

# Caracterización de elementos contaminantes en escorias procedentes de la incineración de residuos de la industria química y metalúrgica<sup>(•)</sup>

N. Kanari<sup>(\*)</sup>, E. Allain<sup>(\*)</sup>, I. Gaballah<sup>(\*)</sup>, A. Hernández<sup>(\*\*)</sup> y F. García<sup>(\*\*)</sup>

**Resumen** La caracterización de los residuos de incineración industriales se ha hecho por análisis termogravimétrico (ATG), microsonda electrónica (MSE), difracción de rayos X (DRX) y microscopio electrónico de barrido (MEB). Durante el tratamiento de los residuos de incineración con subida libre de temperatura (20-1.000 °C) en atmósfera de aire, se han observado diversos valores de pérdida de peso, que testimonian una incineración incompleta. La DRX revela la presencia de fases mal cristalizadas en estas escorias. Los datos de la MSE se han tratado estadísticamente con el fin de determinar la "pseudo-estructura" de estos sólidos. Todo ello permite hacer una estimación de la posible proximidad de los elementos en el sólido amorfo y, en consecuencia, prever el tratamiento necesario de estos sólidos.

Palabras clave: **Caracterización. Incineración de residuos. Pseudo-estructura.**

## Identification of contaminants in slags from incineration wastes of the chemical and minerallurgical industry

**Abstract** Characterization of industrial incinerating wastes have been conducted by Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microprobe (SEMP), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). During the treatment of incinerating residues with free temperature increase (20-1.000 °C) in air, some weight losses determinations have been observed, indicating an incompleated incineration. XRD characterization reveals the presence of poorly crystallized phases in these slags. Data from SEMP were statistically treated with the purpose to determine the pseudo-structure of these solids. This allows estimation of the possible association of elements in the amorphous solid, and, consequently, to forsee their adequated treatment.

Keywords: **Characterization. Incineration wastes. Pseudo-structure.**

## 1. INTRODUCCIÓN

La incineración de los residuos sólidos y líquidos a temperaturas superiores a 1.400 °C conlleva la formación de escorias amorfas. El depósito en vertederos de estos sólidos plantea el problema de la categoría del vertedero y del volumen de estas escorias.

En efecto, los residuos de incineración son susceptibles de contener elementos tóxicos, valores metálicos y materias carbonosas (1). La identificación de los elementos y contenidos en estos residuos permite, por un lado la evaluación y la optimización de la operación de incineración en sí misma y la mejora del funcionamiento de los hornos. Por otro lado, esta identificación facilitará la extracción de los valores metálicos para el reciclado o la descontaminación de estas escorias, eliminando estos elementos tóxicos y, en consecuencia, la disminución posterior de su impacto ambiental. Finalmente, esta identificación permitirá elegir la clase de vertedero más apropiado.

(•) Trabajo aceptado en su forma final el día 15 de enero de 1999.

(\*) Laboratoire de l'Environnement et la Minéralurgie. Rue du Doyen M. Roubault, B.P. 40, 54501 Vandoeuvre (Francia).

(\*\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).

## 2. OBJETIVOS

Por las razones expuestas anteriormente, los objetivos del presente trabajo son determinar las características físico-químicas de muestras procedentes de los hornos de incineración de residuos industriales. Esto se consigue mediante:

- El estudio de los caracteres macroscópicos.
- El análisis termogravimétrico, ATG.
- El análisis cualitativo de los residuos con el MEB.
- La detección por DRX de las fases cristalizadas.
- El análisis cuantitativo de las muestras con la MSE.
- El tratamiento de los datos obtenidos, por ACP, con el fin de definir su "pseudo-estructura".

## 3. TOMA DE MUESTRAS

Durante dos semanas se tomó de cada horno, y hora tras hora, una muestra de 1 kg, aproximadamente, de residuos de incineración. El conjunto de las muestras, para un horno específico, se mezcló y cuarteó antes de proceder al estudio de las características físico-químicas.

