

## EVALUACION METALICA DE CARBONES VENEZOLANOS COMO FUENTE DE POLUCION DEL AIRE

R. A. Morán Márquez y D. Hernández  
División de Postgrado  
Facultad de Ingeniería  
Universidad del Zulia  
Maracaibo, Venezuela

### RESUMEN

El propósito del presente trabajo es evaluar el contenido de algunos elementos metálicos y su concentración en 15 muestras correspondiente a cinco mantos del carbón del Guasare y cinco muestras del carbón de Santo Domingo.

El carbón como combustible genera ceniza volante y ceniza residual, siendo éstas, fuente de contaminación; también se podrían recuperar metales o utilizarla en la Industria de la Cerámica y Construcción.

Las muestras se analizaron por triplicado en un Espectrofotómetro Varian Thectron AA6 con llama, tratando previamente la ceniza con una mezcla de HF, HNO<sub>3</sub> y HClO<sub>4</sub> en una Bomba Parr 4745.

Los valores promedio para el carbón de Guasare fueron los siguientes, en porcentaje Fe 0,234; Al 0,199; Si 0,948; Ca 0,137; y en ppm Mn 8,28; Cr 8,28; Ni 8,5; Mg 43,0; Zn 17,5; Co 3,2; Cu 7,9; V 25; Cd 0,70; Pb 1,5; Ba 15; Ti 30; y para Santo Domingo fueron en porcentaje Fe 0,282; Al 0,359; Si 0,464; Ca 0,585 y en ppm Mn 15,6; Cr 4,0; Ni 14,1; Mg 722; Zn 16,2; Co 7,0; Cu 12,2; V 58; Pb 1,9; Ba 151; Ti 257.

Para determinar mercurio se quemó carbón en atmósfera de oxígeno, recogiendo los gases en solución de HNO<sub>3</sub> (1:4) en un equipo implementado en el Laboratorio, obteniéndose valores promedio de 0,238 ppm para el Guasare y 0,266 para Santo Domingo.

Cómo método de control se usaron varios Estandares de Referencia de la NBS (1630, 1635 y 1632a) y AR (773, 782 y 4202), mostrando sus resultados un coeficiente de variación por debajo del 10% en los elementos certificados.

En los resultados del coeficiente de correlación lineal se observó una fuerte relación para Si-Ceniza (+0,99); Fe-Ceniza (+0,92); y Mg-Ni (+0,95) para el Guasare; y Si-Ceniza (+0,92); Mg-Hg (+0,92); Ti-Pb (+0,92) para el Santo Domingo.

### ABSTRACT

The aim of the present work is to evaluate the content of some metallic elements and their concentration in 15 samples corresponding to five layers of Guasare Coal (Zulia State) and five sample of Coal from Santo Domingo (Tachira State). The coal as fuel produces fly-ash and bottom ash and these

are sources of pollution. Some metals could be recovered and used in the pottery and building industry. The samples were analyzed three times with flame in a Spectrophotometer Varian Techtron AA-6. The ash was previously treated with a mixture of HF, HNO<sub>3</sub> and HClO<sub>4</sub> in a Parr Bomb Model 4745. The average values for the Guasare's coal in percentage were Fe 0,243; Al 0,199; Si 0,948; Ca 0,137 and in ppm Mn 8,28; Ni 8,5; Cr 8,28; Mg 43,0; Zn 17,5; Co 3,2; Cu 7,9; V 58; Pb 1,5; Ti 30; Ba 15; and for the Santo Domingo coal the percentage were Fe 0,282; Al 0,359; Si 0,464; Ca 0,585; and in ppm Mn 15,6; Cr 4,0; Ni 14,1; Mg 722; Zn 16,2; Co 7,0; Cu 12,2; V 58; Pb 1,9; Ba 151; Ti 257. Mercury was analyzed by burning coal in an oxygen atmosphere, gathering the gases in a solution of HNO<sub>3</sub> (1:4) in an equipment constructed in the Laboratory. The average values obtained were of 0,238 ppm for the Guasare's coal and 0,266 ppm for the Santo Domingo's coal. As a control results method were used several Reference of Standar NBS (1630, 1635 and 1632a) and AR (773, 782 and 4202); showing their results a coefficient of variation in the certified elements. In the results of coefficient of lineal correlation it was observed a strong interrelation hips for Si-Ash (+0,94); Fe-Ash (+0,92); Mg-Ni (+0,95) for the Guasare's and Si-Ash (+0,92); Mg-Hg (+0,92); Ti-Pb (+0,92) for the Santo Domingo.

### INTRODUCCION

Considerando el programa Sidero-Carbonífero de la Región Zuliana, con relación a la perspectiva de la utilización del carbón del Guasare, como elemento energético para las Plantas Termoeléctricas, así como también para la producción de aceros, se crea la necesidad de investigar la caracterización metálica del carbón incluyendo los calificados como potencialmente tóxicos o poluentes, que modificarán ecológicamente el ambiente natural aire, suelo y aguas; dichos poluentes tales como Hg, Cd, Pb, Cr, V y otros, se encuentran presentes en el carbón y también en la ceniza proveniente de la combustión denominada Ceniza de Fondo y Ceniza Volante, como desechos sólidos. El conocimiento de la composición metálica de la ceniza permite evaluar la cantidad de poluentes que se emitiría a la atmósfera por unidad de calor generado en el proceso de combustión del carbón.

Otro aspecto importante es la utilización de la ceniza como materia prima en la industria de la cerámica y la construcción que produce materiales para la Ingeniería Civil, necesitando de un conocimiento cuantitativo de componentes metálicos tales como Si, Al, Fe y Ca (1,2,3). Kunigita (4) utilizó la ceniza en procesos de extracción para recuperar metales de importancia para diversos fines.

