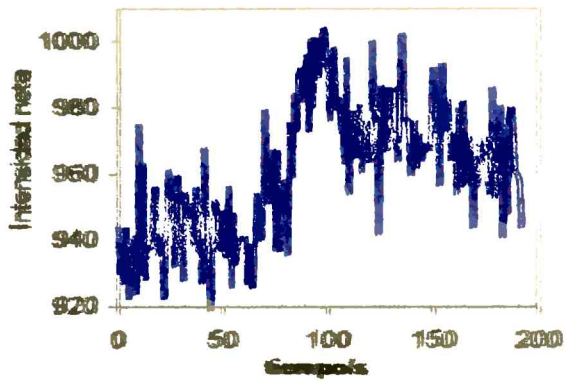
Como puede verse en los resultados experimentales, y en el estudio termodinámico llevado a cabo en la sección anterior, la presencia de agua afecta tanto el comportamiento del Cd durante la combustión, como el del Pb y al Zn.



(a)



(b)



(c)

Figura III.21.: *Evolución en el tiempo de la intensidad neta de: (a) Cd, (b) Pb y (c) Zn contenido en el gas de salida del reactor. Temp.= 850°C, atm. de gas sintético. Variación en el tiempo de la velocidad de desprendimiento de Cd (línea punteada).*

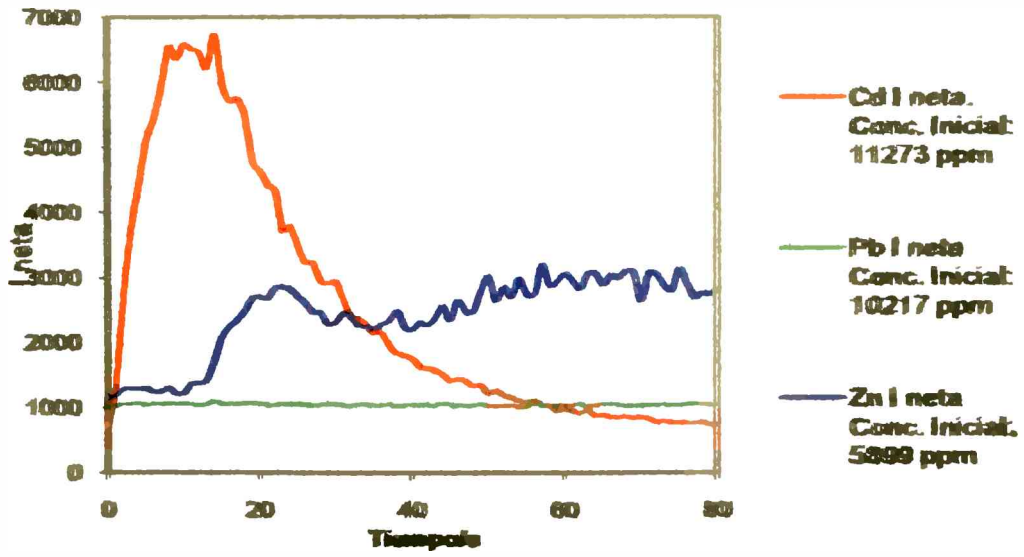


Figura III.22.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (intensidad neta) para Cd, Pb y Zn en el gas de salida del reactor. Temp.= 850°C, atm. de gas sintético.*

III.5.3.4. Comparación entre los resultados obtenidos a distintas temperaturas en atmósfera de aire

La Figura III.23. compara la Intensidad neta para el Cd presente en los gases de salida del lecho fluidizado durante la combustión de los barros cloacales impregnados, a dos temperaturas diferentes. Existe una gran diferencia entre las magnitudes de la misma, la intensidad neta de este metal es mucho menor cuando las pastillas de barros son tratadas a 650 °C. Este resultado es consistente con la bibliografía citada y con los estudios termodinámicos, confirmando que la vaporización del cadmio aumenta al aumentar la temperatura.

En la Figura III.24. (comparación de (I – Ibco)/(Imáx – Ibco)) se puede observar una mayor amplitud del pico obtenido a 650 °C, lo que significa que este metal se vaporiza más lentamente a esta temperatura. La menor velocidad de vaporización del Cd es debido en parte, a que la materia orgánica combustiona más rápidamente a temperaturas mayores (Abanades, 2001).

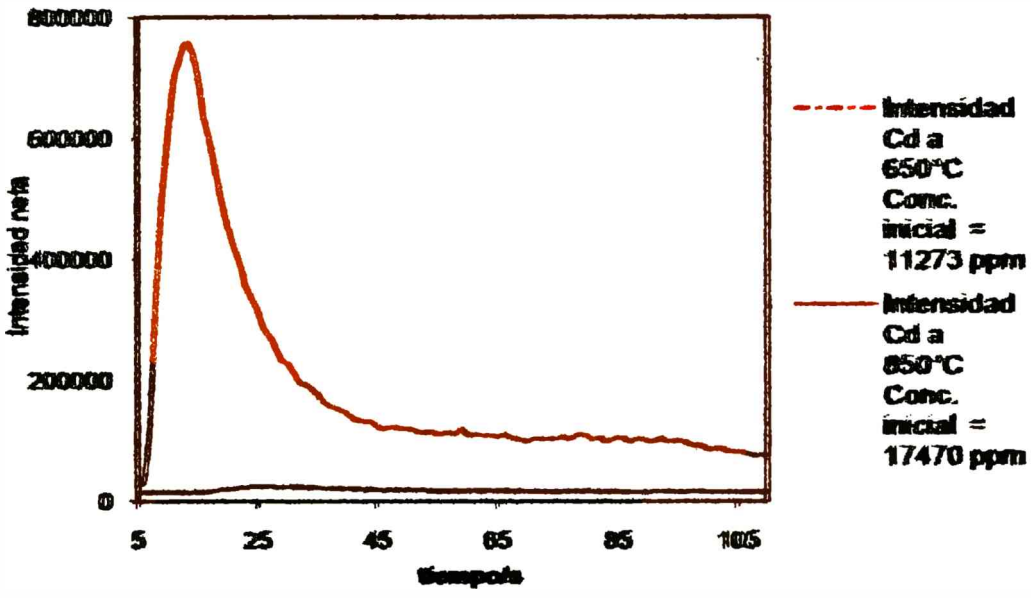


Figura III.23.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (intensidad neta) para el Cd en el gas de salida del reactor a 650 y 850°C. Atmósfera: aire.*

Si se compara la Intensidad neta para el Pb (Figura III.25.) a diferentes temperaturas los resultados son similares a los obtenidos en el caso del Cd, aunque las diferencias entre la magnitud neta en el caso de este metal no son tan importantes. En la comparación de (I – Ibco/Imáx – Ibco) se puede observar una menor amplitud del pico obtenido a 850 °C, lo que significa que este metal se vaporiza más rápidamente a esta temperatura (Figura III.26.).

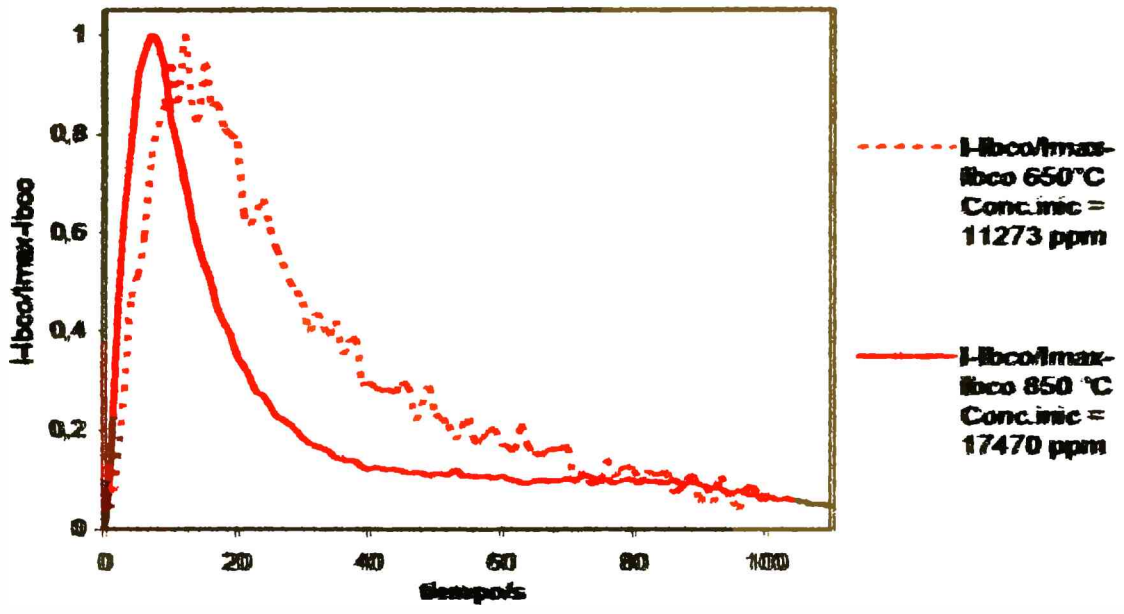


Figura III.24.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (I-Ibco/Imáx-Ibco) para el Cd en el gas de salida del reactor a 650 y 850°C. Atmósfera: aire.*

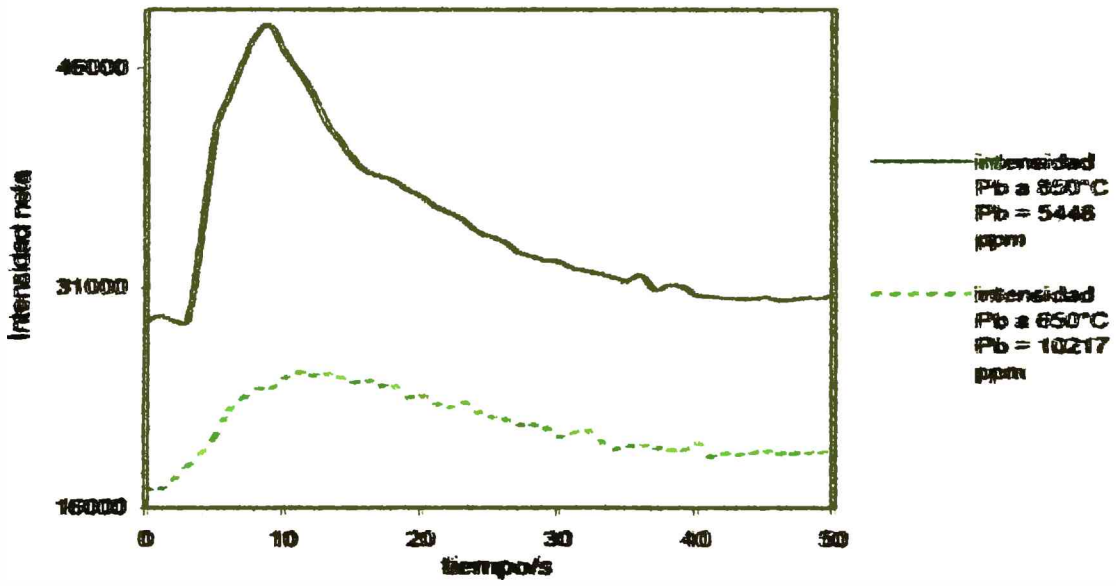


Figura III.25.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (intensidad neta) para el Pb en el gas de salida del reactor a 650 y 850°C. Atmósfera: aire.*

La Figura III.27. compara el comportamiento del Zn durante la combustión de barros cloacales a dos temperaturas diferentes. Se observan importantes diferencias entres las intensidades netas. Cuando se compara I – Ibco/Imáx – Ibco (Figura III.28.), se puede observar:

- *Una mayor amplitud del pico obtenido a 650°C, lo que significa que este metal se vaporiza más lentamente a esta temperatura.*
- *A 650°C existe un pequeño retraso en la aparición de la Intensidad máxima por lo que podemos deducir que el Zn no se desprende en forma casi instantánea al comienzo del tratamiento pero sí lo hace a 850°C.*

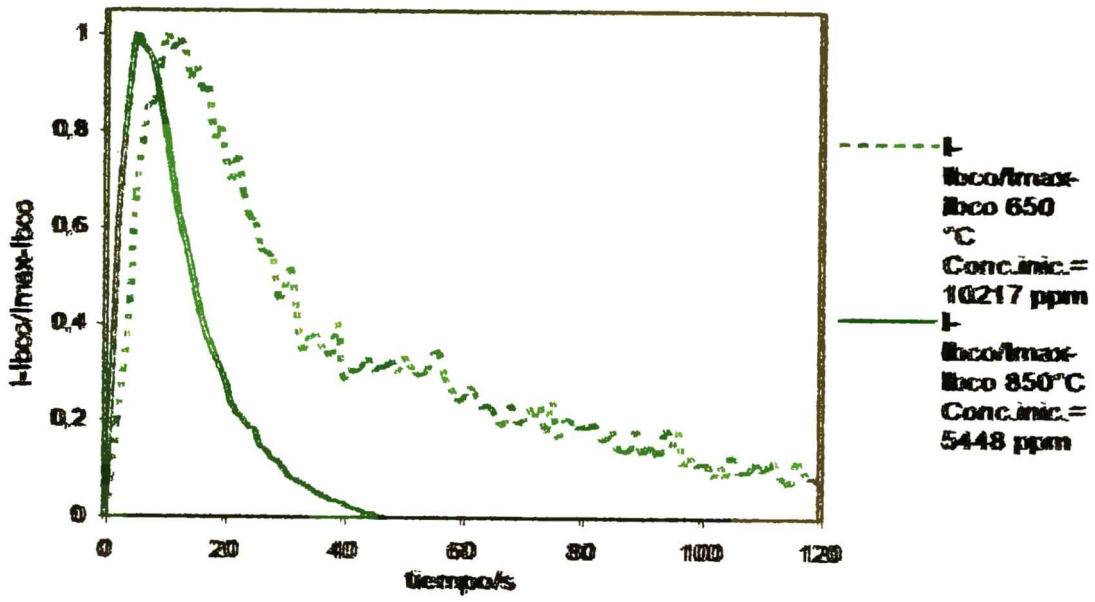


Figura III.26.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (I-Ibco/Imáx-Ibco) para el Pb en el gas de salida del reactor a 650 y 850°C. Atmósfera: aire.*

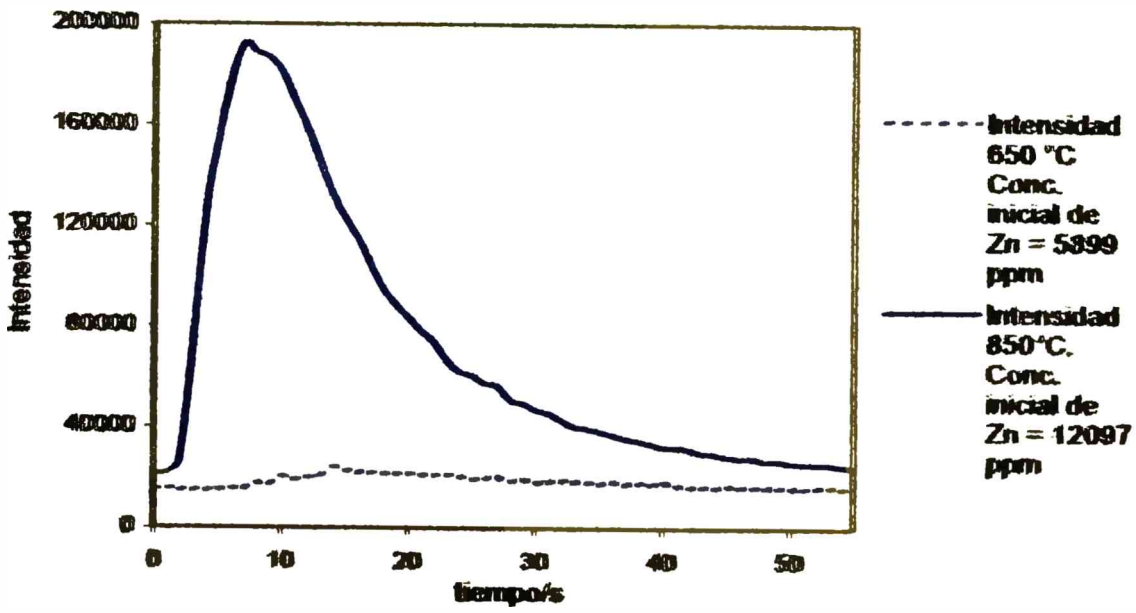


Figura III.27.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (intensidad neta) para el Zn en el gas de salida del reactor a 650 y 850°C. Atmósfera: aire.*

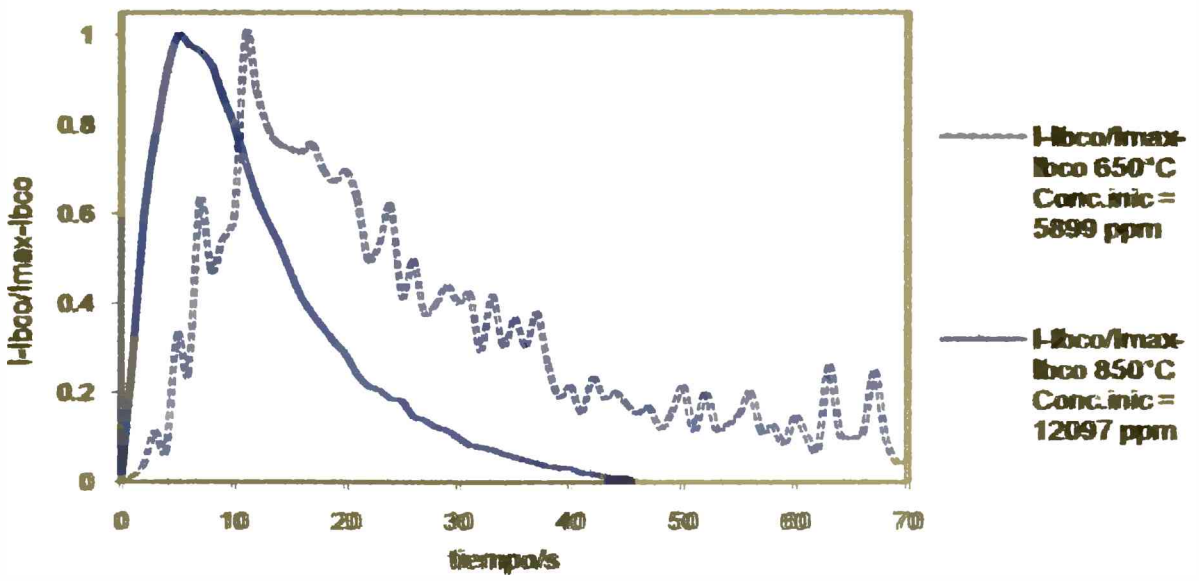


Figura III.28.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (I-Ibco/Imáx-Ibco) para el Zn en el gas de salida del reactor a 650 y 850°C. Atmósfera: aire.*

III.5.3.5. Comparación entre los resultados obtenidos bajo atmósfera de aire y de gas sintético a 850 °C

Al comparar la Intensidad neta para el Cd (Figura III.29.) de los gases de salida del lecho fluidizado, cuando los barros cloacales son tratados térmicamente a 850°C bajo dos atmósferas diferentes, podemos observar una gran diferencia entre las magnitudes de la misma. La intensidad neta de este metal es mucho menor cuando las pastillas de barros son tratadas bajo atmósfera de gas sintético.

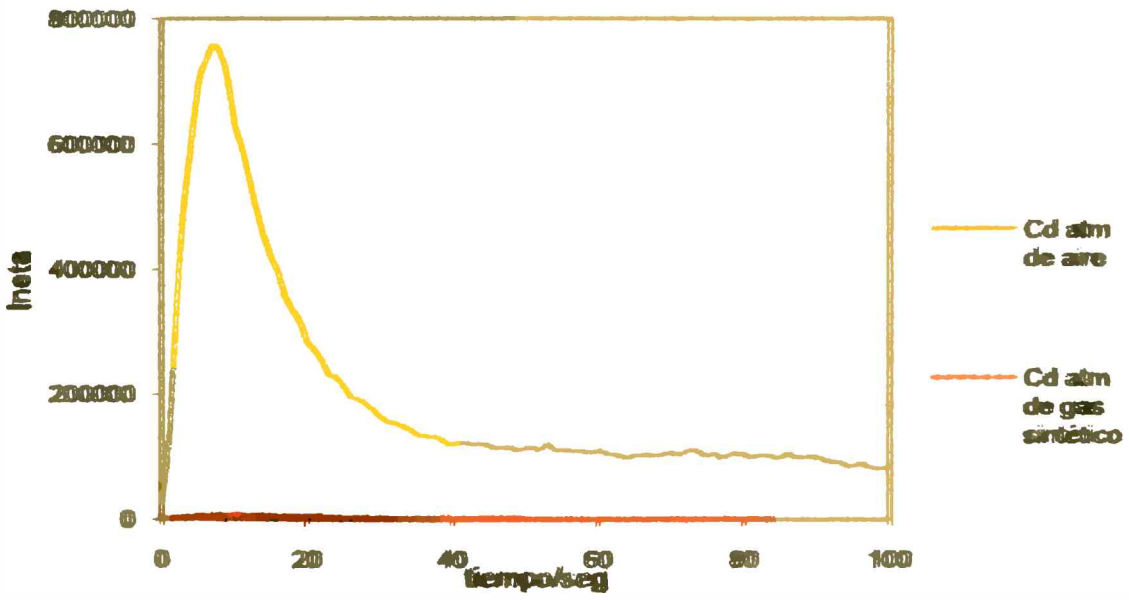


Figura III.29.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (intensidad neta) para el Cd en el gas de salida del reactor a 850°C. Atmósfera: aire y gas sintético. Conc. de Cd en las pastillas: 11273 ppm.*

En la Figura III.30. (comparación de (I – Ibco/Imáx – Ibco)) se puede observar una menor amplitud del pico obtenido bajo atmósfera de aire, lo que significa que este metal se vaporiza más rápidamente a esta temperatura. Los resultados obtenidos experimentalmente son contradictorios a los estudios termodinámicos; ya que en el caso de un exceso de agua presente en la atmósfera de combustión disminuyen la velocidad de vaporización del cadmio y la concentración del mismo en los gases de salida.

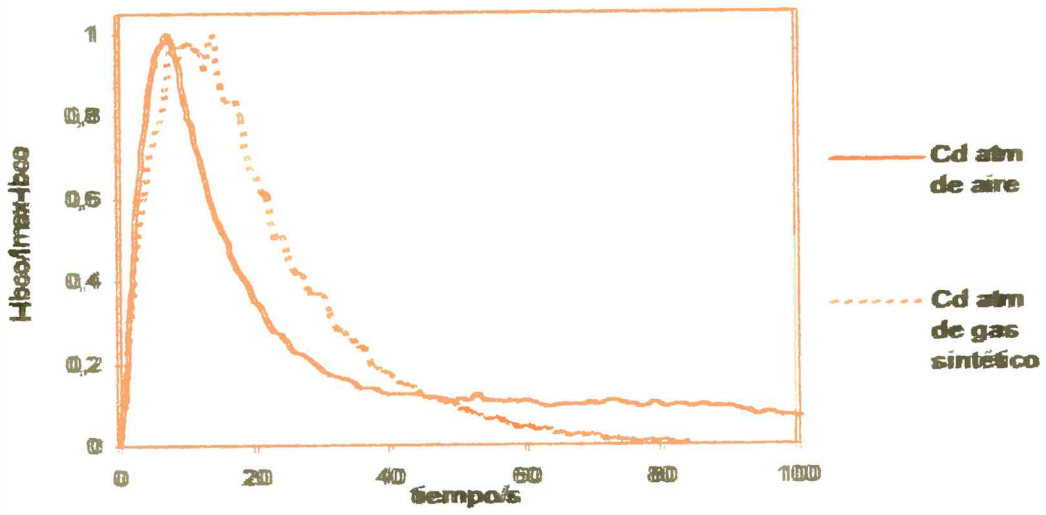


Figura III.30.: *Superposición de los resultados obtenidos en línea (I-Ibco/Imáx-Ibco) para el Cd en el gas de salida del reactor a 850°C. Atmósfera: aire y gas sintético. Conc. de Cd en las pastillas: 11273 ppm.*

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos durante la combustión a 850 °C de pastillas de barros impregnadas con soluciones de Pb y Zn, se puede observar que el primero no vaporiza en atmósfera de gas sintético y el segundo lo hace en una cantidad insignificante.

III.6. CONCLUSIONES

Debido a que en este capítulo se han tratado diversos temas, las conclusiones se dividirán en las siguientes partes:

- *Conclusiones provenientes de la caracterización de las cenizas.*
- *Conclusiones provenientes de los cálculos termodinámicos.*
- *Conclusiones provenientes de los análisis experimentales.*

A continuación, se expondrán las mismas en diferentes secciones.

III.6.1. Caracterización de las cenizas

De los análisis realizados para la caracterización de las cenizas, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- *Debido al alto porcentaje de Ca presente en las cenizas, y a pesar de la presencia de fósforo (cuya concentración es muy pequeña), se espera que parte de los óxidos de azufre formados durante la combustión sean retenidos por las mismas. Por otra parte, la acumulación de las mismas en el incinerador de lecho fluidizado favorecería la reducción, en parte, del desprendimiento de N_2O en los gases, sin incrementar significativamente las emisiones de NO_x, debido a la presencia de Fe_2O_3 y MgO en la composición de este residuo sólido proveniente de la combustión.*
- *Teniendo en cuenta los resultados de la determinación de concentraciones de metales en los barros cloacales provenientes de San Juan, y en sus cenizas, se puede observar que todos los metales, excepto el Hg que vaporiza, se encuentran mucho más concentrados en las cenizas (de 2 a 5 veces más concentrados), por lo que podemos decir que estos metales no volatilizan o condensan sobre las cenizas. Teniendo en cuenta la proporción de cenizas encontrada en los barros, es teóricamente imposible encontrar concentraciones mayores a dos veces que las encontradas en los barros. La heterogeneidad del material objeto de nuestro estudio puede explicar estos resultados.*
- *Las cenizas están compuestas principalmente de sílice, alrededor de 2/3 en peso, los otros dos óxidos importantes son Al_2O_3 y CaO. El As, Ni y Ti están localizados en la matriz no silícea de las cenizas, mientras que el Pb está bloqueado en esta matriz. Sólo una pequeña proporción de este metal se encuentra fuera de la matriz de la sílice. Estos resultados son confirmados por el test NEN ya que alrededor del 80% de este metal permanece retenido en la matriz mineral. El Cu, Fe y Zn se encuentran tanto en la matriz silícea como fuera de ella. El test holandés confirma los resultados con respecto al Zn. El Cr se encuentra en la matriz no silícea. Con respecto a los elementos menos concentrados, casi todo el Cd se encuentra fuera de la matriz silícea, lo cual es confirmado por el test de lixiviación DIN.*
- *De acuerdo a los resultados obtenidos por el test EPA TCLP 1311 y a los valores límites establecidos en el mismo, se puede considerar que las cenizas de los barros cloacales son productos no tóxicos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos metales son bioacumulables y que los tres metales estudiados se desprenden cuando estos residuos sólidos son atacados con agua destilada cuyo pH es mayor al agua de lluvia (test DIN).*

III.6.2. Análisis termodinámico

A fin de predecir el comportamiento de los distintos metales pesados *durante la combustión de los barros cloacales, se realizó un estudio termodinámico que permitió obtener las siguientes conclusiones, con respecto a los metales que no fueron estudiados experimentalmente:*

- *Debido al alto tenor de SiO_2 encontrado en las cenizas de los barros cloacales, la vaporización del arsénico aumentará. De acuerdo a los estudios termodinámicos, parte de este metal podrá condensar sobre las cenizas volantes a temperaturas menores a los 400 °C.*
- *Debido al alto contenido de Fe_2O_3 y SiO_2 presentes en las cenizas, el cobalto podrá quedar atrapado en la matriz mineral de las mismas. La proporción de Co que vaporice, condensará posteriormente sobre las cenizas volantes.*
- *El cromo difícilmente vaporizará durante el fenómeno de combustión de barros cloacales, siendo retenido en las cenizas.*
- *Teniendo en cuenta la composición de las cenizas y la interacción del cobre con el hierro, aluminio, silicio, presentes en las mismas, y el SO_2 presente en los gases de combustión, podemos decir que no existirá una vaporización importante del Cu, y si vaporiza condensará en 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 SO_2, existe la posibilidad de que parte del mercurio desprendido durante la combustión de barros cloacales, 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 en los lavadores húmedos los cuales son usados para la desulfurización.*
- *Teniendo en cuenta la existencia de Fe, Al, P y Si en las cenizas, como así también la posible presencia de SO_2 en los gases, podemos decir que parte del manganeso presente en los barros será retenido en las cenizas de fondo, y si volatiliza, condensará en las cenizas volantes.*
- *Se prevé una escasa vaporización del níquel debido al alto contenido de Fe_2O_3 y Al_2O_3 presentes en las cenizas, y a la presencia de SO_2 en los gases. Este elemento difícilmente podría vaporizar como cloruro, pero si esto ocurriera, se estima que condensará posteriormente sobre las partículas de las cenizas volantes.*
- *Teniendo en cuenta los diferentes estudios termodinámicos llevados a cabo sobre el comportamiento del antimonio durante la combustión, se prevé que el mismo vaporice condensándose en parte, sobre las partículas de las cenizas volantes.*
- *Se prevé que el selenio y el telurio vaporicen formando parte de la corriente gaseosa durante la combustión de barros cloacales.*

- *Debido a la composición encontrada en las cenizas de los barros y a la posibilidad de formación de SO_2 durante la combustión de los mismos, se prevé que el vanadio no vaporice en forma significativa.*

III.6.3. Análisis experimental

Teniendo en cuenta el análisis en línea del efluente gaseoso se observa que:

- *La concentración de los metales en los gases es máxima después de la introducción de la muestra. La cinética de vaporización de los metales pesados es muy rápida.*
- *Se ha encontrado una fuerte influencia de la temperatura sobre la velocidad de vaporización de los metales pesados. Al variar la temperatura del lecho fluidizado, trabajando con aire como gas de fluidización, se observa una mayor velocidad de vaporización de los tres metales estudiados a mayores temperaturas. Esto puede deberse a la mayor velocidad de combustión de los barros cloacales (materia orgánica). Además se observa un mayor pico de intensidad neta a mayores temperaturas, lo que hace suponer que existe una mayor vaporización de estos metales.*
- *Cuando se combustionaron pastillas impregnadas con $ZnCl_2$ a 650 °C, se observó un retraso en la salida de este metal en los gases de combustión. Todos los ensayos realizados a 650 °C muestran fluctuaciones en la intensidad medida de cada metal en el tiempo.*
- *De acuerdo a la comparación de las curvas de evolución en el tiempo de la intensidad de cadmio contenido en los gases de salida del reactor, cuando la fluidización fue realizada con aire y con gas sintético, se puede decir que una pequeña parte de los cloruros reaccionaron con el agua. Además la presencia del agua disminuyó su velocidad de vaporización. Estos resultados experimentales son contradictorios a los obtenidos en el estudio termodinámico. Dicha contradicción se explicaría debido a la influencia de la velocidad de difusión del cadmio a través de la matriz mineral.*
- *Trabajando con gas sintético, el cual simula la atmósfera existente en un combustor de residuos sólidos urbanos, se observó que el plomo no vaporizó, mientras que el zinc lo hizo en forma insignificante. Debido a que las pastillas de barros cloacales estaban impregnadas con los cloruros de cada metal, es claro que los mismos reaccionaron con el agua presente en el gas de fluidización, produciendo óxidos metálicos los cuales son retenidos en las cenizas.*

- *Los resultados obtenidos durante la combustión de barros cloacales a 850 °C en atmósfera de gas sintético, muestran que el Zn vaporiza ligeramente un poco más que el Pb.*
- *La especiación inicial de los metales pesados tiene una significativa influencia en su vaporización, las especies metálicas de origen subsisten y los cloruros son la única especie vaporizada.*

CAPÍTULO IV

DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE PÉRDIDA DE PESO DE LOS BARROS CLOACALES DURANTE LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN

IV.1. INTRODUCCIÓN

La cinética de descomposición de residuos es importante en el contexto de los procesos de conversión termoquímica con el objeto de producir energía. En el triángulo del calor, combustible y oxígeno, la velocidad de pérdida de masa debido a la descomposición térmica es indispensable.

La termogravimetría es un método interesante para determinar los perfiles de descomposición de un sólido en función de la temperatura, y obtener la cinética de su descomposición (Caballero et al. 1997a). Las velocidades de calentamiento en las experiencias termogravimétricas son bajas, por lo que esta técnica es usada para el estudio de las reacciones primarias, en la descomposición de sólidos, ya que su cracking es despreciable (Conesa et al. 1997).

Cuando esta cinética está disponible, por análisis termogravimétrico, se puede acoplar al balance de energía, el cual incluye la velocidad de transferencia de calor, e integrando, se obtiene la conversión en función del tiempo para la partícula de barro cloacal. Alternativamente, se puede realizar un análisis del scale-up a fin de estimar las constantes de varios procesos físicos. Este análisis de scale-up debe ser utilizado para integrar la cinética obtenida de la degradación térmica al comportamiento de los barros cuando son combustionados en un lecho fluidizado (Scott et al. 2007).

El objetivo propuesto para este capítulo fue determinar la cinética de pérdida de masa de los barros cloacales estudiados durante su pirólisis y combustión, a fin de incorporarlos posteriormente en el modelo de una partícula de barros cloacales.

Si bien la cinética de descomposición de los barros cloacales es específica del material utilizado, dado que existen numerosas referencias sobre este tipo de estudios, el primer paso llevado a cabo fue el análisis bibliográfico sobre estudios termogravimétricos de pirólisis y combustión.

El punto de partida para el estudio del barro específico fue la información experimental obtenida en una termobalanza. En la misma se llevaron a cabo estudios en atmósfera inerte, a efectos de comprender los procesos de pirólisis de los barros, y en atmósfera oxidante, donde se produce también la combustión, a diferentes velocidades de calentamiento.

El análisis de los resultados experimentales y la información extraída de la revisión bibliográfica permitió el planteo de diferentes esquemas cinéticos, tanto para la pirólisis como para la combustión. La etapa posterior ha sido el planteo de las expresiones cinéticas derivadas de cada esquema planteado.

Para cada esquema cinético se llevó a cabo el ajuste de los parámetros cinéticos correspondientes, mediante la minimización de una función objetivo que,

simultáneamente, se empleó para realizar la discriminación entre los distintos esquemas. Los resultados obtenidos se compararon con la información disponible en bibliografía, lo que permitió encuadrar el tipo de barro cloacal estudiado en este trabajo dentro del espectro referido en la literatura.

Se llevaron a cabo dos conjuntos de estudios experimentales. El primero se empleó esencialmente para discriminar entre diferentes esquemas cinéticos, mientras que con el segundo grupo se buscó un volumen adicional de información, a fin de obtener los parámetros cinéticos definitivos. El primer grupo se denominará "análisis termogravimétrico preliminar" y el segundo "análisis termogravimétrico definitivo".

Por otra parte, y a efectos de completar el estudio, se llevaron a cabo análisis térmicos diferenciales en el caso de pirólisis, a tres velocidades de calentamiento distintas, y en el caso de combustión sólo a una velocidad de calentamiento. Estos ensayos indican los cambios de energía que se producen durante la descomposición de los barros cloacales. La información obtenida al interpretar las variaciones de energía producidas en los distintos picos, durante la pirólisis y/o combustión, contribuyen a dar un mayor soporte al esquema de reacción planteado.

IV.2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO SOBRE CINÉTICA BASADA EN ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉRTICO DE LOS FENÓMENOS DE PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES

Si bien el número de trabajos que han empleado técnicas termogravimétricas para estudiar la descomposición de biomasa y/o carbón, por pirólisis y/o combustión, es muy extenso, para la revisión bibliográfica se ha retenido solamente aquellos trabajos que han empleado barros cloacales para su estudio, dado que constituyen la principal referencia para el estudio propuesto. Es obvio que algunos aspectos referidos a la técnica y/o esquemas cinéticos tienen numerosos puntos de contactos con los análisis llevados a cabo con otros tipos de materiales, pero se entiende que no ameritaba incluirse su revisión en este punto a fines de ser específico del sistema estudiado.

Si bien existe un importante número de trabajos donde se estudia la pirólisis de barros cloacales, no es factible encontrar una respuesta única, y definitiva, para el comportamiento de los mismos en este proceso. Esta afirmación se basa en dos consideraciones. Por una parte, existen diferencias intrínsecas entre los barros estudiados. Las mismas se pueden centrar en dos aspectos: el origen de los barros (esencialmente las distintas características de sus fuentes de origen, o sea las ciudades) y el tipo de tratamiento que han sufridos los residuos cloacales previo a la obtención del barro. Algunos autores (Font et al. 2001, Gomez-Rico et al., 2005) han tratado de establecer, con razonable éxito, la vinculación entre el origen de los barros y su comportamiento en los estudios termogravimétricos, tanto pirólisis como combustión. El segundo tipo de diferencias se centra en el tratamiento de la información obtenida en los estudios termogravimétricos. En este casos se encuentran trabajos que tienen un enfoque cuasi cualitativo, sobre el comportamiento de los barros ante diferentes condiciones de estudio, mientras que en otros casos hay un enfoque cuantitativo, orientado a la obtención de expresiones cinéticas capaces de representar el proceso estudiado. En este último caso se suele buscar la identificación del número de fracciones que componen los barros, cuál es el posible esquema cinético que siguen dichas fracciones en su proceso de descomposición, que tipo de ley cinética siguen estos procesos y, finalmente, surge la cuestión de cómo obtener, a partir de los datos experimentales, el mejor conjunto de parámetros cinéticos de las leyes postuladas. Un aspecto adicional, que en algunos casos se trata de establecer, es identificar cual es el origen en los barros de cada fracción que conforman los mismos. En función del rango de temperatura de descomposición, puede intentar

identificarse si se trata de materiales como celulosa, hemicelulosa, etc, o bien cierto tipo de polímeros.

El número de trabajos donde se ha estudiado la combustión de barros clacales es mucho menor. Font et al (2001) señalaron que "No studies have been found considering thermograms or descomposition rates for the combustion of sewage sludge". Aunque a partir del momento de esta afirmación se han realizado contribuciones sobre la combustión de barros cloacales, su número, contando con información cuantitativa detallada, es muy limitado. La problemática en el caso de la combustión es análoga a la señalada previamente para la pirólisis, con las posibles razones para no contar con una respuesta única y definitiva sobre el fenómeno, pero teniendo en cuenta que el proceso de combustión es más complejo que el de pirólisis, ya que en principio abarca a este último.

A continuación se revisarán brevemente las principales contribuciones en cada tipo de estudio, pirólisis y combustión.

IV.2.1. Pirólisis de barros cloacales

Las curvas de pirólisis obtenidas por Font et al. (2001) mostraron una tendencia de descomposición que comenzó a 250 °C, fue máxima en 300-400 °C disminuyendo sobre los 450 °C. La fracción de peso a los 600 °C varió entre los 0.48 y 0.65. De acuerdo a los picos encontrados en las curvas diferenciales de los análisis termogravimétricos (DTG), consideran que existen tres fracciones en la muestras originales de barros: una pequeña fracción que se descompone entre los 200-300 °C (materiales biodegradables), una fracción intermedia mayor que se descompone entre los 300 y 400-450 °C (polímeros orgánicos presentes en las células procedentes de la estabilización o polímeros naturales), y otra pequeña fracción que se descompone sobre los 450 °C (materiales no biodegradables como los materiales celulósicos).