### 3.1. Estudio de las características macroscópicas

Las características de estas muestras se agrupan en la tabla I. Las más importantes son:

- Homogeneidad: Los residuos de incineración están constituidos por las escorias, metales, materias carbonosas que resultan de la pirólisis de los compuestos orgánicos. Las muestras de las escorias estudiadas tienen una heterogeneidad significativa, como se puede apreciar en la tabla I.
- Degradación: La tendencia a la degradación de los residuos de incineración es muy variable y depende del tipo de desechos tratados y de su composición.
- Humedad: La tasa de humedad varía entre algunos tantos por ciento y alrededor del 35 % del peso de la muestra.
- Granulometría: El tamaño de las muestras es muy variable. Cambia de algunos centímetros a alguna docena de micras. Únicamente se utiliza la fracción inferior a 1 mm. En efecto, la mayoría de los granos superiores a 1 mm son o trozos metálicos o vidrios. La comparación entre las doce muestras estudiadas se ha establecido en función de los resultados del trabajo hecho con la fracción inferior a 1 mm.

### 3.2. Análisis termogravimétrico ATG

El análisis termogravimétrico (ATG) se ha realizado en una balanza "CAHN" como se muestra en la figura 1. Una cantidad de muestra de 100 mg se ha colocado en un portamuestras de cuarzo suspendida

TABLA I.- Aspectos físicos de las muestras

TABLE I.- Physical aspects of the samples

Muestra	Color	Tamaño	Homogeneidad	Dureza	Humedad (%)	Observaciones
1	negro	de 1 cm a < 1 mm	heterogéneo	degradable	14,70	poca humedad, carbón
2	negro	de 1 cm a < 1 mm	heterogéneo	muy degradable	48,54	húmedo, metales, carbón
3	negro y óxido	de 1 cm a < 1 mm	heterogéneo	degradable	24,26	húmedo
4	marrón oscuro	algunos mm	heterogéneo	poco degradable	18,10	húmedo, metales
5	marrón claro	de algunos cm a < 1 mm	muy heterogéneo	degradable	36,22	poco húmedo, carbones
6	marrón claro	de algunos cm a < 1 mm	heterogéneo	degradable	25,91	poco húmedo, met., carbón
7	negro y óxido	de algunos cm a < 1 mm	heterogéneo	muy degradable	27,50	poco húmedo, met., carbón
8	negro y óxido	de algunos cm a < 1 mm	heterogéneo	muy degradable	35,56	poco húmedo, met., carbón
9	marrón oscuro	de algunos cm a < 1 mm	heterogéneo	degradable	21,67	húmedo, +met., carbón
10	negro	de algunos cm a < 1 mm	heterogéneo	muy degradable	37,49	húmedo, +metales
11	marrón	de 1 cm a < 1 mm	heterogéneo	degradable	35,15	húmedo, -metales
12	negro y óxido	de algunos cm a < 1 mm	heterogéneo	degradable	38,38	húmedo, -met., carbón