El objetivo general del presente trabajo es evaluar la composición metálica en cenizas de carbones del Guasare (Edo. Zulia) y Santo Domingo (Edo. Táchira) la cual permite hacer predicción de la cantidad de poluentes que se emiten al ambiente. Los resultados obtenidos pueden servir como aporte para futuros proyectos y así aprovechar eficientemente el recurso energético no renovable como lo es el Carbón.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### PREPARACION DE LA MUESTRA:

Una porción de las muestras, facilitadas por el Laboratorio de Carboquímica de la Facultad de Ingeniería, estaban preparadas y tamizadas por T - 60. La otra porción de las muestras fueron suministrada por CICASI y tamizadas en el Laboratorio de Carboquímica por T - 60. Luego se llevaron a una estufa y se secaron hasta peso constante.

##### CENIZADO DEL CARBON:

Se pesaron 4,0000 grs de muestra en crisoles de platino previamente pesados, se calentaron gradualmente primero 1 hr a 250°C, luego 1 hr a 550°C y finalmente 1 hr a 750°C, (25), se enfriaron en un desecador, e inmediatamente se pesaron para calcular el % de cenizas.

En algunas muestras con bajo contenido de cenizas, se repitió el cenizado, para obtener suficiente cenizas para la digestión ácida posterior. Análogamente se procedió para los Materiales Estándares de Referencia. Esta operación se realizó por triplicado.

##### DIGESTION ACIDA:

Para la digestión se pesaron 0,2000 a 0,2500 grs de cenizas en la cápsula de teflón, que posee la Bomba Parr, se adicionaron 4,0 ml de agua regia, 2,0 ml HClO<sub>4</sub> y 3,0 ml de HF; se cerró herméticamente y se calentó a 130°C durante 4 hrs. Después de enfriar la bomba a temperatura ambiente se abrió con cuidado y se trasvasó cuantitativamente el líquido a un frasco de polietileno utilizando solución saturada de ácido bórico no sobrepasando de 25 ml como volumen total; se observó que algunas muestras quedaron totalmente disueltas; otras con residuos, fue necesario calentar durante media hr en baño de agua a 100°C, aquellas muestras no di-

sueltas mediante este tratamiento se filtraron y diluyeron a 50,0 ml con solución saturada de ácido bórico. De igual manera se procedió con el Material Estándar de Referencia, tanto para el carbón como para el Fly Ash.

Simultáneamente se preparó un blanco conteniendo las mismas cantidades de agua regia HF, HClO<sub>4</sub> y diluyendo con solución saturada de ácido bórico.

#### METODOS

##### ANALISIS

Para cada elemento se prepararon soluciones patronas, por dilución de una solución estándar, obtenida con un titrisol. Seleccionando el rango de trabajo, longitud de onda y la mezcla de gases en función del elemento en cuestión se prepararon las curvas de trabajo concentración (mg/L) Vs Absorbancia (A), tomando en consideración los elementos que normalmente se encuentran en el carbón en mayor y menor concentración.

Los elementos mencionados en la tabla N° 19 se analizaron por aspiración directa de la solución obtenida después de digeridas y aforadas las cenizas; con la absorbancia de cada solución y las gráficas de trabajo, concentración (mg/L) Vs Absorbancia (A) de cada elemento, se leyó la concentración en mg/L; luego con el volumen de la solución y el peso del carbón quemado, se calculó la concentración en ppm de cada elemento en el carbón original seco.

##### ANALISIS DE REPRODUCIBILIDAD Y RECUBRO PARA EL MERCURIO:

La determinación de mercurio se realizó por combustión del carbón en una atmósfera de oxígeno y recolección de los gases en una solución de HNO<sub>3</sub> 1:4; el mercurio recolectado se analizó mediante la técnica de vapor frío por Absorción Atómica.

Para comprobar la exactitud y reproducibilidad se utilizó material estándar de referencia (NBS) 1630 y se adicionó cantidades conocidas de mercurio; también a una de las muestras de carbón, que fue elegida al azar se analizó sin adicionar mercurio y con adición de cantidades conocidas, con el objeto de calcular el % de recuperación.

#### RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados experimentales han sido agrupados en las tablas N° 1 y N° 2, y muestran las con-

centraciones de diecisiete metales incluyendo la ceniza, correspondiente a 6 mantos, más uno desconocido del carbón del Guasare y cinco muestras del carbón de Santo Domingo. También se muestra en la tabla N<sup>o</sup> 3 las concentraciones para ceniza volante proveniente de la combustión del carbón del Guasare. La tabla N<sup>o</sup> 4 muestra los valores promedio de la ceniza, y de cada uno de los metales analizados en el carbón del Guasare y Santo Domingo. Las tablas N<sup>o</sup> 5 y N<sup>o</sup> 6 muestran los rango de concentraciones de la ceniza y metales para el carbón de Santo Domingo y Guasare respectivamente.

Las tablas N<sup>o</sup> 7 y N<sup>o</sup> 8 contienen el coeficiente de correlación lineal entre la ceniza y los metales mayoritarios (Fe, Al, Si, Ca), así como también el coeficiente de correlación lineal de cada uno de los metales con respecto a los otros; tanto para el carbón de Santo Domingo como para el carbón de Santo Domingo y Guasare.

Las tablas N<sup>o</sup> 9 y N<sup>o</sup> 10 contienen el coeficiente de correlación lineal entre la sumatoria de las concentraciones de los elementos minoritarios (Hg, Mn, Cr, Ni, Mg, Zn, Co, Cu, V, Cd, Pb, Ba, Ti) y cada uno de los elementos mayoritarios, incluyendo la ceniza.

Tomando en consideración las tablas N<sup>o</sup> 1 y N<sup>o</sup> 2 se observa que algunos elementos se encuentran en altas concentraciones, (%), como el Fe, Si, Al, Ca; con respecto a otros que se encuentran en ppm, siendo éstos Hg, Mn, Cr, Ni, Mg, Zn, Co, Cu, V, Cd, Pb, Ba, Ti.

De la tabla N<sup>o</sup> 6 correspondiente a rangos de concentraciones, se nota una secuencia decreciente en % para los elementos Si, Fe, Al y Ca respectivamente.

La tabla N<sup>o</sup> 4, muestra el promedio de cada uno de los metales analizados; en ella se observa la siguiente secuencia en orden decreciente: Si (0,984%); Fe (0,243%); Al (0,199%); Ca (0,137%); Mg (43 ppm); Ti (30 ppm); V (25 ppm); Zn (17,5ppm); Ba (15 ppm); Ni (8,5 ppm); Mn (8,28 ppm); Cu(7,9 ppm); Cr (3,8ppm); Co(3,2ppm); Pb(1,5ppm); Cd(0,70ppm); Hg(0,238 ppm).