Calvo et al. (2004) plantearon un modelo de pirólisis donde consideraron que los barros están constituidos por tres fracciones que reaccionan en forma paralela e independiente, el orden de dicha reacción es n:

$$F_1 \longrightarrow (1-s_1)V_1 + s_1S_1$$

$$F_2 \longrightarrow (1-s_2)V_2 + s_2S_2$$

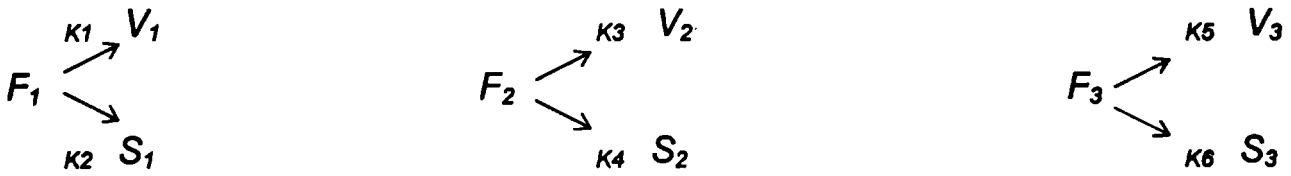
$$F_3 \longrightarrow (1-s_3)V_3 + s_3S_3$$

Font et al. (2005) realizaron un estudio muy completo de la pirólisis de dos barros cloacales que han sufrido diferentes tipos de tratamientos. Plantearon, como

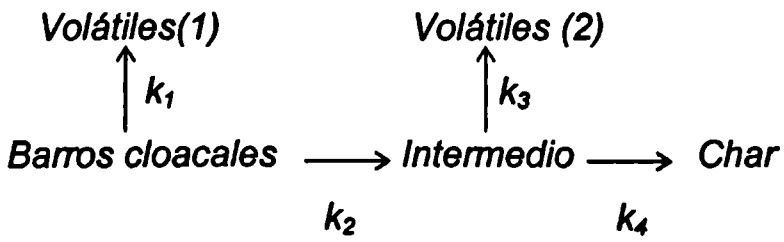
Calvo et al. (2004), un esquema con tres fracciones que se descomponen en forma paralela. Obtuvieron toda la información cuantitativa de los parámetros cinéticos del sistema. A modo de ejemplo, se señala que las energías de activación, de uno de los barros estudiados, el identificado como barro A "estabilizado no aeróbicamente", fueron de 103.9, 169.7 y 209.4 kJ/mol para cada una de las tres fracciones consideradas, con órdenes de reacción de 4.13, 4.26 y 0.92 respectivamente. Los autores también atribuyen a cada fracción identificada un tipo de material de origen (hemicelulosa, células muertas, material celulósico), a partir de comparar los valores de los parámetros cinéticos de cada fracción, y su rango de descomposición, con información bibliográfica.

Folgueras et al. (2005) observaron que la pirólisis de los barros cloacales secos presentó curvas termogravimétricas generalmente con dos picos, dependiendo de las características de los barros. Plantearon un esquema de reacción con una serie de reacciones de devolatilización consecutivas de orden uno.

Por otra parte, Conesa et al. (1997) describieron la pirólisis de los barros cloacales en función de 3 fracciones orgánicas que se descomponen en reacciones paralelas (todas de primer orden). La pérdida de peso que se presentó a temperaturas mayores de los 550 °C correspondió a la descomposición de carbonatos de magnesio y calcio por lo que no se consideraron en el modelo. Plantearon el siguiente esquema de reacción:



Dümpelmann et al. (1991), estudiaron la cinética de pirólisis de barros cloacales por análisis termogravimétrico y encontraron que las curvas dm/dt vs. temperatura presentaban dos principales reacciones globales bajo y sobre los 600 °C. Propusieron el siguiente mecanismo de reacción:



Los barros se descomponen a través de reacciones competitivas para producir volátiles (1) y un sólido intermedio, el cual a su vez también se descompone mediante

reacciones competitivas para producir volátiles (2) y char. Este modelo también fue usado por Scott et al. (2006).

Ledakowicz et al (2002) estudiaron la pirólisis de un barro de una ciudad de Polonia. Propusieron la existencia de seis fracciones, aunque las únicas significativas en tanto se trate de materiales orgánicos que se descomponen son las cuatro intermedias. El primer pico, y primera fracción, se detectó cerca de los 100 °C, el cual típicamente se atribuye a la eliminación de agua residual, y el último pico, y última fracción, se produjo a los 700 °C, que es normalmente atribuible a una descomposición de carbonatos. Analizaron diferentes esquemas cinéticos, ya sea partiendo de un único material que se descompone, siguiendo, para su descomposición diferentes alternativas, o planteando la existencia de seis fracciones (en este caso incluyen todos los picos mencionados previamente).

Thipkhunthod et al. (2006) estudiaron las características de la pirólisis hasta 880 °C de diferentes barros cloacales, incluyendo los provenientes de una planta de tratamientos de residuos líquidos industriales y hospitalarios mediante análisis termogravimétricos. Los barros presentaron 5 tipos de comportamiento de descomposición a saber:

Tipo I: *El principal paso de descomposición o pirólisis comenzó después de la deshidratación sobre los 200 °C. Los perfiles de descomposición presentaron un pico principal a los 299 °C, dicha descomposición finalizó a los 550 °C. Esta transformación en conjunto (excluyendo la deshidratación), fue considerada como un solo paso con una pérdida de masa mayor al 80%.*

Tipo II: *Su comportamiento fue similar al anterior hasta los 400 °C. La curva DTG presentó un pico a 292 °C. A altas temperaturas, el perfil de descomposición presentó otro pico a 488 °C. Ambos picos representaron aproximadamente el 50 y el 30% de la pérdida de masa total respectivamente.*

Tipo III: *Una descomposición principal ocurrió a los 301 °C y la segunda descomposición a los 458 °C. Este comportamiento fue similar al tipo II pero estos barros presentaron en su descomposición un tercer pico a los 700 °C, el cual representa el 15-20 % (degradación del carbonato de calcio).*

Tipo IV: *La descomposición se produjo en tres pasos, el primero a los 293 °C, el principal paso de descomposición se produjo a los 388 °C y se observó otro a los 481°C.*

Tipo V: *La pérdida de masa en el paso de secado fue más alta que en los otros tipos de barros, correspondiendo a la humedad determinada en el análisis aproximado.*

Luego se encontró en las curvas DTG otro pico a los 255 °C, temperatura más baja de lo usual y el último ocurrió a los 397 °C.

Estos autores plantearon esencialmente dos tipos de modelos cinéticos para la descomposición de barros cloacales, a saber:

Modelo de un componente simple en general. *Los barros son considerados como una sola fracción que se descompone en un solo paso sobre un determinado rango de temperatura. Los barros tipo I fueron descriptos por este modelo.*

Modelo multicomponente. *Asume que la descomposición de los barros resulta de la descomposición de un producto multicomponente en etapas separadas. Los barros tipo II, III y V se describieron mediante este tipo de modelo, considerando que los barros cloacales están formados por 2 fracciones. Los barros tipo IV se consideraron formados por 3 fracciones.*

De acuerdo con los estudios realizados por Galbács et al. (1998), la pirolización de la materia orgánica de los barros cloacales se produce entre los 200 y 560 °C. En este periodo observaron la evolución de CO_2, fragmentos C-H, O y H_2O. En el último pico observaron el desprendimiento de CO_2 que los autores denominan "inorgánico" (entre 600 y 780 °C), lo cual confirma la suposición de que la pérdida de peso producida en ese rango de temperatura es debida a la descomposición de carbonatos.

IV.2.2. Combustión de barros cloacales

La diferencia en el comportamiento de las curvas de pirólisis y combustión fue estudiada por termogravimetría, para diferentes tipos de barros cloacales, por Font et al (2001) y Gómez-Rico et al. (2005). Diferencias notables se observaron durante pirólisis o combustión para cada grupo de lodos. Font et al. (2001) concluyeron que la descomposición térmica observada tanto durante la pirólisis como durante la combustión puede ser relacionado con el origen de la muestra. Gómez - Rico et al.. (2005) observaron tres comportamientos diferentes entre 200 °C y 700 °C:

1) *La curva de combustión se encuentra debajo de la curva de pirólisis y paralela a ella hasta altas temperaturas. En este caso, el proceso de combustión puede considerarse como una pirólisis oxidativa (no existe formación de char), o el char formado se oxida simultáneamente a su formación. En este último caso, la energía de combustión del último residuo debe ser baja.*
2) *Las curvas de pirólisis y combustión se encuentran superpuestas hasta los 420-470 °C. Luego, la curva de combustión cae fuertemente debajo de la curva de pirólisis. En este caso, la combustión consiste en una pirólisis con formación de char a bajas temperaturas, y combustión de char a temperaturas mayores.*

3) *Las curvas de pirólisis y combustión coinciden hasta aproximadamente los 400 °C, luego la curva de combustión se encuentra por debajo de la curva de pirólisis, existiendo una pirólisis oxidativa antes de la combustión del char. Este comportamiento es intermedio entre los otros dos y Gomez-Rico et al. lo denominan (1/2).*

Font et al. (2005) plantean dos modelos alternativos siguiendo, de alguna manera dos de estos comportamientos.

El modelo planteado para el primer caso supone que cada uno de los componentes de los barros cloacales, reaccionan con el oxígeno dando un residuo inerte:

$S_1 + O_2 \longrightarrow Volátiles_{11} + Residuo_{11}$
$S_2 + O_2 \longrightarrow Volátiles_{21} + Residuo_{21}$
$S_1 + O_2 \longrightarrow Volátiles_{31} + Residuo_{31}$

El modelo planteado para el segundo caso supone que cada fracción que compone los barros cloacales, reaccionan con el oxígeno dando un residuo, el cual también se descompone en presencia de este gas:

$S_1 + O_2 \longrightarrow Volátiles_{11} + Residuo_{11}$
$Residuo_{11} + O_2 \longrightarrow Volátiles_{12} + r_{12}\, Residuo_{12}$
$S_2 + O_2 \longrightarrow Volátiles_{21} + Residuo_{21}$
$Residuo_{21} + O_2 \longrightarrow Volátiles_{22} + Residuo_{22}$
$S_1 + O_2 \longrightarrow Volátiles_{31} + Residuo_{31}$
$Residuo_{31} + O_2 \longrightarrow Volátiles_{32} + Residuo_{32}$

Calvo et al. (2004) estudiaron las características del proceso de calentamiento de barros cloacales y su cinética en atmósferas oxidante, modelaron matemáticamente la descomposición mediante un conjunto de reacciones paralelas e independientes. Supusieron que el material está constituido por 4 fracciones, entre las cuales incluyeron la caída de peso por pérdida de humedad y volátiles muy livianos (la misma se presenta a una temperatura de 100°C aproximadamente).

Stolarek y Ledakowicz (2001) realizaron un estudio de pirólisis, combustión y gasificación de dos barros cloacales de diferentes orígenes. La información suministrada es algo limitada, pero al menos en uno de los casos (barros de una ciudad de Polonia) no parece haber diferencia para las curvas de pirólisis y combustión. Para la combustión de uno de los barros dividen el rango de temperatura

estudiado (entre 30 y 1000°C) en cuatro sectores, que eventualmente podrían corresponder a fracciones, pero un solo rango abarca entre 200 y 680°C, que es donde otros autores suelen identificar todos los fenómenos de mayor interés.

IV.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS PRELIMINARES DE LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE LOS BARROS CLOACALES. DISTINTOS ESQUEMAS DE REACCIÓN PLANTEADOS

Los análisis termogravimétricos preliminares se llevaron a cabo con el objetivo de determinar las distintas fracciones de los barros cloacales y el esquema de reacción de los mismos durante la pirólisis y combustión. Estos análisis se realizaron con barros previamente secados a 105 °C. Los ensayos destinados al estudio de la pirólisis se realizaron bajo atmósfera inerte (N_2), a tres velocidades de calentamiento, que fueron 5, 10 y 15 °C/min. Adicionalmente se realizó un ensayo bajo atmósfera oxidante (aire) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las diferentes pruebas fueron realizadas usando muestras cuyo peso osciló entre 64.28–77.92 mg en una termobalanza Netzsch STA 409 PC/PG. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras IV.1. a IV.4.

En todas las Figuras donde se representa la velocidad de caída de peso en función de la temperatura (curvas DTG), tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante, se pueden observar dos características comunes. Por una parte existe pico entre aproximadamente los 77 y los 101 °C, correspondiente a una pérdida de peso debido al desprendimiento de humedad residual de los barros o a la emisión de materiales volátiles muy livianos (Calvo et al. 2004). Del conjunto de los ensayos se desprende que la caída de peso en este primer pico es de aproximadamente 2.7 %. Por otra parte, también se observa, en todos los ensayos, la aparición de un último pico, entre aproximadamente los 675 y 725 °C, con una pérdida de peso promedio del orden del 3.3%. Este pico correspondería principalmente a la descomposición de carbonatos (Caballero et al. 1997b).

Las otras variaciones de peso son atribuibles a los procesos de pirólisis y/o combustión, dependiendo del ensayo, del material orgánico de los barros.

***Pirólisis**: En todos los experimentos de pirólisis, se puede observar en las curvas DTG, tres picos diferentes a los mencionados anteriormente, entre 290 y 450°C, mostrando que este fenómeno se produce a través de un mecanismo que comprende varios pasos o diferentes fracciones de sólido (Figuras IV.1. a IV.3.). Este comportamiento, donde no hay un único material que se descompone en una etapa es*

típico de barros cloacales, como se señaló en la revisión bibliográfica. El primer pico ocurre entre 290 - 295 °C dependiendo de la velocidad de calentamiento. La pérdida de peso promedio es de 8.6 % (considerando los tres experimentos). En las Figuras IV.1. a IV.3. se puede observar que el segundo pico ocurre entre 350 y 361 °C y el tercero entre los 440 y 450 °C. Las pérdidas de peso aproximadas correspondientes a estos dos picos son 11.7 y 10.0 % respectivamente.

La velocidad de pérdida de peso aumenta en valor absoluto desde, aproximadamente, los 150 °C (para una velocidad de calentamiento igual a 5 °C/min) y los 175 °C (para las velocidades de calentamiento de 10 y 15 °C/min), hasta los 341 a 357 °C (para cada una de las velocidades de calentamiento) y luego disminuye. Estas observaciones son coincidentes con las señaladas por Wherther et al. (1995), quienes señalan que la pirólisis de los barros cloacales comienza alrededor de los 150 °C, es decir cuando comienza a aumentar la velocidad de pérdida de peso.

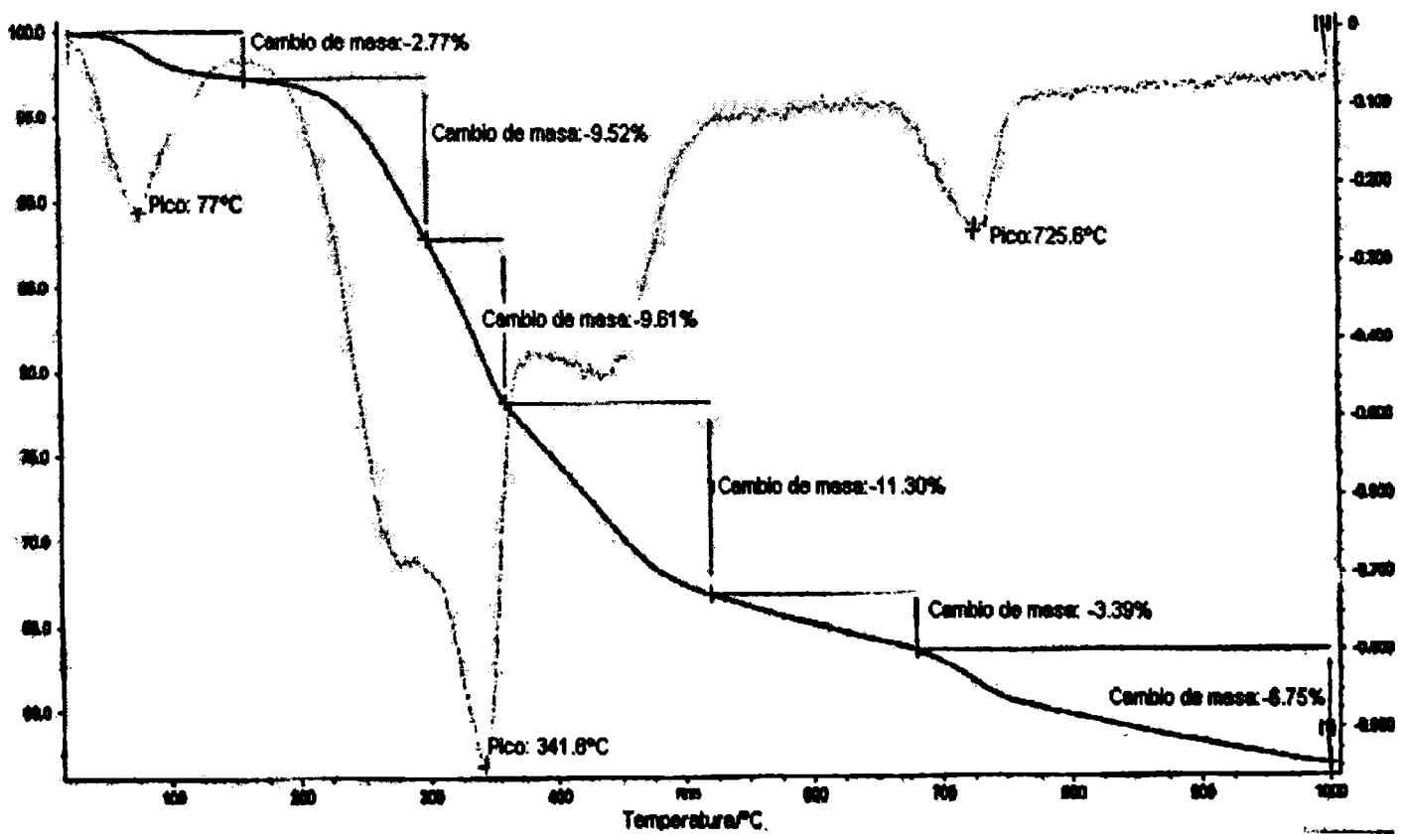


***Figura IV.1.**: Porcentaje de masa y dm/dt vs. temperatura (en °C) para una velocidad de calentamiento de 5 K/min bajo atmósfera de N_2.*

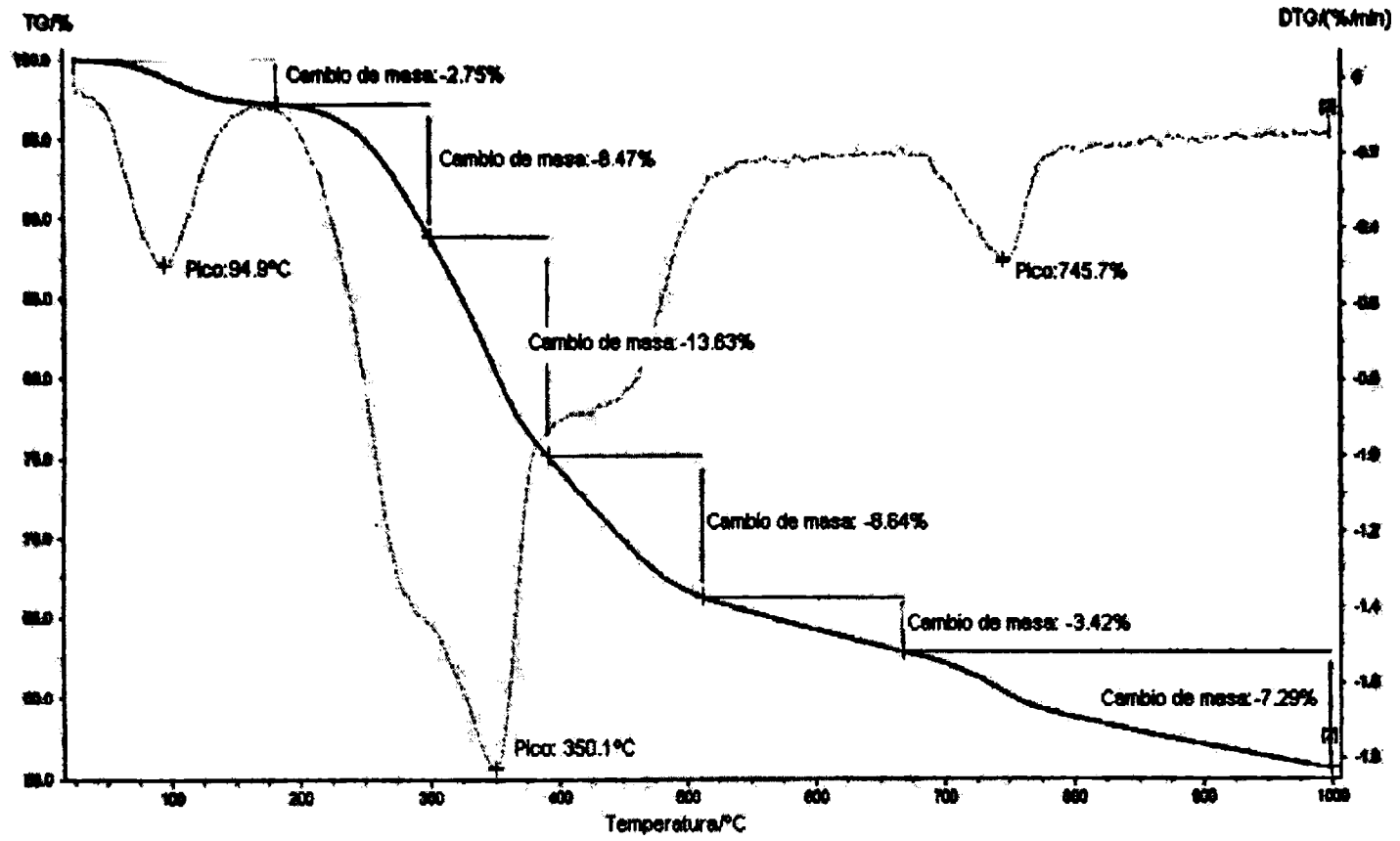


Figura IV.2.: *Porcentaje de masa y dm/dt vs. temperatura (en °C) para una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo atmósfera de N_2.*

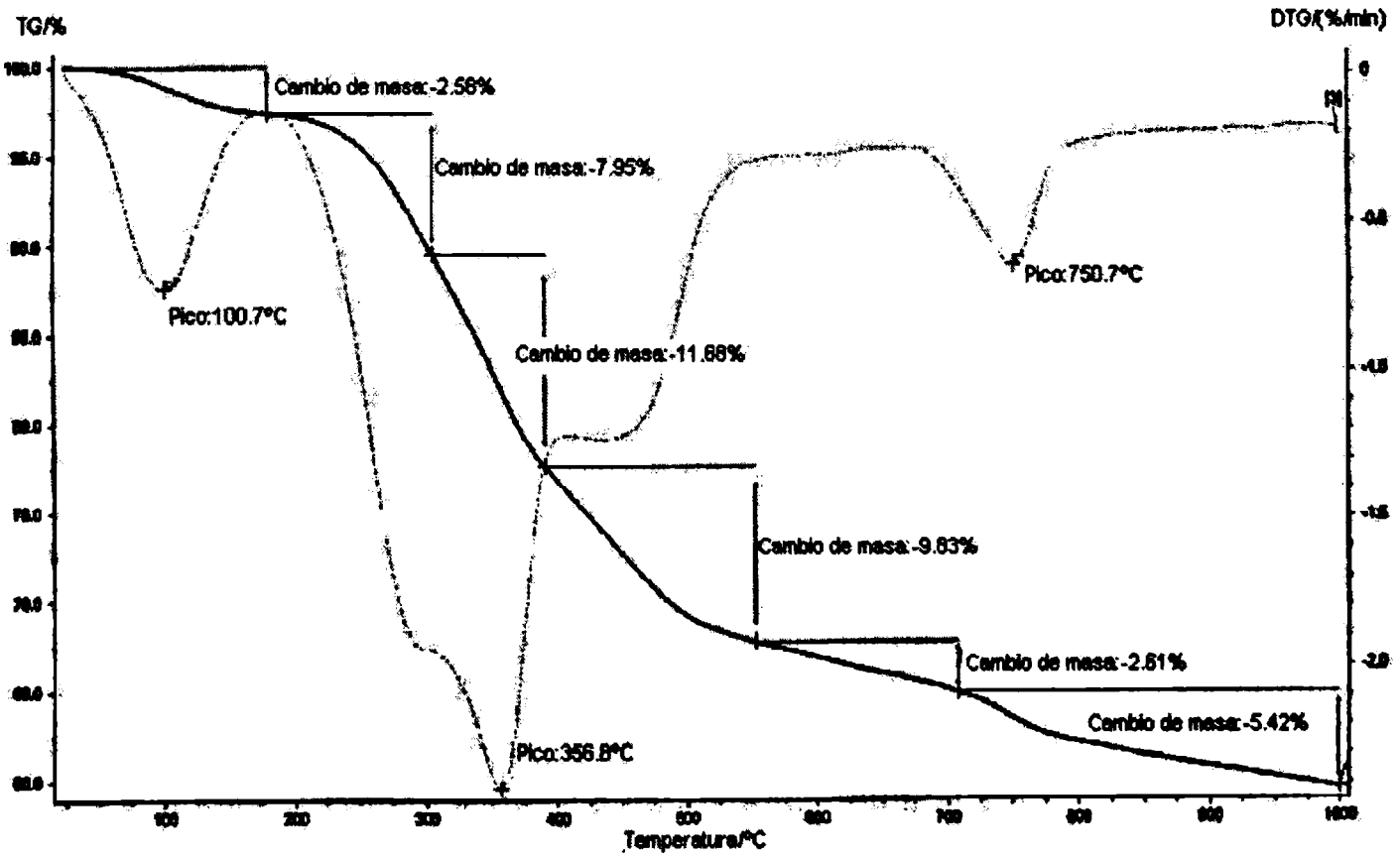


Figura IV.3.: *Porcentaje de masa y dm/dt vs. temperatura (en °C) para una velocidad de calentamiento de 15 K/min bajo atmósfera de N_2.*

Combustión: *En la Figura IV.4. se puede observar que, descartando el primer y último pico, existen tres picos entre 259 y 450 °C. Los primeros dos picos aparecen muy próximos entre sí, los mismos se encuentran a 259.5 y 276.4 °C, respectivamente. La pérdida de peso para ambos es de 22.2 %. El tercer pico aparece alrededor de los 435°C y la pérdida de peso producida en esta ocasión es de 22.0 %.*

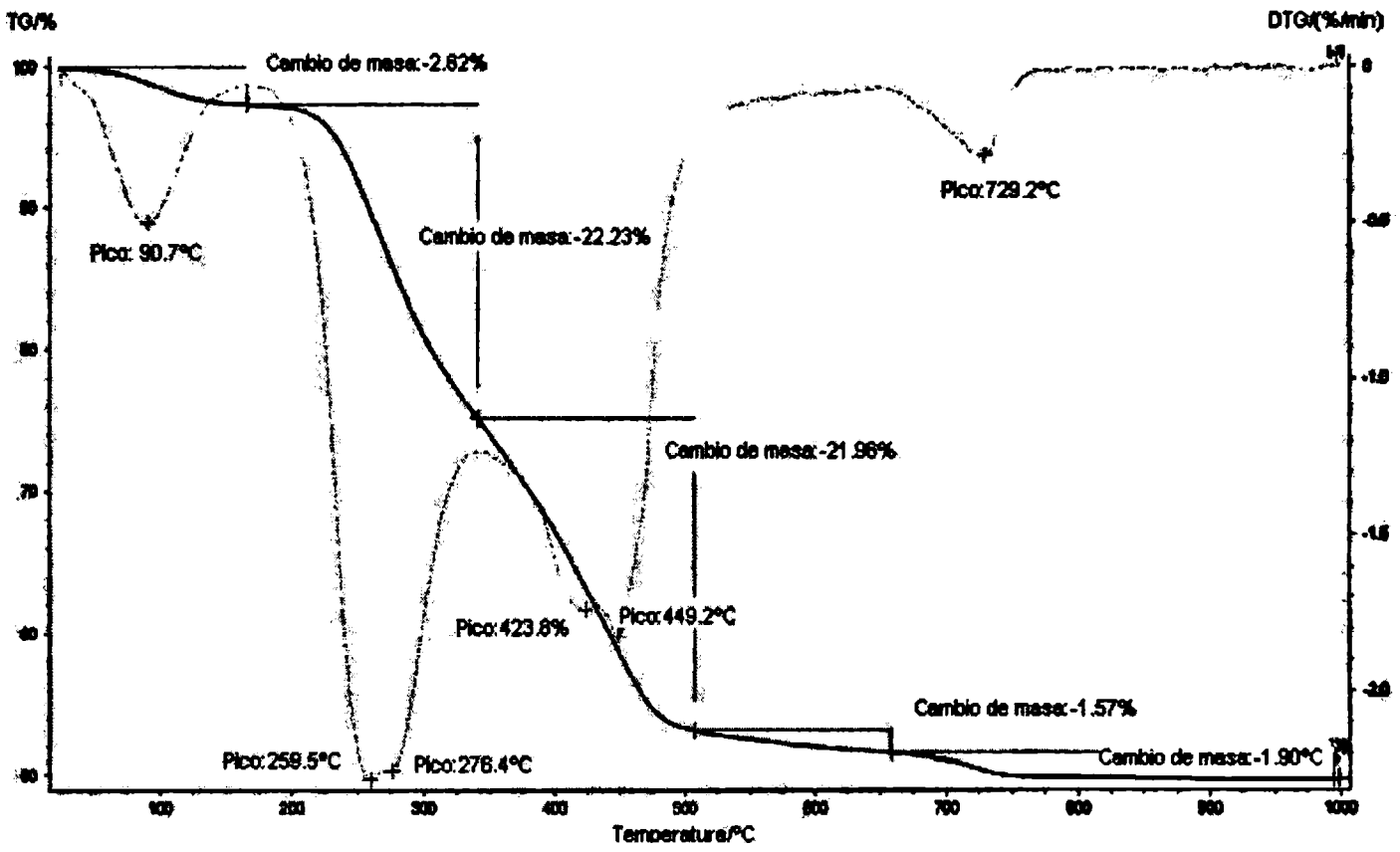


Figura IV.4.*: Porcentaje de masa y dm/dt vs. temperatura (en °C) para una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo atmósfera de aire.*

IV.3.1. Diferentes esquemas planteados de reacción de pirólisis y combustión de barros cloacales basados en los análisis termogravimétricos preliminares

Con el objetivo de plantear los distintos esquemas de reacción, no se tuvieron en cuenta ni el primer ni el último pico, ya que los mismos no corresponden a la descomposición de materia orgánica. Además la pérdida de peso presentada en ambos es muy pequeña.

Cuando se comparan las curvas donde se representa la caída de peso vs. temperatura (curvas termogravimétricas, TG), obtenidas tanto para pirólisis como para combustión a una velocidad de calentamiento igual a 10 °C/min (Figura IV.5.), se puede observar que la curva experimental de combustión se encuentran por debajo de la curva de pirólisis y es paralela a ella hasta altas temperaturas. Estas curvas se corresponden razonablemente con el primer grupo de los tres propuestos por Gómez-Rico et al. (2005). Asimismo, las curvas obtenidas son análogas a las del ejemplo "sewage sludge 7" presentada por Font et al. (2001).

La evidencia experimental indica que hay más de una fracción presente en los barros estudiados. Font et al. (2005) han estudiado barros con un comportamiento similar, aunque no idéntico, al presentado por los barros de San Juan durante estos procesos. Ellos proponen la descomposición de tres fracciones durante la pirólisis y una pirólisis oxidativa para cada una de las fracciones durante la combustión, entendiéndose por pirólisis oxidativa la reacción de estas fracciones con el oxígeno sin formación de char. La posibilidad de una pirólisis oxidativa para, al menos alguna de las fracciones, se refuerza al comparar los resultados obtenidos con las conclusiones de Font et al (2001) quienes al referirse a la muestra "sewage sludge 7" concluyen que para barros estabilizados no aeróbicamente puede encontrarse la existencia de pirólisis oxidativa. Coincidentemente, la muestra de barros empleada en estudio tiene ese tipo de tratamiento.

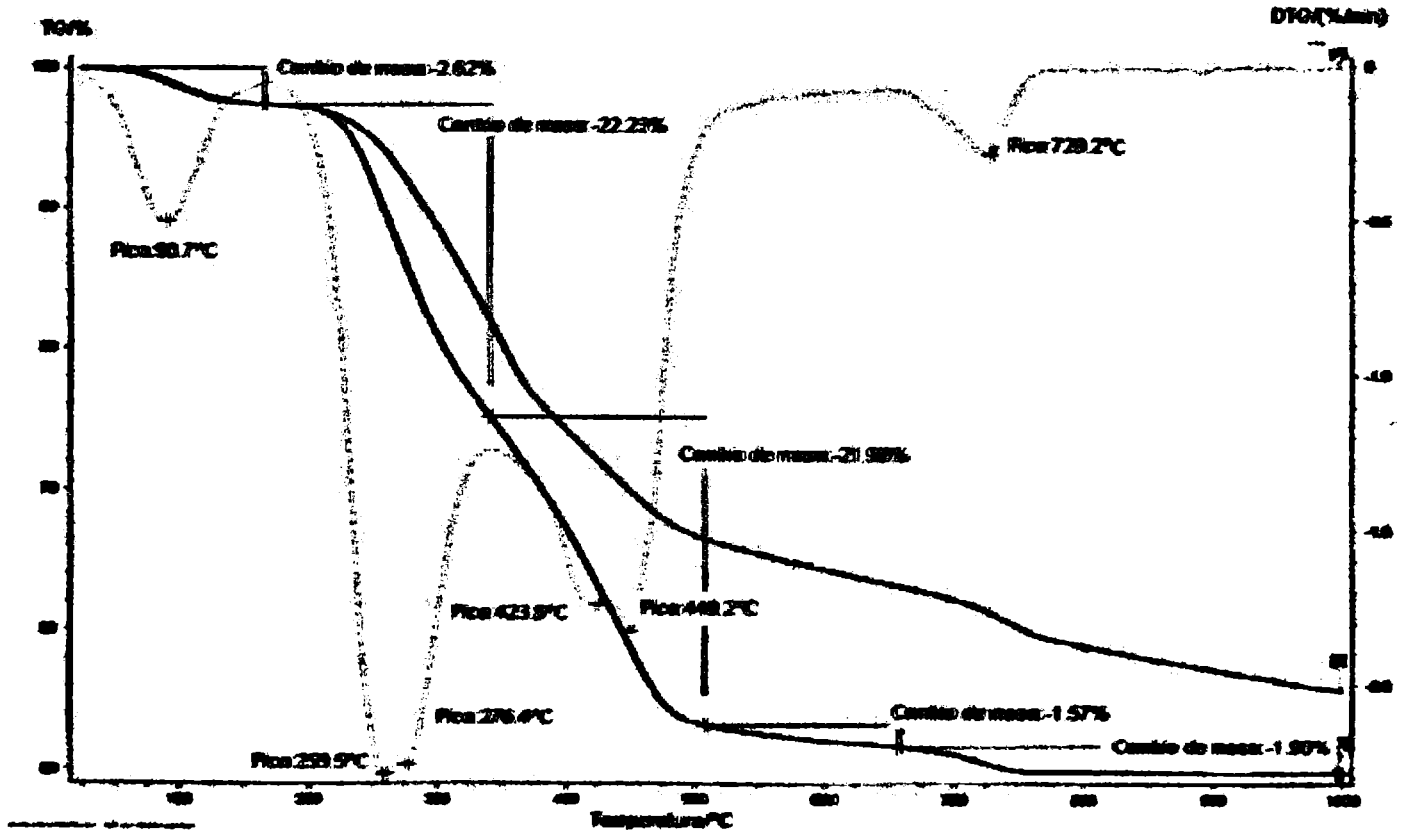


Figura IV.5.: *Comparación del cambio de masa en función de la temperatura para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de aire y atmósfera inerte.*

Teniendo en cuenta la evidencia experimental, que orienta hacia un tipo de esquema cinético, y considerando la bibliografía existente, se plantearon tres esquemas de reacción a saber:

Esquema 1

Este caso corresponde a la situación más directa, donde hay pirólisis con formación de char y luego combustión del mismo.

En este caso se supone que los barros están compuestos por tres fracciones F_i (i = 1, 2, 3). Estas fracciones se descomponen en atmósfera inerte de acuerdo a:

$$F_1 \longrightarrow (1-s_1)V_1 + s_1S_1 \qquad (I)$$
$$F_2 \longrightarrow (1-s_2)V_2 + s_2S_2 \qquad (II)$$
$$F_3 \longrightarrow (1-s_3)V_3 + s_3S_3 \qquad (III)$$

donde F_i es una fracción de los barros (de masa W_i), V_i los gases y volátiles producidos, S_i el residuo sólido formado por descomposición de esta fracción y s_i el coeficiente estequiométrico del residuo sólido. Durante la combustión, los residuos sólidos (o char formado) se oxidan de acuerdo a las siguientes reacciones:

$$s_1 S_1 \xrightarrow{O2} (1-s'_1)V'_1 \qquad (IV)$$
$$s_2 S_2 \xrightarrow{O2} (1-s'_2)V'_2 \qquad (V)$$
$$s_3 S_3 \xrightarrow{O2} (1-s'_3)V'_3 \qquad (VI)$$

Esquema 2

En este caso se supone también que los barros están compuestos por tres fracciones las cuales se descomponen en atmósfera inerte de la misma forma que en el caso del Esquema 1, es decir que sigue las reacciones (I), (II) y (III).

A fin de explicar que el tercer pico, durante la descomposición de los barros en atmósfera oxidante, se acerca al segundo durante el análisis termogravimétrico, se supone que la segunda fracción se descompone en atmósfera inerte, mientras que es oxidada sin descomposición previa durante la combustión (pirólisis oxidativa) y los residuos sólidos resultantes de las reacciones (I) y (III) también son oxidados (Font et al., 2005). Esto puede escribirse:

$$s_1 S_1 \xrightarrow{O2} (1-s'_1)V'_1 \qquad (VII)$$
$$F_2 \xrightarrow{O2} (1-s^c_2)V^c_2 + s^c_2S^c_2 \qquad (VIII)$$
$$s_3 S_3 \xrightarrow{O2} (1-s'_3)V'_3 \qquad (IX)$$

Esquema 3

En este esquema, se supone que los barros cloacales están compuestos por dos fracciones. La primera fracción se descompone en atmósfera inerte, y el sólido producto de esta descomposición también lo hace durante la pirólisis, resultando así la aparición del tercer pico en los análisis termogravimétricos. Se propone el siguiente esquema para la pirólisis:

$$F_1 \longrightarrow (1-s_1)V_1 + s_1S_1 \qquad (X)$$

$$s_1S_1 \longrightarrow (1-s'_1)V'_1 \qquad (XI)$$

$$F_2 \longrightarrow (1-s_2)V_2 + s_2S_2 \qquad (XII)$$

En atmósfera oxidante, este sólido intermedio reacciona con el oxígeno sin descomposición previa, y el residuo sólido formado a partir de la segunda fracción, también es oxidado. El siguiente esquema cinético representa lo expuesto anteriormente:

$$s_1 S_1 \xrightarrow{O2} (1-s^c_1)V^c_1 \qquad (XIII)$$

$$s_2 S_2 \xrightarrow{O2} (1-s'_2)V'_2 \qquad (XIV)$$

En todos los casos, se considera que las fracciones V'_i, y V^c_1 sólo incluyen la masa desprendida de los correspondientes residuos sólidos, la cual es diferente del total de gases más volátiles que evoluciona durante la combustión, ya que éste último incluye la contribución del oxígeno.