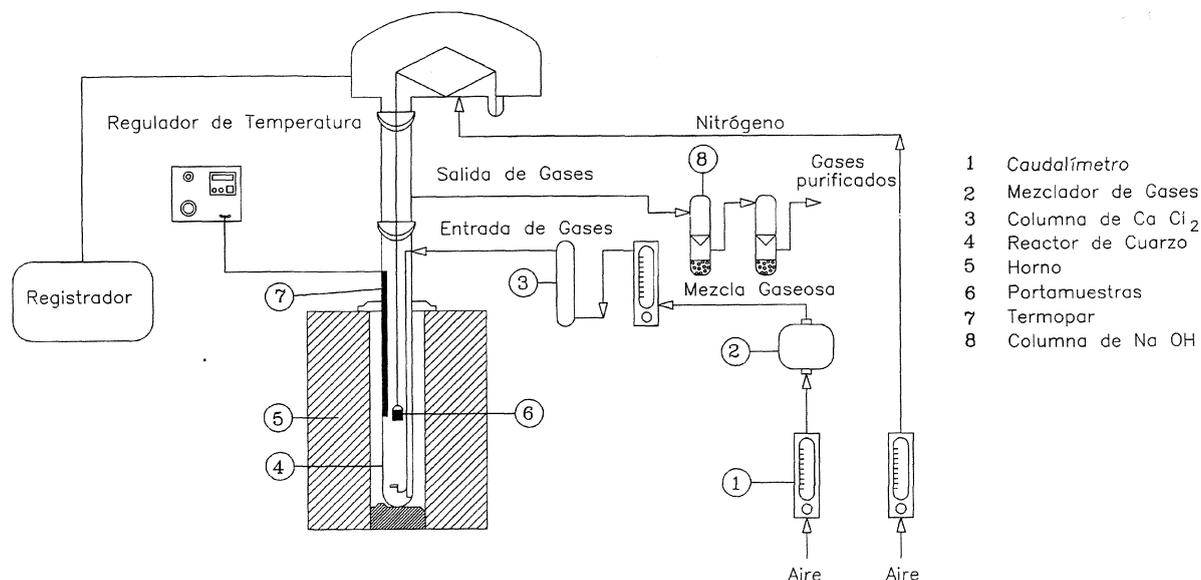


FIG. 1.— Montaje experimental del ATG

FIG. 1.— *Experimental set-up of TGA*

de una balanza de una sensibilidad de 20  $\mu\text{g}$ . La muestra se calentó hasta 1.000  $^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . El aire se seca en su paso a través de las columnas de  $\text{CaCl}_2$ . Una corriente de nitrógeno pasa por la cabeza de la balanza para expulsar los productos corrosivos formados durante la reacción del aire con la muestra. El cambio de peso de la muestra se ha registrado en función del tiempo.

Las variaciones de peso de doce muestras en función de la temperatura se trazaron en las figuras 2 y 3. Las variaciones de peso registradas se deben a:

- la deshidratación de los compuestos hidratados,
- la descomposición o la volatilización de ciertos compuestos,
- la oxidación de los sulfuros, de los metales y/o de otros constituyentes de las escorias,
- la combustión de los carbones amorfos residuales procedentes de los compuestos orgánicos.

La mayoría de las muestras (núms. 2, 3, 4, 6, 9, 10 y 11) tienen una pérdida de peso inferior al 10 %. Esto muestra la eficacia de la operación de incineración en los hornos industriales. Sin embargo, las muestras núms. 7 y 8 tienen pérdidas de peso igual a 13,2 y 22,4 %, respectivamente. Una pérdida de peso de estas características se puede atribuir a la composición química de los residuos de incineración y/o a la eficacia limitada del horno de incineración. El resto de las muestras, 1, 5 y 12 sufren una pérdida de peso superior al 30 %. En este caso,

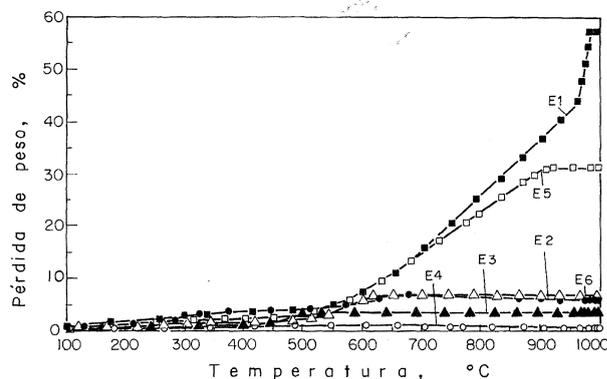


FIG. 2.— ATG de los residuos de incineración (Muestras 1 a 6)

FIG. 2.— *TGA of the incineration wastes (samples 1 to 6)*

parece que las condiciones operatorias del horno de incineración no son adecuadas para este tipo de desechos. En efecto, la temperatura, la duración de la operación, el contenido de oxígeno de la atmósfera del horno se definen, a escala industrial, para una muestra media.

Una pérdida de peso superior al 30 %, a  $T > 600$   $^{\circ}\text{C}$ , testimonia la presencia de materias combustibles en estas muestras. Esto muestra la insuficiencia de oxígeno en la atmósfera del horno de incineración y/o la del tiempo de permanencia para la incineración de estos desechos.

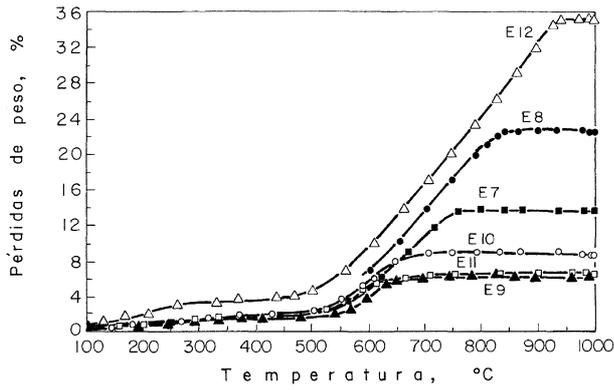


FIG. 3.— ATG de los residuos de incineración (Muestras 7 a 12)

FIG. 3.— TGA of the incineration wastes (samples 7 to 12)

### 3.3. Análisis morfológico y cualitativo en el MEB

Esta técnica permite identificar los elementos que tienen un número atómico superior a 6 y un contenido por encima, aproximadamente, del 1 %. Los aspectos morfológicos de la muestra se revelan gracias a la emisión de los electrones secundarios.