De la tabla N<sup>o</sup> 3 donde se muestra la concentración de metales en ceniza volante (Fly Ash) se observa que los metales Si (21,65%); Fe(12,06%); Al (10,06%); Ca(0,200%), se concentran, comparados con los valores promedios para estos metales en el carbón del Guasare (Tabla N<sup>o</sup> 4); igualmente lo hacen los metales que se encuentran en pequeñas concentraciones (ppm), excepto el mercurio que disminuye desde 0,238 ppm a 0,094 ppm, debiéndose esta diferencia a la gran volatilidad del mercurio con respecto a los demás y que probablemente el equipo utilizado para recoger la ceniza no fue eficiente para este metal en cuestión.

La tabla N<sup>o</sup> 8 contiene los coeficientes de correlación lineal de todos los metales analizados, mostrando la mayor correlación para los siguientes

pares de metal-ceniza: Si - Ceniza (+ 0,99); Fe-Ceniza (+ 0,92). Entre los metales mayoritarios se obtuvo la mayor correlación para el Si-Fe (+0,89) y entre metales minoritarios la mejor correlación se obtuvo para Mg - Ni(+ 0,95) y Cd - Cu (+ 0,91); los restantes metales tienen una correlación muy baja ya sea negativa o positiva.

La tabla N<sup>o</sup> 2 contiene los resultados obtenidos del análisis de cinco muestras del carbón de Santo Domingo, se observa poca variación de la ceniza dando valores que van desde 3,47% a 4,48%(tabla N<sup>o</sup> 5). Con respecto a los metales mayoritarios Ca, Si, Al y Fe presentan un rango de (0,720 % - 0,481 %); (0,684 % - 0,121 %); (0,437 % - 0,253 %); (0,308 % - 0,240 %) respectivamente, dando los siguientes valores promedio (tabla N<sup>o</sup> 4) en orden decreciente: Ca (0,585%), Si (0,464%), Al (0,359 %), Fe(0,282%). Entre los metales minoritarios el de mayor concentración es el Mg. en un rango de 1224 ppm a 139 ppm, siguiendo en orden decreciente el Ti 400 ppm a 75 ppm; Ba 225 ppm a 100 ppm; V 65 ppm a 53 ppm; Zn 25,9 ppm a 4,8 ppm; Mn 22,1 ppm a 6,2 ppm; Cu 20,6 ppm a 6,3 ppm; Co 9,0 ppm a 7,0 ppm; Cu 20,6 ppm a 6,3 ppm; Cr 7,1 ppm a 2,5 ppm; Pb 2,8 a 1,2 ppm; Cd 1,1 ppm a 0,7 ppm Hg 0,437 ppm a 0,145 ppm.

La tabla N<sup>o</sup> 7 contiene los coeficientes de correlación lineal de todos los metales analizados mostrando la mayor correlación para el par metal - ceniza: Al - Ceniza (+ 0,80). Entre los metales mayoritarios la mayor correlación se presentó para el par Fe - Al (+ 0,87); también entre metales mayoritarios y minoritarios Fe - Zn (+ 0,89); Si - Ni (+ 0,92); Ti - Pb (+ 0,92); V - Cr (+ 0,89); y Cd - Mn (- 0,86); los demás metales tienen una correlación insignificante.

Las tablas N<sup>o</sup> 9 y 10 contienen el coeficiente de correlación lineal de la sumatoria de los metales minoritarios y los metales mayoritarios (Si, Al, Fe, Ca), incluyendo la ceniza, se observa la mayor correlación para la ceniza - metales minoritarios (+ 0,74) y muy baja para los metales mayoritarios.

La tabla N<sup>o</sup> 11 muestra la concentración de los metales en la ceniza de los carbones del Guasare y Santo Domingo, tomando como base el promedio de la ceniza y el promedio de los metales en carbón seco; se observa un aumento considerable de cada uno de los elementos en la ceniza con una relación igual a 25,5 para ceniza del carbón del Guasare y 22,9 para ceniza del carbón de Santo Domingo; a excepción del Hg que pasa en su totalidad en la ceniza volante.

La tabla N<sup>o</sup> 12 contiene un inventario de la masa de cada uno de los metales que pasarían a la atmósfera por cada millón de BTU generado durante la combustión del carbón de Guasare y Santo Domingo respectivamente. Observándose que en los elementos mayoritarios la emisión está en gramos siendo el Si 260,68 g para Guasare y Ca 176,07 g para Santo Domingo los valores mayores.

TABLA I - CONCENTRACION DE ALGUNOS ELEMENTOS EN CARBON DEL CHASAPE

	HANTO II - 1	HANTO II - 2
% Cenizas	12,92 ± 0,04	1,58 ± 0,02
% Fe	0,539 ± 0,090	0,077 ± 0,007
% Al	0,340 ± 0,010	0,211 ± 0,004
% Si	3,49 ± 0,10	0,418 ± 0,090
% Ca	0,092 ± 0,010	0,630 ± 0,007
ppm Hg	0,267 ± 0,007	0,330 ± 0,010
ppm Mn	9,3 ± 1,0	8,5 ± 0,5
ppm Cr	4,8 ± 0,3	3,7 ± 0,4
ppm Ni	13,7 ± 1,0	9,1 ± 0,4
ppm Mg	188 ± 2	16,0 ± 0,9
ppm Zn	20,3 ± 2,0	24,0 ± 2,0
ppm Co	4,4 ± 1,0	3,1 ± 0,6
ppm Cu	13,0 ± 2,0	7,2 ± 1,6
ppm V	25	53 ± 5
ppm Cd	0,8 ± 0,2	0,8 ± 0,2
ppm Pb	2,0 ± 0,3	1,2 ± 0,4
ppm Ba	15	380 ± 80
ppm Ti	30	30

