

3.- RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

3.- Resultados e interpretación

3.1.- ESTIMACIÓN DE LOS CONTAMINANTES GENERADOS EN FUNDICIÓN

Para realizar la estimación de los contaminantes generados se llevaron a cabo los balances de materia en todas las secciones del proceso de la empresa tipo seleccionada en base anual. Dichos balances de materia se indican en diagramas de flujo las entradas y salidas de todas las operaciones y sus cantidades anuales.

El balance de materia de la sección de fusión, las materias primas del cubilote y de los antecrisoles y cucharas, así como la producción de caldo se muestra en la figura 3.1.

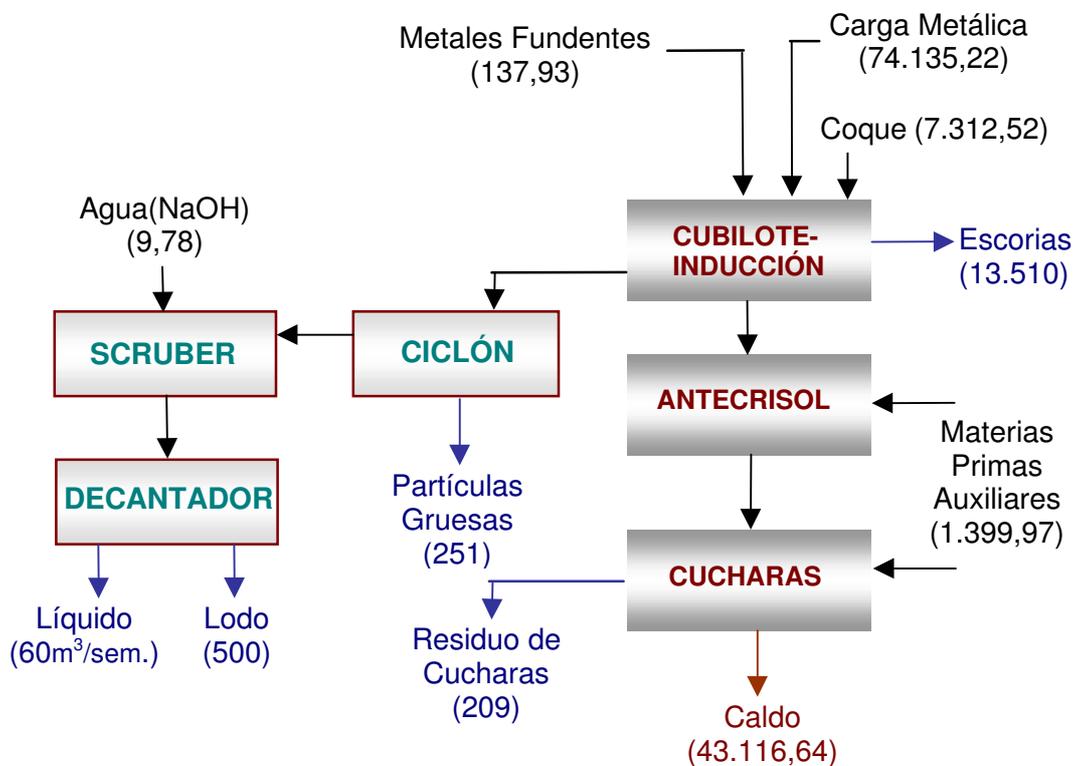


Figura 3.1.- Balance de materia en la sección de fusión (Tm/año).

En la figura 3.2 se representa el balance de materia realizado en las secciones de moldeo y machería.