Los electrones retrodifundidos permiten la obtención de un contraste de fase debida a la diferencia de número atómico que permite así la observación de microsegregaciones en estos sólidos.

La figura 4 muestra un ejemplo de los espectros del MEB para los elementos contenidos en las escorias de incineración. Las zonas claras contienen los elementos relativamente pesados como hierro, titanio, cromo, mientras que las zonas oscuras están compuestas por los elementos ligeros como silicio, aluminio, calcio, etc. El conjunto de los elementos, observados por MEB en doce muestras, se agrupa

en la tabla II. Hay que subrayar que esta técnica no permite ver la materia orgánica.

### 3.4. Análisis por DRX

Aunque la mayor parte de los residuos de incineración es amorfa, estos sólidos contienen algunas fases cristalizadas. La DRX permitió detectar compuestos como  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2SiO_5$ , etc.

Sin embargo, esta técnica no permite definir el orden cristalino de los sólidos amorfos de media y corta escala. Por esta razón, la determinación de la pseudo-estructura, utilizando la MSE, es importante con el fin de definir la proximidad de cada elemento con vistas a su tratamiento de descontaminación o su emplazamiento en un vertedero.

### 3.5. Análisis por MSE

La microsonda CAMEBAX MBX, puede realizar simultáneamente el análisis cuantitativo puntual (un cubo de  $1 \mu$  de arista) para 14 elementos. Una decena de puntos se analizan por cada muestra. La composición media de estos desechos se consigna en la tabla III. Esto muestra que los elementos más abundantes, para este conjunto de muestras son aluminio, silicio, hierro, calcio y fósforo.

El tratamiento de estos datos por análisis de compuestos principales 'ACP' conduce a una matriz que contiene los coeficientes de correlación entre los 14 elementos. Únicamente los elementos que tienen un contenido superior a 1 % y un coeficiente de correlación superior a 0,75 se toman en cuenta para el cálculo de esta matriz.

La figura 5 indica el valor de los coeficientes de correlación, para un grado de confianza del 95 %, en función del número de los puntos observados.

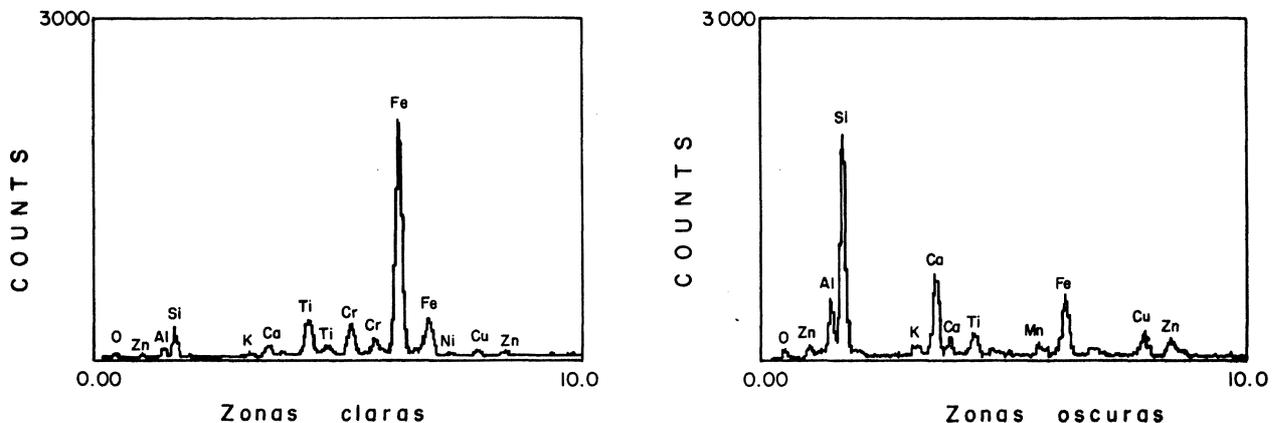


FIG. 4.— Elementos pesados y ligeros de una escoria, observados por MEB

Fig. 4.— Heavy and light elements of one slag, shown by SEM

TABLA II.- Análisis cualitativo de las escorias del horno de incineración, obtenida por MEB