CONTINUACION DE LA TABLA I

	HANTO IV - 1	HANTO IV - 2
% Cenizas	2,97 ± 0,08	13,31 ± 0,50
% Fe	0,238 ± 0,004	0,480 ± 0,050
% Al	0,312 ± 0,018	0,310 ± 0,010
% Si	0,118 ± 0,008	4,12 ± 0,10
% Ca	0,091 ± 0,007	0,020 ± 0,009
ppm Hg	0,100 ± 0,010	0,425 ± 0,009
ppm Mn	6,7 ± 1,0	13,2 ± 3,0
ppm Cr	1,0	8,7 ± 0,5
ppm Ni	6,0 ± 0,3	17,5 ± 1,0
ppm Mg	15,9 ± 1,0	15,8 ± 0,8
ppm Zn	18,8 ± 1,0	24,3 ± 6,0
ppm Co	4,1 ± 1,0	3,7 ± 1,0
ppm Cu	8,6 ± 0,7	15,0 ± 3,0
ppm V	68 ± 8	25
ppm Cd	0,7 ± 0,3	1,1 ± 0,3
ppm Pb	1,2 ± 0,4	4,1 ± 0,2
ppm Ba	15	15
ppm Ti	110 ± 5	30

CONTINUACION DE LA TABLA I

	HANTO VI	HANTO VII
% Cenizas	2,26 ± 0,07	0,76 ± 0,01
% Fe	0,275 ± 0,070	0,207 ± 0,008
% Al	0,230 ± 0,030	0,106 ± 0,008
% Si	0,575 ± 0,030	0,084 ± 0,005
% Ca	0,126 ± 0,010	0,692 ± 0,004
ppm Hg	0,410 ± 0,008	0,103 ± 0,008
ppm Mn	9,2 ± 1,0	8,5 ± 1,5
ppm Cr	4,2 ± 0,5	2,0 ± 0,2
ppm Ni	7,7 ± 0,5	9,8 ± 0,7
ppm Mg	18,8 ± 2,0	33,5 ± 3,5
ppm Zn	17,0 ± 1,0	26,8 ± 4,0
ppm Co	4,5 ± 0,8	3,4 ± 0,4
ppm Cu	8,3 ± 1,5	0,4
ppm V	56 ± 6	25
ppm Cd	0,8 ± 0,2	0,25
ppm Pb	1,9 ± 0,3	0,4
ppm Ba	15	15
ppm Ti	187 ± 10	30

CONTINUACION DE LA TABLA I

	HANTO IV - 3	HANTO IV - 4
% Cenizas	0,79 ± 0,05	3,24 ± 0,03
% Fe	0,084 ± 0,002	0,112 ± 0,007
% Al	0,092 ± 0,016	0,180 ± 0,020
% Si	0,127 ± 0,010	0,197 ± 0,003
% Ca	0,003 ± 0,001	0,008 ± 0,002
ppm Hg	0,159 ± 0,010	0,130 ± 0,010
ppm Mn	9,3 ± 0,4	14,1 ± 1,4
ppm Cr	3,5 ± 0,5	4,7 ± 0,3
ppm Ni	5,4 ± 0,5	3,9 ± 0,3
ppm Mg	45,8 ± 4,0	18,3 ± 3,7
ppm Zn	9,1 ± 0,6	15,8 ± 3,0
ppm Co	2,2 ± 0,3	2,1 ± 0,2
ppm Cu	7,4 ± 1,5	6,3 ± 2,0
ppm V	25	25
ppm Cd	0,6 ± 0,2	0,5 ± 0,3
ppm Pb	1,2 ± 0,4	0,4
ppm Ba	15	15
ppm Ti	2,1 ± 10	50 ± 10

CONTINUACION DE LA TABLA 1

	SANTO IX	SANTO DESCONOCIDO
% Cenizas	0,86 ± 0,03	2,49 ± 0,03
% Fe	0,171 ± 0,012	0,247 ± 0,020
% Al	0,081 ± 0,007	0,165 ± 0,009
% Si	0,099 ± 0,010	0,258 ± 0,030
% Ca	0,095 ± 0,003	0,250 ± 0,007
ppm Mg	0,070 ± 0,010	0,110 ± 0,005
ppm Mn	6,3 ± 0,8	2,7 ± 0,3
ppm Cr	2,2 ± 0,3	2,7 ± 0,35
ppm Ni	5,9 ± 0,5	12,1 ± 0,8
ppm Kg	47,7 ± 2,5	45,0 ± 4,0
ppm Zn	5,0 ± 1,0	14,5 ± 2,0
ppm Co	2,0 ± 0,2	3,6 ± 1,0
ppm Cu	3,3 ± 0,5	12,5 ± 3,0
ppm V	25	25
ppm Cd	0,50 ± 0,2	0,9 ± 0,3
ppm Pb	0,4	1,8 ± 0,3
ppm Ba	15	235 ± 50
ppm Tl	30	50 ± 10

TABLA 2 .- CONCENTRACION DE ALTIROS ELEMENTOS EN CARBON DE SANTO DOMINGO

	SANTO DOMINGO 1	SANTO DOMINGO 2
% Cenizas	4,48 ± 0,08	4,65 ± 0,02
% Fe	0,292 ± 0,025	0,287 ± 0,008
% Al	0,345 ± 0,050	0,388 ± 0,035
% Si	0,684 ± 0,080	0,878 ± 0,018
% Ca	0,501 ± 0,005	0,720 ± 0,008
ppm Mg	0,330 ± 0,008	0,427 ± 0,019
ppm Mn	13,4 ± 2,0	18,3 ± 1,8
ppm Cr	7,1 ± 0,3	3,7 ± 0,3
ppm Ni	17,5 ± 1,5	14,3 ± 0,8
ppm Kg	1031 ± 30	1224 ± 30
ppm Zn	23,3 ± 2,0	8,4 ± 2,0
ppm Co	9 ± 2	7 ± 2
ppm Cu	10,3 ± 2,0	12,3 ± 3,0
ppm V	55 ± 5	50 ± 8
ppm Cd	0,8 ± 0,2	0,8 ± 0,2
ppm Pb	1,9 ± 0,3	3,8 ± 0,2
ppm Ba	128 ± 18	190 ± 10
ppm Tl	280 ± 10	400 ± 20