3.- Resultados e interpretación

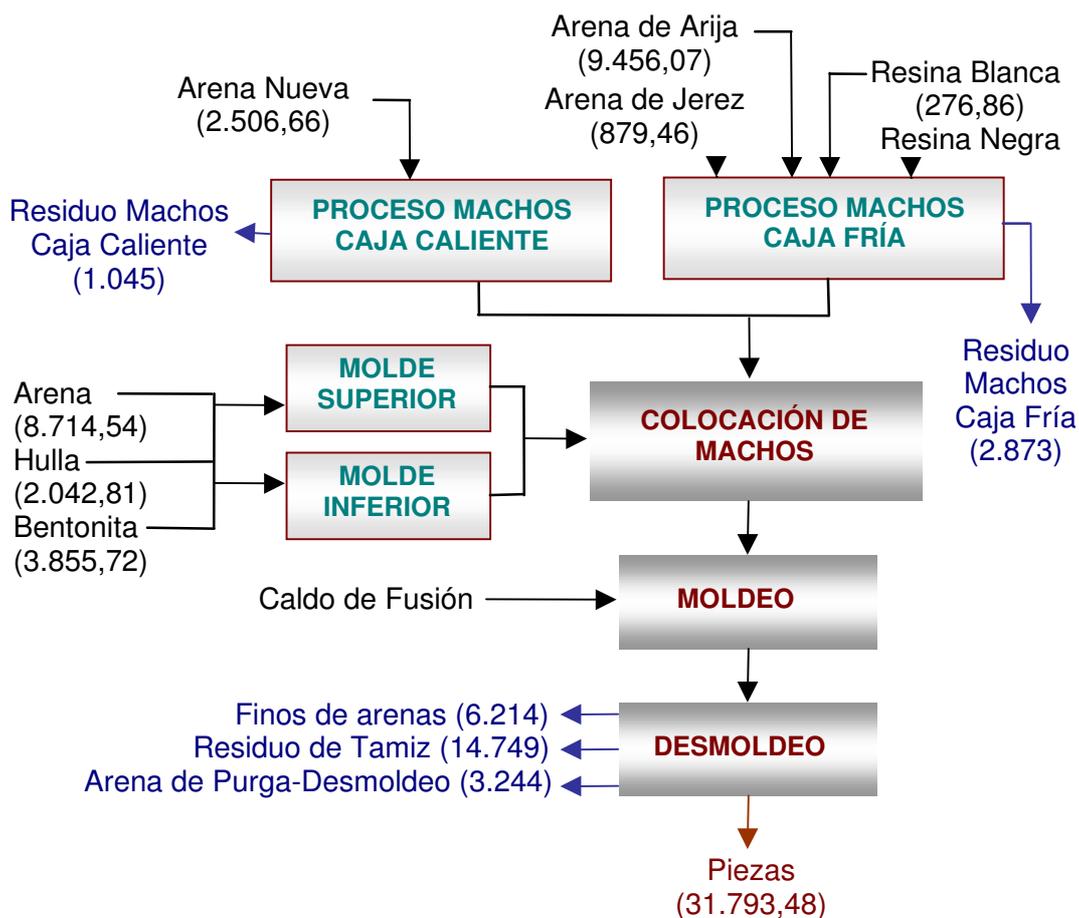


Figura 3.2.- Balance de materia en las secciones de moldeo y machería (Tm/año).

El balance de materia en la sección de limpieza y acabado se esquematiza en la figura 3.3.

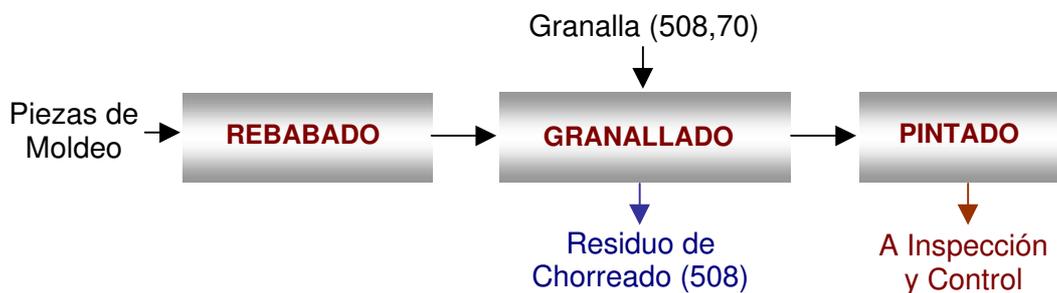


Figura 3.3.- Balance de materia en la sección de limpieza y acabado (Tm/año).

Para un mayor detalle de todas las materias primas, productos y residuos generados, se presenta a continuación una serie de tablas para cada tipo de material utilizado y

sus principales características. La relación de materias primas fundamentales en las etapas de fusión se presenta en la tabla 3.1.