IV.3.2. Desarrollo de los distintos esquemas cinéticos de pérdida de peso de los barros cloacales durante el tratamiento térmico

En esta sección se deducen las ecuaciones generales que describen la cinética de pérdida de peso en el tiempo, cuando para ello se utilizan resultados de análisis termogravimétricos. Además, se describen las ecuaciones utilizadas en cada esquema tanto para el fenómeno de pirólisis como de combustión.

Para presentar el desarrollo, a efectos de hacerlo en forma simplificada, se considera que existe una única fracción de material orgánico que se descompone. Posteriormente, se llevará a cabo la extensión a la situación real, donde se asume que el material está compuesto por varias fracciones que se descomponen.

La proporción no descompuesta y el residuo sólido formado durante la descomposición de la fracción i, no pueden diferenciarse en un análisis

termogravimétrico, ya que éste sólo proporciona información sobre la pérdida de peso de la muestra. Inicialmente la fracción másica w_{0i} de cada fracción F_i se define:

$$w_{0i} = \frac{W_{0i}}{W_0} \qquad (IV.1.)$$

Los resultados termogravimétricos grafican la fracción de masa de la fracción i, es decir el peso de la fracción, Wi, sobre el peso inicial total de la muestra:

$$w_i = \frac{W_i}{W_0} \qquad (IV.2.)$$

Si se considera que los barros están formados por sólo una fracción, la ecuación cinética involucrada en la evolución de masa del sólido durante su descomposición es la siguiente, siendo el orden de la reacción igual a n (Conesa et al, 2001):

$$\frac{dw_F}{dt} = -kw_F^n \qquad \text{para F} \qquad (IV.3.)$$

$$\frac{dw_S}{dt} = skw_F^n \qquad \text{para el residuo sólido} \qquad (IV.4.)$$

Debido a la información que proporciona la termobalanza, la fracción másica w medida a cualquier tiempo t está dada por la ecuación:

$$w = w_F + w_S \qquad (IV.5.)$$

Y puede escribirse:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dw_F}{dt} + \frac{dw_S}{dt} = -kw_F^n(1-s) \qquad (IV.6.)$$

Por otra parte, la fracción en peso del sólido formado (w_S) es igual al producto de la fracción en peso del sólido descompuesto ($1 - w_F$) por el coeficiente estequiométrico (s):

$$w = w_F + w_S = w_F + s(1 - w_F) \qquad (IV.7.)$$

Por lo tanto w_F es:

$$w_F = \frac{w - s}{1 - s} \qquad (IV.8.)$$

Cuando toda la fracción es descompuesta, a tiempo infinito, la fracción en peso (w_∞) es igual al coeficiente estequiométrico del sólido formado (s):

$$s = w_\infty \qquad (IV.9.)$$

Introduciendo las Ecuaciones (IV.7.), (IV.8.) y (IV.9.) en la Ecuación (IV.6.) obtenemos:

$$\frac{dw}{dt} = -k\left(\frac{w - w_\infty}{1 - w_\infty}\right)^n (1 - w_\infty) \qquad (IV.10.)$$

Definiendo k´ como:

$$k' = \frac{k}{(1 - w_\infty)^{n-1}} \qquad (IV.11.)$$

Luego, la expresión de la velocidad de descomposición se puede escribir como:

$$\frac{dw}{dt} = -k'(w - w_\infty)^n \qquad (IV.12.)$$

donde w representa la fracción en peso del sólido medida en cualquier tiempo t sobre la masa inicial de la muestra de barro. k´ se puede expresar por medio de la ley de Arrhenius:

$$k' = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \qquad (IV.13.)$$

donde k_0 es el factor preexponencial y E la energía de activación.

La extensión a varias fracciones (N) se realiza asumiendo una contribución de cada fracción del material original, w_{0i}, de la siguiente manera:

$$w_0 = \sum_{i=1}^{N} w_{i0} \qquad (IV.14.)$$

Obviamente:

$$w = \sum_{i=1}^{N} w_i \qquad \text{a cualquier tiempo} \qquad (IV.15.)$$

$$\frac{dw}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \frac{dw_i}{dt} \qquad (IV.16.)$$

La variación de masa de cada una de las tres fracciones consideradas es:

$$\frac{dw_i}{dt} = -k_i'(w_i - w_{i\infty})^{ni} \qquad (IV.17.)$$

$$\frac{dw}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \frac{d(w_i - w_{i\infty})}{dt} \qquad (IV.18.)$$

IV.3.2.1. Esquema 1

A. Pirólisis

La siguiente ecuación diferencial ordinaria se obtiene considerando sólo las reacciones de descomposición de los barros en atmósfera inerte:

$$\frac{dw}{dt} = -k'_{01}exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)(w_1 - w_{1\infty})^{n1} - k'_{02}exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)(w_2 - w_{2\infty})^{n2} -$$

$$- k'_{03}exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right)(w_3 - w_{3\infty})^{n3} \qquad (IV.19.)$$

La fracción en peso inicial total es igual a 0.97 debido a la pérdida del 3% de humedad:

$$w_0 = w_{01} + w_{02} + w_{03} = 0.97 \qquad (IV.20.)$$

De acuerdo al análisis aproximado (Tabla II.1.), w_∞ debe ser igual a la fracción en peso de materia inorgánica (valor mínimo):

$$w_\infty = w_{1\infty} + w_{2\infty} + w_{3\infty} = 0.48 \qquad (IV.21.)$$

Para evaluar la calidad del modelo, se eligió como función objetivo (O.F.) minimizar la suma de diferencias de cuadrados utilizada por otros investigadores (Conesa et al, 1997; Aracil et al, 2005; Conesa et al, 2001). En la expresión de O.F., M es el número de análisis termogravimétricos realizados (debido a que se llevaron a cabo a tres velocidades de calentamiento diferentes, M es igual a 3) y M´ es el número total de puntos experimentales de cada experimento, de lo que resulta la siguiente ecuación:

$$O.F. = min \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{M'} \left(w_{ij}^{\ cal} - w_{ij}^{\ \exp} \right)^2 \qquad (IV.22.)$$

Los parámetros cinéticos se obtuvieron mediante la minimización de O.F. (Ecuación IV.22.) con el método Simplex flexible teniendo en cuenta las Ecuaciones (IV.19.), (IV.20.) y (IV.21.). Los parámetros cinéticos son los siguientes:

$k'_{01} = 9.36 * 10^{12}\ min^{-1}$	$E_1 = 100000\ J/mol$	$w_{01} = 0.275$	$w_{1\infty} = 0.100$	$n_1 = 3.6$
$k'_{02} = 9 * 10^{14}\ min^{-1}$	$E_2 = 128700\ J/mol$	$w_{02} = 0.335$	$w_{2\infty} = 0.180$	$n_2 = 4.4$
$k'_{03} = 5.4 * 10^{17}\ min^{-1}$	$E_3 = 210000\ J/mol$	$w_{03} = 0.360$	$w_{3\infty} = 0.200$	$n_3 = 5.1$

Con estos parámetros, el valor obtenido de la O.F. para esta correlación es igual a 0.0066, y para cada una de las velocidades de calentamiento es igual a 0.0031, 0.0007 y 0.0028, para 5, 10 y 15 °C/min respectivamente. Los valores de pérdida de masa obtenida durante el fenómeno de pirólisis y los valores calculados son comparados en la Figura IV.6. para las tres velocidades de calentamiento.

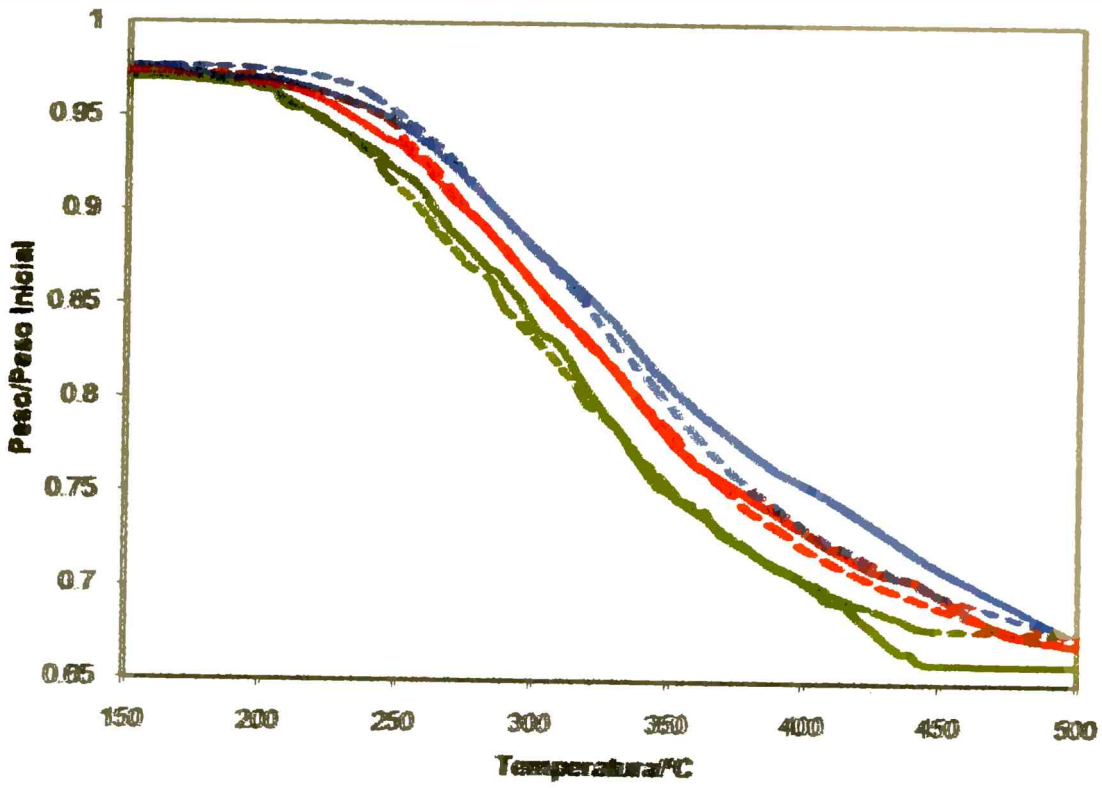


Figura IV.6.: *Comparación entre la pérdida de peso experimental y la estimada por el modelo para el fenómeno de pirólisis a diferentes velocidades de calentamiento (Esquema 1). Línea llena: Experimental, línea punteada: modelo. Verde: 5 °C/min, Rojo: 10 °C/min, Azul: 15°C/min.*

B. Combustión

Durante la combustión de los barros cloacales, las Reacciones (IV), (V) y (VI) ocurren junto con las Reacciones (I), (II) y (III). Se obtiene la siguiente ecuación diferencial ordinaria:

$$\frac{dw}{dt} = -k'_{01}exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)\left(w_1 - w_{1\infty}\right)^{n1} - k'_{02}exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)\left(w_2 - w_{2\infty}\right)^{n2} -$$

$$- k'_{03}exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right)\left(w_3 - w_{3\infty}\right)^{n3} - k'_{0S1}exp\left(\frac{-E_{S1}}{RT}\right)\left(w_{S1} - w_{S1\infty}\right)^{m1} -$$

$$- k'_{0S2}exp\left(\frac{-E_{S2}}{RT}\right)\left(w_{S2} - w_{S2\infty}\right)^{m2} - k'_{0S3}exp\left(\frac{-E_{S3}}{RT}\right)\left(w_{S3} - w_{S3\infty}\right)^{m3} \qquad (IV.23.)$$

Debido a que se realizó sólo una experiencia de combustión a una velocidad de calentamiento igual a 10 °C/min, la O.F. se reduce a:

$$O.F. = min \sum_{j=1}^{M'}\left(w_j^{cal} - w_j^{exp}\right)^2 \qquad (IV.24.)$$

Los parámetros cinéticos para las Reacciones (I), (II) y (III) son los que mismos que se han estimado anteriormente en el estudio de pirólisis. Minimizando la O.F. (Ecuación IV.24.), teniendo en cuenta las Ecuaciones (IV.20.), (IV.21.) y (IV.23), los parámetros cinéticos de las Reacciones (IV), (V) y (VI) son:

$k_{S1}'=4.5*10^{10}\ min^{-1}$	$E_{S1}= 90000\ J/mol$	$w_{S1\infty} = 0.000$	$m_1 = 3.3$
$k_{S2}'=6.*10^{10}\ min^{-1}$	$E_{S2}= 100000\ J/mol$	$w_{S2\infty} = 0.000$	$m_2 = 5.9$
$k_{S3}'=3.3*10^{12}\ min^{-1}$	$E_{S3} = 100000\ J/mol$	$w_{S3\infty} = 0.000$	$m_3 = 3.7$

Con estos valores de parámetros cinéticos, el valor de O.F. para esta correlación es 0.0068. La Figura IV.7. grafica los valores experimentales y calculados de peso versus temperatura para la combustión de barros cloacales.

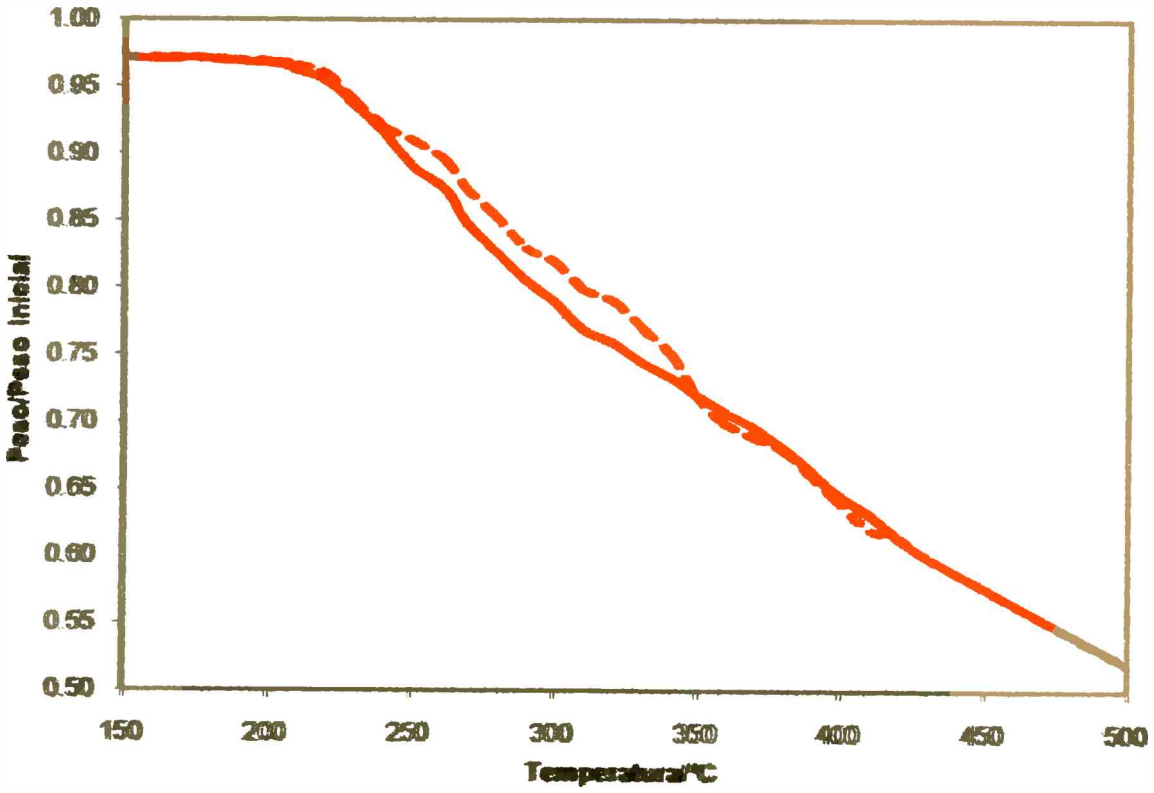


Figura IV.7.: *Comparación entre la pérdida de peso experimental y la calculada por el modelo para la combustión (Esquema 1). Experimental: Línea llena, Modelo: Línea punteada.*

IV.3.2.2. Esquema 2

A. Pirólisis

Los barros cloacales se descomponen en atmósfera inerte de la misma forma que en el Esquema 1. El Esquema 2 también supone que los barros cloacales están compuestos por tres fracciones F_i (i = 1, 2, 3). Obviamente los resultados son idénticos.

B. Combustión

Durante la combustión las Reacciones (VII) y (IX) ocurren en adición a las Reacciones (I) y (III) de descomposición en atmósfera inerte, una pirólisis oxidativa se propone para la fracción 2 (Reacción VIII). Se obtuvo la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dw}{dt} = -k'_{01}\exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)(w_1 - w_{1\infty})^{n1} - k'_{02}\exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)(w_2 - w_{2\infty})^{n2} - k'_{03}\exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right)(w_3 - w_{3\infty})^{n3} -$$

$$- k'_{0S1}\exp\left(\frac{-E_{S1}}{RT}\right)(w_{S1} - w_{S1\infty})^{m1} - k'_{0S3}\exp\left(\frac{-E_{S3}}{RT}\right)(w_{S3} - w_{S3\infty})^{m3} \qquad (IV.25.)$$

Los valores de los parámetros cinéticos para las Reacciones (I) y (III) son los mismos obtenidos anteriormente. Minimizando la O.F. (Ecuación IV.24.) y teniendo en cuenta las Ecuaciones (IV.20.), (IV.21.) y (IV.25.), los otros parámetros cinéticos son:

$k_{S1}' = 4.8*10^{10}\ min^{-1}$	$E_{S1} = 99500\ J/mol$	$w_{02} = 0.000$	$w_{S1\infty} = 0.000$	$m_1 = 3.4$
$k_2' = 3.3*10^{14}\ min^{1}$	$E_2 = 104000\ J/mol$	$w_{02} = 0.335$	$w_{2\infty} = 0.180$	$n_2 = 4.6$
$k_{S3}' = 5.1*10^{9}\ min^{-1}$	$E_{S3} = 110000\ J/mol$	$w_{02} = 0.000$	$w_{S3\infty} = 0.000$	$m_3 = 3.8$

El valor de la O.F. para esta correlación es 0.0008. En la Figura IV.8. se comparan los perfiles de caída de peso experimental y calculado versus temperatura.

IV.3.2.3. Esquema 3

A. Pirólisis

Considerando sólo las reacciones (X), (XI) y (XII) de descomposición en atmósfera inerte, se obtiene la siguiente ecuación diferencial ordinaria:

$$\frac{dw}{dt} = -k'_{01}exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)(w_1 - w_{1\infty})^{n1} - k'_{0S1}exp\left(\frac{-E_{S1}}{RT}\right)(w_{S1} - w_{S1\infty})^{m1} -$$

$$-k'_{02}exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)(w_2 - w_{2\infty})^{n2} \qquad (IV.26.)$$

B. Combustión

Durante la combustión las Reacciones (VII) y (IX) ocurren en adición a las Reacciones (I) y (III) de descomposición en atmósfera inerte, una pirólisis oxidativa se propone para la fracción 2 (Reacción VIII). Se obtuvo la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dw}{dt} = -k'_{01}\exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)(w_1 - w_{1\infty})^{n1} - k'_{02}\exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)(w_2 - w_{2\infty})^{n2} - k'_{03}\exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right)(w_3 - w_{3\infty})^{n3} -$$

$$- k'_{0S1}\exp\left(\frac{-E_{S1}}{RT}\right)(w_{S1} - w_{S1\infty})^{m1} - k'_{0S3}\exp\left(\frac{-E_{S3}}{RT}\right)(w_{S3} - w_{S3\infty})^{m3} \qquad (IV.25.)$$

Los valores de los parámetros cinéticos para las Reacciones (I) y (III) son los mismos obtenidos anteriormente. Minimizando la O.F. (Ecuación IV.24.) y teniendo en cuenta las Ecuaciones (IV.20.), (IV.21.) y (IV.25.), los otros parámetros cinéticos son:

$k_{S1}' = 4.8*10^{10}\ min^{-1}$	$E_{S1} = 99500\ J/mol$	$w_{02} = 0.000$	$w_{S1\infty} = 0.000$	$m_1 = 3.4$
$k_2' = 3.3*10^{14}\ min^{1}$	$E_2 = 104000\ J/mol$	$w_{02} = 0.335$	$w_{2\infty} = 0.180$	$n_2 = 4.6$
$k_{S3}' = 5.1*10^{9}\ min^{-1}$	$E_{S3} = 110000\ J/mol$	$w_{02} = 0.000$	$w_{S3\infty} = 0.000$	$m_3 = 3.8$

El valor de la O.F. para esta correlación es 0.0008. En la Figura IV.8. se comparan los perfiles de caída de peso experimental y calculado versus temperatura.

IV.3.2.3. Esquema 3

A. Pirólisis

Considerando sólo las reacciones (X), (XI) y (XII) de descomposición en atmósfera inerte, se obtiene la siguiente ecuación diferencial ordinaria:

$$\frac{dw}{dt} = -k'_{01}exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)(w_1 - w_{1\infty})^{n1} - k'_{0S1}exp\left(\frac{-E_{S1}}{RT}\right)(w_{S1} - w_{S1\infty})^{m1} -$$

$$-k'_{02}exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)(w_2 - w_{2\infty})^{n2} \qquad (IV.26.)$$

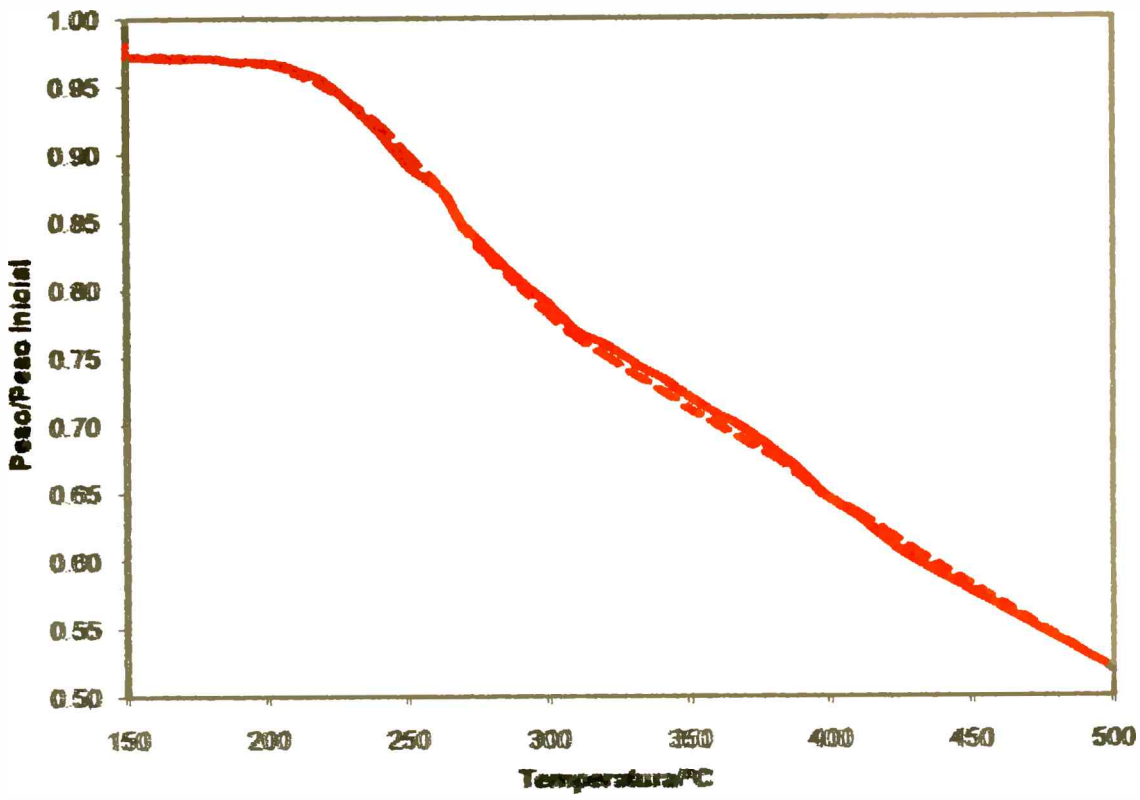


Figura IV.8.: *Comparación entre la pérdida de peso experimental y calculada para la combustión (Esquema 2). Experimental: Línea llena, Modelo: Línea punteada.*

Minimizando la O.F. (Ecuación IV.22.) y teniendo en cuenta las Ecuaciones (IV.20.), (IV.21.) y (IV.26.), se obtienen los siguientes parámetros cinéticos:

$k'_{01} = 7.18*10^{12} min^{-1}$	$E_1 = 99090$ J/mol	$w_{01} = 0.500$	$w_{1\infty} = 0.180$	$n_1 = 5.4$
$k_{0S1}' = 1.2*10^{8} min^{-1}$	$E_{S1} = 104800$J/mol	$w_{0S1} = 0.000$	$w_{S1\infty} = 0.000$	$m_1 = 2.7$
$k_{02}' = 3.24*10^{11} min^{-1}$	$E_2 = 114000$ J/mol	$w_{02} = 0.470$	$w_{2\infty} = 0.300$	$n_2 = 5.7$

Con estos valores de los parámetros cinéticos, el valor de la O.F. para esta correlación es igual a 0.0097, y para cada una de las velocidades de calentamiento es igual a 0.0070, 0.0013 y 0.0014, para 5, 10 y 15 °C/min respectivamente. La Figura IV.9. grafica los valores de pérdida de peso de los barros cloacales experimentales y calculados para las tres velocidades de calentamiento.

B. Combustión

Durante la combustión, la Reacción (XIV) ocurre en adición de las Reacciones (X) y (XII) y la Reacción (XIII) ocurre en lugar de la Reacción (XI). Se obtiene así la siguiente ecuación diferencial ordinaria:

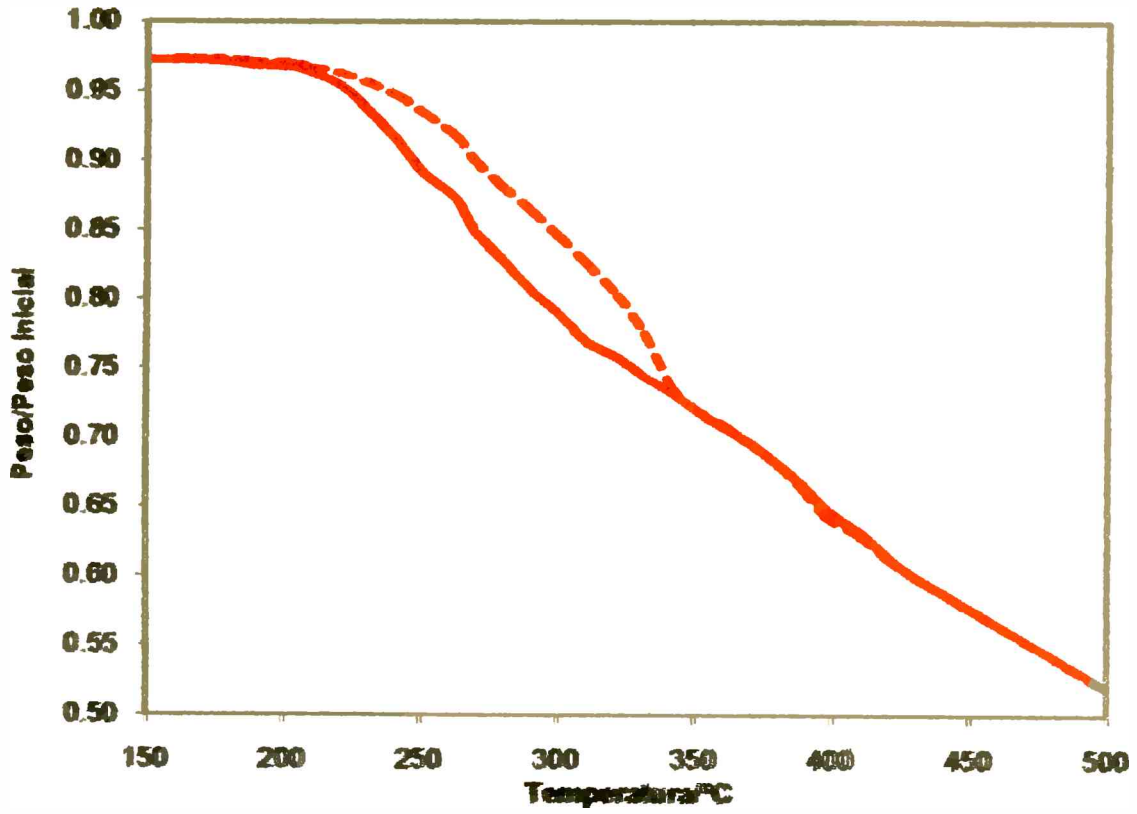


Figura IV.10.: *Comparación entre la pérdida de peso experimental y calculada para la combustión (Esquema 3). Experimental: Línea llena, Modelo: Línea punteada.*

IV.3.2.4. Discusión

Los resultados obtenidos en la modelización de la cinética de los fenómenos de pirólisis y combustión experimentales están resumidos las Tablas IV.1. y IV.2.

A. Pirólisis

En esta discusión, al referirse al Esquema 1 también se refiere al Esquema 2 ya que son idénticos para este fenómeno.

Tabla IV.1.: *Resumen de los resultados de los modelos ensayados para el fenómeno de pirólisis.*

	Esquemas de Pirólisis	Valor de O.F.
Esquemas 1 y 2	$F_1 \longrightarrow (1\text{-}s_1)V_1 + s_1S_1$ $F_2 \longrightarrow (1\text{-}s_2)V_2 + s_2S_2$ $F_3 \longrightarrow (1\text{-}s_3)V_3 + s_3S_3$	0.0066
Esquema 3	$F_1 \longrightarrow (1\text{-}s_1)V_1 + s_1S_1$ $s_1S_1 \longrightarrow (1\text{-}s'_1)V'_1$ $F_2 \longrightarrow (1\text{-}s_2)V_2 + s_2S_2$	0.0097

Ambos Esquemas, 1 y 3, permiten explicar los datos experimentales obtenidos durante la pirólisis. El Esquema 1 ajusta mejor los resultados experimentales que el Esquema 3 para velocidades de calentamiento igual a 5 °C/min y 10 °C/min, mientras que sucede lo contrario para una velocidad de calentamiento igual a 15 °C/min.

De acuerdo a los valores de O.F. y a la comparación visual realizada en las figuras entre los gráficos teóricos y los datos experimentales, ambos esquemas son correctos. Sin embargo, el Esquema 1 estima mejor los datos experimentales que el Esquema 3.

B. Combustión

A una velocidad de calentamiento igual a 10 °C/min, la curva de combustión obtenida en el análisis termogravimétrico (Figura IV.5.) se encuentra debajo de la curva de pirólisis y es paralela a ella hasta altas temperaturas; lo cual significa que el residuo sólido formado (o char) es oxidado simultáneamente a su formación o existe una pirólisis oxidativa (Goméz-Rico et al., 2005). Esto origina el planteo de tres esquemas para predecir el comportamiento de los barros cloacales durante el fenómeno de combustión. El Esquema 3 fue propuesto para explicar la aparición del segundo y tercer pico juntos durante la combustión. Sin embargo, el valor de O.F. para este esquema es alto.

***Tabla IV.2.**: Resumen de los resultados de los modelos ensayados para el fenómeno de combustión.*

	Esquemas de Combustión	Valor de O.F.
Esquema 1	$F_1 \rightarrow (1-s_1)G_1 + s_1S_1$ $s_1 S_1 \xrightarrow{O2} (1-s'_1)V'_1$ $F_2 \rightarrow (1-s_2)G_2 + s_2S_2$ $s_2 S_2 \xrightarrow{O2} (1-s'_2)V'_2$ $F_3 \rightarrow (1-s_3)G_3 + s_3S_3$ $s_3 S_3 \xrightarrow{O2} (1-s'_3)V'_3$	0.0068
Esquema 2	$F_1 \rightarrow (1-s_1)V_1 + s_1S_1$ $s_1 S_1 \xrightarrow{O2} (1-s'_1)V'_1$ $F_2 \xrightarrow{O2} (1-s^c_2)V^c_2 + s^c_2S^c_2$ $F_3 \rightarrow (1-s_3)V_3 + s_3S_3$ $s_3 S_3 \xrightarrow{O2} (1-s'_3)V'_3$	0.0008
Esquema 3	$F_1 \rightarrow (1-s_1)V_1 + s_1S_1$ $s_1 S_1 \xrightarrow{O2} (1- s^c_1)V^c_1$ $F_2 \rightarrow (1-s_2)V_2 + s_2S_2$ $s_2 S_2 \xrightarrow{O2} (1-s'_2)V'_2$	0.023

Si el residuo sólido formado es oxidado simultáneamente a su formación, la energía de activación de al menos un residuo debe ser baja. Esta condición es satisfecha en los tres esquemas propuestos. De acuerdo con Gómez-Rico et al. (2005) los barros cloacales estabilizados con cal, como es el caso de los barros provenientes de San Juan, pueden presentar curvas TG de pirólisis y combustión similares a las obtenidas en nuestras experiencias.

De acuerdo a los valores de O.F. y a la comparación visual entre los datos experimentales y los obtenidos a partir de los modelos planteados, los Esquemas 1 y 2 son satisfactorios mientras que el Esquema 3 no lo es. Sin embargo, el Esquema 2 estima mejor los datos obtenidos experimentalmente y además permite explicar la aparición del tercer pico muy próximo al segundo durante la descomposición en atmósfera oxidativa. Por lo tanto se ha elegido este esquema para describir la cinética de pirólisis y combustión de barros cloacales.

Si bien es algo especulativo, de acuerdo a los rangos de temperatura en que se descompone cada fracción y a las energías de activación obtenidas, la fracción 1 estaría relacionada a material biodegradable, la fracción 2 podría corresponder a bacterias muertas y la fracción 3 a polímeros no biodegradables.

IV.4. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

Los análisis térmicos diferenciales fueron realizados en los laboratorios Netzch, utilizando un equipo Netzsch STA 409 PC/PG. Los resultados obtenidos se pueden observar en las Figuras IV.11. a IV.14. Estos análisis proveen información en forma cualitativa de la variación de energía puesta en juego por el material en estudio durante el proceso de calentamiento del mismo. La ordenada de la derecha indica las características de la variación indicada por el DTA, mientras que en cada Figura se repiten las curvas TG (ordenada de la izquierda), obtenida para las mismas condiciones de operación, a efectos de visualizar en forma conjunta ambas informaciones experimentales.

Las curvas de análisis térmico diferencial en función de la temperatura (curvas DTA) muestran que el primer pico, tanto para la pirólisis como para la combustión, es siempre endotérmico lo cual confirma que la sustancia que se desprende, en su mayoría, es agua. Por otra parte, se puede observar que el último pico es exotérmico.

De las experiencias llevadas a cabo en atmósfera inerte, se puede inferir que la descomposición de los barros cloacales es endotérmica hasta los 610 °C, aproximadamente.