CONTINUACION DE LA TABLA 2

	SANTO DOMINGO 3	SANTO DOMINGO 4
% Cenizas	4,53 ± 0,30	4,48 ± 0,20
% Fe	0,308 ± 0,060	0,308 ± 0,013
% Al	0,437 ± 0,035	0,393 ± 0,030
% Si	0,121 ± 0,020	0,565 ± 0,089
% Ca	0,590 ± 0,005	0,552 ± 0,008
ppm Mg	0,158 ± 0,008	0,145 ± 0,007
ppm Mn	20,0 ± 3,0	6,2 ± 1,0
ppm Cr	2,5 ± 0,3	3,5 ± 0,2
ppm Ni	9,8 ± 0,7	15,0 ± 0,8
ppm Kg	139 ± 5	186 ± 10
ppm Zn	25,9 ± 4,0	17,8 ± 4,0
ppm Co	8 ± 1	8 ± 1
ppm Cu	20,6 ± 3,0	6,3 ± 2,0
ppm V	53 ± 5	60 ± 10
ppm Cd	0,7 ± 0,3	1,1 ± 0,2
ppm Pb	1,8 ± 0,3	1,6 ± 0,3
ppm Ba	190 ± 40	100 ± 30
ppm Tl	300 ± 30	250 ± 20

CONTINUACION DE LA TABLA 2

	SANTO DOMINGO 5
% Cenizas	3,47 ± 0,15
% Fe	0,308 ± 0,080
% Al	0,253 ± 0,030
% Si	0,273 ± 0,007
% Ca	0,481 ± 0,004
ppm Mg	0,283 ± 0,008
ppm Mn	22,1 ± 3,0
ppm Cr	3,1 ± 0,2
ppm Ni	17,1 ± 0,9
ppm Kg	1031 ± 30
ppm Zn	4,8 ± 0,8
ppm Co	8 ± 2
ppm Cu	11,4 ± 2,0
ppm V	53 ± 4
ppm Cd	0,8 ± 0,1
ppm Pb	1,2 ± 0,3
ppm Ba	225 ± 35
ppm Tl	75 ± 20

TABLA 3 - CONCENTRACION DE ALGUNOS ELEMENTOS EN FLY ASH EN CARBON DEL GUASARE

% Cenizas	95.80
% Fe	12.10 ± 0.15
% Al	10.06 ± 0.10
% Si	21.65 ± 0.09
% Ca	0.700 ± 0.002
ppm Hg	0.094 ± 0.020
ppm Mn	435 ± 20
ppm Cr	150 ± 2
ppm Ni	97 ± 4
% Mg	5.19 ± 0.80
ppm Zn	255 ± 20
ppm Co	22.5 ± 0.4
ppm Cu	130 ± 10
ppm V	432 ± 50
ppm Cd	8.2 ± 0.8
ppm Pb	77 ± 2
ppm Ba	638 ± 20
ppm Ti	4550 ± 50
% Pérdida de Peso a 750 °C	4.40 ± 0.01

TABLA 4 - VALORES PROMEDIO DE LOS METALES ANALIZADOS EN CARBONES DE GUASARE Y SANTO DOMINGO

	GUASARE	SANTO DOMINGO
% CENIZAS	3.92	4.38
% Fe	0.243	0.282
% Al	0.189	0.359
% Si	0.984	0.484
% Ca	0.137	0.585
ppm Hg	0.228	0.288
ppm Mn	8.28	15.6
ppm Cr	3.8	4.0
ppm Ni	8.5	14.1
ppm Mg	43.0	722
ppm Zn	17.5	16.2
ppm Co	3.2	7.0
ppm Cu	7.8	12.2
ppm V	25	58
ppm Cd	0.70	0.8
ppm Pb	1.5	1.9
ppm Ba	15	151
ppm Ti	30	257

TABLA 5 - RANGO DE CONCENTRACIONES DE METALES EN CARBONES DE SANTO DOMINGO

% CENIZAS	4.82 - 3.47
% Fe	0.243 - 0.240
% Al	0.437 - 0.253
% Si	0.884 - 0.121
% Ca	0.720 - 0.481
ppm Hg	0.437 - 0.145
ppm Mn	22.1 - 6.2
ppm Cr	7.1 - 2.5
ppm Ni	17.5 - 7.8
ppm Mg	3224 - 178
ppm Zn	25.9 - 4.8
ppm Co	9.0 - 7.0
ppm Cu	20.6 - 8.3
ppm V	65 - 53
ppm Cd	1.1 - 0.7
ppm Pb	2.8 - 1.7
ppm Ba	225 - 100
ppm Ti	480 - 75

TABLA 6 - RANGO DE CONCENTRACIONES DE METALES EN CARBONES DE GUASARE

% CENIZAS	12.31 - 0.78
% Fe	0.48 - 0.077
% Al	0.34 - 0.061
% Si	4.12 - 0.084
% Ca	0.63 - 0.008
ppm Hg	0.425 - 0.076
ppm Mn	14.1 - 2.7
ppm Cr	8.7 - 1.0
ppm Ni	17.5 - 3.9
ppm Mg	188 - 16.0
ppm Zn	26.6 - 5.0
ppm Co	12.5 - 2.0
ppm Cu	15.0 - 0.4
ppm V	68 - 25
ppm Cd	1.10 - 0.50
ppm Pb	4.1 - 0.4
ppm Ba	380 - 15
ppm Ti	187 - 30