Tabla 3.1.- Materias primas fundamentales en la sección de fusión.

Materia prima	Tipo	Etapas	Estado físico	Gris (Tm/año)	Nodular (Tm/año)
Acero de paquetes	Carga metálica	Cubilote/Inducción	S	5.617,21	17.678,41
Paquete de lata	Carga metálica	Cubilote/Inducción	S	3.873,62	---
Acero oxicrote	Carga metálica	Cubilote/Inducción	S	7.088,48	---
Viruta	Carga metálica	Cubilote/Inducción	S	5.272,81	---
Lingotes nodular	Carga metálica	Cubilote/Inducción	S	46,37	4.324,89
Retorno de gris	Carga metálica	Cubilote/Inducción	S	13.747,26	---
Retorno de nodular	Carga metálica	Cubilote/Inducción	S	7.501,43	8.896,71
Chatarra de hierro fundido	Carga metálica	Cubilote	S	88,04	---
Ferromanganeso	Ferroaleación	Cubilote	S	137,93	---
Carburo de silicio	Aditivo	Cubilote/Inducción	S	342,39	390,36
Basalto	Aditivo	Cubilote	S	304,60	166,24
Coque	Coque	Cubilote	S	4.156,02	3.156,50
Caliza	Aditivo	Cubilote	S	1.144,79	1.022,55

Como puede observarse, la carga metálica consta de numerosos tipos de aceros y chatarras junto con los retornos correspondientes. Además, se añade basalto, caliza y carburo de silicio como aditivos y ferromanganeso como material fundente.

En la tabla 3.2 se indican las materias primas auxiliares de la sección de fusión.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.2.- Materias primas auxiliares en la sección de fusión.

Materia prima	Tipo	Etapas	Estado físico	Gris (Tm/año)	Nodular (Tm/año)
Chatarra de Cu	Aditivo	Antecrisol/ cucharas	S	63,23	53,88
Grafito puro	Aditivo	Antec./cuch.	S	172,10	78,93
Pirita	Aditivo	Antec./cuch.	S	10,27	---
Ferrocromo	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	60,66	---
Ferromanganeso	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	81,02	1,55
Ferromolibdeno	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	11,84	3,39
Ferrosilicio	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	401,38	143,80
Ferrofósforo	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	4,89	---
Inoculin	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	22,50	14,67
Inoculante	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	---	0,98
Inoyet	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	33,75	---
Germalloy	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	---	7,83
Nodulizante	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	---	209,35
Tembloc	Ferroaleaciones	Antec./cuch.	S	---	23,95
NaOH	Aditivo	Scruber	S	9,78	

En la tabla 3.3 se recogen las materias primas utilizadas en la sección de moldeo, en cada una de las líneas. Para todas las líneas las materias primas que se utilizan son arenas nuevas, hulla y bentonita.

Tabla 3.3.- Materias primas en la sección de moldeo.

Materia prima	Tipo	Línea	Estado físico	Cantidad (Tm/año)
Arena nueva de Jerez	Arena	1	S	4.308,26
Bentonita	Bentonita	1	S	1.562,87
Hulla	Hulla	1	S	1.172,74
Arena nueva	Arena	2	S	1.154,93
Bentonita	Bentonita	2	S	545,87
Hulla	Hulla	2	S	244,57
Arena nueva	Arena	3-4	S	3.251,35
Bentonita	Bentonita	3-4	S	1.746,98
Hulla	Hulla	3-4	S	625,50

En la tabla 3.4 se presentan las materias primas utilizadas en la sección de machería, para los dos tipos de machos fabricados.

Tabla 3.4.- Materias primas en la sección de machería.