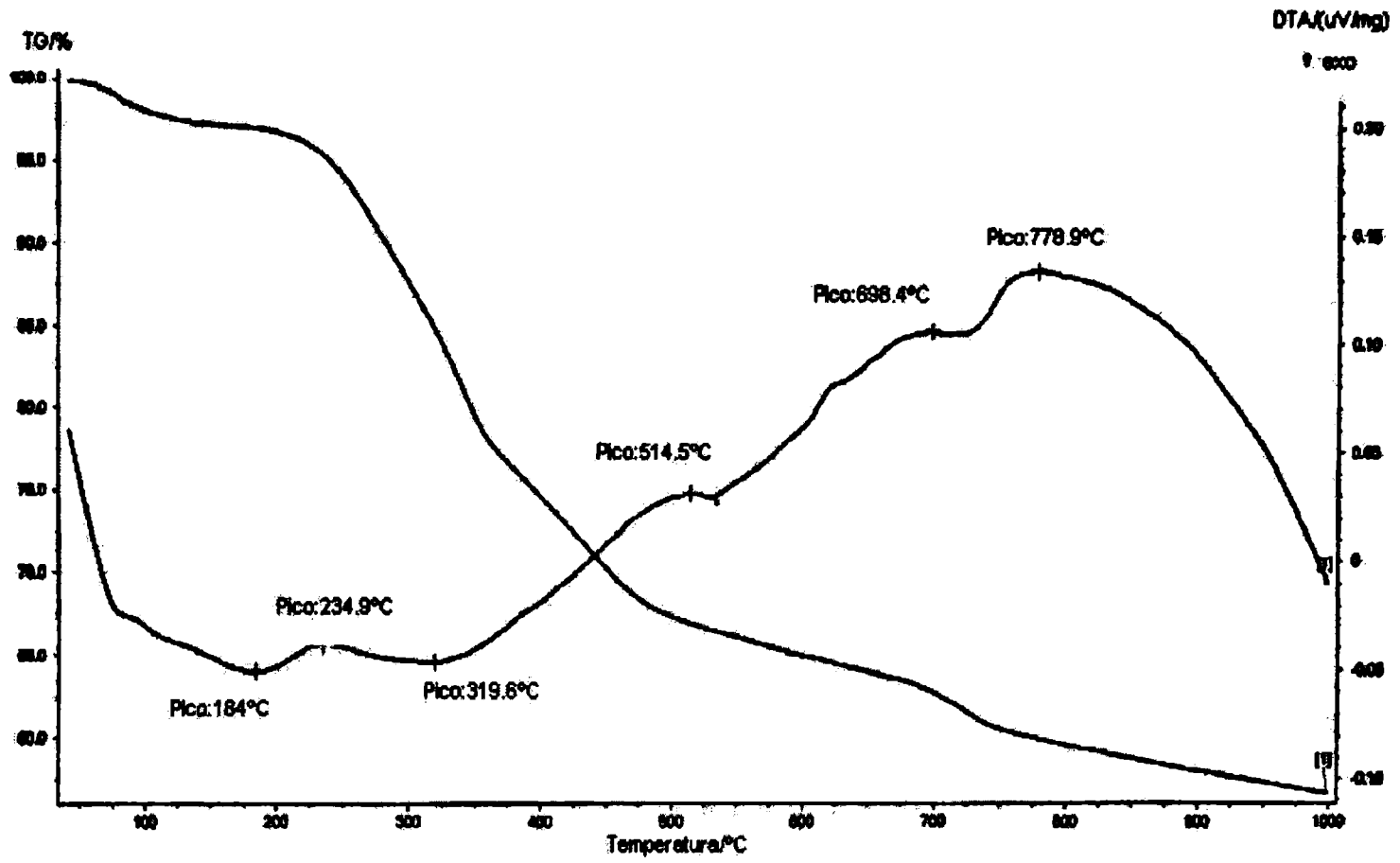


Figura IV.11.: *Porcentaje de masa y cambios de energía vs. temperatura (en °C) para una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo atmósfera de N_2.*

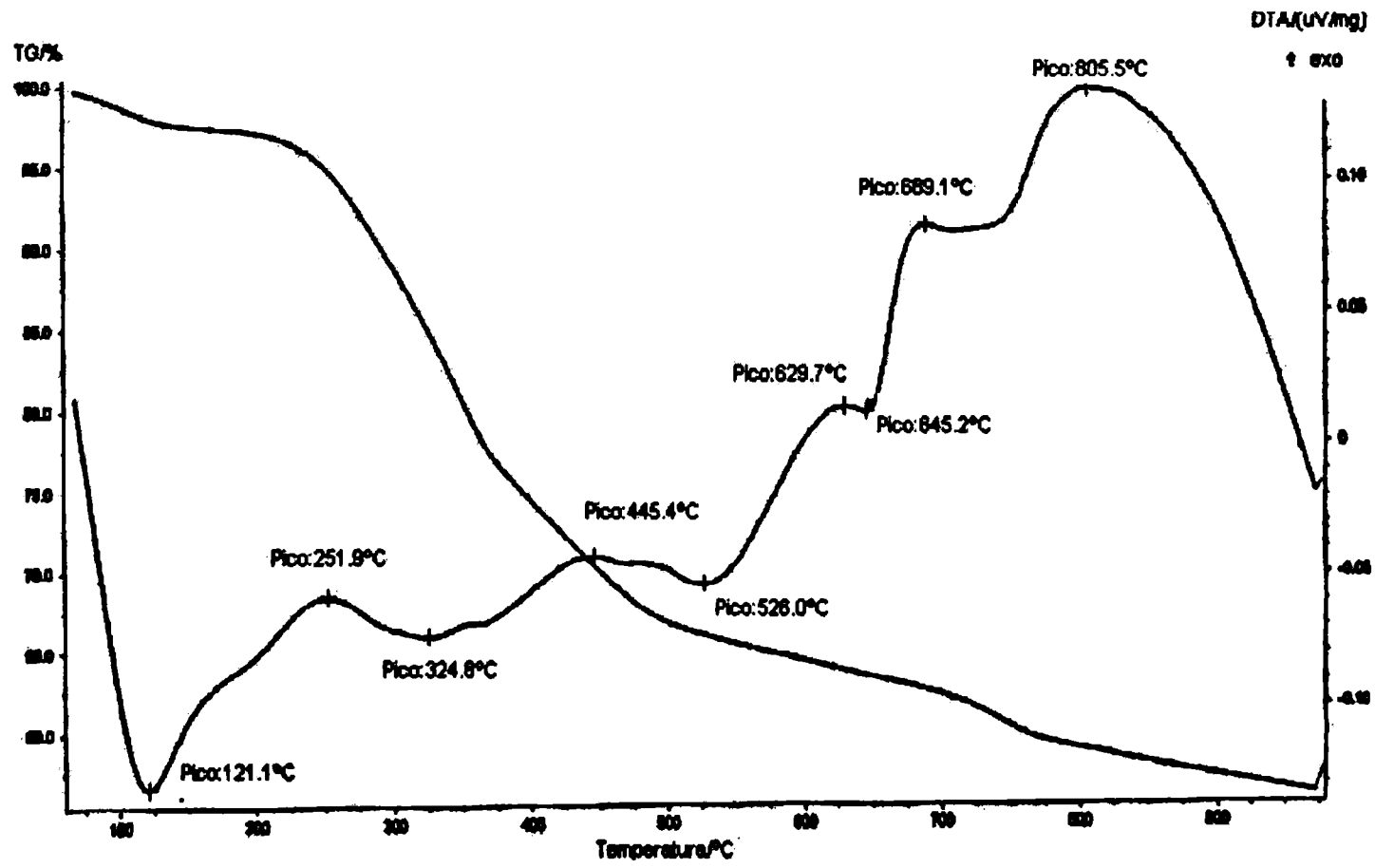


Figura IV.12.: *Porcentaje de masa y cambios de energía vs. temperatura (en °C) para una velocidad de calentamiento de 10 °C /min bajo atmósfera de N_2.*

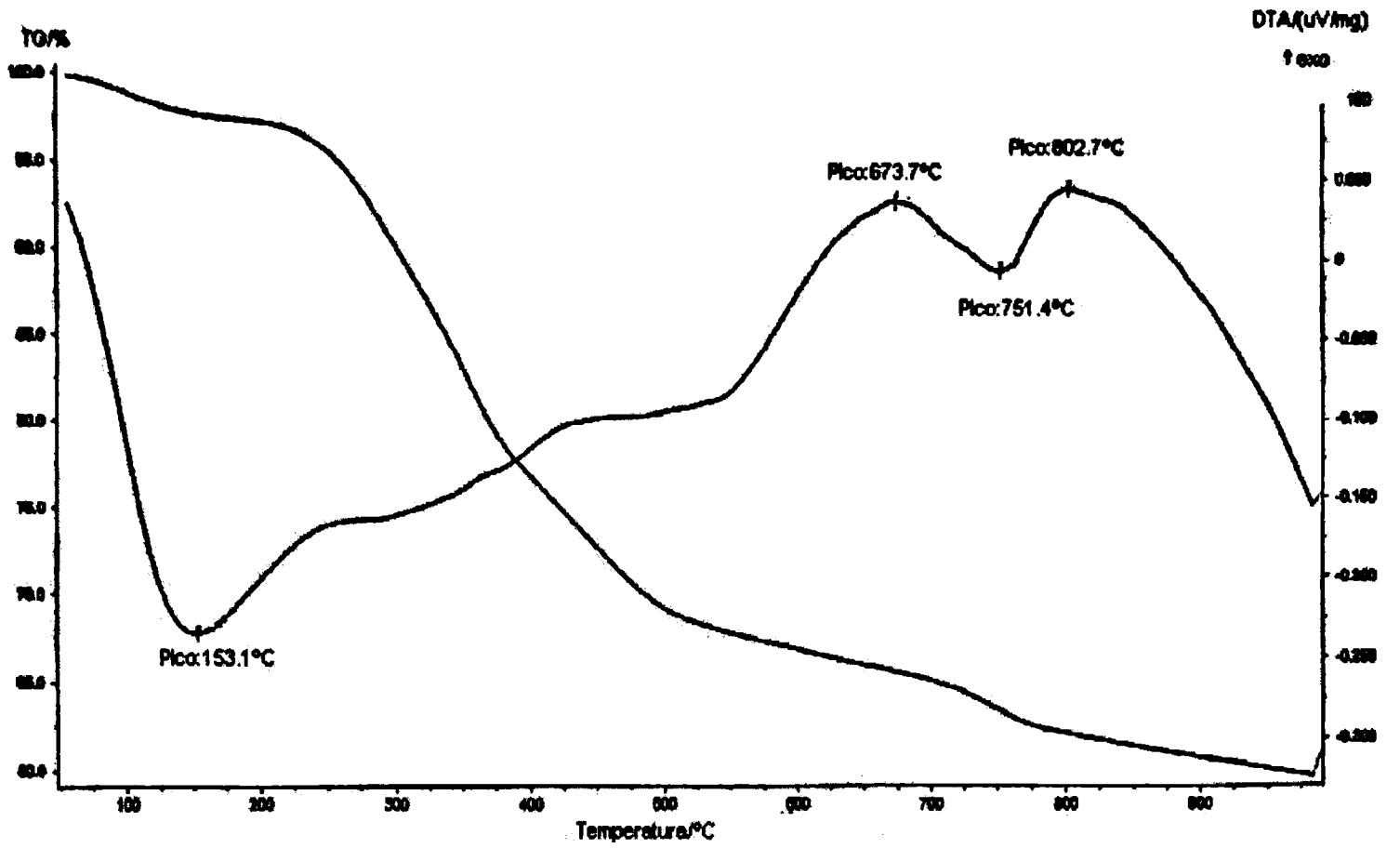


Figura IV.13.: *Porcentaje de masa y cambios de energía vs. temperatura (en °C) para una velocidad de calentamiento de 15 °C /min bajo atmósfera de N_2.*

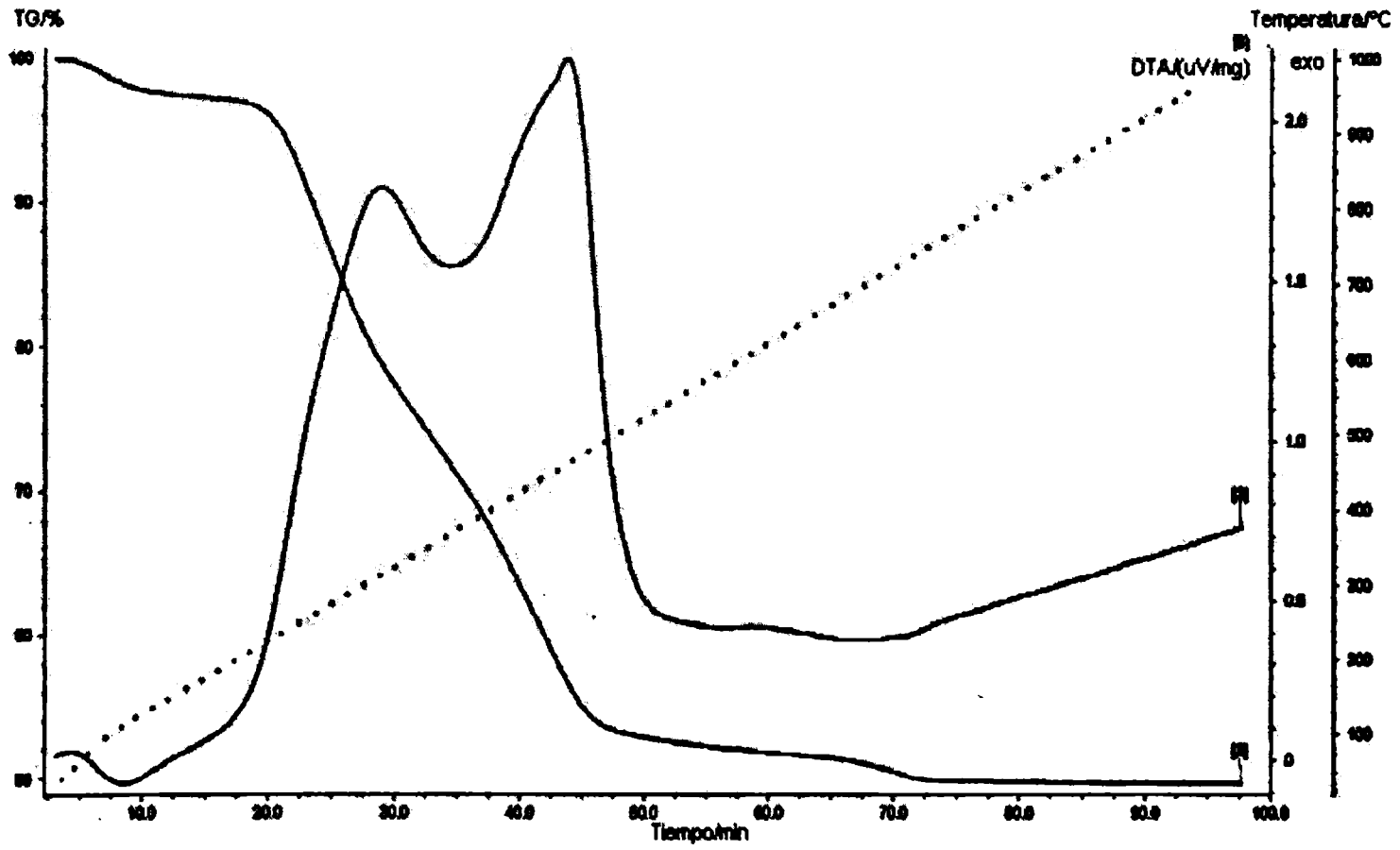


Figura IV.14.: *Porcentaje de masa, temperatura y cambios de energía vs. tiempo para una velocidad de calentamiento de 10 °C /min bajo atmósfera de aire.*

La curva DTA muestra que, el proceso de descomposición de barros cloacales en atmósfera oxidante es endotérmico sólo hasta aproximadamente los 120 °C (desprendimiento de humedad residual), posteriormente es exotérmico. Se observan dos picos bien diferenciados, uno se produce a 280 °C y otro a 475 °C aproximadamente, presentando este último, el máximo desprendimiento de energía.

De la curva DTA obtenida experimentalmente durante el fenómeno de combustión, se puede deducir que existe producción y combustión de char, además de una pirólisis oxidativa, debido a que hay un desprendimiento de energía durante la descomposición de los barros en atmósfera oxidativa a temperaturas mayores de 400°C (Gómez-Rico et al. 2005).

IV.5. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL ESQUEMA 2. ANÁLISIS TEMOGRAVIMÉTRICOS DE PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN

A fin de realizar la determinación definitiva de los parámetros cinéticos, se llevaron a cabo nuevos análisis termogravimétricos, denominados "análisis termogravimétrico definitivo". La posibilidad de disponer de información adicional para la obtención de los parámetros cinéticos, resultaba interesante, particularmente del proceso en atmósfera oxidante, donde en los "análisis termogravimétrico preliminar" sólo se había empleado una velocidad de calentamiento. Los ensayos se realizaron sobre las mismas muestras de barros, pero con otra termobalanza. Los resultados, como se verá a continuación son prácticamente coincidentes con los obtenidos previamente, y eso permitió trabajar exclusivamente con el mismo esquema cinético ya seleccionado. Sin embargo, se prefirió realizar un análisis cuantitativo por separado para cada lote de estudios, y eventualmente comparar la información obtenida en cada caso para los parámetros cinéticos.

Todos los ensayos, bajo atmósfera inerte (N_2) y oxidante (aire), se llevaron a cabo a las siguientes velocidades de calentamiento: 5, 9 y 14 °C/min. Las diferentes pruebas fueron realizadas en una termobalanza SETARAM TG modelo B70 usando muestras cuyo peso osciló entre 68–86.9 mg. El tamaño de partícula usado estuvo comprendido entre 100 y 150 µm. En todas las experiencias, una corriente de aire o nitrógeno, según el caso, pasó a través del horno de la termobalanza a una velocidad igual a 83.3 ml/min. Las temperaturas iniciales y finales de cada experiencia fueron 25 y 900 °C respectivamente. Las Figuras IV.15. a IV.21. muestran los resultados obtenidos. Los resultados de los ensayos termogravimétricos de pirólisis se pueden observar en las Figuras IV.16. a IV.18. y los resultados de los ensayos de combustión en las IV.19. a IV.21.

En la Figura IV.15. se visualiza el efecto de la velocidad de calentamiento sobre el comportamiento de los barros cloacales durante su tratamiento térmico, en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante.

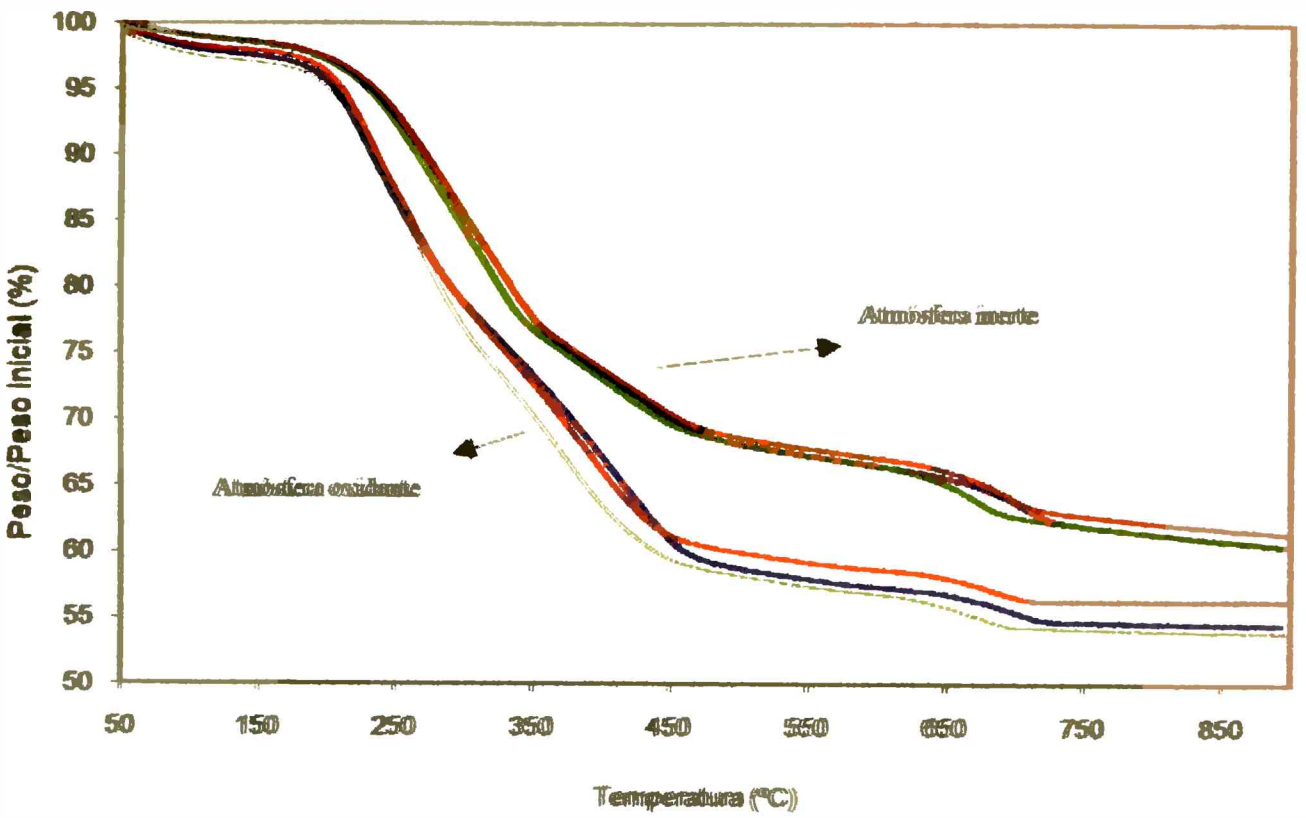


***Figura IV.15.**: Porcentaje de masa vs. temperatura, expresada en °C a diferentes velocidades de calentamiento bajo atmósfera inerte y oxidante. Azul: 14 °C/min, Rojo: 9 °C /min, Verde: 5°C/min.*

Tanto para las experiencias de pirólisis como para las de combustión, un incremento en la velocidad de calentamiento no produce un desplazamiento significativo de las curvas hacia temperaturas mayores como así tampoco existe un cambio de forma importante, aunque la variación de la velocidad de calentamiento tiene un efecto un poco más notable en el caso de combustión. En esta misma Figura, se puede observar el efecto de la composición de la atmósfera en la cual se lleva a cabo el tratamiento térmico. Las curvas de combustión se encuentran por debajo de las de pirólisis y paralelas a ellas hasta altas temperaturas, para todas las velocidades de calentamiento estudiadas.

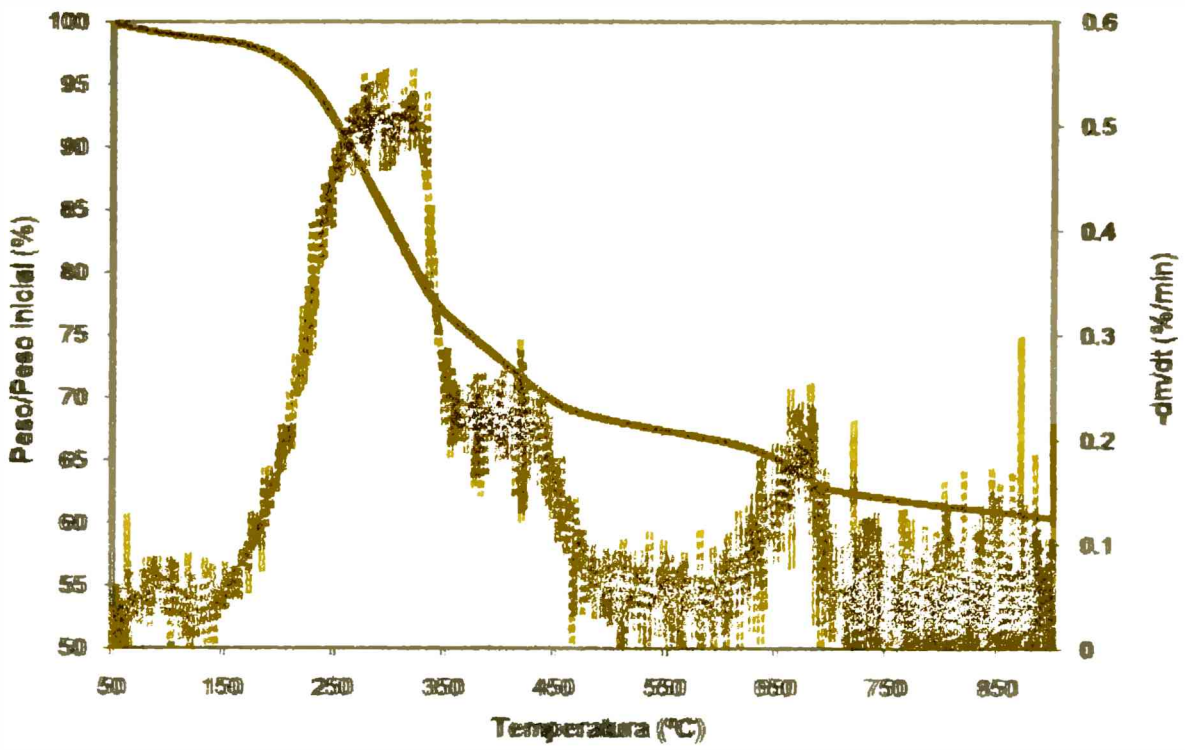


***Figura IV.16.**: Porcentaje de masa y dm/dt vs. temperatura para una velocidad de calentamiento de 5 °C /min bajo atmósfera de N_2.*

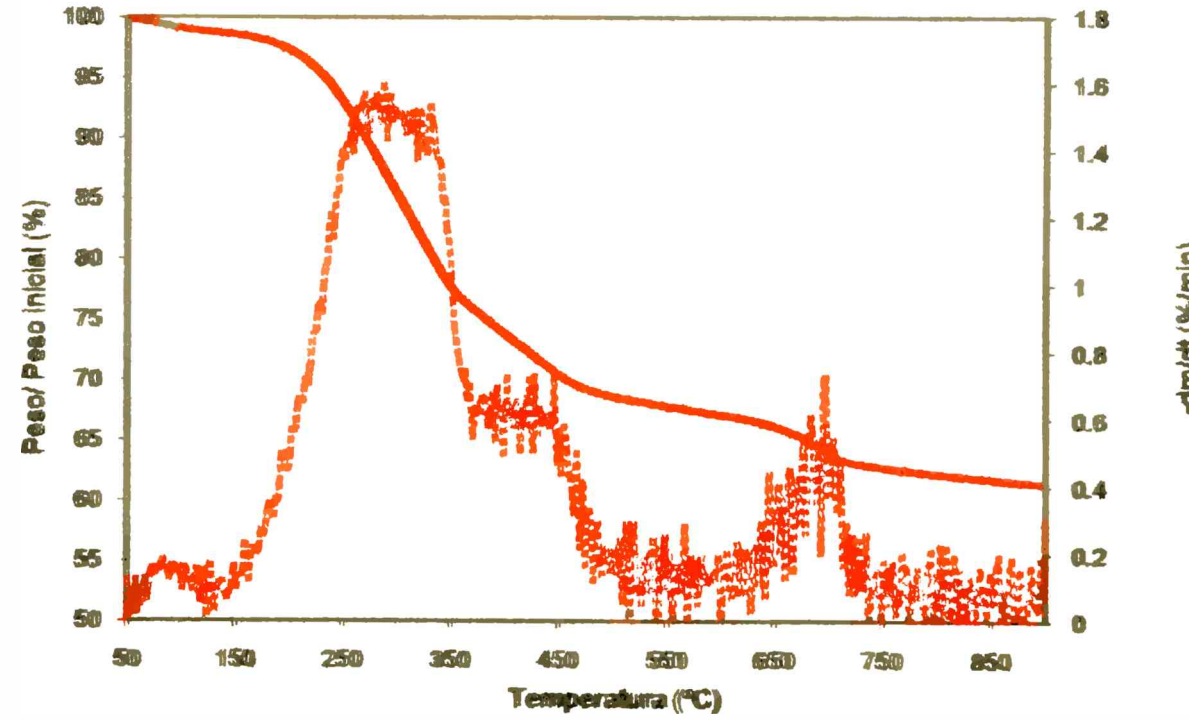


***Figura IV.17.**: Porcentaje de masa y dm/dt vs. temperatura para una velocidad de calentamiento de 9 °C /min bajo atmósfera de N_2.*

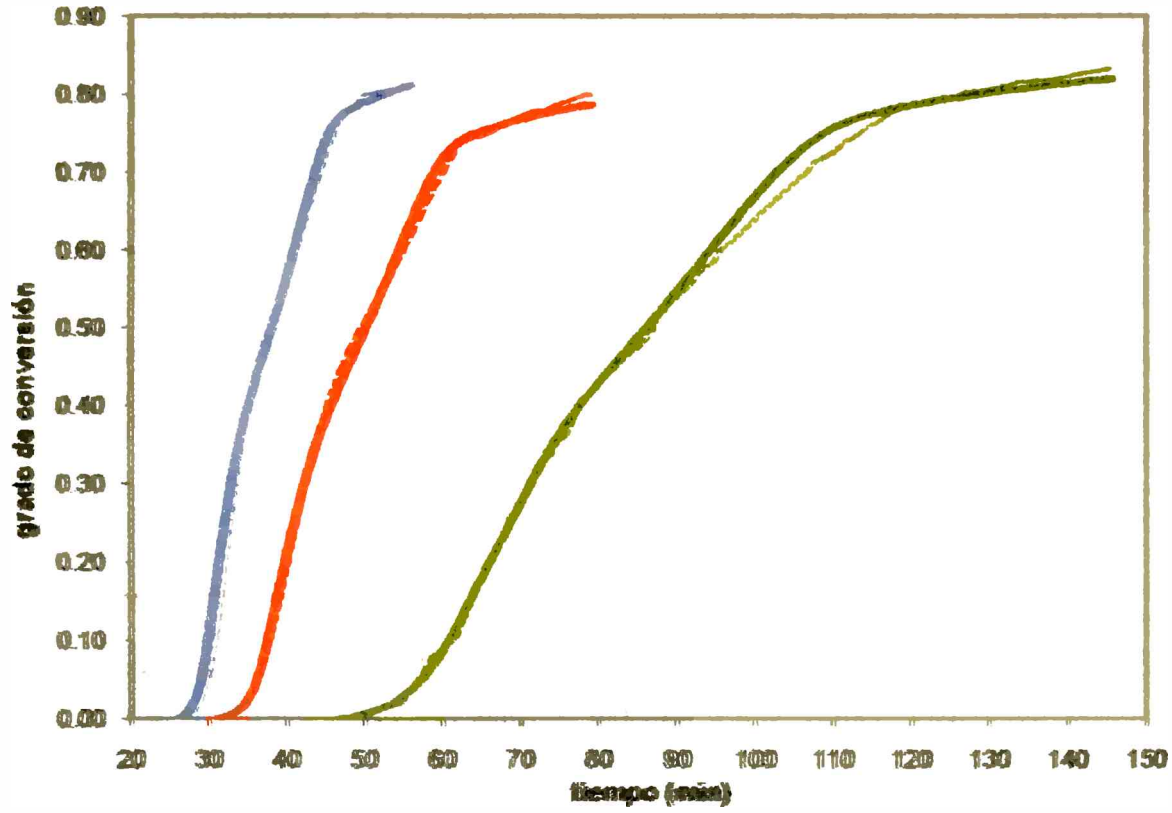


***Figura IV.18.**: Porcentaje de masa y dm/dt vs. temperatura para una velocidad de calentamiento de 14 °C /min bajo atmósfera de N_2.*

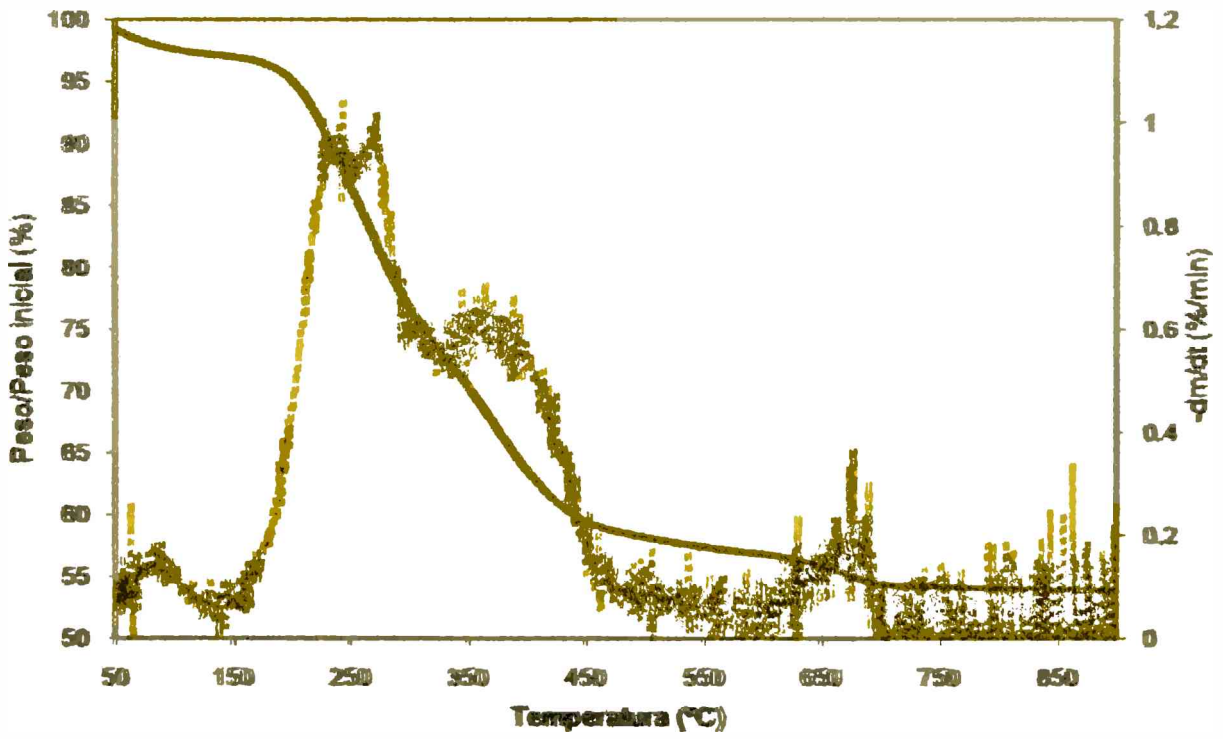


***Figura IV.19.**: Porcentaje de masa y dm/dt vs. temperatura (en °C) para una velocidad de calentamiento de 5 °C/min bajo atmósfera de aire.*

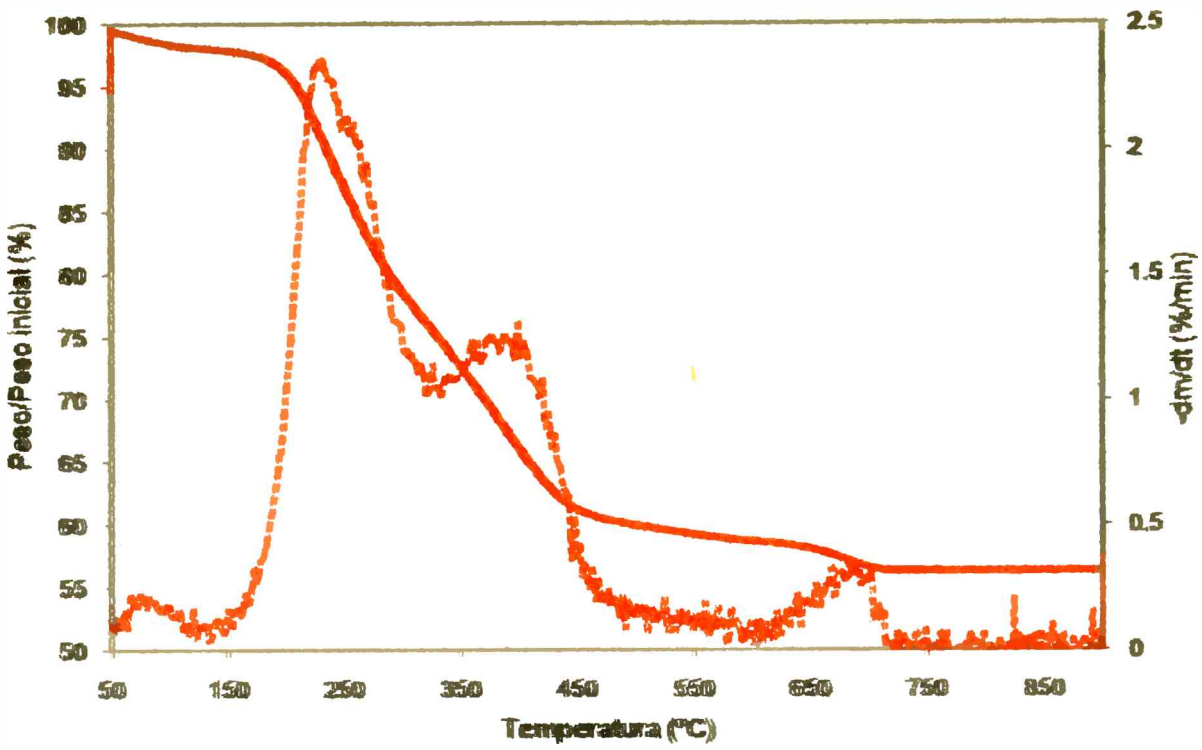


***Figura IV.20.**: Porcentaje de masa y dm/dt vs. temperatura (en °C) para una velocidad de calentamiento de 9 °C/min bajo atmósfera de aire.*

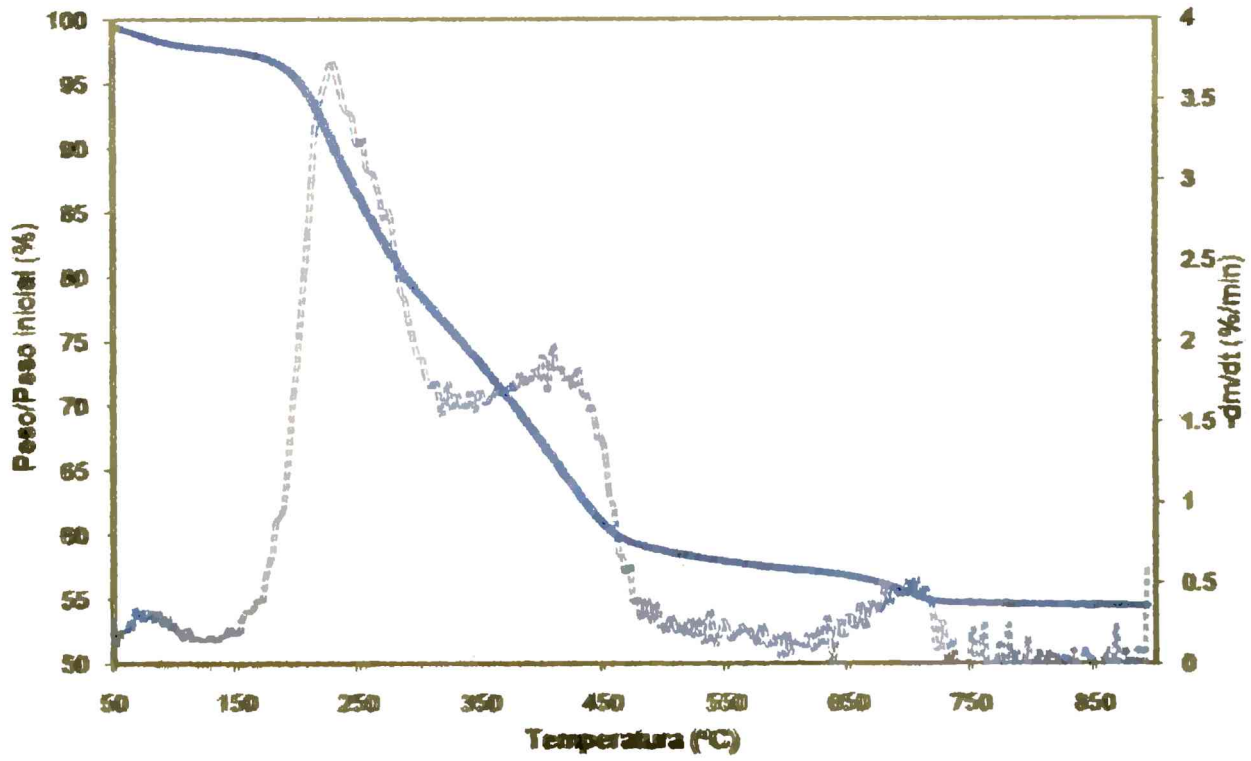


***Figura IV.21.**: Porcentaje de masa y dm/dt vs. temperatura (en °C) para una velocidad de calentamiento de 14 °C/min bajo atmósfera de aire.*

Cualitativamente el comportamiento observado sigue siendo el mismo que en el "análisis termogravimétrico preliminar". Para cualquiera de las velocidades de calentamiento la comparación entre las curvas de pirólisis y combustión se corresponden con las observaciones de Font et al. (2001) para el comportamiento de los barros cloacales denominados "7" en su estudio y con el primero de los tres grupos identificados por Gómez-Rico et al (2006). Con estas consideraciones, el mismo esquema cinético seleccionado previamente (esquema 1 y 2 de pirólisis y esquema 2 de combustión) y el mismo conjunto de expresiones cinéticas será utilizado para el ajuste definitivo de los parámetros cinéticos.

IV.5.1. Pirólisis

A fin de obtener los parámetros cinéticos nuevamente se minimizó la O.F. (Ecuación IV.22.) utlizando el método Simplex flexible, teniendo en cuenta las Ecuaciones (IV.19.), (IV.20.) y (IV.21.). Los resultados obtenidos fueron:

$k'_{01} = 1.2 * 10^{13}\ min^{-1}$	$E_1 = 95000\ J/mol$	$w_{01} = 0.275$	$w_{1\infty} = 0.100$	$n_1 = 3.6$
$k'_{02} = 9.0 * 10^{14}\ min^{-1}$	$E_2 = 128000\ J/mol$	$w_{02} = 0.335$	$w_{2\infty} = 0.185$	$n_2 = 4.0$
$k'_{03} = 6.0 * 10^{14}\ min^{-1}$	$E_3 = 220000\ J/mol$	$w_{03} = 0.360$	$w_{3\infty} = 0.195$	$n_3 = 4.9$

Con estos parámetros, el valor obtenido de la O.F. para esta correlación es igual a 0.0080 y para cada una de las velocidades de calentamiento es igual a 0.0040, 0.0020 y 0.0020 para 5, 9 y 14 °C/min respectivamente. Los valores de pérdida de masa obtenida durante el fenómeno de pirólisis y los valores calculados son comparados en las Figura IV.22. a IV.24. para las tres velocidades de calentamiento. El mejor ajuste se obtiene para una velocidad de calentamiento igual a 9 y 14 °C/min.