Tabla 7 - COEFICIENTE DE CORRELACION LINEAL x 100 DE METALES EN CARBONES DE SANTO DOMINGO

CENIZAS	Fe	Al	Si	Ca	Mg	Ba	Cr	Mn	Ni	Zn	Cu	Pb	Sa	Ti						
CENIZAS	55	88	47	10																
Fe		87	4	24	-54	-61	11	-49	-75	89	-22	10	38	10	8	-44	16			
Al			-6	68	-38	-38	-17	-36	-72	35	-42	29	1	5	18	-44	71			
Si				-10	86	-36	58	92	73	-51	48	-81	63	37	24	-16	-3			
Ca					38	33	-44	72	-34	16	-31	58	-28	-31	75	-21	82			
Mg						21	41	14	92	-44	68	11	23	24	69	27	35			
Ba							-32	-26	32	-29	27	20	-10	-86	-10	81	-24			
Cr								54	44	28	31	-39	89	0	15	-21	8			
Mn									65	-52	44	-83	53	31	-34	-17	-10			
Ni										0	0	-23	23	-32	27	-19	-2			
Zn											7	35	11	-9	2	-14	36			
Cu													-1	49	-51	18	-3			
Pb															-58	82	12	58	22	
Sa																27	28	-67	28	
Ti																	-28	-56	-9	
																		-65	81	
																				-71

Tabla 8 - COEFICIENTE DE CORRELACION LINEAL x 100 DE METALES EN CARBONES DEL GUASARE

CENIZAS	Fe	Al	Si	Ca	Mg	Ba	Cr	Mn	Ni	Zn	Cu	Pb	Sa	Ti	
CENIZAS	22	76	28	-18											
Fe		73	89	-28	43	-3	54	37	58	38	88	57	54	72	
Al			73	6	81	13	42	58	32	54	85	56	67	67	
Si				-19	52	27	78	56	44	61	51	74	62	81	
Ca					51	-22	-12	-9	-12	31	15	1	27	-5	
Mg						37	44	17	-11	48	75	18	57	55	
Ba							67	-1	-33	35	-28	10	9	22	
Cr								67	8	38	21	68	51	77	
Mn									35	37	46	46	22	25	
Ni										-5	39	36	18	9	
Zn												36	14	17	24
Cu													82	87	61
Pb														91	58
Sa															88
Ti															

Tabla 9 - COEFICIENTE DE CORRELACION LINEAL x 100 DE METALES MINORITARIOS Y LA SUMATORIA DE LOS MINORITARIOS EN CARBONES DE STO DOMINGO

CENIZAS	Fe	Al	Si	Ca	
METALES MINORITARIOS	-1	-66	-54	50	0

Tabla 10 - COEFICIENTE DE CORRELACION LINEAL x 100 DE METALES MINORITARIOS Y LA SUMATORIA DE LOS MINORITARIOS EN CARBONES DEL GUASARE

CENIZAS	Fe	Al	Si	Ca	
METALES MINORITARIOS	74	23	48	69	-9

Tabla 11 - CONCENTRACION ESPESIMO DE ELEMENTOS EN CENIZA DE CARBON

GUASARE	SANTO DOMINGO
% Fe = 6.199	% Fe = 8.47
% Al = 5.07	% Al = 8.29
% Si = 24.85	% Si = 10.64
% Ca = 3.48	% Ca = 13.42
ppm Mn = 212.2	ppm Mn = 357
ppm Cr = 86.9	ppm Cr = 91.7
ppm Ni = 216.5	ppm Ni = 322.4
ppm Mg = 1097	ppm Mg = 16550
ppm Zn = 448.4	ppm Zn = 371.6
ppm Co = 81.8	ppm Co = 160.5
ppm Cu = 201.5	ppm Cu = 270.8
ppm V = 837	ppm V = 1730
ppm Cd = 17.9	ppm Cd = 15.4
ppm Pb = 38.3	ppm Pb = 43.6
ppm Ba = 382.7	ppm Ba = 2463
ppm Ti = 765	ppm Ti = 5895
ppm Hg = 6.07	ppm Hg = 0.10

El mercurio pesaría a la fase de vapor debido a las altas temperaturas desarrolladas en la combustión, y al carácter reductor del carbón; los valores indicados en la tabla representan la concentración tomando como base la ceniza.

TABLA 12 - MASA DE POLUYENTES EMITIDOS POR CADA LITRO DE BTU GENERADO

ELEMENTO - GUASARE		ELEMENTO - SANTO DOMINGO	
g Fe = 55.03	g Fe = 84.88		
g Al = 53.18	g Fe = 107.98		
g Si = 260.88	g Si = 139.6		
g Ca = 38.30	g Ca = 178.07		
mg Mn = 222.4	mg Mn = 488.4		
mg Cr = 101.5	mg Cr = 120.3		
mg Ni = 227.2	mg Ni = 424.3		
mg Mg = 1150	mg Mg = 21.730		
mg Zn = 487.8	mg Zn = 487.5		
mg Co = 85.5	mg Co = 210.6		
mg Cu = 211.2	mg Cu = 367.1		
mg V = 667.5	mg V = 1744.9		
mg Cd = 18.7	mg Cd = 24.14		
mg Pb = 49.18	mg Pb = 57.2		
mg Ba = 401.1	mg Ba = 4543		
mg Ti = 501.7	mg Ti = 7724.2		
mg Hg = 6.38	mg Hg = 8.0		
1x10 <sup>6</sup> BTU	33.17 Kg de carbón de Guasare		
1x10 <sup>6</sup> BTU	37.65 Kg de carbón de Santo Domingo		

TABLA 13 - MATERIAL ESTANDAR DE REFERENCIA NBS 1630. TRAZAS DE MERCURIO EN CARBON

ELEMENTO	VALOR REPORTADO (ppm)	VALOR ENCONTRADO (ppm)
Hg	0.139 ± 0.010	0.115 ± 0.010

TABLA 14 - MATERIAL ESTANDAR DE REFERENCIA AN 4202. FLT ASH.

VALOR REPORTADO (%)		VALOR ENCONTRADO (%)	
SiO <sub>2</sub> - 42.91	Si - 29.35	Si - 28.90 ± 0.10	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 23.03	Al - 12.18	Al - 11.40 ± 0.4	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 5.94	Fe - 4.15	Fe - 4.40 ± 0.10	
CaO - 1.78	Ca - 1.25	Ca - 1.30 ± 0.08	
MgO - 1.54	Mg - 0.93	Mg - 1.00 ± 0.05	
TiO <sub>2</sub> - ----	-----	TiO <sub>2</sub> - 1.12 ± 0.01	
SO <sub>3</sub> - 0.26	-----	-----	
K <sub>2</sub> O - 0.93	-----	-----	
H <sub>2</sub> O - 0.82	-----	-----	

\* Los Porcentajes están calculados sobre base seca.