Materia prima	Tipo	Etapas	Estado físico	Cantidad (Tm/año)
Arena pre-revestida	Arena	Caja caliente	S	2.506,66
Arena seca	Arena	Caja fría	S	9.456,07
Arena de Jerez	Arena	Caja fría	S	879,46
Catalizador	Catalizador	Caja fría	S	8,32
Hulla	Hulla	Caja fría	S	11,74
Isocure	Resina	Caja fría	S	128,5
Resina	Resina	Caja fría	S	79,88
Veinseal	Resina	Caja fría	S	68,48

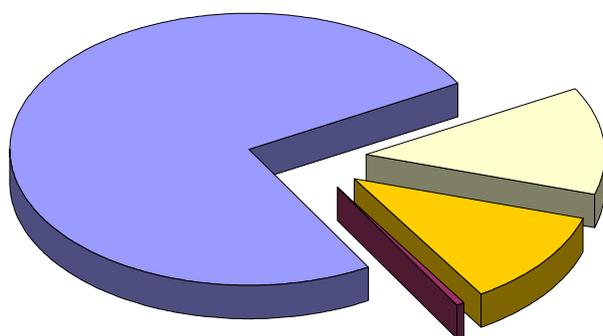
Las materias primas utilizadas en las secciones de limpieza y acabado de las piezas se indican en la tabla 3.5.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.5.- Materias primas en la sección de limpieza y acabado.

Materia prima	Tipo	Etapa	Estado físico	Cantidad (Tm/año)
Granalla	Granalla	Granallado	S	508,70
Disolvente	Disolvente	Pintado	L	32,92
Imprimación azul	Imprimación	Pintado	L	0,98
Imprimación negra	Imprimación	Pintado	L	47,45
Imprimación roja	Imprimación	Pintado	L	5,01

En la figura 3.4 se presentan los resultados de las toneladas/año de materias primas utilizadas en las diferentes secciones de la fábrica. Como puede observarse, la mayor parte de las materias primas se utilizan en el proceso de fusión, seguido de los procesos de moldeo y machería.



■ Fusión ■ Moldeo ■ Machería ■ Limpieza y acabado

Figura 3.4.- Materias primas utilizadas en el proceso de fundición de piezas en función de la sección.

En la figura 3.5 se han presentado los resultados de las materias primas utilizadas, en función de la naturaleza del material utilizado. La carga metálica representa más del 50% de las materias primas utilizadas. Las arenas y el coque, junto con la carga metálica, constituyen las materias primas más utilizadas en el proceso de fundición.

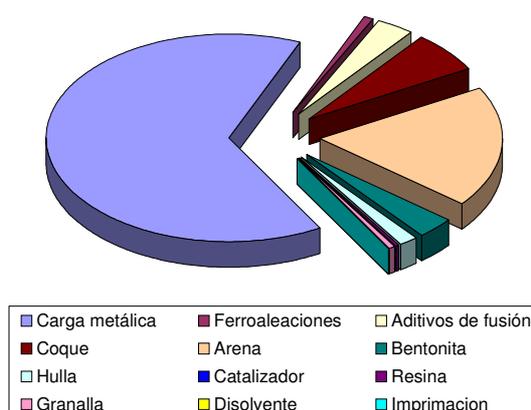


Figura 3.5.- Materias primas utilizadas en el proceso de fundición de piezas en función del tipo de material.

Una vez realizado el balance a todas las materias primas, se llevó a cabo el balance a los productos fabricados. Los productos obtenidos en la fundición se han referido a kilogramo de pieza fundido y no al número y tipo de piezas porque son innumerables. Además, se han separado las producciones de gris y nodular.

En la tabla 3.6 se muestran los resultados.

Tabla 3.6.- Productos fabricados en la fundición de gris y nodular.

Producto	Producción de gris (Tm/año)	Producción de nodular (Tm/año)
Carga metálica	43.235,22	30.900,00
Mermas (2%)	- 864,70	- 618,00
Caldo nodular a gris	+538,04	-538,04
<i>Caldo producido</i>	<i>42.908,56</i>	<i>29.743,96</i>
Retornos	-12.354,86	-14.702,90
Rechazos	-1.729,27	-750,85
<i>Caldo a piezas</i>	<i>28.824,43</i>	<i>14.290,21</i>
Piezas fabricadas	43.114,64	

3.- Resultados e interpretación

La carga metálica se denomina a todo el metal principalmente chatarra, ferromanganeso y el carburo de silicio, que se carga en los hornos de inducción y en el cubilote excepto el basalto, caliza y el coque. En los hornos de inducción y en el cubilote se produce una merma de dicha carga metálica. Ésta se estima en un 2 % del total del metal cargado, producida por la cantidad de metal que se escapa por los humos y parte en escoria rica en hierro. Además, en la fundición gris se recibe un pequeño porcentaje de fundición nodular. El caldo gastado calculado se divide en retornos, rechazos y caldo a piezas.