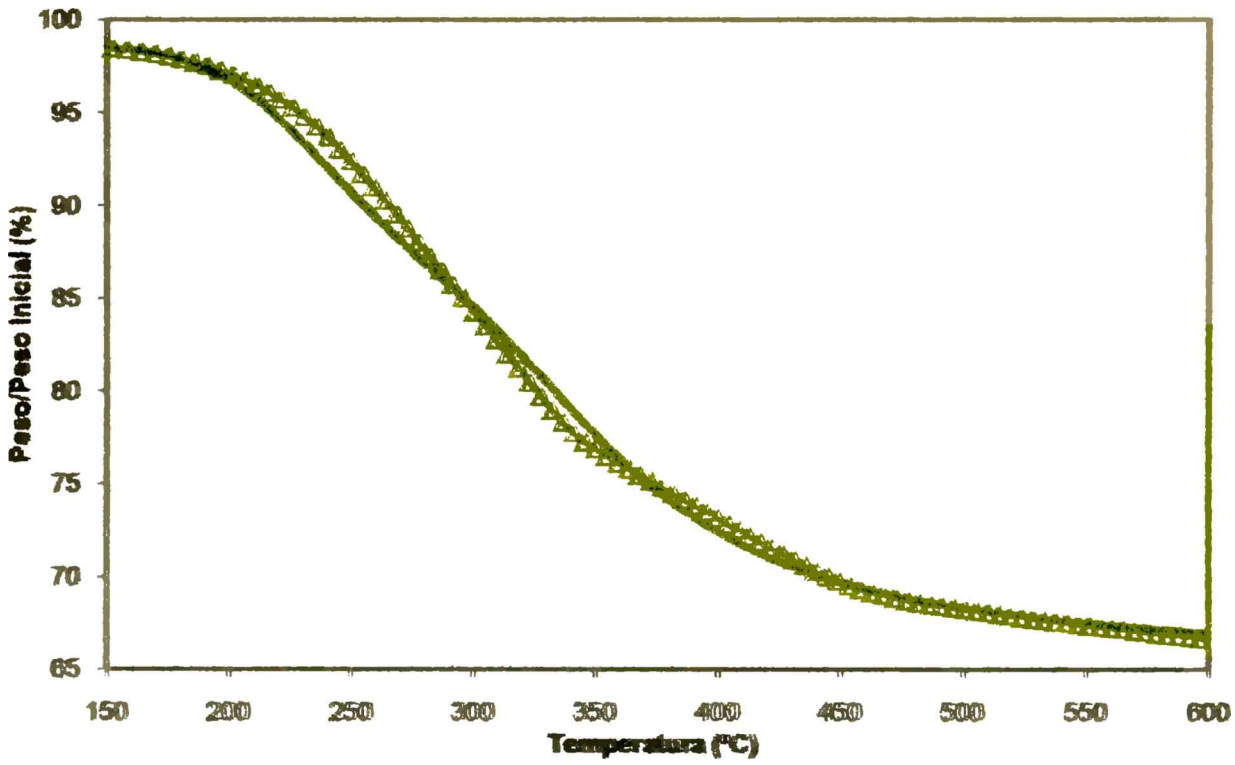


***Figura IV.22.**: Comparación entre la pérdida de peso experimental y la estimada por el modelo para el fenómeno de pirólisis a una velocidad de calentamiento igual a 5°C/min.*

: Experimental —— : Modelo.

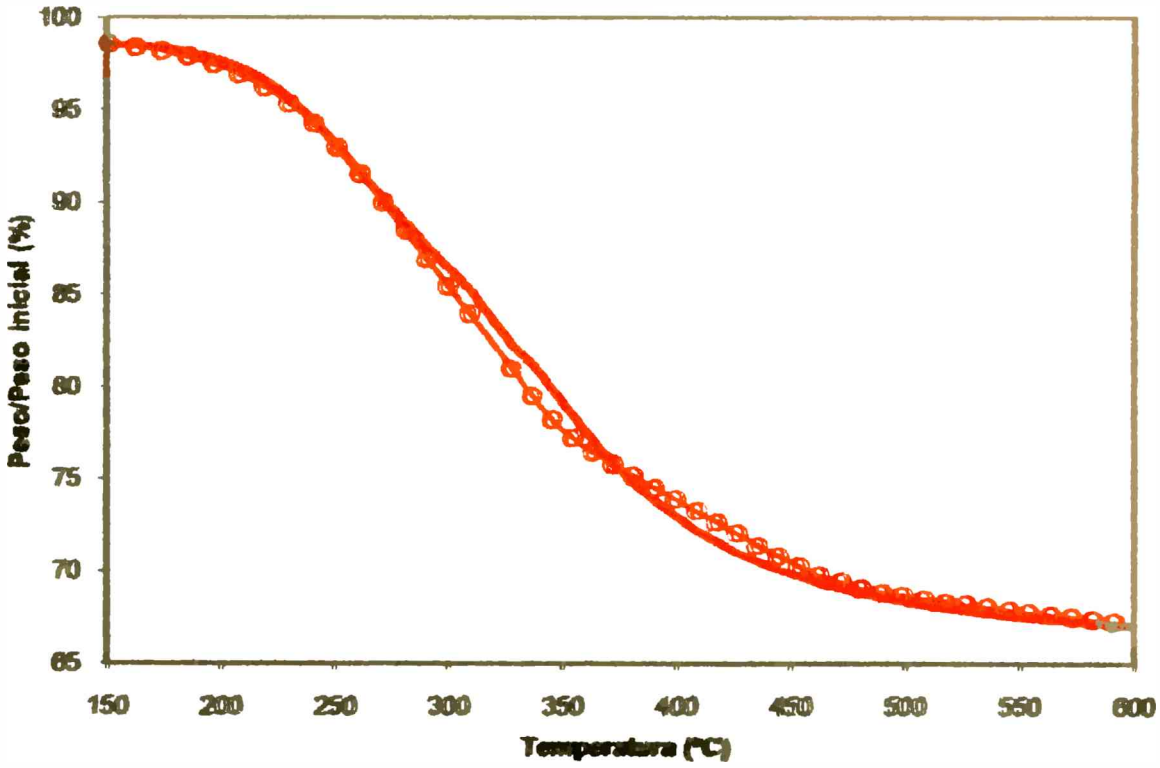


***Figura IV.23.**: Comparación entre la pérdida de peso experimental y la estimada por el modelo para el fenómeno de pirólisis a una velocidad de calentamiento igual a 9°C/min.*

: Experimental —— : Modelo.

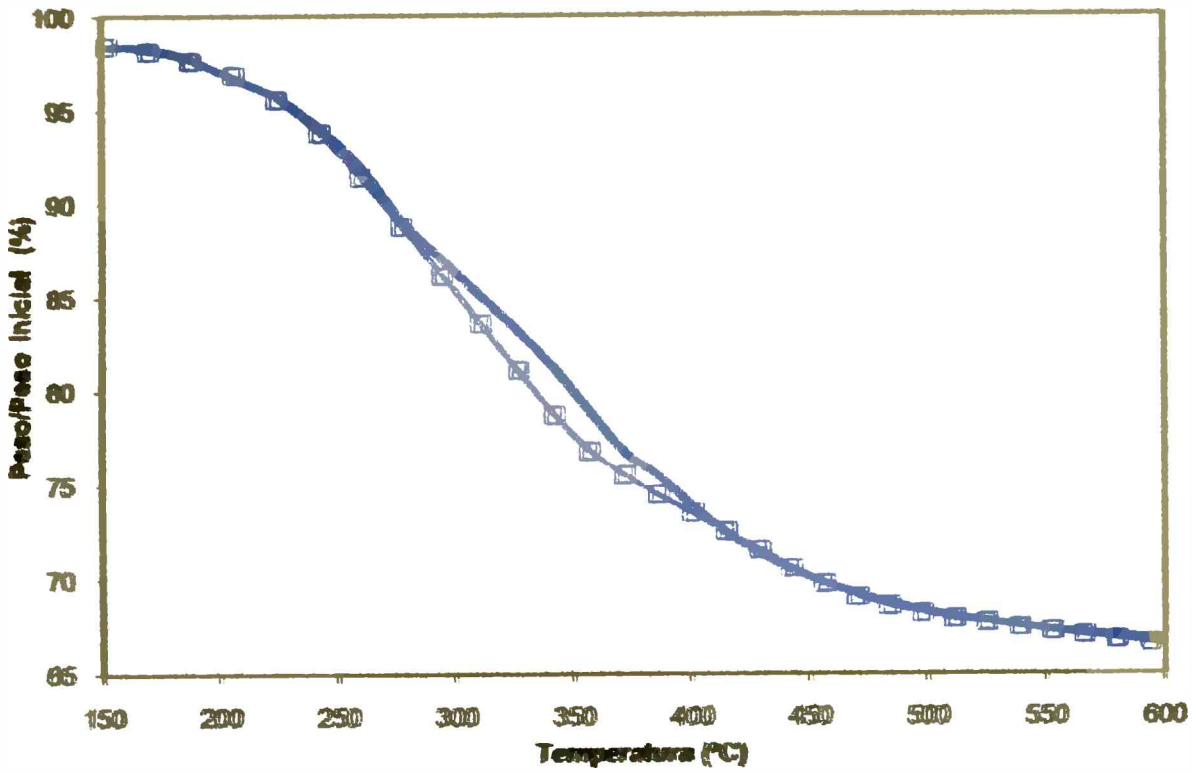


***Figura IV.24.**: Comparación entre la pérdida de peso experimental y la estimada por el modelo para el fenómeno de pirólisis a una velocidad de calentamiento igual a 14°C/min.*

⊟ : Experimental —— : Modelo.

Cuando la velocidad de calentamiento es igual a 5 °C/min, los datos experimentales son suavemente mayores a los calculados en el rango de temperatura de 190 - 290°C y entre 370 – 430 °C, y menores entre 290 y 370 °C, el ajuste de la curva experimental es muy bueno en el resto del rango de temperatura de estudio. Cuando la velocidad de calentamiento es igual a 9 °C/min, los datos experimentales son bien ajustados por el modelo hasta 290 °C, éstos son suavemente menores entre 290 y 370 °C y mayores en el rango de 370 – 450 °C. Cuando la velocidad de calentamiento es igual a 14 °C/min, los datos experimentales son suavemente sobrestimados entre 280 y 400 °C y son ajustados correctamente en el resto del rango de temperatura.

Otra forma de comparar resultados experimentales con los obtenidos con el modelo, que ha sido empleada en la literatura específica (Caballero et al, 1997a) es la variación del grado de conversión en función del tiempo. El grado de conversión se define como:

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_\infty} \qquad (IV.28.)$$

La figura IV.25. compara la conversión experimental con la calculada. Cuando la velocidad de calentamiento es igual a 5 y 9 °C/min, el modelo sobreestima la conversión entre 1 y 2 %, a una temperatura igual a 600 °C. Cuando la velocidad de calentamiento es igual a 14 °C/min, la conversión estimada por el modelo es menor a la experimental en aproximadamente un 1 % a la misma temperatura. Estos resultados indican que el ajuste obtenido es satisfactorio.

Dentro de las características propias que tiene cada tipo de barro cloacal, los valores de los parámetros cinéticos obtenidos para el proceso de pirólisis son perfectamente comparables con los reportados por Font et al. (2005) para su barro denominado "A". Como se ha señalado, en ambos casos se han considerado tres fracciones de material orgánico volátil. Las energías de activación obtenidas por Font et al fueron de 103.9, 169.7 y 209.4 kJ/mol para cada fracción, mientras que en este estudio se obtuvo 100, 128 y 210 kJ/mol para cada fracción considerada. Los órdenes de reacción fueron comparables para las dos primeras fracciones, 4.13 y 4.06 para Font et al., y 3.6 y 4.4 respectivamente en este trabajo. La mayor diferencia se manifestó en el orden de reacción de la tercera fracción.

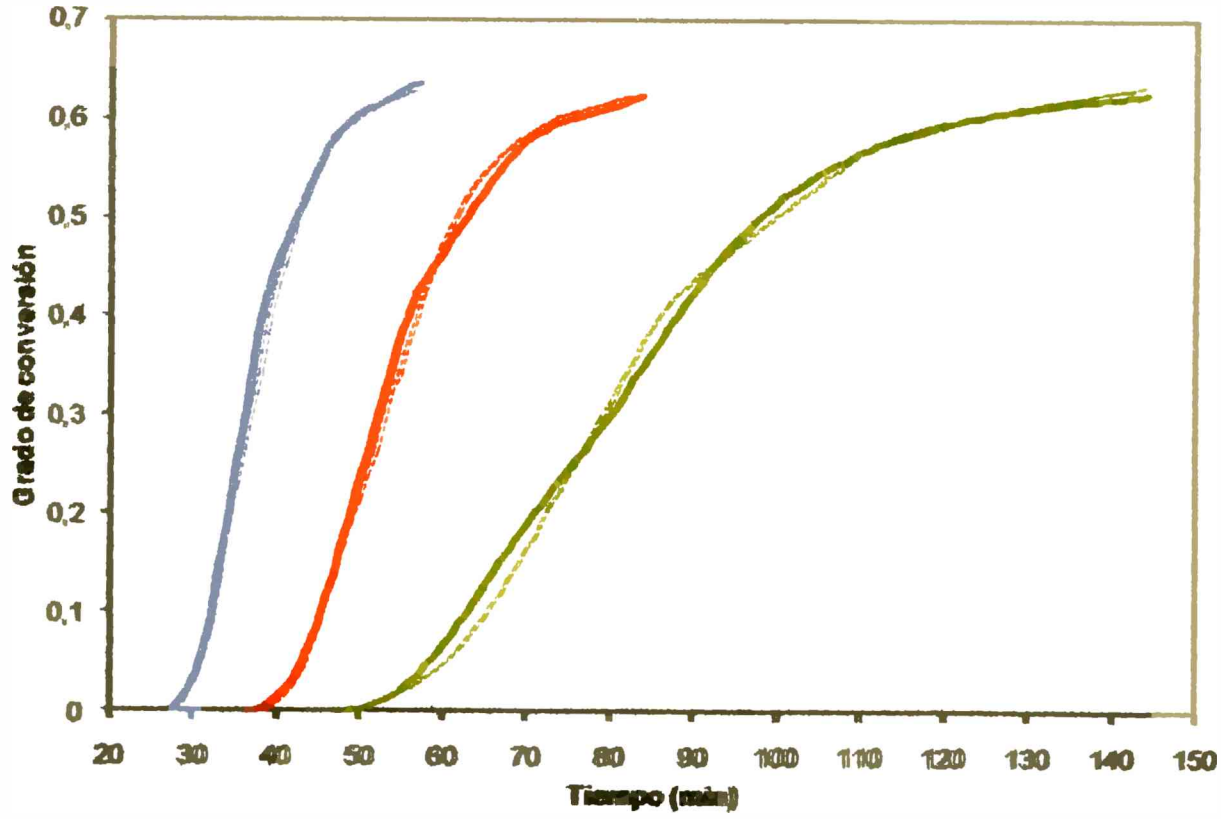


***Figura IV.25.**: Comparación entre el grado de conversión experimental y el calculado para el fenómeno de pirólisis a diferentes velocidades de calentamiento. Línea llena: α experimental, línea punteada: α estimada. Verde: 5°C/min, Rojo: 9°C/min, Azul: 14°C/min.*

IV.5.2. Combustión

Recordando que se mantiene el esquema cinético obtenido previamente, durante la combustión las reacciones (IV) y (VI) ocurren en adición a las reacciones (I) y (III) de descomposición en atmósfera inerte, y existe una pirólisis oxidativa para la fracción 2, por lo que la reacción (II) es reemplazada por la (V).

Los valores de los parámetros cinéticos para las Reacciones (I) y (III) son los mismos obtenidos en el estudio en atmósfera inerte del "análisis termogravimétrico definitivo". Minimizando la O.F. (Ecuación IV.22.) y teniendo en cuenta las Ecuaciones (IV.20.), (IV.21.) y (IV.25.), los otros parámetros cinéticos son:

$k_{S1}' = 3.42*10^{12}\ min^{-1}$	$E_{S1} = 99900$ J/mol	$w_{02} = 0.000$	$w_{S1\infty} = 0.000$	$m_1 = 5.5$
$k_2' = 1.05*10^{15}\ min^{-1}$	$E_2 = 100000$ J/mol	$w_{02} = 0.335$	$w_{2\infty} = 0.185$	$n_2 = 5.0$
$k_{S3}' = 5.1*10^{9}\ min^{-1}$	$E_{S3} = 110000$ J/mol	$w_{02} = 0.000$	$w_{S3\infty} = 0.000$	$m_3 = 4.0$

Con estos parámetros, el valor obtenido de la O.F. para esta correlación es igual a 0.0103 y para cada una de las velocidades de calentamiento es igual a 0.0049, 0.0015 y 0.0039 para 5, 9 y 14 °C/min respectivamente. En la Figuras IV.26. a IV.28. se comparan los perfiles de caída de peso experimental y calculado versus temperatura y la Figura IV.29. compara los perfiles de grado de conversión experimental y calculado.

Cuando la velocidad de calentamiento es igual a 5 °C/min, los datos experimentales son suavemente sobreestimados entre 340 y 470 °C, y son predichos con bastante precisión en el resto del rango de temperatura. Cuando la velocidad de calentamiento es igual a 9 °C/min, los datos experimentales son ajustados bien por el modelo hasta 290 °C, son suavemente mayores entre 290 y 360 °C y menores entre 380 y 450 °C. Cuando la velocidad de calentamiento es igual a 14 °C/min, los datos experimentales son suavemente sobreestimados entre 210 y 290 °C, siendo ajustados con bastante precisión en el resto del rango de temperatura. El grado de conversión a 600 °C es sobreestimado entre 0.11 y 1.71 % para todas las velocidades de calentamiento.

Globalmente los parámetros obtenidos en ambos conjuntos de ensayos, los denominados "preliminares" y "definitivos" son muy similares, tanto para los ensayos en atmósfera inerte como oxidante. En particular las energías de activación son prácticamente coincidentes, si se tiene en cuenta que los ensayos tienen diferente volumen de información, se realizaron con diferente equipamiento y los barros típicamente presentan una alta heterogeneidad.

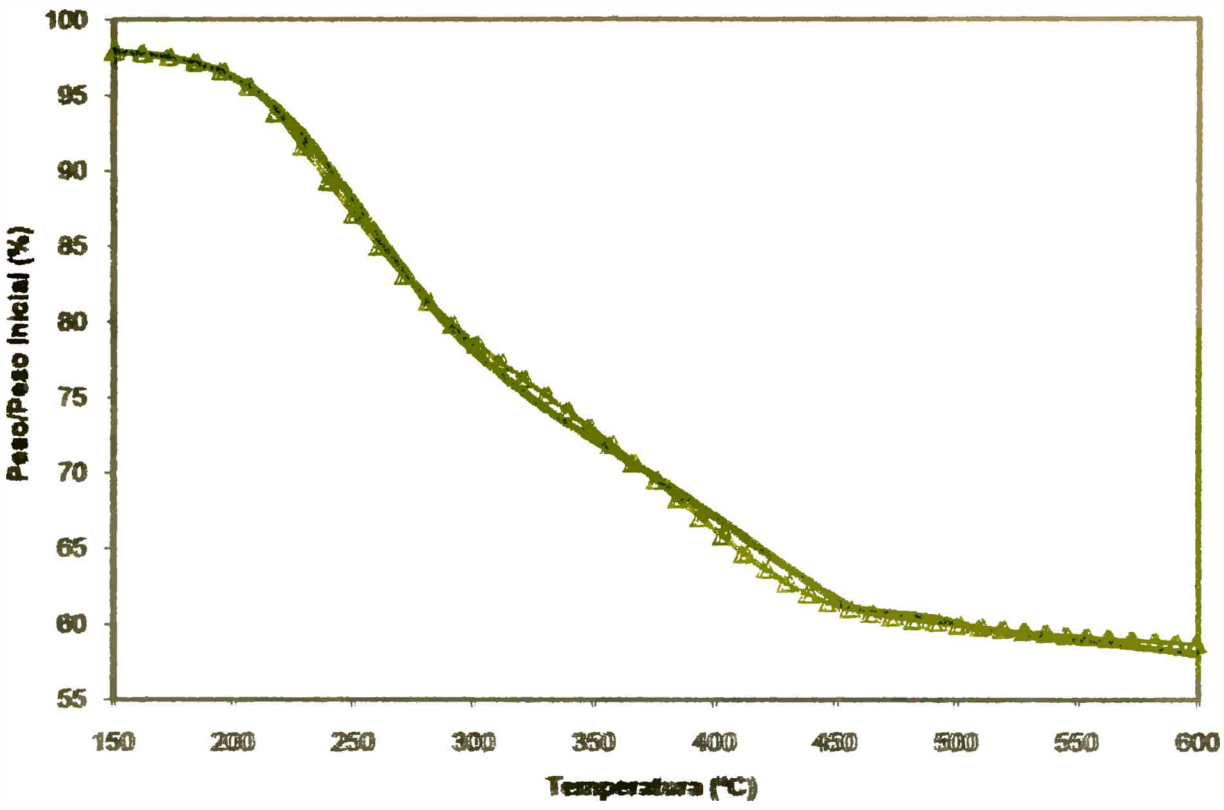


***Figura IV.26.**: Comparación entre la pérdida de peso experimental y la estimada por el modelo para el fenómeno de combustión a una velocidad de calentamiento igual a 5°C/min.*

: Experimental —— : Modelo.

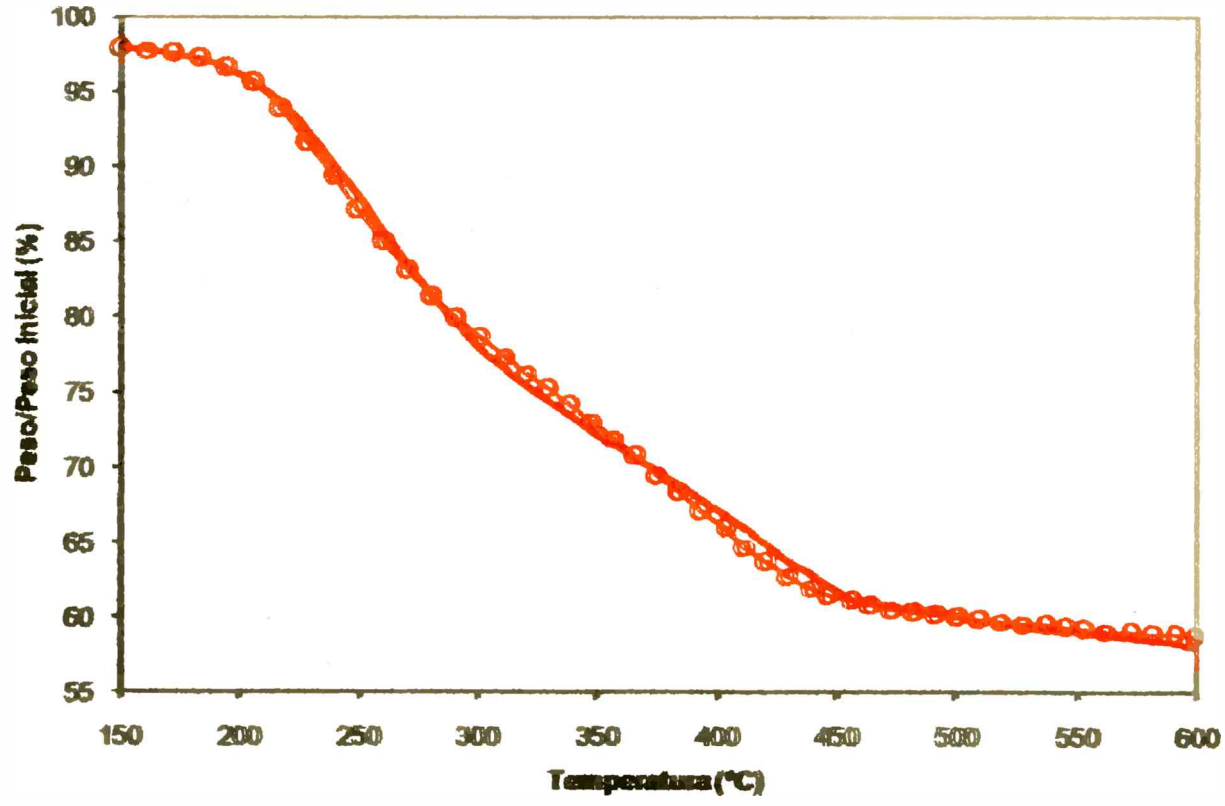


***Figura IV.27.**: Comparación entre la pérdida de peso experimental y la estimada por el modelo para el fenómeno de combustión a una velocidad de calentamiento igual a 9°C/min.*

: Experimental —— : Modelo.

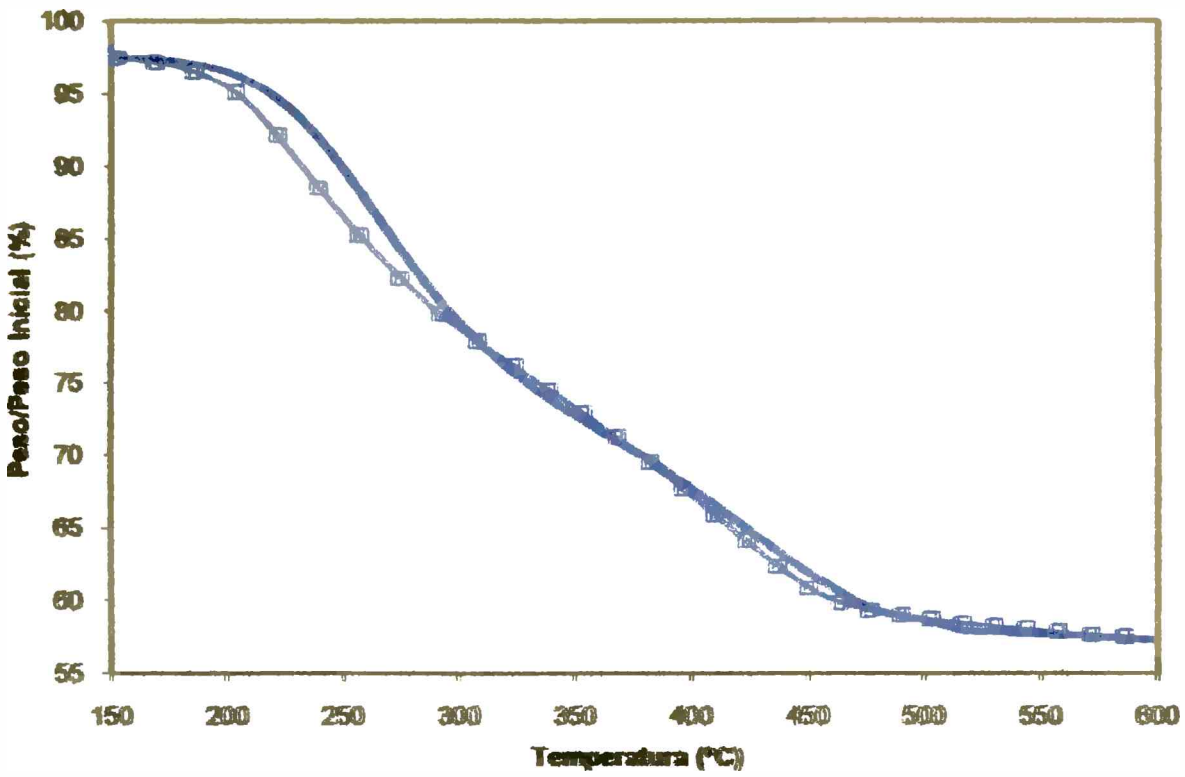


***Figura IV.28.**: Comparación entre la pérdida de peso experimental y la estimada por el modelo para el fenómeno de combustión a una velocidad de calentamiento igual a 14°C/min.*

⊟ : Experimental —— *: Modelo.*

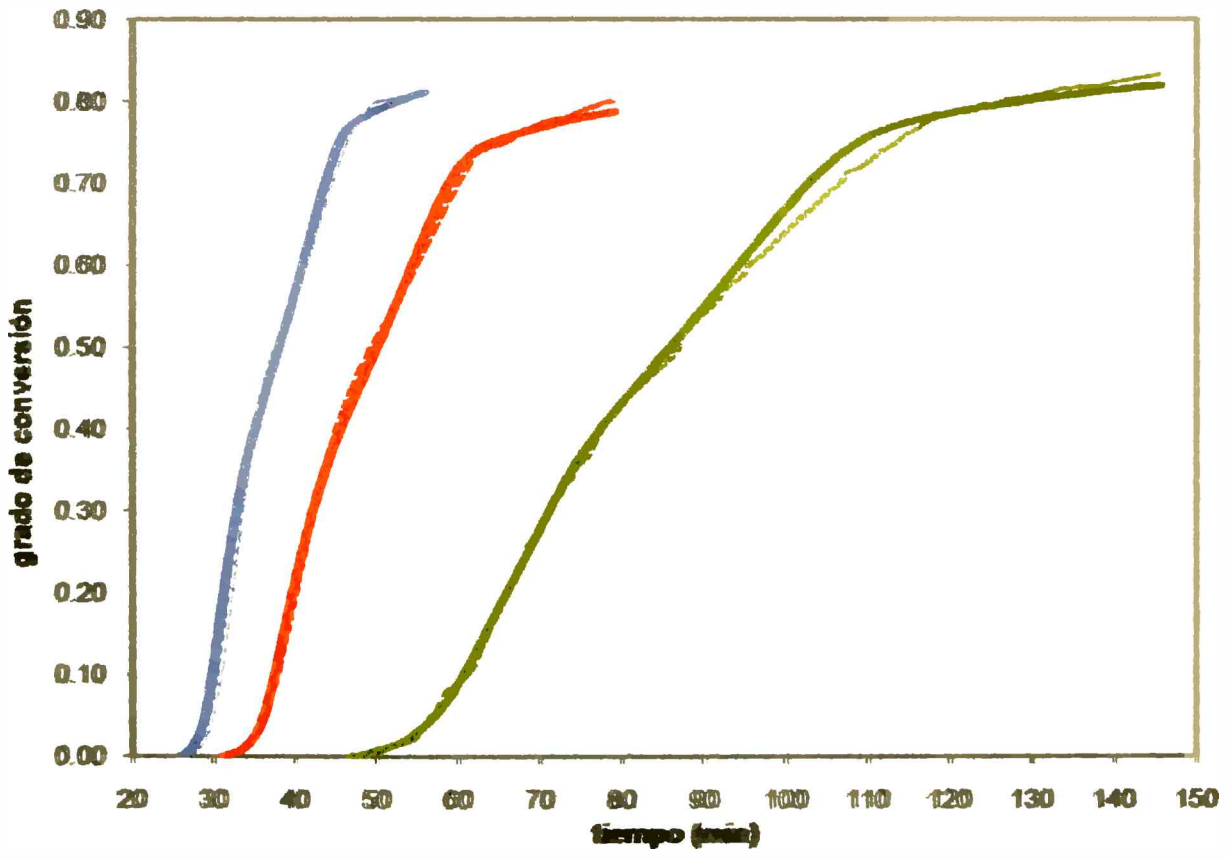


***Figura IV.29.**: Comparación entre el grado de conversión experimental y el calculado para el fenómeno de combustión a diferentes velocidades de calentamiento. Línea llena: α experimental, línea punteada: α estimada. Verde: 5°C/min, Rojo: 9°C/min, Azul: 14°C/min.*

El modelo propuesto tiene en cuenta a la pirólisis y a la combustión de barros cloacales como un fenómeno global. El mismo permite mostrar los distintos comportamientos a diferentes atmósferas, representando claramente el rango de temperatura de separación entre las curvas de pirólisis y combustión. Teniendo en cuenta la complejidad de las reacciones, el modelo ajusta bien globalmente a los datos experimentales para todas las velocidades de calentamiento.

La comparación de los parámetros cinéticos obtenidos para la combustión con valores de bibliografía es muy delicada. Fuera del aspecto ya señalado del comportamiento particular de cada barro, no se conoce un esquema que sea exactamente igual al aquí propuesto, donde se combina pirólisis oxidativa para una fracción con un proceso de pirólisis con formación de char y posterior oxidación para otra fracción.

IV.4. CONCLUSIONES

- *Las características de las curvas TG y DTG, tanto en el caso de pirólisis como en el de combustión, varían según la naturaleza de los barros cloacales. De acuerdo a estas curvas, los barros están compuestos por más de una fracción que se descompone.*
- *Para el fenómeno de pirólisis de barros cloacales, existen principalmente dos modelos en la literatura, los cuales son el presentado por Dümpelmann et al. (1991) y Font et al. (2005). Estos últimos investigadores, al igual que en este trabajo, consideran que los barros están formados por tres fracciones que se descomponen en forma independiente.*
- *Para el fenómeno de combustión, existen dos modelos basados en análisis termogravimétricos, planteados por Font et al. (2005) para distintos tipos de barros. Estos investigadores, para barros que presentan curvas TG de pirólisis y combustión similares a las obtenidas en este estudio, plantean un esquema de reacción donde tres fracciones reaccionan con el oxígeno sin previa formación de char (pirólisis oxidativa).*
- *El esquema de reacción que mejor ajusta los datos experimentales obtenidos en los ensayos preliminares, es el que consideró que los barros están formados por tres fracciones diferentes que se descomponen en atmósfera inerte en forma independiente. Durante la combustión, dos de estas fracciones reaccionan con el oxígeno formando char, el cual posteriormente combustiona, y una de ellas se descompone reaccionando con el comburente, sin formación de char.*
- *Teniendo en cuenta la similitud de la energía de activación y rango de descomposición se puede, en una primera aproximación, considerar a la primera*

fracción como material biodegradable, a la segunda como bacterias muertas y a la tercera como polímeros no biodegradables.

- *Los valores de energía de activación y del factor preexponencial para las tres fracciones son similares a los reportados por Font et al. (2005) para los "barros cloacales A" estudiados por estos investigadores en el proceso de pirólisis.*

CAPÍTULO V

MODELADO DE LA COMBUSTIÓN EN LECHO FLUIDIZADO DE UNA PARTÍCULA DE BARRO CLOACAL SECA

V.1. INTRODUCCIÓN

El propósito de este capítulo es desarrollar un modelo que permita describir el comportamiento fisicoquímico de una partícula de barro cloacal individual, durante su combustión en un reactor de lecho fluidizado.

Existen diversos tipos de modelos cinéticos que describen la reacción de una partícula sólida y un fluido circundante. Para este caso se planteó un modelo de partícula homogénea, cuya principal hipótesis es considerar que sus propiedades son iguales en todos los puntos de la misma.

También se consideró que el medio era isotérmico y no poroso. Estas dos hipótesis fueron comprobadas. La primera se comprobó realizando el cálculo del número adimensional Bi térmico. En el segundo caso, se calculó en forma aproximada la porosidad de la partícula.

Debido a que el sólido no es poroso, la reacción se produce solamente en la superficie de la partícula, la que se reduce con el transcurso del tiempo. Se consideró, además, que la forma de la pastilla es cilíndrica.

Se plantearon los balances de masa y energía en la pastilla, acoplándolos al mecanismo de reacción y los parámetros cinéticos determinado en el Capítulo IV. Para determinar las propiedades físico-químicas del aire y de los barros cloacales, se utilizaron correlaciones y valores encontrados en bibliografía. Asimismo, a fin de conocer los parámetros de operación, también se utilizaron distintas correlaciones.

Para validar el modelo propuesto para una partícula de barros cloacales individual se realizó una comparación de los tiempos de combustión obtenidos en las distintas simulaciones con los tiempos de combustión obtenidos por otros investigadores en trabajos similares. Además se realizaron experiencias de combustión de pastillas de barros cloacales secos en lecho fluidizado, comparando el tiempo de combustión obtenido en el modelo con el tiempo de desprendimiento de CO_2. Si bien la validación del modelo planteado no es cuantitativa, se considera que el mismo captura los aspectos esenciales del fenómeno estudiado y que predice los tiempos de combustión respecto a los resultados experimentales observados.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la simulación de la combustión en lecho fluidizado de una partícula individual, los mismos son marcadamente distintos a los obtenidos en los ensayos realizados a bajas velocidades de calentamiento (ensayos termogravimétricos). Existen diferencias en la forma de la curva pérdida de peso en función del tiempo, debido a la variación de la duración de la presencia de cada constituyente. Además, se observó que la transferencia de calor externa es el paso controlante de la velocidad global de reacción.

Con el objetivo de observar la variación del comportamiento de la pastilla de barros cloacales, con la variación de los parámetros de operación, se trabajó a dos temperaturas de lecho distintas. Un aumento de la temperatura del lecho conduce a una disminución en el tiempo de combustión.

Por otra parte, al examinar el impacto del tamaño de partícula, se observa que el tiempo de combustión aumenta cuando se incrementa el diámetro de la partícula. En este caso se producen distintos efectos combinados que son: cambio de la masa de la partícula a combustionar, modificación de la superficie de intercambio y del coeficiente de transferencia de calor. Debido a que se consideró que la densidad de la partícula es constante, la masa aumenta en una mayor proporción, al aumentar el tamaño de la misma, que el área de transferencia. Además el coeficiente convectivo de transferencia de calor disminuye explicando así los resultados obtenidos.

V.2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO SOBRE EL MODELADO DE LA COMBUSTIÓN DE UNA PARTÍCULA

Existen diversos modelos cinéticos que describen la reacción de una partícula sólida y un fluido circundante. Entre ellas podemos mencionar:

- *modelos de partícula homogénea*
- *modelos partícula heterogénea*

V.2.1. Modelo de partícula homogénea

En esta aproximación, la partícula es considerada como un medio homogéneo. Debido a que el sólido no es poroso, la reacción se produce en la superficie exterior de la partícula, la cual se va a reducir con el transcurso del tiempo. En este caso se pueden presentar diferentes casos:

- *Cuando la reacción química es el factor limitante.*
- *La difusión en la fase fluida es el factor limitante.*
- *Los dos factores limitantes mencionados anteriormente pueden intervenir en forma simultánea.*

Existen muchas variantes de esta aproximación a saber:

- *El modelo del núcleo sin reaccionar sin eliminación de sus productos. En esta aproximación, a medida de que la reacción de combustión entre el sólido y el fluido progresa, un frente penetra al interior de la partícula y deja detrás una capa de producto sólido (o cenizas), de la misma densidad aparente que el sólido inicial (Ogada y Werther, 1996).*
- *El modelo del núcleo sin reaccionar con eliminación de sus productos. Este es el mismo mecanismo pero los productos de la reacción son eliminados de la partícula a medida de su formación.*
- *El modelo de la partícula homogénea porosa. En este caso no existirá frente de reacción y la superficie de reacción neta será mayor a la superficie externa. Además, según el carácter más o menos limitante de la difusión, existen diferentes casos: los sólidos dejan o no un residuo (cenizas). En otra, para cada categoría, la velocidad de reacción aparente será controlada por la difusión o por la cinética de reacción.*

Dumplemann et al. (1991) utilizaron la aproximación de la partícula homogénea para modelar la pirólisis de una partícula de barro cloacal, donde un máximo de conversión del 90 % es controlada por la transferencia externa de calor y el resto se produce bajo control cinético. En este caso consideraron que la densidad del sólido varió a través del tiempo.