TABLA 15 - MATERIAL ESTANDAR DE REFERENCIA NBS 1633a. FLT ASH.

ELEMENTO	VALOR REPORTADO	VALOR ENCONTRADO
	(%)	(%)
Fe	9.4 ± 0.1	9.43 ± 0.30
* Al	14.0	17.50 ± 0.04
Si	22.8 ± 0.8	21.9 ± 0.5
Ca	1.11 ± 0.01	1.20 ± 0.05
* Ti	0.80	0.75 ± 0.08
* Ba	0.15	0.125 ± 0.020
Hg	0.455 ± 0.010	0.450 ± 0.020
	(ppm)	(ppm)
Mn	0.180 ± 0.010	0.178 ± 0.010
Cr	198 ± 8	171 ± 7
* Co	46	42 ± 3
Cd	1.00 ± 0.15	3.0
Cu	118 ± 3	121 ± 2
* V	300	350 ± 10
* Ni	190	218 ± 10
Ni	127 ± 4	117 ± 10
Pb	72.4 ± 0.4	80 ± 5
Zn	220 ± 10	212 ± 10

\* Valores Reportados pero no Certificados.

TABLA 16 - MATERIAL ESTANDAR DE REFERENCIA NBS 1638. TRAZAS DE ELEMENTOS EN CARBON SUB-BITUMINOSO

ELEMENTO	VALOR REPORTADO	VALOR ENCONTRADO
	(%)	(%)
Fe	0.238 ± 0.005	0.242 ± 0.010
* Al	0.32	0.34 ± 0.03
	(ppm)	(ppm)
* Co	0.85	1.8 ± 0.2
Cd	0.03 ± 0.01	0.25
Cu	3.8 ± 0.3	3.8 ± 0.2
V	5.2 ± 0.5	25
Zn	4.7 ± 0.10	5.0 ± 0.5
Ni	1.74 ± 0.10	3
Pb	1.9 ± 0.2	2.2 ± 0.3
Hg	71.4 ± 1.5	23.0 ± 2.0
* Ti	200	180 ± 20
Cr	2.5 ± 0.3	2.5 ± 0.3

\* Valores no Certificados



TABLA 17 - MATERIAL ESTANDAR DE REFERENCIA AB 773. CARBON

VALOR REPORTADO (%)	VALOR ENCONTRADO (%)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 0.59	-----
SiO <sub>2</sub> - 27.88	Si - 12.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 15.84	Al - 8.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 5.91	Fe - 4.13
CaO - 14.23	Ca - 10.16
HgO - 3.07	Hg - 1.85
TiO <sub>2</sub> - 1.01	TiO <sub>2</sub> - 1.20 ± 0.10
Centizee - 5.47	Centizee - 5.35 ± 0.01
SO <sub>2</sub> - 23.38	-----
K <sub>2</sub> O - 0.51	-----
H <sub>2</sub> O - 7.56	-----

TABLA 18 - MATERIAL ESTANDAR DE REFERENCIA AB 782. CARBON.

VALOR REPORTADO (%)	VALOR ENCONTRADO (%)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 0.38	-----
SiO <sub>2</sub> - 34.92	Si - 16.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20.40	Al - 10.78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 36.85	Fe - 24.40
CaO - 2.50	Ca - 1.78
HgO - 0.50	Hg - 0.30
TiO <sub>2</sub> - 0.71	TiO <sub>2</sub> - 0.70 ± 0.02
Centizee - 5.03	Centizee - 5.86 ± 0.02
SO <sub>2</sub> - 2.18	-----
K <sub>2</sub> O - 0.98	-----
H <sub>2</sub> O - 0.31	-----

Los resultados están dados sobre base seca.

TABLA 19- REPRODUCIBILIDAD Y RECUPERACION PARA EL MERCURIO

MUESTRA DE CARBON SIN ADICION DE Hg	HANOGRAFOS DE Hg ENCONTRADOS	HANOGRAFOS DE Hg POR GRANO DE CARBON
0.4000 gr.	58	140
0.4000 gr.	54	135
0.4000 gr.	58	140
0.4000 gr.	54	135
	$\bar{X}_1 = 55$	$S = \pm 1$
		$\bar{X}_2 = 138$

MUESTRA DE CARBON + ADICION DE Hg	HANOGRAFOS DE Hg ENCONTRADOS	HANOGRAFOS DE Hg RECUPERADOS	% RECOBRO
0.4000g+100 ng Hg	152	152 - 55 = 97	97
0.4000g+100 ng Hg	150	150 - 55 = 95	95
0.4000g+100 ng Hg	148	148 - 55 = 93	93
0.4000g+100 ng Hg	152	152 - 55 = 97	97
	$\bar{X}_1 = 150$	$S = \pm 2$	
		$\bar{X}_2 = 96$	$\bar{X}_3 = 96$

HSP - HBS - 1639 SIN ADICION DE Hg	HANOGRAFOS DE Hg ENCONTRADOS	HANOGRAFOS DE Hg POR GRANO DE CARBON HBS
0.4000 gr.	46	115
0.4000 gr.	47	118
0.4000 gr.	45	113
0.4000 gr.	44	110
	$\bar{X}_1 = 46$	$S = \pm 1$
		$\bar{X}_2 = 114$

HSP - HBS 1639 + ADICION DE Hg	HANOGRAFOS DE Hg ENCONTRADOS	HANOGRAFOS DE Hg RECUPERADOS
0.4000g+100 ng Hg	138	138 - 46 = 92
0.4000g+100 ng Hg	136	136 - 46 = 90
0.4000g+100 ng Hg	134	134 - 46 = 88
0.4000g+100 ng Hg	138	138 - 46 = 92
	$\bar{X}_1 = 137$	$S = \pm 2$
		$\bar{X}_2 = 91$

Con respecto a los elementos minoritarios la emisión está en mg tales como Pb - 40,14; Hg- 6,36; Cd - 18,7; Co - 85,5; Cr - 101,5; Ni - 277,5; para el carbón de Guasare y Pb - 57,2; Hg - 8,0; Cd-24,14; Co - 120,6; Cr - 120,3; Ni - 424,3, para el carbón de Santo Domingo.