Por otro lado, se realizó un seguimiento exhaustivo de los residuos sólidos generados en la actividad. Dentro de la fábrica existen dos puntos de almacenamiento temporal de residuos, donde son recogidos antes de ser transportados al vertedero.

Los residuos que se dirigen para cada uno de los almacenes son los siguientes:

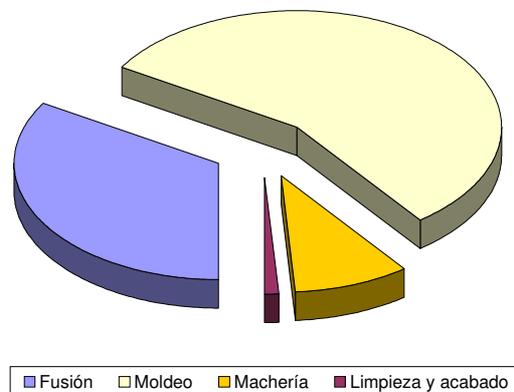
- Almacén 1: Todo tipo de residuos generados en la sección de fusión y los finos de arenas de fundición a la salida de la línea 3 y 4, machos rotos de la sección de machería, así como los finos de arenas de fundición de las líneas 1, 3 y 4.
- Almacén 2: Todas las arenas generadas en el desmoldeo de piezas, así como todos aquellos que genera el taller de rebaba.

En la tabla 3.7 se expone la cantidad generada de residuos sólidos en las diferentes secciones.

Tabla 3.7.- Cantidad de residuos sólidos generados en el proceso.

Residuo	Sección	Cantidad (Tm/año)
Escorias	Fusión	13.510
Partículas gruesas	Fusión	251
Residuo de cucharas	Fusión	209
Lodo de fundición	Fusión	500
Finos de arenas de fundición	Moldeo	6.214
Residuo y purga de la línea 1	Moldeo	8.834
Residuo y purga de la línea 2	Moldeo	3.256
Residuo y purga de las líneas 3-4	Moldeo	2.659
Desmoldeo de la línea 1	Moldeo	3.244
Residuo macho caja caliente	Machería	1.045
Residuo macho caja fría	Machería	2.873
Residuo de chorreado	Limpieza y acabado	508
Total residuos		43.106

En la figura 3.6 se ha representado la cantidad de residuos originada en cada sección del proceso de fundición. Las secciones que más residuos originan son la fusión (principalmente escorias) y el moldeo (arenas de fundición). El residuo más generado en el proceso son las arenas, ya sean de moldeo o de machería.

**Figura 3.6.- Cantidad de residuos generados en las secciones del proceso de fundición.**

3.- Resultados e interpretación

Para tener una visión de los residuos generados en función de las materias primas y los productos fabricados se han representando los valores de cantidad de residuo en función de las toneladas de materias primas, en cada sección y los valores de residuo generado por cada tonelada de pieza producida, los resultados se muestran en las figuras 3.7 y 3.8, respectivamente.

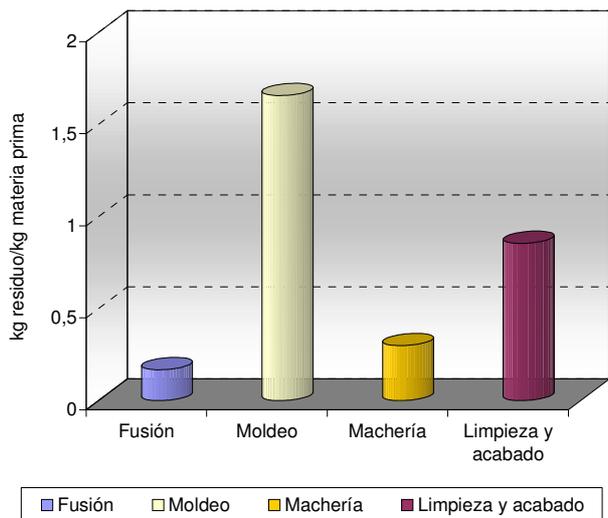


Figura 3.7.- Cantidad de residuo generado en función de las materias primas utilizadas en cada sección.