Dennis et al. (2005) también utilizaron esta aproximación para modelar la combustión de partículas de char de lodos, pero supusieron que la etapa controlante de la reacción fue la transferencia de oxígeno a la superficie reaccionante de la partícula. Consideraron que no existe variación de la densidad de la misma como así tampoco desprendimiento de las cenizas, por lo que la misma forma un esqueleto, no produciéndose atrición ni fragmentación.

Khiari (2006) trabajó suponiendo homogeneidad en la partícula, pero la combustión de la partícula fue controlada tanto por la transferencia de masa y calor como por la cinética. Trabajó con un radio variable en función de la pérdida de agua libre y de la combustión del char, consideró una densidad variable en función de la pérdida de agua ligada y pérdida de volátiles durante la producción de estos fenómenos.

Canò et al. (2007) supusieron que la partícula es homogénea y que las cenizas son retenidas alrededor de la misma durante el fenómeno de combustión. Estos autores consideraron la atrición de la partícula.

V.2.2. Modelo de la partícula heterogénea

Este modelo se realiza en función de la discretización de una partícula en múltiples dominios de control elemental caracterizado cada uno por un conjunto de propiedades físico-químicas medias y donde se explicitan cada una de las ecuaciones de conservación de masa, de calor y de cantidad de movimiento. Las propiedades macroscópicas del material heterogéneo a la escala local deben ser conocidas y las condiciones iniciales y límites deben ser bien expuestas. El método consiste en resolver las ecuaciones diferenciales y de seguir simultáneamente sus dominios (elementos finitos o volúmenes finitos) en el tiempo. Brush et al. (2003) aplicaron este modelo a una partícula de madera de gran tamaño durante su combustión.

De acuerdo a la bibliografía consultada, el fenómeno de combustión de barros cloacales ha sido, generalmente, descripto mediante diferentes modelos de partícula homogénea.

V.3. MODELADO DE LA COMBUSTIÓN DE UNA PARTÍCULA AISLADA DE BARRO CLOACAL EN LECHO FLUIDIZADO

El modelo presentado en este capítulo describe la evolución en el tiempo de una partícula de barro cloacal durante la combustión en lecho fluidizado. Se planteó un modelo de partícula homogénea sin acumulación de cenizas en su exterior.

En el modelo, los parámetros cinéticos de descomposición de los barros cloacales en atmósfera oxidante utilizados, fueron determinados mediante análisis termogravimétricos (Capítulo IV).

V.3.1. Hipótesis principales del modelo

El modelo describe el comportamiento de una partícula de lodo seco durante la combustión. Esta partícula está dentro de una atmósfera gaseosa conocida en términos de temperatura y velocidad. Las principales hipótesis del modelo son las siguientes:

- *El lodo constituye una partícula cilíndrica de dimensiones, masa, de densidad y temperaturas conocidas. La misma es considerada homogénea, sus propiedades son idénticas en cualquier posición espacial de la misma.*
- *La partícula no es porosa. Esta hipótesis se puede justificar realizando un cálculo aproximado de la porosidad:*

$$\varepsilon = \rho_p \, x \, V_{poros} \qquad (V.1.)$$

donde ε es la porosidad de la partícula, ρ_p es su densidad y V_{poros} es el volumen de poros determinado experimentalmente (Capítulo II). El resultado de este cálculo es igual a 0.0036, afirmando la hipótesis planteada.

- *La partícula se considera que está compuesta por materia orgánica (distintas fracciones y char) y cenizas (Capítulo IV).*
- *La descomposición de cada una de las fracciones, como así también de sus residuos, han sido descriptas por expresiones cinéticas cuyas constantes se representan de acuerdo a la ley de Arrhenius (Capítulo IV).*
- *Sólo la partícula sólida es considerada: las reacciones entre los productos gaseosos de la pirólisis no son tenidos en cuenta.*
- *La transferencia de materia externa (a la superficie de la partícula) liberada durante las distintas etapas producidas en la combustión, es despreciable ante la cinética de reacción (Khiari, 2007). Su desprendimiento desde las partículas está enteramente controlado por dicha cinética.*
- *Todos los productos gaseosos escapan inmediatamente, es decir tan pronto como son formados.*
- *Las cenizas son químicamente inertes.*
- *La atmósfera que rodea la partícula es homogénea en términos de temperatura y composición, sus propiedades físico-químicas son conocidas.*

➢ *El radio de la partícula varía con las distintas reacciones producidas durante el fenómeno de combustión. A fin de verificar esta hipótesis se combustionaron pastillas de barros cloacales en una mufla a 850 °C. Se observó que si bien, las pastillas no perdieron su forma, después de este tratamiento, las mismas se rompían con un suave toque.*

Estos ensayos hacen suponer que durante la combustión en un lecho fluidizado de una partícula de barros cloacales, las cenizas formadas durante el proceso, quedarán en la superficie y se desprenderán en forma instantánea, debido al movimiento propio del lecho. Este fenómeno es esquematizado en la Figura V.1. De acuerdo a esta hipótesis, el modelo planteado es un modelo de núcleo sin reaccionar con eliminación de sus productos

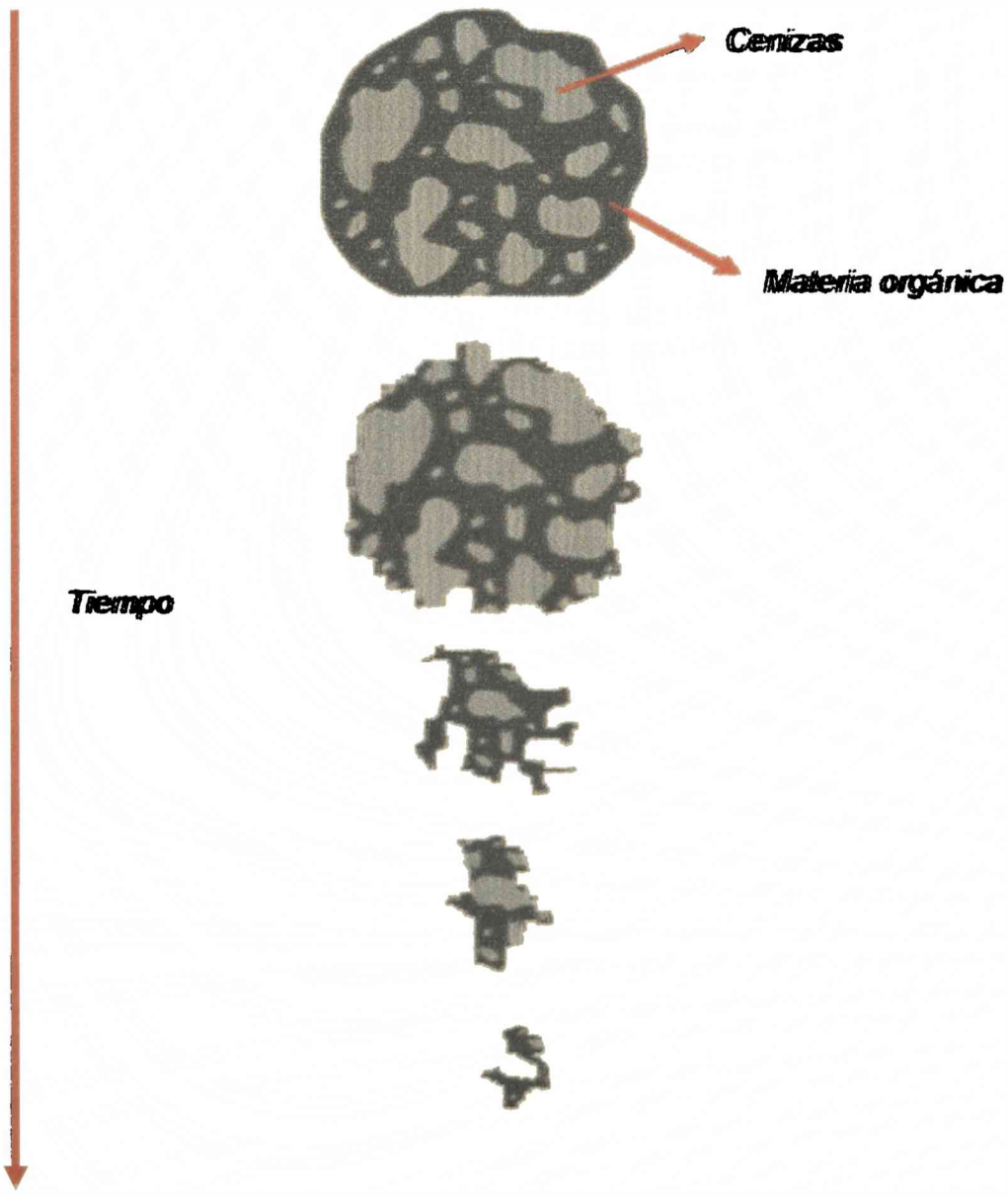


Figura V.1.: *Modelo del núcleo sin reaccionar con eliminación de sus productos para una partícula de lecho fluidizado. Variación del tamaño de una partícula en el tiempo.*

➢ *Se considera que la temperatura del gas de fluidización es igual a la temperatura de la pared del reactor (atmósfera estanca).*

➢ *Se considera a la partícula como isotérmica. A fin de comprobar la hipótesis de homogeneidad de la partícula, se calculó el número Biot térmico (Bi):*

$$Bi = \frac{d_p h_T^*}{\lambda_p} \qquad (V.2.)$$

donde h^*_T es un coeficiente que engloba tanto la transferencia de calor por convección como la transferencia de calor por radiación, d_p es el diámetro de la partícua y λ_p es la conductividad térmica de los barros cloacales. Para el cálculo de este número adimensional, se consideró que la conductividad térmica de los barros cloacales es constante (λ_p). En bibliografía se han encontrado distintos valores de esta propiedad física pero se optó por el valor usado por Gratias (2002) debido a que esta investigadora obtuvo, con este valor de λ_p, el mejor ajuste entre el modelo de secado de una partícula de barros cloacales y los resultados experimentales de su trabajo.

El valor del Bi resultó ser menor a la unidad en todos los casos estudiados, por lo que se deduce que la partícula aproximadamente, permanece a una temperatura uniforme durante el fenómeno de combustión. Hay que tener en cuenta que h^*_T incluye la transferencia de calor por convección y por radiación, por lo cual tiende a aumentar el valor del Bi.

Se observó que h^*_T no presentó grandes variaciones con la temperatura, ya que el mismo se calculó a la T_g (temperatura del gas de fluidización), y a una temperatura promedio entre ésta y la temperatura inicial de la partícula, existiendo entre ambos valores una diferencia que afecta en forma insignificante el comportamiento de la partícula y el tiempo de combustión de la misma. Debido a esto es que se trabajó con h^*_T calculado a la temperatura del gas de fluidización.

V.3.2. Balance de energía

La cinética característica de las diferentes fases encontradas durante la incineración depende fuertemente de la temperatura de las partículas. Es muy importante la realización de un balance de energía que nos permita calcular esa temperatura. El balance debe tener en cuenta la transferencia térmica externa a la partícula, que es la suma del flujo de calor por convección (considerado entre la partícula y el aire) y un término de transferencia de calor por radiación (intercambio entre la partícula y la pared del reactor). El término de transferencia de calor por radiación no tiene en cuenta el factor de forma, debido a que el tamaño de la partícula se considera despreciable frente a las dimensiones del reactor.

Así la variación de la entalpía de la partícula durante la combustión puede ser descripta por la siguiente ecuación:

$$\frac{dH_p}{dt} = Q^{ext}(t) - Q^{pir}(t) + Q^{comb}(t) \qquad (V.3.)$$

Donde H_p es la entalpía de la partícula, $Q^{ext}(t)$ es el flujo de calor externo, $Q^{pir}(t)$ es el flujo de calor debido a las reacciones de pirólisis y $Q^{comb}(t)$ es el flujo de calor debido a las reacciones de combustión. La entalpía de la partícula puede escribirse como:

$$H_p(t) = W_p(t)c_p(t)\left(T_p(t) - T_{ref}\right) \qquad (V.4.)$$

Siendo T_{ref} es la temperatura de referencia, $c_p(t)$ es la capacidad calorífica de la matriz sólida y $m_p(t)$, la masa total del sólido en cualquier instante.

El flujo de calor externo puede ser escrito como:

$$Q^{ext}(t) = S_p(t)\left[h_T\left(T_g - T_p(t)\right) + \sigma\varepsilon_P\left(T^4{}_{pared} - T^4{}_p(t)\right)\right] \qquad (V.5.)$$

Donde $S_p(t)$ es la superficie de la partícula h_T es el coeficiente de transferencia de calor por convección, $T_p(t)$ la temperatura de la partícula, T_g la temperatura del gas, σ es la constante de Bolztman, ε la emisividad y T_{pared} es la temperatura de la pared del reactor. En esta ecuación vamos a considerar que tanto T_g como T_{pared} son constantes, es decir que el reactor ha alcanzado el equilibrio térmico.

La energía de reacción de pirólisis puede ser escrita como:

$$Q^{pir}(t) = F_m{}^{pir}(t)\Delta H_{pir} \qquad (V.6.)$$

Donde $F_m{}^{pir}(t)$ es el flujo másico de los volátiles que abandonan la partícula y ΔH_{pir} es la entalpía de pirólisis. ΔH_{pir} se considerará igual para todas las reacciones de pirólisis. Este valor se supondrá igual al calor de reacción pirólisis de la madera, el cual es de -255kJ/kg (Babu y Chaurasia, 2004).

La energía de reacción de combustión puede ser escrita como:

$$Q^{comb}(t) = F_m{}^{comb}(t)\Delta H_{comb} \qquad (V.7.)$$

Donde $F_m^{comb}(t)$ es el flujo másico de char consumido y ΔH_{comb} es la entalpía de combustión considerada igual para todas las reacciones de combustión. Este valor se supondrá igual al poder calorífico inferior promedio (9976.5kJ/kg) determinado en el capítulo II.

V.3.3. Balance de materia

Pirólisis y combustión

El mecanismo adoptado para los fenómenos producidos durante la combustión fue el determinado en el capítulo 4:

$$F_1 \longrightarrow (1-s_1)V_1 + s_1S_1 \qquad (I)$$

$$s_1S_1 \xrightarrow{O2} (1-s'_1)V'_1 \qquad (II)$$

$$F_2 \xrightarrow{O2} (1-s^c_2)V^c_2 + s^c_2S^c_2 \qquad (III)$$

$$F_3 \longrightarrow (1-s_3)V_3 + s_3S_3 \qquad (IV)$$

$$s_3S_3 \xrightarrow{O2} (1-s'_3)V'_3 \qquad (V)$$

Las reacciones (I) y (III) son reacciones de pirólisis donde se desprenden volátiles y se forma un residuo que después combustiona, esta combustión está representada por las reacciones (II) y (V). La fracción F_2 no piroliza en presencia de oxígeno sino que reacciona sin formación de un sólido intermedio (reacción (III)).

La masa total puede ser expresada de acuerdo a:

$$W_p(t) = W_{F1}(t) + W_{F2}(t) + W_{F3}(t) + W_{S1}(t) + W_{S2}(t) + W_{S3}(t) \qquad (V.8.)$$

El flujo másico de las diferentes fracciones y residuos que participan durante los fenómenos que se producen en las partículas, pueden ser descripto mediante las siguientes ecuaciones:

$$F_{F1}(t) = W_0 k_1 (w_1 - w_{1\infty})^{n1} \qquad (V.9.)$$

$$F_{F2}(t) = W_0 k_2 (w_2 - w_{2\infty})^{n2} \qquad (V.10.)$$

$$F_{F3}(t) = W_0 k_3 (w_3 - w_{3\infty})^{n3} \qquad (V.11.)$$

$$F_{S1}(t) = W_0 k_{S1} (w_{S1})^{m1} \qquad (V.12.)$$

$$F_{S3}(t) = W_0 k_{S3} (w_{S3})^{m3} \qquad (V.13.)$$

Donde W_0 es la masa inicial de la partícula, w_i son las fracciones en peso de cada fracción, $w_{i\infty}$ es la fracción másica a tiempo infinito (residuo que no reacciona),n y m, los correspondientes órdenes de reacción, k_i y k_{Si} son las constantes de reacción, las cuales pueden ser expresadas en función de la temperatura de la partícula, a través de la ley de Arrhenius.

Los balances de materia nos darán la evolución de la masa de las diferentes fracciones y residuos sólidos a través del tiempo:

$$\frac{dW_P}{dt} = -F_{F1}(t) - F_{F2}(t) - F_{F3}(t) - F_{S1}(t) - F_{S3}(t) \qquad (V.14.)$$

$$\frac{dW_{F1}}{dt} = -F_{F1}(t) \qquad (V.15.)$$

$$\frac{dW_{F2}}{dt} = -F_{F2}(t) \qquad (V.16.)$$

$$\frac{dW_{S1}}{dt} = F_{F1}(t) - F_{S1}(t) \qquad (V.17.)$$

$$\frac{dW_{S3}}{dt} = F_{F3}(t) - F_{S3}(t) \qquad (V.18.)$$

El balance global permite seguir la evolución del tamaño de la partícula. La variación del radio de la partícula es debido a la pérdida de masa en cada una de las reacciones, dicha variación puede ser descripta por la siguiente ecuación:

$$S_p(t)\rho_p \frac{dr}{dt} = \frac{dW_{F1}}{dt} + \frac{dW_{F2}}{dt} + \frac{dW_{F3}}{dt} + \frac{dW_{S1}}{dt} + \frac{dW_{S3}}{dt} \qquad (V.19.)$$

Donde ρ_p es la densidad de la partícula considerada constante y S_p es la superficie externa total de la partícula (superficie lateral más superficie de las tapas del cilindro).

V.3.4. Parámetros del modelo

Las propiedades físicas del aire usado para producir la fluidización, han sido calculadas usando las correlaciones detalladas en la tabla V.1.

***Tabla V.1.**: Correlaciones utilizadas para calcular las propiedades del aire.*

Parámetro relativo al aire	*Expresión*
Viscosidad dinámica (μ_g, Pa.s) (Perry, 1997)	$1.66*10^{-5}\left[\frac{(T_g+273)}{273}\right]^{0.756}$
Densidad (ρ_g, kgm^{-3}) (Perry, 1997)	$\frac{341.5}{(T_g+273)}$
Conductividad (λ_g, $Wm^{-1}K^{-1}$) (Perry, 1997)	$4*10^{-5}(T_g+273)+0.0246$
Capacidad calorífica del aire (c_{pg}, $Jkg^{-1}K$) (Abanades, 2001)	$977.4+0.1124(T_g+273)+0.19035*10^{-4}(T_g+273)$

Los parámetros cinéticos de las diferentes reacciones que se producen durante la combustión, pueden observarse en el capítulo IV. En éste se detalla el valor del factor preexponencial, energía de activación, orden y valor de w_∞ para cada una de las reacciones participantes en el mecanismo de combustión de los barros cloacales.

En la tabla V.2. se detallan las propiedades de los barros cloacales utilizadas en este modelo.

***Tabla V.2.**: Propiedades de los barros cloacales.*

Parámetro relativo a los lodos	*Valor*
Diámetro inicial de la partícula (mm)	10
Altura de la partícula (mm)	5
Densidad (ρ_p, kgm^{-3}) (Dümpelmann et al. 1991)	1200
Conductividad (λ_p, $Wm^{-1}K^{-1}$) (Gratias, 2002)	0.8
Capacidad calorífica (c_p, $Jkg^{-1}K$) (Babu y Chaurasia 2004)	$1112.0 + 4.85\ (T_p-273)$

Las dimensiones de las pastillas fueron consideradas igual a las dimensiones de las pastillas elaboradas a partir de barros cloacales, para la realización de los ensayos experimentales de desprendimiento de metales pesados (Capítulo III) y de desprendimiento de CO_2 (llevados a cabo para la validación del modelo presentado en este capítulo).

Las condiciones de transferencia externa de calor alrededor de la partícula cilíndrica son calculadas a partir de la correlación detallada en la tabla V.3. En los cálculos realizados en este modelo se optó por usar un coeficiente de transferencia de calor que agrupara tanto la transferencia de calor por convección, como la

transferencia de calor por radiación (h^*_T). De todos modos, hay que tener en cuenta que h^*_T no puede ser comparada directamente con el coeficiente de transferencia convectivo (h_T). Además, en la tabla V.3. se detalla la correlación usada para calcular la velocidad mínima de fluidización, como así también la velocidad de fluidización usada en los ensayos experimentales de combustión, con la cual ha sido llevada a cabo en la simulación.

***Tabla V.3.**: Condiciones de operación del lecho fluidizado.*

Parámetro de operación	Expresión
Velocidad mínima de fluidización (ms^{-1}) (Kunii y Levenspiel 1990)	$u_{mf} = \frac{d_p^{\,2}(\rho_s - \rho_g)g}{1650\mu_g}$
Velocidad de fluidización (ms^{-1})	$3\,u_{mf}$
Coeficiente de transferencia de calor ($Wm^{-2}K^{-1}$) (Khiari 2006)	$h^*_T = \frac{\lambda_g\left(3.539\left(\frac{d_p}{d_s}\right)^{-0.257}\right)\left(0.844+0.0756\frac{T_g}{273}\right)(Ar_s)^n}{d_p}$ $n = 0.105\left(\frac{2r_p}{d_s}\right)^{0.082} \qquad Ar_s = \frac{g d_s^{\,3}\rho_s\rho_g}{\mu_g^{\,2}}$

Las ecuaciones diferenciales planteadas fueron expresadas en forma de diferencias finitas y resueltas simultáneamente mediante el uso del softhware MathCad 11.

V.4. VALIDACIÓN DEL MODELO

El objetivo de alcanzar un modelo completo del sistema de combustión de barros cloacales en lecho fluidizado requiere modelar diferentes aspectos del mismo. Esta metodología orientó la tarea realizada. La primera etapa, luego del planteo y la adopción de los parámetros del modelo, debería ser su validación. Sin embargo, la posibilidad de alcanzar una validación completa y cuantitativa del modelo planteado para modelar la combustión en lecho fluidizado de una partícula de barro cloacal seca es muy limitada. La razón esencial es que no es sencillo aislar este proceso de otros que se verifican junto al mismo, resultando muy complejo medir experimentalmente una variable de la partícula y comparar su valor con la predicción del modelo. Es claro que hay pirólisis luego de introducir la partícula de barro al lecho fluidizado y que los productos de la misma pueden reaccionar en fase homogénea. Por otra parte, el comportamiento de la partícula está ligado al del lecho fluidizado en su conjunto, esencialmente sus características fluidodinámicas. Si se trabaja con un lecho

fluidizado, típicamente solo se miden variables de salida del mismo. La comparación estricta de estos valores experimentales debería realizarse con la predicción de un modelo que incorporase todos los fenómenos ocurrentes en el lecho. A pesar de estas limitaciones, se ha buscado analizar diferentes resultados experimentales de incineración de barros (y otros materiales derivados de biomasa), a efectos de verificar si las predicciones del modelo resultan razonables como para, en etapas posteriores, acoplar el mismo con otras características del proceso, que aquí no se han tenido en cuenta.

Con este fin, se han revisado trabajos de la bibliografía y, por otra parte, se han realizados experiencias de combustión con barros propios en un lecho fluidizado.

V.4.1. Comparación con resultados de bibliografía

La tabla V.4. muestra los diferentes tiempos de combustión encontrados en la literatura obtenidos tanto experimentalmente, como a partir de diferentes modelos planteados. Se han listado diversos resultados obtenidos de la combustión de barros cloacales y de biomasa, encontrados en bibliografía.

***Tabla V.4.:** Diferentes tiempos de combustión encontrados en literatura.*

Referencia	*Muestra*	*Metodología y condiciones del test/modelo*	*Tiempo de combustión (s)*	*Comentarios*
Adanez et al. (2001)	*Char de biomasa*	*Tests en TGA y en un reactor de lecho fijo: T_g=800°C, d_p=0.6-2 mm*	*7.5 (d_p=0.6-0.8mm) 14.5 (d_p=1-1.25mm) 27.5 (d_p=1.6-2mm)*	*Rdos. derivados de la combinación de tests de combustión tipo batch y cálculos teóricos*
Grammelis y Kakaras (2005)	*Biomasa*	*T_g=850°C, d_p=1.00mm reactor de lecho fluidizado*	*15.7 (tiempo de combustión) 0.77 (tiempo de pirólisis)*	*Parámetros cinéticos de pirólisis y combustión calculados usando TGA*
Khiari (2006)	*Barros cloacales húmedos*	*Simulación de comb. en lecho fluidizado T_g=850°C, d_p=10mm*	*47 (tiempo de combustión sin considerar el secado)*	*Partículas esféricas*
Dennis et al. (2005)	*Combustión de char derivado de barros cloacales*	*Simulación de comb. en lecho fluidizado T_g=500-900°C d_p=6mm*	*100*	*Partículas esféricas*
Canò et al. (2007)	*Combustión de char derivado de barros cloacales*	*Simulación y experiencias en lecho fluidizado T_g=850°C d_p=6.3mm*	*600*	*Partículas esféricas*

Como puede verse, los tiempos de combustión listados difieren mucho entre sí, dependiendo de las condiciones de operación del combustor, naturaleza del material

combustionado, tamaño de partícula, etc. Estos tiempos generalmente fueron determinados para partículas esféricas.

El tiempo de combustión que se aproxima más al obtenido mediante el modelo planteado en este capítulo, como así también a los valores experimentales, es el tiempo calculado por Khiari (2006).

V.4.2. Determinación experimental del tiempo de combustión de una pastilla

Se realizaron experiencias en el reactor de lecho fluidizado descripto en el capítulo III, con pastillas de los barros cloacales secos de la ciudad de San Juan empleados en este trabajo, de diámetro igual a 10 mm y altura igual a 5mm. Los ensayos fueron realizados a dos temperaturas, 650 y 850°C, bajo atmósfera de aire, determinando el tiempo de emisión de CO_2 a la salida del reactor. El tipo de ensayo realizado podría considerarse como "discontinuo" en cuanto al proceso de combustión. En efecto, si bien el lecho trabajó en forma continua en cuanto a su alimentación y salida de aire, una vez estabilizado en las condiciones de trabajo seleccionadas (temperatura, velocidad de alimentación de aire) se incorporan dos partículas de barros con las dimensiones mencionadas. Es decir, que no se procede a una alimentación continua de barros. Al producirse la combustión se generan los gases producto de la misma, pero una vez que han combustionado estas dos partículas el sistema retorna a su condición (sin ninguna reacción) previa a la incorporación de las partículas.

La salida de este gas fue medida con un espectrómetro de masa cuádruple, modelo QMG 511. El espectro obtenido para cada caso puede observarse en la Figura V.1. y V.2. Se realizaron dos experiencias por cada temperatura obteniendo los tiempos listados en la tabla V.5.

***Tabla V.5.**: Tiempo de emisión de CO_2 durante la combustión de partículas de barros cloacales determinado experimentalmente.*

Temperatura (°C)	Tiempo de emisión de CO_2 (s)		
	1	2	Promedio
650	66	76	71
850	54	49	51.5

El comportamiento experimental observado de emisión de CO_2 es equivalente en todos los ensayos realizados. Luego del momento en que comienza a detectarse CO_2 se produce un rápido aumento en la emisión del mismo, el cual es algo más abrupto para la temperatura más alta (850°C). Posteriormente se verifica una especie de

meseta en la emisión (independiente de las perturbaciones puntuales que registra el sistema de detección), del orden de los 10-12 s para 850°C y algo mayor, 18-20 s, para 650°C. La etapa siguiente es una disminución de progresiva de emisión de CO_2, conformando una "cola" donde se aprecia que va bajando la velocidad de emisión. Debe señalarse que el CO_2 detectado puede haberse originado en los procesos de pirólisis, combustión de los productos de pirólisis y la combustión del char generado.

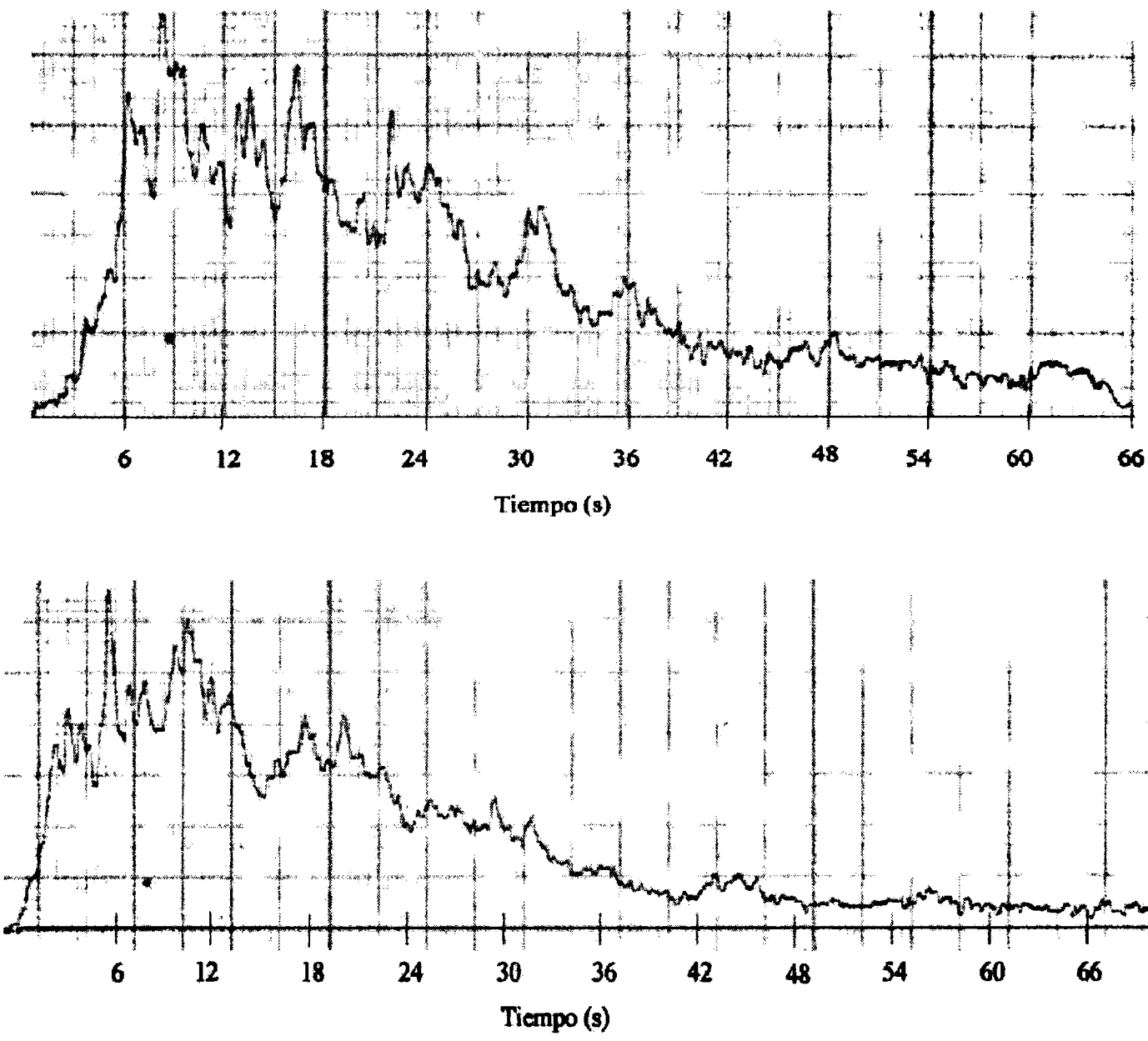


Figura V.2.: *Emisión de CO_2 vs. tiempo durante la combustión de pastillas de barros cloacales en lecho fluidizado. Resultados obtenidos en las dos experiencias realizadas a 650 °C.*

Los resultados del modelo (se analizarán detalladamente en el punto V.5.) presentados en la Figura V.4. muestran que una etapa importante es el calentamiento de la partícula, hasta que se alcanzan temperaturas donde comienzan a desprenderse volátiles y luego combustionar los residuos sólidos. Luego de alcanzar un cierto nivel de temperatura (del orden de 250°C) en tiempos del orden de 10 s, o algo menores, se producen todos los procesos de volatilización y combustión a nivel partícula. Este

período puede asociarse con el comportamiento experimental de una brusca elevación en la emisión de CO_2 y la presencia de la meseta con alto nivel de emisión de CO_2.

Reacciones en fase homogénea de los productos de pirólisis, y la dispersión provocada por las características fluidodinámicas del lecho fluidizado, pueden dar lugar a la "cola" de emisión de CO_2 observada experimentalmente.

Dentro de la limitaciones mencionadas previamente como para tener una validación cuantitativa del modelo planteado, se considera que el modelo captura los aspectos esenciales de la combustión de una partícula seca de barro cloacal en un lecho fluidizado y que predice tiempos aceptables respecto a los resultados experimentales observados. De esta forma, es factible emplear este modelo para analizar el comportamiento de la combustión de una partícula y la incidencia de diversos parámetros geométricos y operativos sobre dicho comportamiento.

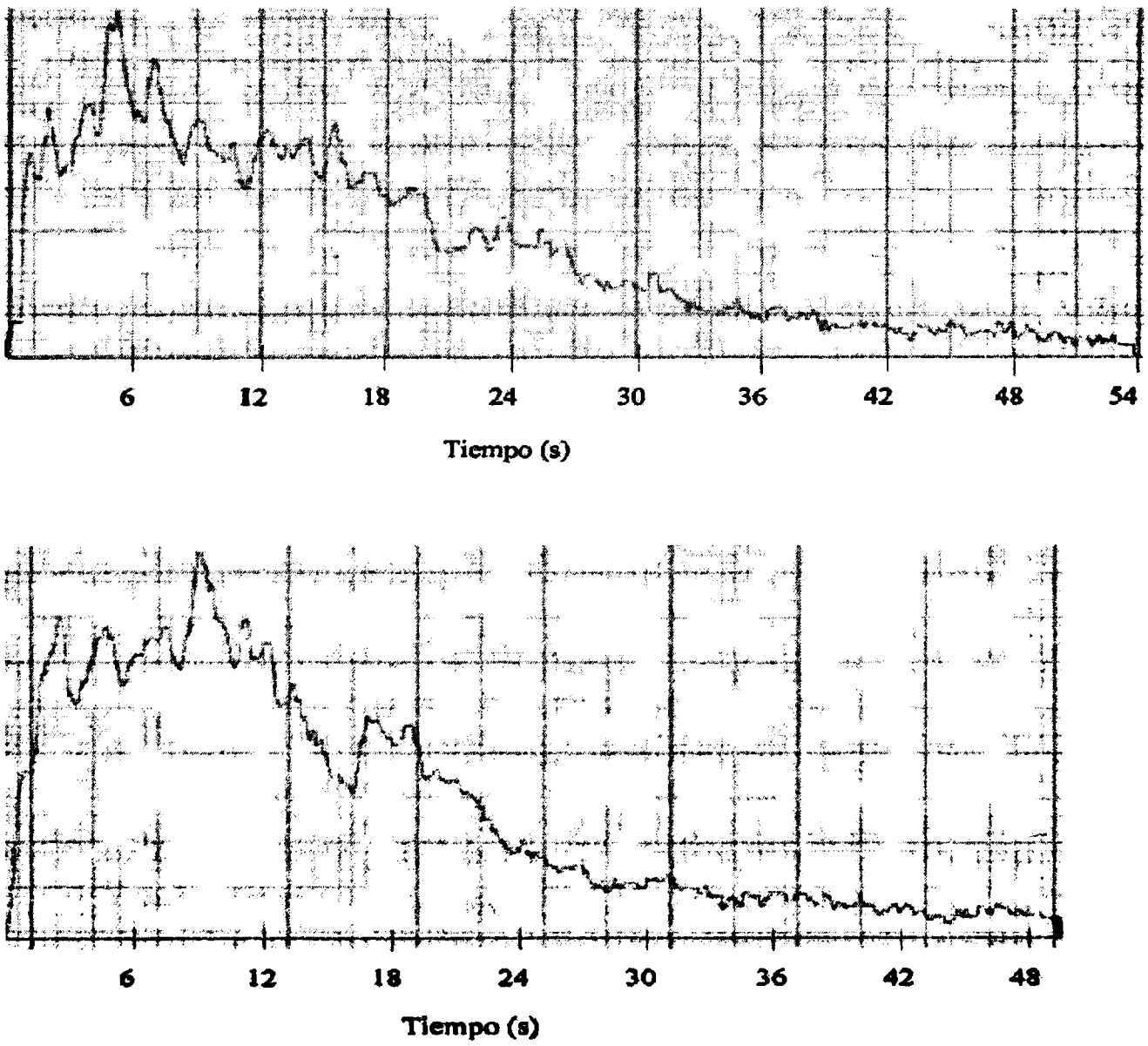


***Figura V.3.:** Emisión de CO_2 vs. tiempo durante la combustión de pastillas de barros cloacales en lecho fluidizado. Resultados obtenidos en las dos experiencias realizadas a 850 °C.*

V.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos del modelo al combustionar una partícula cilíndrica de barros cloacales, de 10mm de diámetro y 5mm de altura, observando el comportamiento de cada una de las fracciones, productos intermedios y temperatura de la partícula.

Además, se estudió el impacto de las características de la corriente gaseosa (específicamente su temperatura) y de la partícula (diámetro), en su comportamiento durante la combustión.

La Figura V.4. muestra la evolución de la fracción de masa (masa/masa inicial) y temperatura de la partícula, como así también de la masa de las distintas fracciones durante el fenómeno de combustión en lecho fluidizado a 850 °C, trabajando con una partícula de 10 mm de diámetro.

Se puede observar que, si bien, las diferentes fracciones comienzan a descomponerse a temperaturas de partículas menores, existe una gran caída de peso de todas ellas cuando esta temperatura se encuentra alrededor de los 250 °C. Estos resultados muestran que, durante la combustión de una partícula de barros cloacales secos, el desprendimiento de volátiles es rápido, lo cual también ha sido observado por Harris et al. (2004).