TABLE II.- Qualitative analysis of the slags from incineration, by SEM

Muestra	Elementos mayoritarios	Elementos minoritarios
1	Ca, Fe, Al, Si, Ti, Cu, P, Cl, S	Zn, K, Cr
2	Fe, Ca, Ti, Al, Si, P, S, Cl, Cu, Cr	
3	Fe, Ca, Si, P, Cu, Ti, K, Cl, Al	
4	Fe, Ca, Si	Cu, Cl, Ti, K, Al, Mn
5	Ca, Fe, Si, P, Al, Cu, Ti, K, Cl	Zn, S, Mn, Cr
6	Ca, Fe, Si, P, Al, K, Cl, Cu	Ti, Zn
7	Fe, Ca, Ti, Zn, Si, P, K, Cu	Al, S, Cl
8	Ca, Fe, Si, P, Ti, K, Cl, Cu, Al	Zn, S, Mn
9	Ca, Fe, Si, P, Ti, K, Al, Cu, Cl	Mn, Cr
10	Ca, Fe, Si, P, Al, Cl, Cu, Ti	K, Cr
11	Cr, Fe, Si, Mg	Ca
12	Si	K, Ca

Esta relación se basa en la ley de Fisher Snédécór. Hay que subrayar que se analizan más de diez puntos por cada muestra estudiada.

La tabla IV muestra un ejemplo de una matriz obtenida en el caso de las escorias del horno de estaño durante un trabajo hecho por el equipo formado por investigadores del LEM y del CENIM (2 y 3). La figura 6 indica el modo de construcción de la pseudo-estructura. En efecto, el coeficiente de correlación más importante se considera como asociación núm. 1. La asociación núm. 4 representa el coeficiente de correlación más pequeño. De este modo hemos hecho la definición de proximidad de un elemento.

La pseudo-estructura refleja la proximidad más probable de cada elemento y puede, en ciertos casos, revelar directa o indirectamente:

- la composición de ciertos desechos contenidos en la carga,
- la formación de los compuestos neoformados durante la incineración,
- las condiciones operatorias del horno de incineración,
- el impacto eventual de estos residuos sobre el medio ambiente y llegado el caso, una indicación del modo adecuado de descarga en el vertedero.

TABLA III.- Composición media de las escorias de incineración, obtenidas por MSE

Table III.- Mean composition of the incineration slags, by SEMP

Óxidos	Muestras											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si	6,8*	10,5	38,4	13,1	28,9	23,0	8,0	38,1	14,6	32,3	17,0	26,8
Zn	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
K	0,0	0,0	0,3	0,2	0,8	2,3	0,1	2,8	0,5	0,2	0,3	0,4
Al	48,1	13,3	11,6	17,9	20,5	38,6	16,1	33,3	39,6	45,9	40,1	34,4
Cu	0,0	0,9	5,8	1,0	0,3	1,9	0,1	0,1	10,7	0,2	2,9	0,2
Cl	0,0	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,1	0,0	0,7	0,2	0,2	0,4
Mg	1,7	0,5	1,2	1,2	0,5	0,5	0,9	0,3	5,1	0,4	0,4	1,9
Fe	11,8	12,2	5,4	43,3	0,9	10,4	26,8	8,5	0,4	5,5	4,9	1,8
Ti	1,0	1,2	0,7	1,1	0,2	0,5	3,9	2,7	0,1	0,3	2,9	0,4
Mn	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	4,3	0,0	0,0	0,1
Ca	6,7	11,5	10,7	9,8	2,2	6,7	17,1	2,5	0,2	8,9	6,2	8,2
Cr	0,4	0,2	0,0	0,6	0,0	0,1	0,1	0,2	1,0	0,3	0,2	0,0
S	0,1	0,2	4,5	0,5	0,2	0,6	0,1	0,1	4,8	0,1	0,2	0,2
P	13,6	3,9	5,1	4,7	4,5	7,2	5,2	5,0	4,8	8,0	7,5	13,4
-	90,4	54,9	84,0	93,7	59,4	92,5	78,6	93,7	86,9	102,3	82,8	88,3

Los óxidos se expresan en porcentaje de peso, teniendo en cuenta las valencias siguientes: Si<sup>4+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cl<sup>-1</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, S<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>.