Simultáneamente se obtuvieron resultados para seis materiales Estándares de Referencia (NBS y AR). La tabla N° 13 contiene el resultado del análisis de mercurio de Material Estándar de Referencia NBS 1630 (Trazas de mercurio en carbón). La tabla N° 14 contiene los resultados de Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti; del análisis del material Estándar de Referencia AR - 4202 (Fly Ash). La tabla N° 16 muestra los resultados del Fe, Al, Co, Cd, Cu, V, Zn, Ni, Pb, Mn, Ti y Cr del material Estándar de Referencia NBS 1635; (Carbón Sub-Bituminoso). Las tablas N° 17 y N° 18 muestran los resultados de Si, Fe, Al, Ca, Mg, Ti y cenizas del material Estándar de Referencia AR - 773 y AR - 782 (Carbón), respectivamente. La tabla N° 19 muestra la reproducibilidad y recuperación en el análisis de mercurio para una muestra de carbón y para el material estándar de referencia, NBS 1630.

Desde la Tabla N° 13 a la N° 18 se muestran los resultados obtenidos y comparados con los valores certificados y no certificados en algunos metales; manteniendo un coeficiente de variación en el intervalo de 0,20% y 8,0%.

#### CONCLUSIONES

- 1.- La combinación de la Bomba de Teflón para digestión ácida y medición por Absorción Atómica surge como método para análisis de carbón y ceniza, acusando buena precisión y exactitud como se demostró mediante el análisis de varios Estándares de Referencia de Carbón y Ceniza de la NBS y AR.
- 2.- El método utilizado puede aplicarse para análisis de metales mayoritarios y minoritarios, incluyendo metales trazas en carbón y ceniza.
- 3.- Para los 17 metales analizados, es evidente una gran variación de concentración entre ellos con respecto al carbón de Guasare; presentando la misma situación el carbón de Santo Domingo.
- 4.- Desde el punto de vista metálico, cualitativamente los dos carbonos son iguales; presentando diferencias cuantitativas muy grandes entre los elementos Ti, Ba, Mg, Ca, Si.
- 5.- Con respecto al método para la determinación del mercurio se demostró que su recobro es cuantitativo, presentando buena precisión y exactitud en el análisis de las muestras de carbón y el material Estándar de Referencia.
- 6.- Al quemar carbón en atmósfera de oxígeno con-

trolada, el mercurio pasa a los gases de combustión; presentando un recobro promedio de 96% para la muestra de carbón y 91% para el material Estándar de Referencia.

- 7.- La emisión de particulado promedio hacia la atmósfera, estimadas, son 2,31 lb y 2,89 lb por cada millón de BTU generado para el carbón del Guasare y Santo Domingo respectivamente, siendo estos valores mayores que el estándar de emisión (EEUU) el cual señala un valor máximo de 0,1 lb de particulado por cada millón de BTU por cada 2 horas; esto implica el uso de equipos para el control de particulado con una eficiencia mayor a 95%.
- 8.- El particulado presenta una composición metálica cualitativa igual que el carbón, pero en mayor concentración, teniendo en su haber metales calificados como poluentes, tales como Hg, Cd, Cr, Ni, Mn, V.
- 9.- En el análisis de correlación entre metales los mejores valores obtenidos son: Ni - Mg (95 %); Cu - Cd (91%); Fe - Si (89%) en el carbón de Guasare; y Cr - V (89%); Cd - Mn (-86%); Mg - Hg (92%); Ni - Si (92%) en el carbón de Santo Domingo.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) HAASE R., HILLE, J.: "Fly ash Cement Clinker", UEB Chemiekemint Bitter Feld, Ger.(East)DD 225, 127 (L.CORB7/02), 24 Julio 1985. Sppl. 264, 693, 39 Jun 1984; 7 pp.
- 2) TAMAKA HIROBONI: "Present State of Effective Utilization of Coal Ash"; Kogaku to Kogyo, (Tokyo) 1984, 37(12), 849-51 (Japan).
- 3) KUNUGITA EICCHI, TSUBAI: "Development of Process for Recovery of Metals from Coal Ash"; Kemikary Eryiniyaringu 1985, 30(11) 751-5 (Japan).
- 4) LYON, W.S.: "Trace Element Measurements at the Coal-Fired Stream". CRC Press: Cleveland, Ohio, 1977.
- 5) BERNAS, B.: "A New Method for Descomposition and Comprehensive Analysis of Silicates by Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chem. 40, 1682. (1968).
- 6) AGEMIANH and CHAU, A.S.Y.: "An Atomica Absorption Method for the Determination of 20 Elements in Lake Sediments after Acid Digestion". Analytica Chemical Acta, 80(1985) 61-66.
- 7) STRUEMLER, A.W. and JALLEY, J.M.: "Trace Metals in Wyoming Coal; Their Analysis, Concentrations, and Interrelations". Transactions of the Nebraska Academy of Sciences. Vol. VII, 1979.
- 8) NADKARNI, R.A.: "Multitechnique Multielemental

*Analysis of Coal and Fly Ash*"; Anal. Chem. 1980, 52, 929-935.

- 9) HATCH, RONALD W. and WELLAND, L. OTT: "Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry". Analytical Chemistry. Vol. 40, N° 14. December 1968, 2085.
- 10) Standard Test Method for Trace Elements in Coal and Coke Ash by Atomic Absorption, ANSI/ASTM D 3683 (1978).
- 11) CICASI: Granulometría requerida para el Análisis del carbón. Departamento de Carbón y Coke. Maracaibo, Marzo 1980.
- 12) Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash by Atomic Absorption Method, ANSI/ASTM D3682 (1978).
- 13) Standard Test Method for Total Mercury in Coal by the Oxygen Bomb. Combustion/Atomic Absorption Method ANSI/ASTM D 3682 (1978).
- 14) MOLERO, N.: "Propiedades de los Carbones de la Cuenca del Guasare". Trabajo de Ascenso. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. 1984.

Recibido el 9 de mayo de 1988