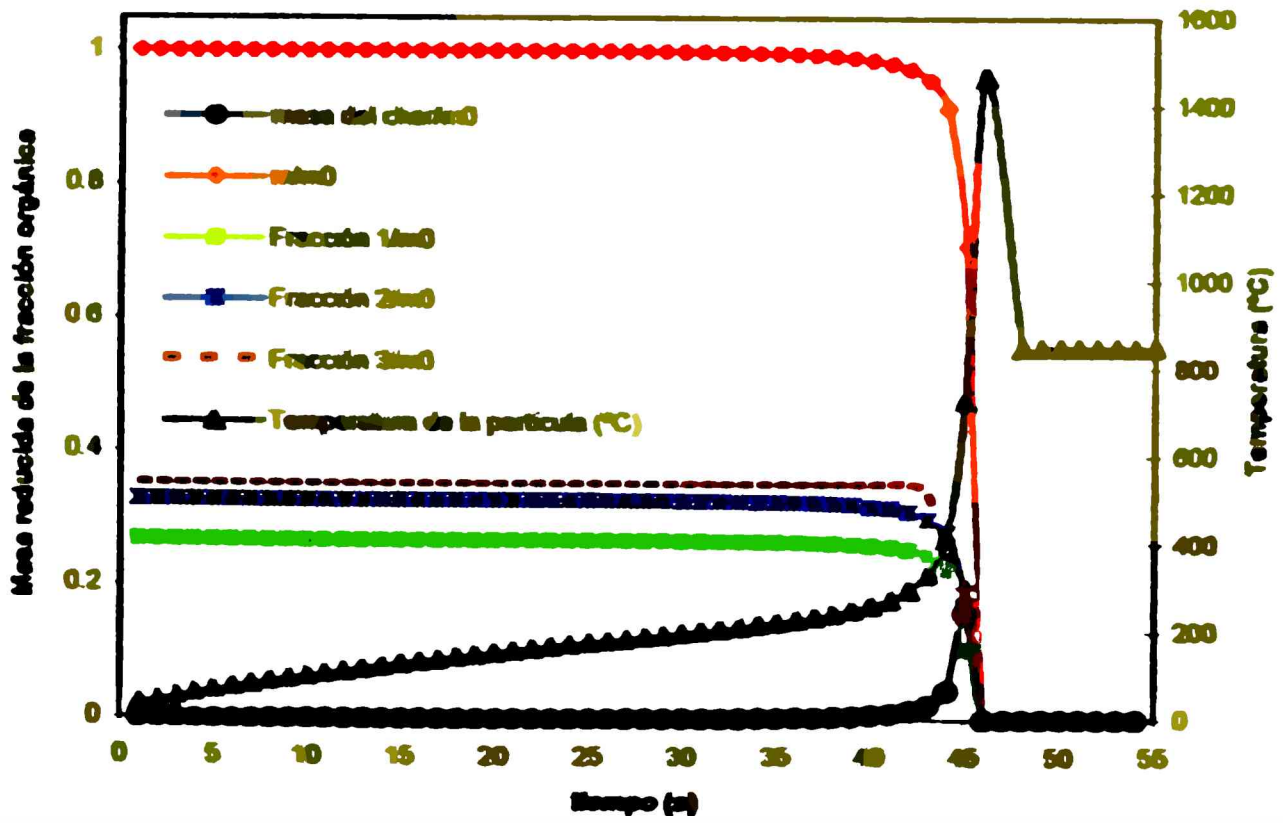


***Figura V.4.:** Masas reducidas de la fracción orgánica de la partícula y de las distintas fracciones durante la incineración. Evolución de la temperatura de la partícula en el tiempo.*

Teniendo en cuenta las fracciones o sólidos que reaccionan con el oxígeno, se observa un aumento importante de la masa de char (es decir S_1 + S_2), a partir de los 41 s (T_p = 275 °C) hasta los 45 s (T_p = 728 °C), momento en el cual comienza a disminuir bruscamente. Con respecto a la temperatura de la partícula, se observa que ésta aumenta lentamente al comienzo del fenómeno de combustión, pero luego se produce un pico casi instantáneo cuando el char reacciona. Las cenizas son el único residuo sólido de la partícula y su temperatura es igual a la de la atmósfera circundante.

Los resultados obtenidos en la simulación de la combustión en lecho fluidizado, son marcadamente distintos a los obtenidos en los ensayos termogravimétricos (bajas velocidades de calentamiento). Se observan diferencias en la forma de la curva pérdida de peso en función del tiempo, debido a la variación de la duración de la presencia de cada constituyente. Además, cuando la partícula alcanza una temperatura determinada, las reacciones se producen rápidamente, de lo que se puede deducir que la transferencia de calor externa es el paso controlante de la velocidad global de reacción (Harris et al. 2004).

Con el objetivo de observar la influencia de la entalpía de pirólisis, se realizaron cálculos con valores iguales a la mitad del valor considerado para ésta y con valores igual al doble del mismo. Se observó que el tiempo de combustión aumentó 1 s para temperaturas del lecho iguales a 650, 750 y 850 °C cuando se consideró un calor de pirólisis mayor. En los otros casos no se observó variación.

Además se estudió la influencia de la entalpía de combustión. Para ello se consideró que la misma es igual al poder calorífico superior (determinado en el Capítulo II). Se observó que el tiempo de combustión no variaba.

V.5.1. Efecto de la temperatura de la corriente gaseosa

Se realizaron diversas simulaciones a diferentes temperaturas de la corriente gaseosa, a fin de evaluar su impacto sobre la temperatura final de la partícula, tiempo de combustión y valor de h^*_T. La tabla V.6. detalla la información resultante de las simulaciones realizadas en condiciones características de lecho fluidizado.

Se observó que la influencia de la temperatura del gas de fluidización en el tiempo de combustión de la partícula, es importante. Cuando esta temperatura aumenta, el coeficiente de transferencia de calor externa también se incrementa (Figura V.6.), aumentando el flujo de calor desde el gas hacia la partícula, y también la velocidad de reacción, reduciéndose así el tiempo necesario para su combustión. La influencia de la temperatura de la corriente gaseosa en el tiempo de combustión puede observarse en la Figura V.5.

***Tabla V.6.**: Efecto de la temperatura del gas fluidizante sobre el fenómeno de combustión de partículas de barros cloacales.*

Temp. del lecho (°C)	Temp. máxima de la partícula (°C)	Valor de $\bar{h}_T$ ($Wm^{-2}K^{-1}$)	(masa de $char^{max}$)/m_0	Tpo. de comb. (s)
650	977	31.86	0.32	64
750	1023	33.91	0.28	50
850	1465	35.28	0.16	46
950	1705	37.39	0.12	38
1050	1900	39.24	0.10	34

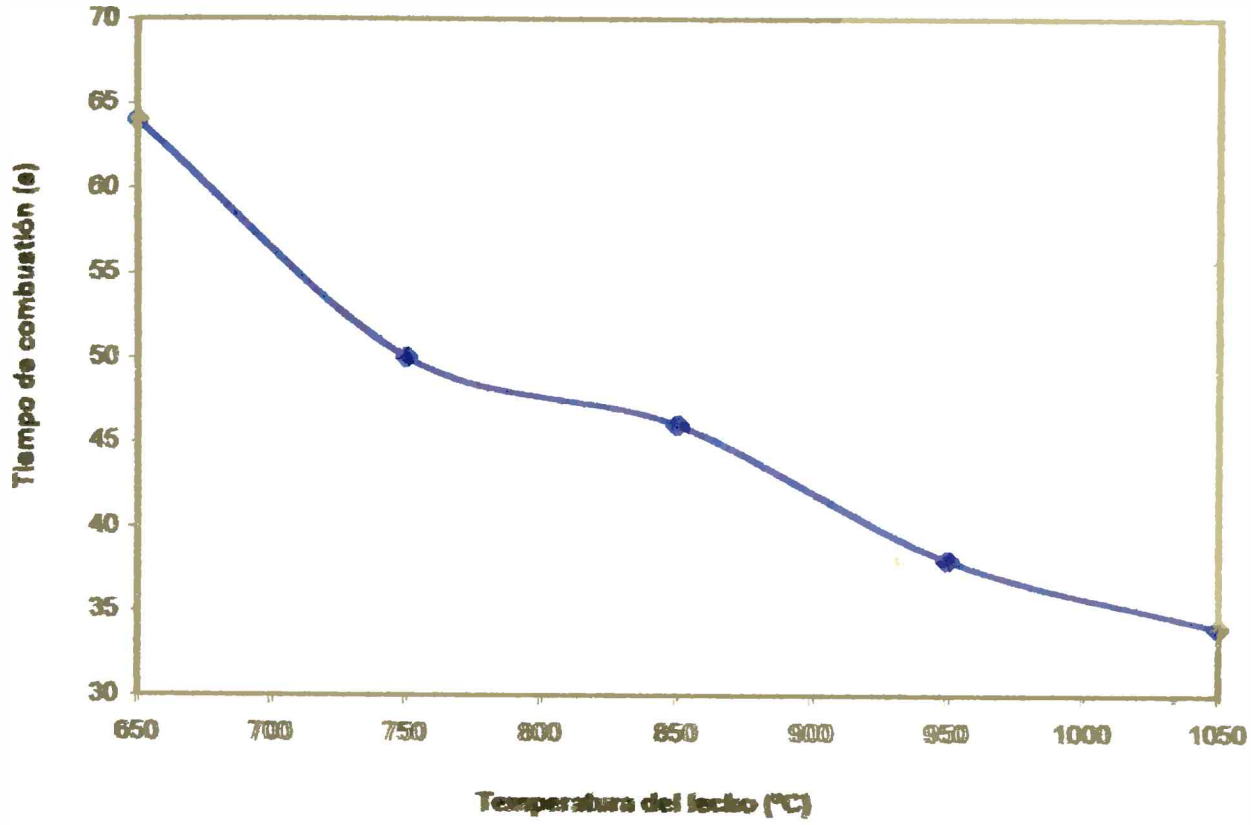


***Figura V.5.:** Variación del tiempo de combustión con la temperatura del gas fluidizante.*

La diferencia entre el tiempo de combustión correspondiente a temperaturas del gas de fluidización menores (por ejemplo, entre 650 y 750 °C es igual a 14 s), es mayor que para temperaturas mayores (entre 950 y 1050 °C, la diferencia es igual a 4s). La razón de este fenómeno puede deberse a que, al disminuir la temperatura del gas de fluidización, disminuye la velocidad de reacción de cada una de las fracciones y sólidos que participan en la combustión, cada una de las cuales se ve demorada, resultando un tiempo global de combustión mucho mayor.

Además, como puede verse en la tabla V.6., a medida que aumenta la temperatura del gas de fluidización, disminuye la cantidad de char máximo formado (S_1 + S_3), este fenómeno se produce debido a que aumenta la velocidad de reacción de S_1 y S_3, es decir que mientras estos sólidos se van formando se consumen, lo que no permite su acumulación.

Ogada y Werther (1996) observaron que el carbono presente en char disminuía al aumentar la temperatura del lecho, debido a que este elemento es el que se encuentra en mayor proporción en este residuo sólido, podemos decir que los resultados obtenidos por estos investigadores son similares a los obtenidos en la aplicación del modelo planteado.

En la Figura V.7. se puede observar la variación de la temperatura máxima alcanzada por la partícula con la temperatura del gas fluidizante. La temperatura de la partícula incrementa significativamente debido a las reacciones de oxidación que se llevan a cabo durante el fenómeno global.

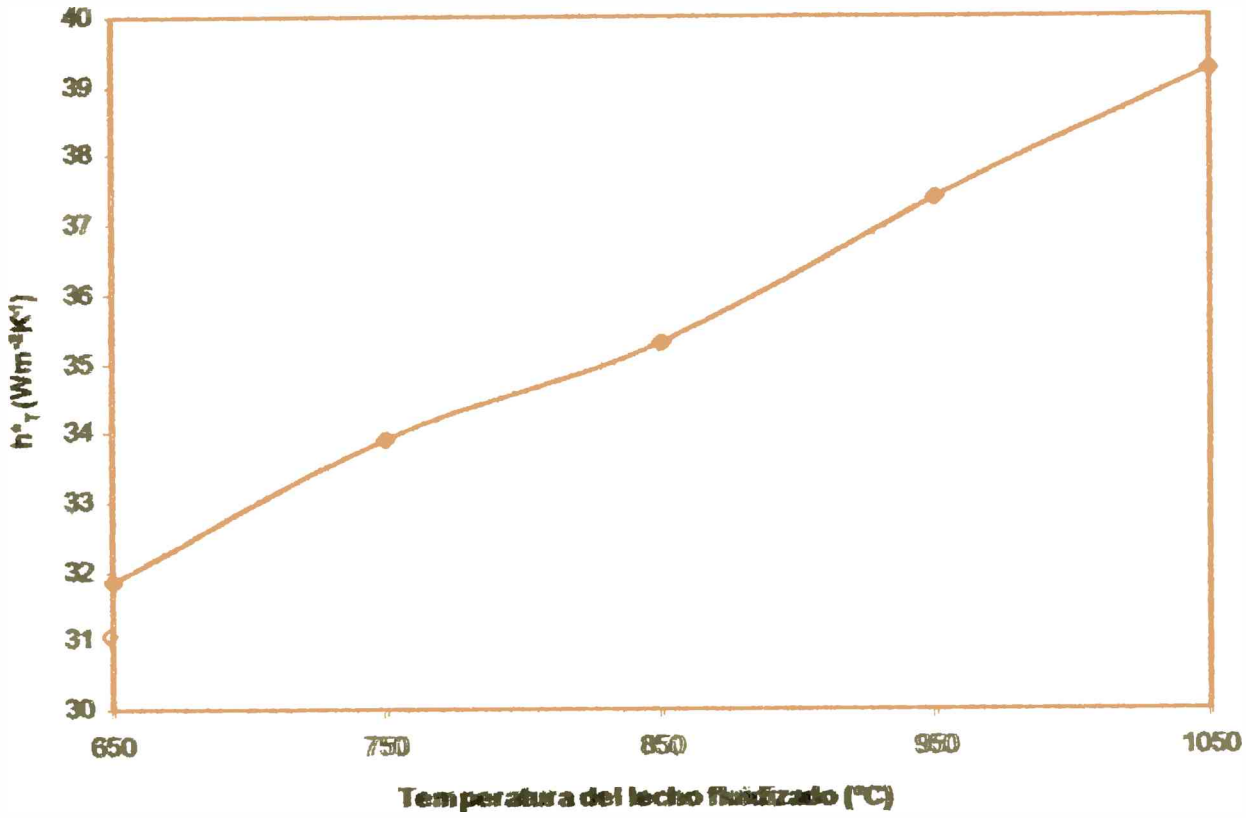


Figura V.6.: *Variación del coeficiente de transferencia de calor externa con la temperatura del gas fluidizante.*

Se observa que el aumento de esta temperatura es mucho mayor para temperaturas del gas fluidizante mayores que para temperaturas menores.

V.5.2. Efecto de las dimensiones de la partícula

Se realizaron varias simulaciones, a los efectos de evaluar el efecto del tamaño de la partícula en el fenómeno global de incineración de los barros cloacales. La temperatura del gas se mantuvo constante e igual a 850 °C. La relación diámetro:altura en todos los casos fue igual a 2.

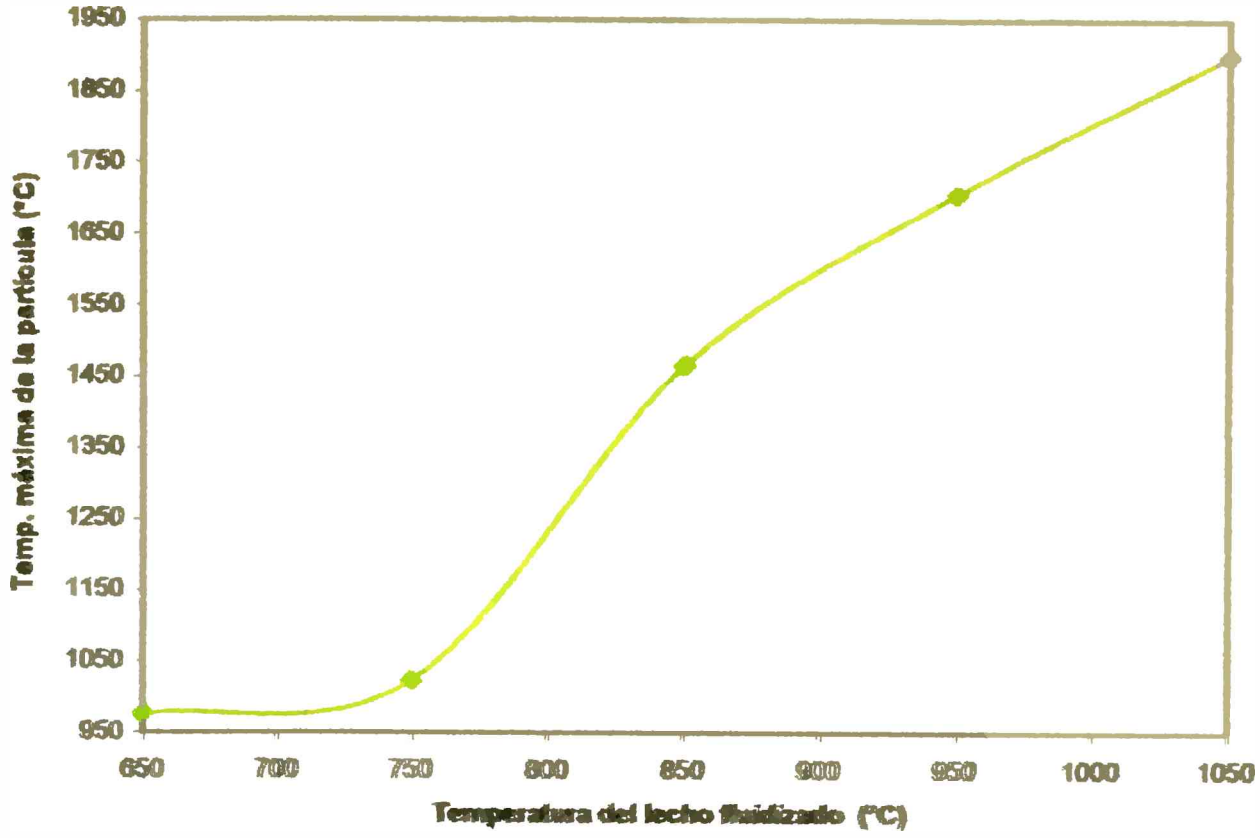


Figura V.7.: *Variación de la temperatura máxima alcanzada por la partícula con la temperatura del gas fluidizante.*

Tabla V.7.*: Efecto del tamaño de la partícula de barros cloacales sobre el fenómeno global de combustión.*

Diámetro de la partícula (mm)	***Temp. Máxima de la partícula (°C)***	***Valor de h^{*}_{T} ($Wm^{-2}K^{-1}$)***	***(masa de $char^{max}$)/m_0***	***Tiempo de comb. (s)***
2	*958*	*103.89*	*0.05*	*6*
5	*1024*	*87.94*	*0.08*	*12*
8	*1453*	*50.56*	*0.12*	*28*
10	*1465*	*35.28*	*0.16*	*46*
12	*1608*	*31.40*	*0.39*	*57*

Tanto en la tabla V.7. como en la Figura V.8. se observa una clara dependencia del tiempo de combustión con el tamaño de la partícula. La variación del tamaño de la partícula tiene los siguientes efectos:

1. *El coeficiente convectivo de transferencia de calor aumenta con la disminución del diámetro de la partícula y además, las mismas absorben más rápidamente el calor por radiación (Yang et al., 2005), por lo que pequeñas partículas son calentadas más rápidamente. Esto se corrobora al observar los valores de h^{*}_{T} tanto en la tabla V.7. como en la Figura V.8.*
2. *Al aumentar el diámetro de la partícula, aumenta la superficie de intercambio de calor, lo cual produce una disminución del tiempo global de combustión.*

3. *Al disminuir la masa de las diferentes fracciones (menores diámetros de partícula), el tiempo requerido para cada una de las etapas de descomposición será menor, disminuyendo así el tiempo global de combustión.*

Debido a que se considera la densidad de la partícula constante, la masa aumenta en una mayor proporción que el área de transferencia cuando aumenta el tamaño de la misma. Además el coeficiente convectivo de transferencia de calor disminuye al incrementar el diámetro de la partícula. Se puede observar, tanto en la tabla V.7. como en la Figura V.9. que las partículas mayores tienen un coeficiente convectivo de transferencia de calor más pequeño, necesitando más calor para incrementar su energía interna. Todos estos efectos combinados producen un aumento del tiempo de combustión, cuando aumenta el tamaño de partícula.

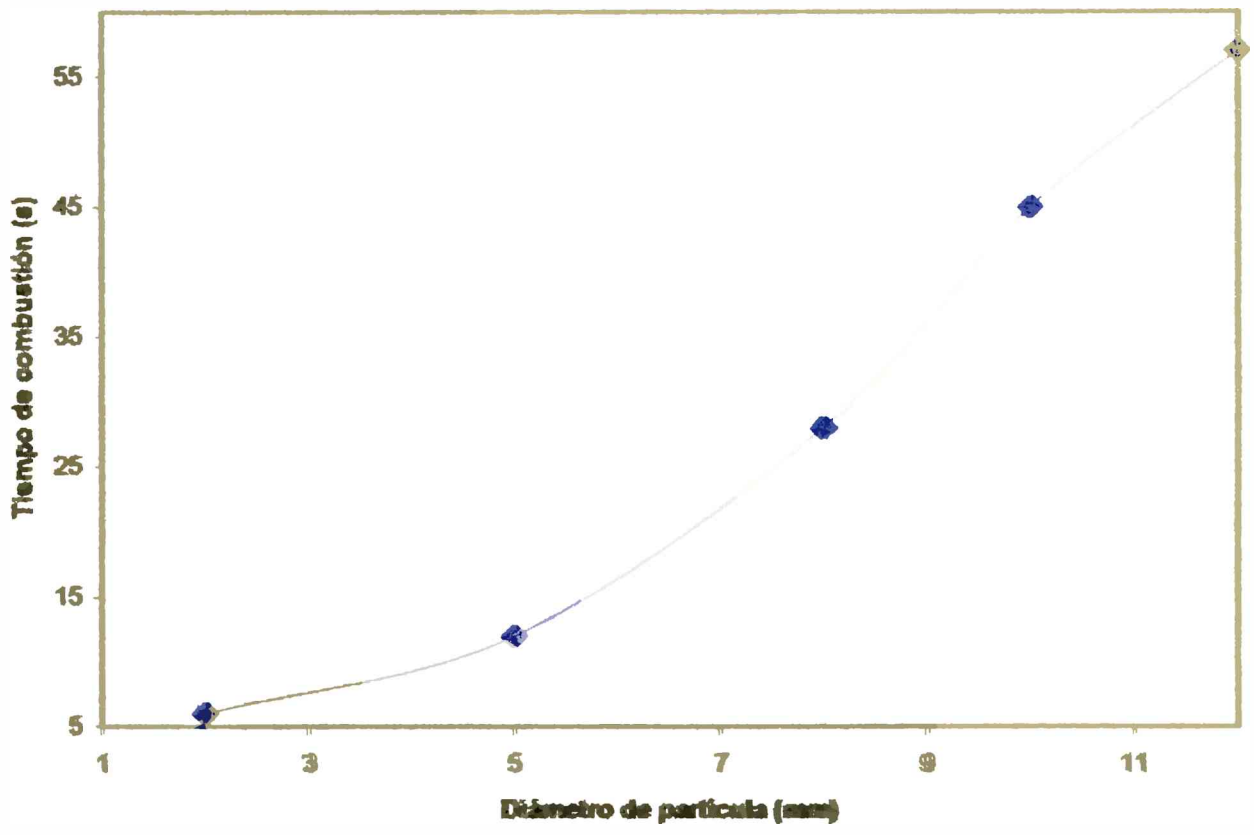


Figura V.8.: *Variación del tiempo de combustión en función del diámetro de la partícula.*

Durante la simulación, también puede verse que las partículas más pequeñas alcanzan más rápidamente la temperatura necesaria para comenzar a reaccionar como así también la temperatura máxima, por lo que se puede afirmar que el impacto de la evolución del coeficiente de transferencia es dominante con respecto a la evolución de la superficie de intercambio, lo que coincide con lo observado por Khiari (2006).

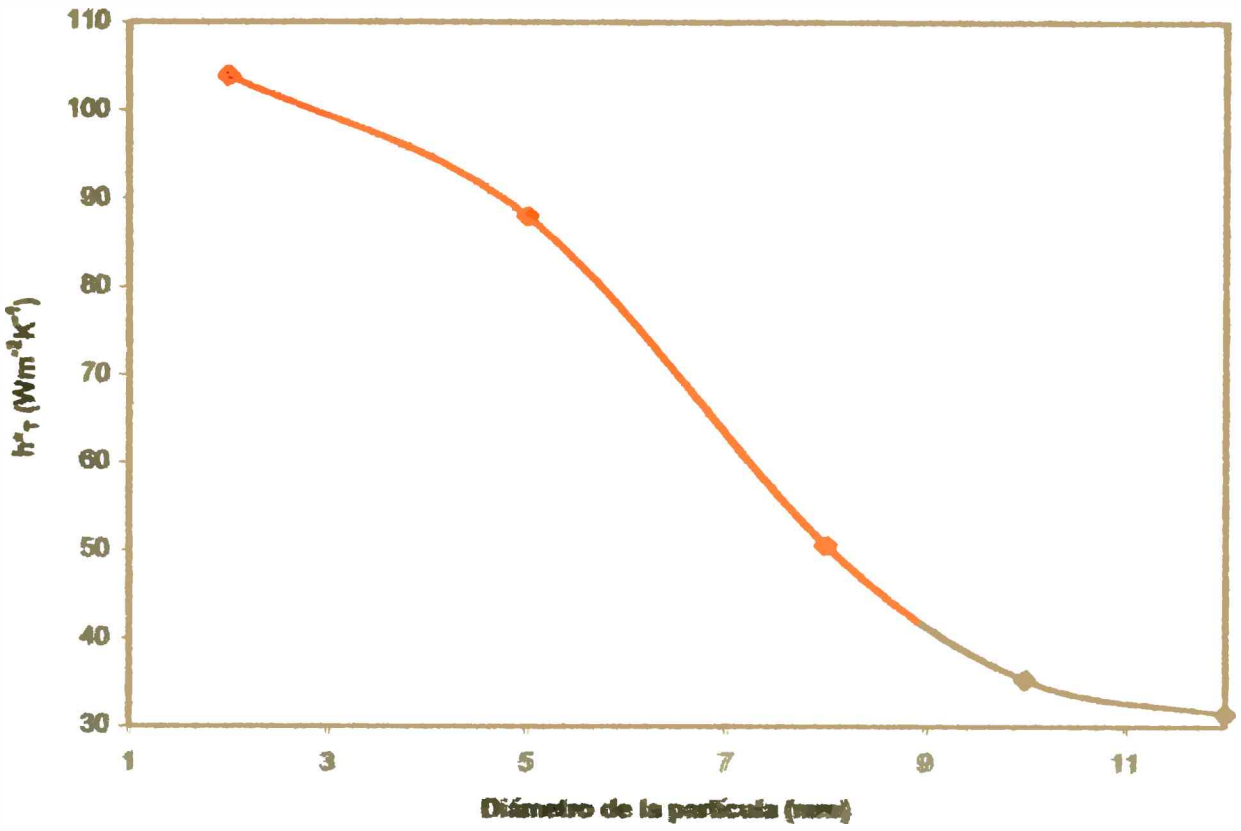


***Figura V.9**.: Variación del coeficiente de transferencia de calor externa en función del diámetro de la partícula.*

La Figura V.10. muestra la variación de la temperatura máxima alcanzada por la partícula en función del diámetro de la misma. Se observa que esta temperatura es más elevada para diámetros mayores (He et al. 2003), como así también la proporción máxima de char alcanzada durante la combustión. Además, las diferencias de la temperatura máxima de la partícula y el gas son menores para partículas más pequeñas.

V.6. CONCLUSIONES

En este capítulo se presenta un modelo matemático que permite describir el proceso de incineración de una partícula de barro cloacal seca y determinar el tiempo de combustión, estudiando el impacto de la temperatura del gas de fluidización, como así también de las dimensiones de la partícula. Este modelo considera que la partícula es homogénea e isotérmica y que los barros están formados por tres fracciones que reaccionan en forma independiente. Las principales conclusiones de este capítulo son:

- *La hipótesis de isotermicidad de la partícula fue corroborada con el cálculo del número adimensional Biot, resultando adecuada.*
- *Los tiempos de combustión calculados fueron comparados con los encontrados en bibliografía. Los datos bibliográficos fueron muy disímiles entre sí y con respecto a*

los obtenidos de la simulación planteada, a excepción de los valores encontrados por Khiari (2006). Todos estos autores trabajaron con partículas esféricas y no cilíndricas, sin embargo, debido a que la relación diámetro: altura es igual a 2, las superficies externas son iguales, no afectando los fenómenos de transferencia.

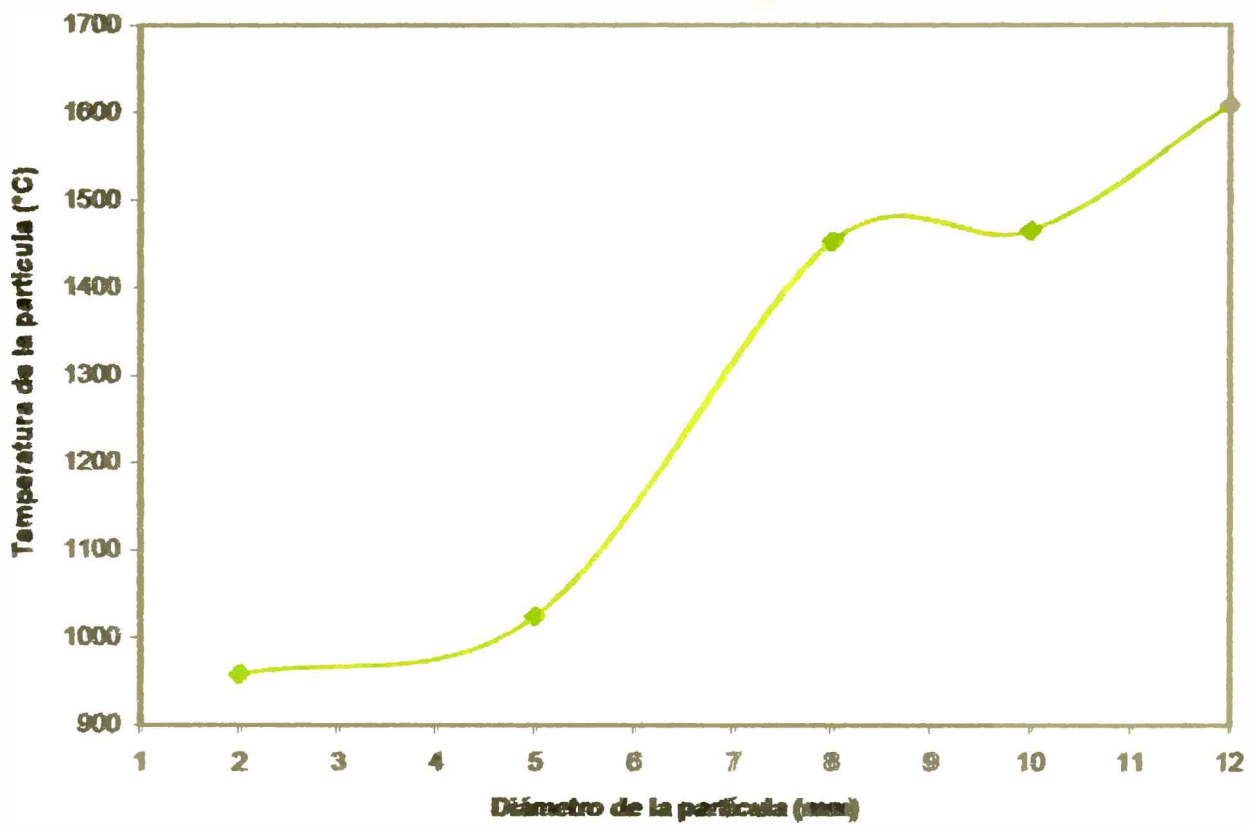


Figura V.10.: *Variación de la temperatura máxima alcanzada por la partícula en función del diámetro de la misma.*

- *Los tiempos de combustión obtenidos de la aplicación del modelo planteado, fueron contrastados con valores experimentales de desprendimiento de CO_2. Dentro de ciertas limitaciones, se considera que el modelo captura los aspectos esenciales de la combustión de una partícula seca de barro cloacal en un lecho fluidizado y que predice tiempos aceptables respecto a los resultados experimentales observados.*
- *Teniendo en cuenta la evolución a través del tiempo de la temperatura de la partícula, la masa total, de las distintas fracciones y sólidos formados para diferentes condiciones, se observa que el mecanismo de incineración de los barros cloacales depende de muchos factores combinados (propiedades de los barros, condiciones de incineración, tamaño de partícula, etc.). Los resultados obtenidos en esta simulación son marcadamente diferentes a los obtenidos en los ensayos termogravimétricos (bajas velocidades de calentamiento), siendo la transferencia de calor externa la etapa que controla el fenómeno de combustión.*
- *A partir de los tiempos de combustión obtenidos a través del modelo planteado, se puede decir que el proceso global de combustión de una partícula de barros*

cloacales es del orden del minuto o algo menor, luego de que la partícula comienza a transferir calor a la temperatura media del lecho.

- *La influencia de la temperatura del gas de fluidización en el tiempo de combustión de la partícula es importante. Cuando esta temperatura aumenta, el coeficiente de transferencia de calor externa también aumenta y con ello, el flujo de calor desde el gas hacia la partícula, incrementando también la velocidad de reacción, reduciéndose así el tiempo necesario para su combustión. Un aumento de esta temperatura, disminuye la cantidad de char formado.*
- *La influencia del tamaño de partícula en el tiempo de combustión es considerable. Al aumentar el mismo, incrementa el tiempo de combustión debido a que se producen distintos efectos combinados que son: cambio de la masa de la partícula a combustionar y modificación tanto de la superficie de intercambio como del coeficiente de transferencia de calor.*

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES GENERALES

VI. CONCLUSIONES GENERALES

En el desarrollo de esta tesis resultaron claramente definidos diferentes aspectos que merecen ser enfatizados como conclusiones generales. A fin de comentar estas conclusiones, se pueden dividir en dos grupos.

Por un lado, se considerará aquellos aspectos derivados del desarrollo del trabajo y del análisis de los resultados que ofrecen valor metodológico y pueden resultar de interés, no sólo en el caso del estudio de la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado. Los agruparemos como Conclusiones Metodológicas.

En segundo lugar, se mencionarán aquellas conclusiones que han permitido satisfacer, al menos en una significativa proporción, los objetivos específicos enunciados para este trabajo, esto es, el estudio del comportamiento de los metales pesados presentes en los barros cloacales durante su combustión, y de una partícula aislada durante este fenómeno. Las mismas se describirán como Conclusiones Específicas.

VI.1. Conclusiones metodológicas

VI.1.1. Caracterización de los barros cloacales

El primer paso llevado a cabo en el desarrollo de este trabajo fue la caracterización de los barros cloacales objeto de nuestro estudio. Para ello, se llevaron a cabo diversos análisis: análisis aproximado, análisis elemental, determinación de la superficie específica, volumen y diámetro de poros, y determinación de la concentración de 17 elementos traza.

Esta caracterización, permitió extraer conclusiones preliminares acerca del comportamiento que los barros presentarán durante su combustión en lecho fluidizado, las cuales fueron corroboradas en los siguientes estudios realizados en esta tesis. Además permitió deducir diferentes hipótesis necesarias para el planteo del modelo de partícula.

VI.1.2. Estudio del comportamiento de los metales pesados

Si bien puede realizarse una evaluación teórica del comportamiento de los metales pesados durante la combustión mediante cálculos de equilibrio termodinámico, el comportamiento real está influenciado por otras variables como la fluidodinámica del reactor y la cinética de difusión de los metales pesados dentro de la partícula de cenizas. Esta realidad originó la necesidad de comprobar los resultados obtenidos del análisis termodinámico con experiencias a escala laboratorio en un lecho fluidizado.

Debido a la imposibilidad de realizar las experiencias para todos los metales analizados en los barros cloacales, se eligieron tres, que presentan distintos comportamientos. Dichos metales son el cadmio, que generalmente vaporiza; el zinc, el cual posee una baja volatilidad; y el plomo que tiene un comportamiento intermedio entre ambos.

A fin de detectar la presencia de los metales pesados en la corriente gaseosa, se impregnaron pastillas constituidas por barros cloacales secos, con los cloruros de cada uno de ellos. Además, se analizó la influencia de diferentes variables, como la temperatura y la composición de la atmósfera.

Posteriormente, los resultados termodinámicos se compararon con los resultados obtenidos experimentalmente. Esta metodología de trabajo permitió obtener importante información sobre el tema, que en algunos casos es contradictoria con los resultados encontrados en bibliografía.

VI.1.3. Determinación del esquema de pérdida de peso de la combustión global de barros cloacales

Con el objetivo de determinar el esquema de pérdida de peso durante el fenómeno global de combustión, se realizaron diversos análisis termogravimétricos. Esta técnica es usada para el estudio de las reacciones primarias, en la descomposición de sólidos, ya que su cracking es despreciable debido a las bajas velocidades de calentamiento. Además, debido a las condiciones en las cuales se realizan estos análisis, los fenómenos de transferencia son despreciables. Esto hace de la termogravimetría un método interesante para determinar los perfiles de descomposición de un sólido en función de la temperatura y, a partir de los mismos obtener la cinética de su descomposición.

Se realizaron ensayos termogravimétricos preliminares a fin de determinar el esquema de reacción seguido por los barros cloacales. Si bien existe una amplia bibliografía sobre el tema, el mecanismo de pérdida de peso depende de la naturaleza de los barros cloacales. Esto hace necesario la investigación del comportamiento termogravimétrico en cada caso.

Durante el fenómeno global de combustión de barros secos, la partícula pierde peso debido a la pirólisis y combustión del char. Debido a esto, es que se realizaron ensayos en atmósfera inerte y oxidante. De acuerdo a los resultados termogravimétricos obtenidos, se plantearon tres esquemas de pérdida de peso, los cuales fueron comparados con los datos experimentales. De esta forma se obtuvo el mecanismo por el cual se produce el fenómeno global de combustión. Dicho

mecanismo también fue también corroborado mediante análisis térmicos diferenciales, los cuales proveen información en forma cualitativa de la energía asociada al proceso.

Asimismo, se realizó un conjunto adicional de análisis termogravimétricos a efectos de disponer de información adicional para la determinación de los parámetros cinéticos involucrados en el mecanismo de pérdida de peso.

Esta metodología de trabajo, permitió obtener un mecanismo de pérdida de peso por el cual los barros cloacales se descomponen durante la pirólisis y combustión, y cada uno de los parámetros involucrados en el mismo.

VI.1.4. Desarrollo de un modelo matemático de una partícula aislada de barros cloacales durante la combustión en lecho fluidizado

A fin de modelar el fenómeno de combustión de una partícula cilíndrica de barros cloacales en lecho fluidizado, se plantearon los balances de conservación de energía y de materia. En este último se incluyó el mecanismo de pérdida de peso determinado mediante los análisis termogravimétrico. La principal hipótesis planteada fue la homogeneidad de la partícula. Los parámetros del modelo fueron calculados usando correlaciones de bibliografía.

Con el objetivo de validar el modelo planteado, se analizaron los valores calculados con el mismo teniendo en cuenta la información bibliográfica y se compararon con información obtenida, en ensayos experimentales, de la incineración de partículas de los barros cloacales estudiados en un lecho fluidizado.

De esta forma, se alcanzó el desarrollo de una herramienta valiosa que puede ser incluida en la modelización de un combustor de lecho fluidizado. Esta herramienta se empleó para analizar la influencia de la temperatura del lecho fluidizado y del tamaño de partícula en el comportamiento durante la combustión de la misma.