TABLA V.- Asociaciones probables de los elementos de las escorias de incineración (muestras 1-6)

TABLE V.- Possible association of the elements from incineration slags (samples 1-6)

Muestra	Fe	Ti	Mn	Ca	Cr	S	P
1	S   Fe — Mg	Mn   Mg — Ti — Si, Ca   K	K   Mn — Ti   Ca	K   Mn — Ca — Cl   Ti	Cr — Al	S — Fe	
2	Fe — Mn	Ti — S	Mg   Mn — Cu   Fe	K   Ca — P	Cr — S	Ti   S — Cr	Zn   P — Ca
3	Mn   Fe — P   Ti	P   Ti — Fe   Mn	Fe   Mn — Ti   P			S — Cu	Ti   P — Fe   Mn
4				Cl   Ca — S   P	Cr — Zn	Cl   S — Ca	P — Ca
5	Mn   Cu — Fe — Ti   Cr, Ca	K   Mg, Cu — Ti — Si   Fe	Fe   Mn — Mg	Cr   Ca — Fe	Ca   Cr — Fe		
6	Mn   Fe — Cr	K   Ti — Si	Cu   Mn — Fe	Mg   Ca — Cl	Cr — Fe		

TABLA VI.- Asociaciones probables de los elementos de las escorias de incineración (muestras 7-12)

TABLE VI.- Possible association of the elements from incineration slags (samples 7-12)

Muestra	Fe	Ti	Mn	Ca	Cr	S	P
7		Ti — Cr			Cr — Ti	S — Cu	K   P — Mg   Cu
8	Cr   Fe — Ti	Fe   Ti — Cr	Mg   Mn — P   Ca	P   Ca — Mg   Mn	Fe   Cr — Ti		Ca   P — Mg   Mn
9	Cr   Fe — P   Cu	K   Mn — Ti — Si   Mg	Ti   Mn — K	Ca — Cl	Fe   Cr — Cu   P		Si   Cu — P — Cr   Fe
10	Cr   Fe — Mn   Zn	Mg   Ti — Ca	Zn   Mn — Fe   P	Mg   Ca — Ti   P	Cr — Fe	Zn   S — Cu	Mg   Mn — P — Ca   Zn
11	Ca   Fe — Cr	Ti — Ca		Fe   Ca — Ti	Cr — Fe		
12	Fe — Ti	Mg   Ti — Mn   Fe	Mg   Mn — Ti			Zn   S — Cl   K	

en estos sólidos. Los datos obtenidos permiten establecer las pseudo-estructuras de estos sólidos.

— Las pseudo-estructuras dan indicaciones sobre la naturaleza de la carga, la formación de compuestos neoformados, las condiciones

operatorias del horno de incineración, el impacto de estos residuos sobre el medio ambiente, en su caso el modo de disponer en vertedero estos sólidos, etc.

- El examen de una docena de muestras pone de manifiesto que los contenidos en óxido de silicio, hierro, aluminio y calcio es del orden del 80 %. Una descontaminación de estos sólidos permite su utilización en la construcción de carreteras, como material de relleno para las capas inferiores etc. Algunos de estos residuos contienen alrededor de 10 a 25 % de elementos como titanio, cromo, manganeso, cobre o níquel que pueden reciclarse.

El conjunto de las informaciones obtenidas permite una evaluación de la eficacia de la operación de incineración, así como una aproximación de la naturaleza de los residuos, de su eventual impacto sobre el medio ambiente y de las posibilidades de su descontaminación y sus eventuales utilidades. Hay que resaltar que estos residuos de incineración deben tratarse antes de llevarlos al vertedero.

## Agradecimiento

Agradecemos especialmente la ayuda prestada para la realización del presente trabajo a nuestro amigo y colega el Dr. Juan Carlos Ruiz Sierra, QPD. Asimismo, agradecemos a los investigadores A. Bonazebi, M. Djona, S. Ivanaj, M. Menad, N. Mirghafari (LEM GPE) y el técnico E. Ruiz-Ayúcar (CENIM) por las discusiones y diferentes sugerencias. A S. Dominiak, Universidad de Metz, J.M. Claude y A. Kohler de la Universidad de Nancy por el análisis de las muestras en el MEB y F. Lhote (CNRS-CRPG) por los análisis por DRX.

## REFERENCIAS

- (1) GABALLAH, I., HARTMANN, D., LYAUDET, G., MENAD, N. y MICHEL P. *Resources, Conservation Recycling J.*, 10 (1-2), 1994: 107-116.
- (2) GABALLAH, I., ALLAIN, E., MEYER-JOLY, M.- Ch. y MALAU, K. *Metall. Trans. B*, 23B, 1992: 249-259.
- (3) ALLAIN, E. *Recyclage des pentoxydes de tantale et de niobium contenus dans les scories de four à étain par un traitement hydro-pyrometallurgique. Thèse.* Universidad de Nancy I. Francia, Junio 1993: 136.