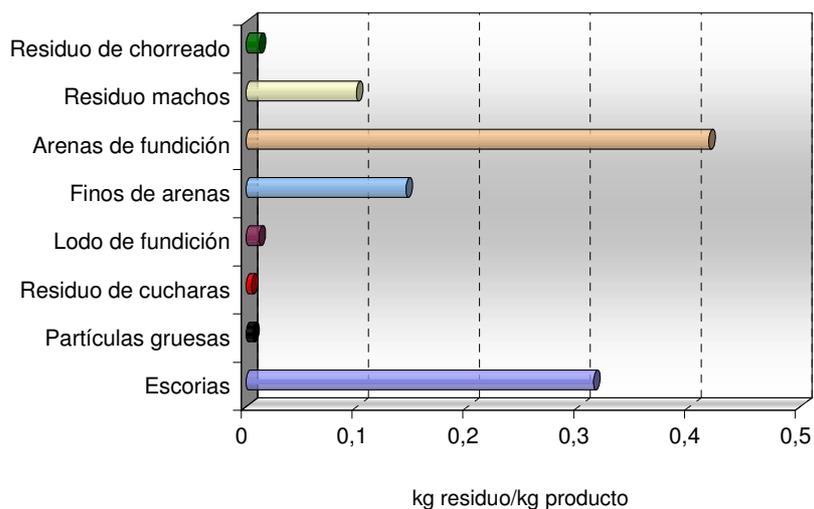


Figura 3.8.- Cantidad de residuo generado por tonelada de pieza fabricada en la fundición.

Como puede observarse, los residuos de las secciones de moldeo y machería prácticamente coinciden con las materias primas utilizadas ya que los moldes de arena se vierten directamente. La sección de moldeo tiene más residuos que materias primas utilizadas porque parte de los residuos de moldes de arena llevan consigo machos de la sección de machería. Por tanto, se obtienen diferentes arenas de fundición mezcladas en el proceso.

Las arenas de fundición junto a los machos y los finos de arenas de fundición se generan en una proporción de prácticamente 0,7 kg de residuo por kg de pieza fabricada.

Con relación a los vertidos de efluentes líquidos, éstos son constantes e independientes del nivel de producción. Los gastos más significativos son los siguientes:

- Agua de refrigeración de compresores: 40,8 m³/h.
- Lavado y enfriamiento de escorias del horno cubilote: 32,6 m³/h.
- Vaciado del decantador de las aguas de lavado de humos del horno cubilote: 60 m³/semana.

El resto de los gastos suponen un pequeño caudal de 13 m³/h que no debería estar contaminado puesto que se refiere a refrigeraciones, principalmente de machería.

En cuanto a las emisiones gaseosas, el principal problema de contaminación ambiental en las fundiciones ha sido siempre las emisiones gaseosas del horno fusor a la atmósfera. El horno cubilote y los hornos de inducción disponen de sistemas de depuración de los gases generados.

El proceso de limpieza de los gases del cubilote realizado por vía húmeda provoca una transferencia de la contaminación del estado gaseoso a un medio líquido y sólido, siendo necesario un tratamiento posterior de estos sólidos y líquidos antes de un vertido final.

3.- Resultados e interpretación

Además de este sistema de captación de partículas en la sección de fusión, la empresa posee otros sistemas de captación secos en otros puntos del proceso. La capacidad de aspiración máxima con filtro es del orden de 524.000 m³/h, caudal que únicamente se alcanzaría si todas las aspiraciones trabajasen al mismo tiempo. Se realizan mediciones de las partículas emitidas en cada uno de los sistemas de recolección de partículas, como medida de control de los equipos.