VI.2. Conclusiones específicas

VI.2.1. Caracterización de los barros cloacales

Del trabajo realizado sobre este tema, las conclusiones más relevantes que se pueden extraer, con respecto al fenómeno de combustión en lecho fluidizado, son:

- *La humedad contenida en los barros cloacales de San Juan es alta. Por lo tanto, los barros requerirán un secado previo si se desea realizar una combustión autotérmica. De lo contrario, será necesario incorporar un combustible adicional para su incineración.*
- *El contenido de azufre en los barros es muy pequeña, en consecuencia la cantidad de óxidos de azufre producida durante su combustión será ínfima. Además, debido al alto porcentaje de cenizas, y al contenido de calcio encontrado en la*

composición de las mismas, estos contaminantes presumiblemente serán retenidos por estos residuos sólidos.

- *Teniendo en cuenta el porcentaje de nitrógeno encontrado en los barros cloacales, y la presencia de hierro y magnesio en las cenizas, las emisiones de N_2O disminuirán, aumentando las de NO_x en los gases de salida del reactor. Por otra parte, si los barros son secados previamente, parte del nitrógeno vaporiza como amoníaco durante este proceso, disminuyendo así las generaciones de estos contaminantes.*
- *El área específica y el volumen de poros de los barros y sus cenizas son muy pequeños. Esta característica impacta en el comportamiento de la partícula en el proceso de combustión, ya que la misma es prácticamente no porosa.*
- *De acuerdo a la determinación del contenido de metales en los barros cloacales provenientes de San Juan, el Fe es el metal más concentrado, seguido por el Ti. El Cu, Mn, Pb y Zn se encuentran diez veces menos concentrados y los otros metales existen como trazas.*

VI.2.2. Comportamiento de los metales pesados durante la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado

A partir de la caracterización de las cenizas, se verifica que:

- *Todos los metales, excepto el Hg que vaporiza, se encuentran mucho más concentrados en las cenizas, por lo que podemos decir que estos metales no volatilizan o condensan sobre las cenizas.*
- *Las cenizas están compuestas principalmente de sílice, alrededor de dos tercios en peso. Los otros dos óxidos importantes son Al_2O_3 y CaO. Estos compuestos pueden bloquear a los metales pesados en la matriz mineral impidiendo su vaporización. Así, el cadmio se encuentra totalmente fuera de la matriz silícea, parte del plomo y del zinc se encuentran en ella. Este aspecto es importante también, cuando se trata de determinar la peligrosidad de las cenizas.*
- *De acuerdo a los resultados test de lixiviación EPA TCLP 1311, se puede considerar que las cenizas de los barros cloacales son no tóxicos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos metales son bioacumulables y que los tres metales estudiados se desprenden cuando estos residuos sólidos son atacados con agua destilada, cuyo pH es mayor al agua de lluvia.*

Al analizar el comportamiento del cadmio, plomo y zinc durante la combustión, tanto en el estudio termodinámico como experimentalmente, se observó que:

➢ *La cinética de vaporización de los metales pesados es muy rápida, aumentando con un incremento de la temperatura del lecho fluidizado. Al disminuir esta variable de operación, también existe una menor vaporización de los metales.*

➢ *Durante el estudio del efecto que produce la composición de la atmósfera de combustión se observó que al existir un exceso de agua en la misma, vaporiza una menor proporción del cadmio y disminuye su velocidad de vaporización. Además, el plomo no vaporiza, mientras que el zinc lo hizo en forma insignificante. Este comportamiento de los tres metales pesados se debe a la reacción de los cloruros metálicos con el agua, formando óxidos que son retenidos en la matriz mineral.*

➢ *La especiación inicial de los metales pesados tiene una significativa influencia en su vaporización.*

VI.2.3. Esquema de pérdida de peso de la combustión global de barros cloacales

Del trabajo realizado concerniente a este aspecto, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

➢ *Los análisis termogravimétricos realizados usando barros cloacales de San Juan, resultan de gran utilidad para determinar el mecanismo global de pérdida de peso durante la combustión, como así también los parámetros del mismo.*

➢ *La comparación entre las curvas obtenidas en atmósfera inerte (pirólisis) con las de atmósfera oxidante (combustión) para una misma velocidad de calentamiento permite comparar el comportamiento de los barros estudiados con la información de bibliografía y ubicar a los mismos dentro de las clasificaciones presentadas en la literatura.*

➢ *El esquema de reacción que mejor ajusta los datos experimentales, es el que consideró que los barros están formados por tres fracciones diferentes que se descomponen, en atmósfera inerte, en forma independiente. Durante la combustión, dos de estas fracciones reaccionan con el oxígeno formando char, el cual posteriormente combustiona, y una de ellas se descompone reaccionando con el comburente, mediante una pirólisis oxidativa, sin formación de char*

➢ *Tanto los análisis térmicos diferenciales, como el origen de los barros cloacales, revelan que el esquema cinético de pérdida de peso planteado es capaz de representar el fenómeno global de combustión.*

➢ *Teniendo en cuenta los valores obtenidos de energía de activación como así también el rango de descomposición, se puede asimilar a la primera fracción como material biodegradable, a la segunda como bacterias muertas y a la tercera como polímeros no biodegradables.*

VI.2.4. Modelo matemático de una partícula aislada de barros cloacales durante la combustión en lecho fluidizado

Las principales conclusiones de este punto son:

- *Se desarrolló un modelo para la pirólisis y combustión de una partícula en un lecho fluidizado. El modelo está basado en asumir que la partícula tiene un carácter homogéneo; se incorporan los proceso de transporte que son acoplados con el mecanismo global de pirolisis y combustión determinado termogravimétricamente*
- *El modelo fue validado en forma cualitativa. Se puede señalar que el modelo matemático planteado permite describir el proceso de incineración de una partícula aislada de barro cloacal seca y determinar el tiempo de combustión razonablemente.*
- *El mecanismo de incineración de los barros cloacales depende de muchos factores combinados (propiedades de los barros, condiciones de incineración, tamaño de partícula, etc.). Los resultados obtenidos en esta simulación muestran que la transferencia de calor externa es una etapa determinante del fenómeno de combustión.*
- *Tanto teórica, como experimentalmente, se observó la notable influencia de la temperatura del gas de fluidización en el tiempo de combustión de la partícula. Asimismo, se demostró el impacto del tamaño de partícula sobre el tiempo de combustión.*
- *Las condiciones encontradas en el reactor de lecho fluidizado permiten acelerar significativamente el proceso de incineración, debido a un aumento de la transferencia de calor.*

VI.3. Sugerencias para la consecución de este estudio

Se pueden focalizar en dos aspectos.

VI.3.1. Comportamiento de los metales pesados durante la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado

La consecución en este estudio, se visualiza primeramente, en la continuidad del estudio experimental de la influencia de otras variables operativas, tales como la velocidad de fluidización y tamaño de partícula sobre el comportamiento de los metales pesados.

Una etapa adicional de este estudio es el desarrollo de un modelo matemático que permita describir el comportamiento de los diferentes metales pesados durante la combustión, teniendo en cuenta la cinética de difusión de los mismos dentro de la partícula.

Finalmente, debido a que la especiación inicial de los metales pesados tiene una significativa influencia en su vaporización, se debería estudiar la misma en la matriz de los barros cloacales.

VI.3.2. Comportamiento de los barros cloacales durante su combustión en lecho fluidizado

La continuidad de este estudio se visualiza, en primer lugar, en la determinación experimental de los contaminantes gaseosos producidos, la retención de los mismos por las partículas de las cenizas o del lecho, las reacciones secundarias que se pueden producir entre sí o con los metales pesados, la influencia de las distintas variables de operación, etc. Dichos estudios experimentales deberán ser completados con un modelo matemático que describa el comportamiento de los mismos.

Por último, los resultados cinéticos obtenidos en este trabajo, así como los que se podrían plantear para describir el comportamiento de los diversos contaminantes, deben ser acoplados a un simulador matemático de un combustor de lecho fluidizado.

Lista de símbolos

α : grado de conversión

Ar_s: número de Arquímedes de las partículas que constituyen el lecho fluidizado, adimensional

Bi: número Biot térmico, adimensional

c_p: capacidad calorífica de la matriz sólida, en el instante t =t , $Jkg^{-1}K^{-1}$

c_{pg}: capacidad calorífica del gas fluidizante, $Jkg^{-1}K^{-1}$

d_p: diámetro de la partícula, m

d_s: diámetro de las partículas que constituyen el lecho fluidizado, m

E_i: energía de activación de la descomposición de la fracción F_i, J/mol

E_{Si}: energía de activación de la descomposición del residuo sólido S_i, J/mol

F_{Fi}: flujo másico de la fracción F_i que abandona la partícula en el instante t = t, kg s^{-1}

F_i: fracción i de los barros (i = 1 a 3)

F_m^{comb}: flujo másico de char consumido, en el instante t = t, kg s^{-1}

F_m^{pir}: flujo másico de volátiles que abandonan la partícula en el instante t = t, kg s^{-1}

F_{Si}: flujo másico del sólido S_i, en el instante t = t, kg s^{-1}

g: aceleración de la gravedad, ms^{-2}

h^*_T: coeficiente de transferencia de calor global que incluye radiación y convección, $Wm^{-2}K^{-1}$

H_p : entalpía de la partícula, en el instante t = t, W

h_T: coeficiente de transferencia de calor por convección, $Wm^{-2}K^{-1}$

k'_{0i}: factor de frecuencia aparente de la descomposición de la fracción F_i,min^{-1}

k'_{0Si}: factor de frecuencia aparente de la descomposición del residuo sólido S_i, min^{-1}

k'_i: constante cinética aparente de la descomposición de la fracción F_i, min^{-1}

k_{0i}: factor de frecuencia de la descomposición de la fracción F_i, min^{-1}

k_i: constante cinética de la descomposición de la fracción F_i, min^{-1}

M: número de experimentos

M': número de puntos experimentales

m_i: orden de reacción de la descomposición del residuo sólido S_i

N: número de fracciones de los barros cloacales

n_i: orden de reacción de la descomposición de la fracción F_i

Q^{comb}: flujo de energía debido a las reacciones de combustión, en el instante t =t, W

Q^{ext}: flujo de calor externo, en el instante t = t, W

Q^{pir}: flujo de energía debido a las reacciones de pirólisis, en el instante t =t, W

R: constante de los gases, R = 8.314 $JK^{-1}mol^{-1}$

r_p: radio de la partícula, m

s^c_i: *coeficiente estequiométrico del residuo sólido* S^c_i

S^c_i: *residuo sólido producido durante la combustión de la fracción* F_i

s_i: *coeficiente estequiométrico del residuo sólido* S_i

S_i: *residuo sólido formado durante la pirólisis de la fracción* F_i

S_p: *superficie externa de la partícula en el instante t =t,* m^{-2}

T, temperatura, K

t: tiempo

T_g: *temperatura del gas fluidizante, K*

T_p: *temperatura de la partícula, en el instante t =t, K*

T_{pared}: *temperatura de la pared del reactor, K*

T_{ref}: *temperatura de referencia, K*

u: velocidad de fluidización, ms^{-1}

u_{mf}: *velocidad de fluidización mínima,* ms^{-1}

V'_i: *gases y volátiles producidos durante la combustión del residuo sólido* S_i *(i = 1; 3)*

V^c_i: *gases y volátiles producidos durante la combustión de la fracción* F_i

V_i: *gases y volátiles producidos durante la pirólisis de la fracción* F_i

w_∞: *suma de las fracciones en peso de un sólido a tiempo infinito*

W: peso total de la muestra de barros en el tiempo t = t, g

W_0: *peso total de la muestra de barros en el tiempo t = 0, g*

W_{0i}: *peso de la fracción* F_i *en el tiempo t = 0, g*

W_{Fi}: *masa de la fracción,* F_i, *en el instante t = t, kg*

$w_{i\infty}$: *fracción en peso de la fracción* F_i *en el tiempo infinito*

W_i: *peso de la fracción* F_i *en el tiempo t = t, g*

w_i: *razón en peso medida de la fracción* F_i *en el tiempo t = t*

w_i^{cal}: *fracción en peso calculada del sólido total, punto i , experimento j*

w_{ij}^{exp}: *fracción en peso experimental del sólido total, punto i , experimento j*

W_P: *masa de la partícula, en el instante t = t, kg*

W_{P0}: *masa de la partícula, en el instante t = 0, kg*

w_{Si} : *fracción en peso del residuo sólido* S_i *en el instante t = t*

W_{Si}: *masa del sólido,* S_i, *en el instante t = t, kg*

ΔH_{comb}: *entalpía de combustión, kJ/kg*

ΔH_{pir}: *entalpía de pirólisis, kJ/kg*

ε_p: *emisividad de la partícula*

λ_g: *conductividad del gas fluidizante,* $Wm^{-1}K^{-1}$

λ_p: *conductividad de la partícula,* $Wm^{-1}K^{-1}$

μ_g: *viscosidad dinámica del gas fluidizante, Pa.s*

ρ_g : *densidad del gas de fluidización, kgm^{-3}*

ρ_p: *densidad de la partícula, kgm^{-3}*

σ : *constante de Stefan-Bolztmann, (5.6*10^{-8} Wm^{-2}K^{-1})*

BIBLIOGRAFÍA

Abanades S. 2001. Comportement des métaux lourds dans les procédés d´incinération des déchets ménagers.. Thèse de Docteur de l´Université de Perpignan.

Adanez J.,De Diego L., Garcia-Labiano F., Abad A., Abanades J. 2001. Determination of Biomass Char Combustion Reactivities for FBC. Applications by a Combined Method. Ind. Eng. Chem. Res. 40: 4317-4323.

Albrecht J., Schelhaas K. 1977. Investigation in NOx-formation at combustión of sewage sludge in a comercial scale bubling fluidised bed. In: Preto FDS, editor, Proceedings 14th International Conference on Fluidised Bed Combustion, Vancouver, Canada, 997-1005.

Aracil I., Font R., Conesa J. 2005. Thermo-oxidative decomposition of polyvinyl chloride. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74:215-223.

Babu B., Chaurasia A. 2004. Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. Chemical Engineering Science 59: 1999-2012.

Baron R., Hodges J., Sarofim A. 1978. AICHE Symp Ser 176 (74): 120-125.

Bellgardt D., Hembach F., SchoBler M., Werther J. 1987. Modeling of large scale atmospheric fluidized bed combustors. In: Mustonen J., editor. Proceedings 9th International Conference Fluidized bed combustion. Boston, MA: 713-722.

Borodulya V., Dikalenko V., Palchonok G., Stanchits L. 1995. Fluidized bed combustion of solid organic waste and lowgrade coal, research and modelling. In: Heinschel KJ, Editor. Proceedings 13th International Conference on Fludized Bed Combustion, Orlando, FL: ASME: 135-142.

Bruch C., Peters B., Nussbaumer T. 2003. Modelling wood combustion under fixed bed conditions Fuel 82: 729–738.

Caballero J., Conesa J., Font R., Marcilla A. 1997a. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 42: 159-175.

Caballero J., Font R., Marcilla A., Conesa J. 1997b. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40-41: 433-450.

Calvo L., Otero M., Jenkins B., García A., Morán A. 2004. Heating process characteristics and kinetics of sewage sludge in different atmospheres. Thermochimica Acta 409: 127-135.

Cammarota A., Chirone R., Salatino P., Scala F., Urciuolo M. 2005. Attrition phenomena during .uidized bed combustion of granulated and mechanicallydewatered sewage sludges. Proceedings of the Combustion Institute 30, 3017- 3024.

Canò G., Salatino P., Scala F. 2007. A single particle model of the fluidized bed combustion of a char particle with a coherent ash skeleton: Application to granulated sewage sludge. Fuel Processing Technology 88: 577-584.

Cenni R., Frandsen F., Gerhardt T., Spliethoff H., Hein K. (1998). Study on trace metal partitioning in pulverized combustion of bituminous coal and dry sewage sludge. Waste Management 18, I 6-8: 433-444.

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 Management 21: 17-31.

Collier A., Hayhurst A., Richardson J., Scott S. 2004. The heat transfer coefficient between a particle and a bed (packed or fluidised) of much larger particles. Chemical Engineering Science 59: 4613-4620.

Conesa J., Marcilla A., Caballero, J., Font R. 2001. Comments on the validity and utlility of different methods for kinetics analysis of thermogravimetric data. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59: 617-633.

Conesa J., Marcilla D., Rodriguez-Pastor M. 1997. Kinetic study of the Pyrolysis of sewage sludge. Waste Management & Research 15: 293-305.

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. Journal of Hazardous Materials B80: 81-105.

Dajnak D., Clark K., Lockwood F., Reed G. 2003.The prediction of mercury retention in ash from pulverised combustion of coal and sewage sludge. Fuel 82, (I. 15-17): 1901-1909.

de Souza Pereira M., Kuch B. 2005 Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil. Chemosphere 60 (I. 7): 844-853.

Décret 97-1133 et Arrêté du 8 janvier 1998, Annexe 1, France.

Dennis J., Hayhurst A., Scott S. 2006. The combustion of large particles of char in bubbling fludized bes: The dependence of Sherwood number and the rate on particle diameter. Combustion and Flame 147: 185-194.

Dennis J., Lambert R., Milne A., Scott S., Hayhurst A. 2005. The kinetics of combustion of char derived from sewage sludge. Fuel 84: 117-126.

Díaz-Somoano M., Unterberg S., Hein K. 2006. Prediction of trace element volatility during co-combusion processes. Fuel 85:1087-1093.

DIN 38414-S4. 1984. German Standard Procedure for Water, Wastewater and sediment testing (Group S). Determination of Leachability by water.

Directiva 200/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. Comunidad Europea.

Dümpelmann R., Wemer R., Stammbach M. 1991. Kinetic studies of the pyrolysis of sewage sludge by TGA and coparison with fluidized beds.Canadian Journal of Chemical Engineering 69: 953 – 963.

Durlak S., Biswas P., Shi J. 1997. Equilibrium analysis of effect of temperature, moisture and sodium content on heavy metal emissions from municipal solid waste incinerators. Journal of Hazardous Materials 56: 1-20.

Ferrasse, 2000. Développement d´outils expérimentaux pour le dimensionnement de procédé de séchage conductif avec agitation : Aplication á des boues de stations d´épuration urbaine, Thèse, Université Paul Sabatieer de Toulouse III.

Folgueras M., Díaz R., Xiberta J., Prieto I. 2003. Volatilisation of trace elements for coal-sewage sludge blends during their combustion. Fuel 82: 1939-1948.

Folgueras M., María Díaz R., Xiberta J. 2005. Pyrolysis of blends of different types of sewage sludge with one bituminous coal. Energy 30: 1079–1091.

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

Font R., Fullana A., Conesa J., Llavador F. 2001. Analysis of the pyrolysis and combustion of different sewage sludges by TG. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 58-59: 927-941.

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

Fullana A., Conesa J., Font R., Martín-Gullón I. 2003. Pyrolysis of sewage sludge: nitrogenated compounds and pretreatment effects. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 68-69: 561 - 575.

Galbács G., Kántor T., Moens L., Dams R. 1998. Mass spectrometric studies of thermal decomposition products of reference materials for use in solid sampling atomic spectrometry. Spectrochimica Acta Part B 53: 1335-1346.

Gera D., Mathur M., Freeman M., Robinson A. 2002. Effect of Large Aspect Ratio of Biomass Particles on Carbon Burnout in a Utility Boiler. Energy & Fuels, 16: 1523-1532.

Gómez-Rico F., Font R., Sullana A., Martín-Gullón I. 2005. Thermogravimetric study of different sewage sludges and their relationship with the nitrogen content. J.Anal. Appl. Pyrolysis 74: 421 – 428.

Grammelis P., Kakaras E. 2005. Biomass Combustion Modeling in Fluidized Beds. Energy & Fuels 19: 292-297.

Gratias A. 2002. 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.

Hagenmaier H., Brunner H. 1991. Loading of the environment with dioxins. In: VGB Kraftwerkstechnik, vol 7, Heft 9.

Hall J. 1995. Sewage sludge production, treatment and disposal in the European Union. J CIWEM 9:335–342.

Harris, A., Scott, S., Dennis, J., Hayhurst, A., Davidson, J. 2004. Combustion of Sewage Sludge in Bubbling Fluidised Beds. Proceedings 11th International Conference on Fluidisation, May 9-14th 2004 Ischia (Naples) Italy.

Hartman M., Svoboda K., Pohorely M., Trnka, O. 2005. Combustion of dried sewage sludge in a fluidized-bed reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 44: 3432-3441.

He R., Suda T., Fujimori T., Sato J. 2003. Effects of particle sizes on transport phenomena in single char combustion. International Journal of Heat and Mass Transfer 46: 3619-3627.

Hemati M. 1984. Etude de la pyrolyse et la gazéification de bois par thermogravimétrie et en lit fluidisé de catalyseur, Thèse, I.N.P.-Toulouse, 1984.

Hirth H., Jochum J., Jodeit H., Wieckert Ch. 1990. A thermal process for decontaminating fly ash from waste incinerators. Chem-Ing-Tech 62 (12): 1054-1055.

Khiari B. 2006. Modelisation et simulation de l´incineration en lt fluidisé de boues residuaires. Thèse de Docteur de Pau et des Pays de L´Adour.

Khiari B., Marias F., Vaxelaire J., Zagrouba F. 2007. Incineration of small particle of wet sewage sludge : A numerical comparison between two states of the surrounding atmosphere. Jooumal of Hazardous Materials 147: 871-882.

Kilgroc J. 1996. Control of dioxin, furan and mercury emissions from municipal waste combustors. J Hazardous Materials 47: 163-194.

Kim M., Jang J., Lee J. 2005. Effect of ash compositions on air pollutant emissions during fluidized bed sludge incineration. Korean J. Chem. Eng. 22 (1):61-66.

Kunii D., Levenspiel O. 1990. Fluidization Engineering, John Wiley and Sons, Inc. New York, London.

La Nauze R. 1985. Fundamentals of coal combustion in fluidised beds. Chem Engng Res Des 63: 3-33.

Ledakowicz S., Stolarek P., Bizukojc M., Nowicki L. Kinetic investigation of thermal decomposition of sewage sludge. ISCRE-17, MS# 0530, Hongkong 2002, http://www.ust.hk/iscre17/sub_man.htm

Léonard A, Crine M. 2000. Relation between convective drying kinetics and shrinkage of wastewater treatment sludges, Internacional Drying Symposium, Pay-Bas.

Ley Nacional N° 24051. Residuos peligrosos. Decreto Reglamentario 831/93. Argentina

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 Management 23, Issue 9: 859-870.

Lopes M., Abelha P., Oliveira J., Cabrita I., Gulyurtlu I. 2005. Heavy metals behavior during monocombustion and co-combustion of sewage sludge. Environmental Engineering Science, Vol. 22, 2: 205-220.

Lopes M., Gulyurtlu I., Cabrita I. 2004. Control of pollutants during FBC combustion of sewage sludge. Ind. Eng. Chem. Res., 43: 5540-5547.

Lowe P. 1995. Development in the termal drying of sewage sludge. J CIWEM 9: 306-316.

Lundberg M., Hagman U., Andersson B., Olofsson J. 1977. Environment performance of the Kvaener BFB boilers for MSW combustion-analysis of gaseous emissions and solid residues. In: Preto FDS, editor. Proceeding of 14th International Conference on Fluidised Bed Combustion, Vancouver, Canada: 7-13.

Marani D, Braguglia C., Mininni G. and Maccioni F. 2003. Behaviour of Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn in sewage sludge incineration by fluidised bed furnace. Waste Management 23: 117-124.

McGhee TJ. 1991. Water suply and sewerage. New York:McGraw-Hill.

Mininni G., Sbrilli A., Guerriero E., Rotatori M. 2004. Dioxins and furans formation in pilot incineration tests of sewage sludge spiked with organic chlorine. Chemosphere, Volume 54, Issue 9, 1337-1350.

Netherlands Normalization Institute, Delft. NEN 7341. 1993. Determination of the leaching behavior of granular materials: Availability Test.

Ogada T., Werther J. 1996. Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed: Release and combustion of the volatiles, Fuel, Volume 75, N°5: 617-626.

Otero M., Díez C., Calvo L., García A., Morán A. 2002. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS. Biomass and Bioenergy Vol. 22 Issue 4: 319-329.

OTV,1997. Traiter et valoriser les boues: 457. Ed. Lavoiser Tec et Doc. ISBN : 2-951105-90-8.

Pan S., Lin Ch., Tseng D. 2003. Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater. Resources, Conservation and Recycling 39: 79–90.

Park D., Levenspiel O., Fitzgerald T. 1979. A plume model for large-scale atmospheric fluidised bed combustors. In: Second ANN AICHE Meet, San Francisco CA:791-802.

Park D., Levenspiel O., Fitzgerald T. 1980. A comparison of the plume model with currently used models for a fluidised bed combustion. Chemical Engng. Sci 35:295-301.

Perry R., Green, D. 1997. Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition) Editorial McGraw-Hill.

Petersen I., Werther J. 2005. Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed. Chemical Engineering and Processing 44: 717-736.

Philippek C. 1996. Sewage sludge incineration in the circulating fluidised bed Ph.D. Dissertation, Technical University of Hamburg, Hamburg, Germany.

Pillai K. 1985. Devolatilisation and combustion of large coal particles in a fluidized bed. J Inst of Enery: 3-7.

Rajan R., Wen CYA. 1980. Compehensive model for fluidized bed coal combustors. AICHE Journal 26 (4): 642-655.

Resolución Nº 97/2001, Ministerio de Desarrollo Social y Medio Ambiente, Argentina.

Ritcher E. 1992. Renoval of polychlorinated dioxins and furans from flue gas using active coke process. Chem-Ing-Tech 64: 125-136.

Rumphorst MP. 1995. Untersuchung zur Verahrenstechnik der Klarschlammpyrolyse und der Verwendbarkeit des Pyrolysekokses (Investigation of sludge pyrolysis process and use of pyrolysis char). Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, Germany.

Ruoss F. 1991. Simulation einer Klaschlammverbrennung in einer stotionaren Wirbelschichtanlage mit Hilfe des Flowsheet-Progamms Aspen Plus (Simulatioon of sewage sludge combustion in a stationary fluidised bed plant with the help of flowsheet.rprogam aspen plus). MSc. Thesis, University of Essen, Germany.

Scala F., Salatino P. 2002 Modelling fluidized bed combustion of high-volatile solid fuels. Chemical Engineering Science 57(I. 7): 1175-1196.

Scott S., Dennis J., Davidson J., Hayhurst A. 2006. Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. Fuel 85 (9): 1248-1253

Scott S., Davidson J., Dennis J., Hayhurst A. 2007. The devolatilisation of particles of a complex fuel (dried sewage sludge) in a fluidised bed. Chemical Engineering Science 62: 584-598.

Shimizu T., Toyono M., Ohsawa H. 2007. Emissions of NOx and N2O during co-combusion of dried sewage sludge with coal in a bubbling fluidized bed combustor. Fuel 86: 957-964.

Skodras G., Palladas A., Kaldis S., Sakellaropoulos G. 2007. Cleaner co-combustion of lignite-biomass-waste blends by utilising inhibiting compounds of toxic emissions. Chemosphere 67, Issue 9: S191-S197.

Standard Methods for the examination of water and wastewater 20th Edition. 1998. APHA, AWWA, WPCF

Stasta, P., Boran, J., Bebar, L., Stehlik, P., Oral, J. 2006. Thermal processing of sewage sludge. Applied Thermal Eng., 26: 1420-1426.

Stolarek P., Ledakowicz S. Thermal processing of sewage sludge by drying, pyrolysis, gasification and combustion, Proceeding of "IWA Conference on Sludge Management", 622-628, 25-28 March, Taipei, Taiwan, 2001

Thipkhunthod 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.

Thipkhunthod P., Meeyoo V., Rangsunvigit P., Kitiyanan B., Siemanond K., Rirksomboon T. 2006. Pyrolytic characteristics of sewage sludge. Chemosphere 64, Is 6: 955-962.

Thipkhunthod P., Meeyoo V., Rangsunvigit P., Rirksomboon T. 2007. Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition characteristics of sewage sludge. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 79: 78-85.

Toledo J., Corella J., Corella L. 2005. The partitioning of heavy metals in incineration of sludges and waste in a bubbling fluidized bed. 2. Interpretation of results with a conceptual model. Journal of Hazardous Materials, B126:158-168.

Urkan K., Arikol M. 1994. Burning times of volatiles from Turkish coals during fluidized bed combustion. Fuel 73 (5).

USEPA (United States Environmental Protection Agency). TCLP. 1992. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Method 1311, Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods.(SW-846), 35 pp.

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, Progress in Energy and Combustion Science 25: 55-116.

Werther J., Ogada T., Borodulya VA., Dikalneko VI. 1995. Devolatilisation and combustión kinetic parameters of wet sewage sludge in a bubbling fluidised bed furnace. In: Proc. Inst. of Energy´s 2nd International Conference on Combustion and Emission Control. London, UK: 149-158.

Winter F., Prah M. Hofbauer H. 1997. Temperatures in a Fuel Particle Burning in a Fluidized Bed: The Effect of Drying, Devolatilization, and Char Combustion. Combustion and Flame 108: 302-314.

Wirsum M. 1997. Experimental investigation and theoretical description of the combustion of sewage sludge in a bubling fluidised bed combustor. Ph.D. Dissertation, University of Siegen, Germany.

Yan R., Gauthier D., Flamant G. 2001. Volatility and chemistry of trace elements in a coal combustor. Fuel 80:2217-2226.

Yang Y., Ryu C., Khor A., Sharifi V., Swithenbank J. 2005. Fuel size effect on pinewood combustion in a packed bed. Fuel 84: 2026–2038.

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.

Yao H., Naruse I. 2005. Combustion Characteristics of Dry Sewage Sludge and Control of Trace-Metal Emission, Energy and Fuels,19, 2298-2303.

Ying Y. 1991. Pyrolyse von papierindustriellem Klarschamm in der Wirbelschicht (Pyrolysis of paper mill sewage sludge in a fluidised bed). Ph.D. Disssertation, University of Hamburg.

Zhang, F.-S., Yamasaki, S.-i, Nanzyo, M., Kimura, K. 2001. Evaluation of cadmium and other metal losses from various municipal wastes during incineration disposal. Environmental Pollution, 115: 253-260

INDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL

Presentación del tema 1

Antecedentes 3

Objetivos de la tesis 4

Estructura de la tesis 4

CAPÍTULO I - *BARROS CLOACALES. ORIGEN Y DIVERSOSTRATAMIENTOS DE DISPOSICIÓN. MARCO LEGAL*

I.1. INTRODUCCIÓN 9

I.2. BARROS CLOACALES: FORMACIÓN, TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN 11

I.2.1. Formación de los barros cloacales 11

I.2.2. Tipos barros cloacales 12

I.2.3. Disposición de barros cloacales 13

I.2.4. Legislación existente sobre barros cloacales 14

I.2.4.1. Argentina 14

I.2.4.2. Francia 17

I.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE BARROS CLOACALES 17

1.3.1. Tecnologías de co-incineración 18

I.3.2. Tecnologías de la Mono-incineración 19

1.3.3. Otros procesos térmicos 20

I.4. MECANISMO DE COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES EN LECHO FLUIDIZADO 21

I.4.1. Secado 22

I.4.2. Devolatilización 23

I.4.3. Combustión de volátiles durante la combustión de barros cloacales 25

I.4.4. Combustión del char de barros cloacales 27

I.5. CONSIDERACIONES AMBIENTALES DURANTE LA COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES 28

I.5.1. Metales pesados en los barros cloacales 28

I.5.2. Emisiones gaseosas 32

I.5.2.1. Emisiones de CO 32

I.5.2.2. Emisiones NO_x y N_2O 33

I.5.2.3. Dioxinas y furanos 34
I.5.2.4. SO_2, HCl y HF 36

I.6. REGULACIÓN DE LAS EMISIONES PARA LA INCINERACIÓN DE BARROS CLOACALES 37
I.6.1. Argentina 37
I.6.2. Francia 37
I.7. CONCLUSIONES 39

CAPÍTULO II - ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE LOS BARROS CLOACALES

II.1. INTRODUCCIÓN 43
II. 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS BARROS CLOACALES 44
II.2.1. Origen de los barros cloacales 44
II.2.2. Determinación del contenido de humedad, materia orgánica y cenizas en los barros cloacales 45
II. 2.3. Análisis elemental de los barros cloacales 47
II. 2.4. Poder calorífico inferior y superior de los barros cloacales 49
II.2.5. Determinación de superficie específica y volumen de poros de los barros cloacales y sus cenizas 53
II.2.6. Determinación de la concentración de metales pesados en los barros cloacales 53
II.3. CONCLUSIONES 57

CAPÍTULO III - COMPORTAMIENTO DE LOS METALES PESADOS DURANTE LA COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES EN LECHO FLUIDIZADO

III.1. INTRODUCCIÓN 60
III.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS PROVENIENTES DE LOS BARROS CLOACALES 63
III.2.1. Determinación de superficie específica y volumen de poros 63
III.2.2. Determinación del contenido de elementos mayoritarios y minoritarios presentes en las cenizas 63
III.2.2.1. Influencia de los mismos en la composición de los gases de salida durante la combustión 63
III.2.2.2. Análisis por espectroscopía de fluorescencia 65
III.2.3. Estudio de los metales presentes en las cenizas de los barros 66

III.3. ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS METALES DURANTE LA COMBUSTIÓN 71
III.3.1. Arsénico 72
III.3.2. Cadmio 73
III.3.3. Cobalto 73
III.3.4. Cromo 75
III.3.5. Cobre 75
III.3.6. Mercurio 76
III.3.7. Manganeso 77
III.3.8. Níquel 78
III.3.9. Plomo 80
III.3.10. Antimonio 81
III.3.11. Selenio 81
III.3.12. Telurio 82
III.3.13. Vanadio 82
III.3.14. Zinc 84
III.4. ESTUDIO BIBLIOGÁFICO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL CADMIO, PLOMO Y ZINC DURANTE LA COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES 85
III.4.1.Cadmio 85
III.4.2. Plomo 86
III.4.3. Zinc 87
III.5. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL CADMIO, PLOMO Y ZINC DURANTE LA COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES EN LECHO FLUIDIZADOBURBUJEANTE 88
III.5.1. Descripción de las instalaciones experimentales 88
III.5.1.1. Esquema del dispositivo experimental 88
III.5.1. 2. Descripción del reactor 89
III.5.1. 3. Sistema de calentamiento del reactor por camisas radiantes 90
III.5.1. 4. Análisis en línea 91
III.5.1. 5. Alimentación de las partículas de barros 92
III.5.2. Descripción de la alimentación 92
III.5.3. Resultados obtenidos 93
III.5.3.1. Ensayos realizados a 650 °C bajo atmósfera de aire 94
III.2.5.2. Ensayos realizados a 850 °C bajo atmósfera de aire 95
III.5.3.3. Ensayos realizados a 850 °C bajo atmósfera de gas

sintético 97
III.5.3.4. Comparación entre los resultados obtenidos a distintas temperaturas en atmósfera de aire 99
III.5.3.5. Comparación entre los resultados obtenidos bajo atmósfera de aire y de gas sintético a 850 °C 102
III.6. CONCLUSIONES 103
III.6.1. Caracterización de las cenizas 104
III.6.2. Análisis termodinámico 105
III.6.3. Análisis experimental 106

CAPÍTULO IV - DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE PÉRDIDA DE PESO DE LOS BARROS CLOACALES DURANTE LA PIRÓLISIS YCOMBUSTIÓN

IV.1. INTRODUCCIÓN 109
IV.2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO SOBRE CINÉTICA BASADA EN ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉRTICO DE LOS FENÓMENOS DE PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE BARROS CLOACALES 111
IV.2.1. Pirólisis de barros cloacales 112
IV.2.2. Combustión de barros cloacales 115
IV.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS PRELIMINARES DE LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE LOS BARROS CLOACALES. DISTINTOS ESQUEMAS DE REACCIÓN PLANTEADOS 117
IV.3.1. Diferentes esquemas planteados de reacción de pirólisis y combustión de barros cloacales basados en los análisis termogravimétricos preliminares 120
IV.3.2. Desarrollo de los distintos esquemas cinéticos de pérdida de peso de los barros cloacales durante el tratamiento térmico 123
IV.3.2.1. Esquema 1 126
A. Pirólisis 126
B. Combustión 128
IV.3.2.2. Esquema 2 129
A. Pirólisis 129
B. Combustión 130
IV.3.2.3. Esquema 3 130
A. Pirólisis 130
B. Combustión 131
IV.3.2.4. Discusión 133

A. Pirólisis 133
B. Combustión 134
IV.4. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL 135
IV.5. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL ESQUEMA 2. ANÁLISIS TEMOGRAVIMÉTRICOS DE PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN 138
IV.5.1. Pirólisis 143
IV.5.2. Combustión 147
IV.4. CONCLUSIONES 150

CAPÍTULO V - MODELADO DE LA COMBUSTIÓN EN LECHO FLUIDIZADO DE UNA PARTÍCULA DE BARRO CLOACAL SECA

V.1. INTRODUCCIÓN 153
V.2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO SOBRE EL MODELADO DE LA COMBUSTIÓN DE UNA PARTÍCULA 155
V.2.1. Modelo de partícula homogénea 155
V.2.2. Modelo de la partícula heterogénea 156
V.3. MODELADO DE LA COMBUSTIÓN DE UNA PARTÍCULA AISLADA DE BARRO CLOACAL EN LECHO FLUIDIZADO 156
V.3.1. Hipótesis principales del modelo 157
V.3.2. Balance de energía 159
V.3.3. Balance de materia 161
V.3.4. Parámetros del modelo 163
V.4. VALIDACIÓN DEL MODELO 164
V.4.1. Comparación con resultados de bibliografía 165
V.4.2. Determinación experimental del tiempo de combustión de una pastilla 166
V.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 169
V.5.1. Efecto de la temperatura de la corriente gaseosa 170
V.5.2. Efecto de las dimensiones de la partícula 172
V.6. CONCLUSIONES 175

CAPÍTULO VI – CONCLUSIONES GENERALES

VI. CONCLUSIONES GENERALES 179

VI.1. Conclusiones metodológicas **179**
VI.1.1. Caracterización de los barros cloacales **179**
VI.1.2. Estudio del comportamiento de los metales pesados **179**
VI.1.3. Determinación del esquema de pérdida de peso de la combustión global de barros cloacales **180**
VI.1.4. Desarrollo de un modelo matemático de una partícula aislada de barros cloacales durante la combustión en lecho fluidizado **181**
VI.2. Conclusiones específicas **181**
VI.2.1. Caracterización de los barros cloacales **181**
VI.2.2. Comportamiento de los metales pesados durante la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado **182**
VI.2.3. Esquema de pérdida de peso de la combustión global de barros cloacales **183**
VI.2.4. Modelo matemático de una partícula aislada de barros cloacales durante la combustión en lecho fluidizado **184**
VI.3. Sugerencias para las consecución de este estudio **184**
VI.3.1. Comportamiento de los metales pesados durante la combustión de barros cloacales en lecho fluidizado **184**
VI.3.2. Comportamiento de los barros cloacales durante su combustión en lecho fluidizado **185**

LISTA DE SÍMBOLOS **186**
BIBLIOGRAFÍA **189**