3.2.- CARACTERIZACIÓN DEL LODO DE FUNDICIÓN

3.2.1.- Composición del lodo de fundición

Se ha llevado a cabo una serie de análisis globales en el lodo de fundición con el fin de evaluar su composición. Los ensayos utilizados han sido los siguientes:

- Digestión ácida para la determinación de los metales (Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Si, Mn, Al, Ca y Cu), midiéndose su concentración mediante emisión atómica - acoplamiento de plasma inductivo.
- Pérdidas por ignición (LOI) en dos métodos normalizados 110/550 (DIN, 1985) y 110/400/1000 (ASTM, 1999).
- Carbono total (CT) y carbono orgánico total (COT) del residuo. El Carbono Inorgánico (CI) más el Carbono Orgánico Volátil (COV) se expresa por diferencia de ambos.
- Termogravimetría (TG).
- Por último, un laboratorio externo llevó a cabo un análisis semicuantitativo del lodo de fundición calcinado a 1000°C, mediante fluorescencia de rayos X en condiciones estándar. La intensidad de fluorescencia se midió con un espectrofotómetro Philips PW 2400, empleando como fuente de excitación un tubo con ánodo de Rh. La determinación de los elementos se realizó con un programa semicuantitativo UNIQUNT. Los resultados vienen expresados en porcentaje de muestra seca y el límite de detección es de 0,1%. Los elementos seguidos han sido: F, Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, S, SO₃, Cl, Ar, K₂O, CaO, Sc₂O₃, TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, MnO, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, [La]*, La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, CuO, ZnO, Ga₂O₃, GeO₂, As₂O₃, SeO₂, Br, Ru₂O, SrO, Y₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅, MoO₃, RuO₄, Rh, PdO, Ag₂O, CdO, In₂O₃, SnO₂, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Sb₂O₃, TeO₂, I, Cs₂O, BaO, HfO₂, Ta₂O₆, WO₃, Re₂O₇, OsO₄, IrO₂, PtO₂, Au, Hg, Tl₂O₃, PbO, Bi₂O₃, ThO₂, U₃O₈, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃.

Los resultados de los compuestos identificados en el lodo de fundición se muestran en las tablas 3.8a y b, expresados en función de los parámetros legislados en las diferentes normativas (COM, 1993; EPA, 1999).

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.8a.- Resultados de composición del lodo de fundición.

Parámetro	En base húmeda	En base seca (105°C)
Legislados en TCLP para residuos peligrosos (EPA, 1999)		
Pb (%)	0,20	0,53
Como óxido: PbO (%)	0,22	0,57
Cr (%)	0,004	0,01
Cd (%)	0,001	0,003
Legislados en DIN para residuos peligrosos e inertes (COM, 1993)		
COT (%)	3,64	9,68
Zn (%)	16,51	43,94
Como óxido: ZnO (%)	20,55	54,69
Cu (%)	0,03	0,08
Ni (%)	0,01	0,03
Otros parámetros		
Humedad (%)	62,43	--
LOI hasta 1000°C (%)	4,07	12,44
LOI hasta 550°C (%)		9,13
Resultados TG hasta 1350°C (%)		13,05
Pérdidas 110 – 550°C (%)	3,04	7,23
CT (%)	4,99	13,27
Cl y COV (%)	1,35	3,59
Fe (%)	3,27	8,70
Como óxido: Fe ₂ O ₃ (%)	4,21	11,19
Ca (%)	0,37	0,98
Como óxido: CaO (%)	0,52	1,37
Mn (%)	0,36	0,96
Como óxido: MnO (%)	0,46	1,24
Al (%)	0,06	0,16
Como óxido: Al ₂ O ₃ (%)	0,11	0,30
Si (%)	0,01	0,03
Como óxido: SiO ₂ (%)	0,02	0,06
Total conocido	93,55	82,81

Tabla 3.8b.- Resultados de fluorescencia de rayos X en el lodo de fundición.

Parámetro	En base húmeda	En base seca (105°C)
Legislados en TCLP para residuos peligrosos (EPA, 1999)		
PbO (%)	0,24	0,63
Legislados en DIN para residuos peligrosos e inertes (COM, 1993)		
ZnO (%)	18,79	50,00
Otros parámetros		
SiO ₂ (%)	5,99	15,94
Fe ₂ O ₃ (%)	4,87	12,96
MnO (%)	0,71	1,90
CaO (%)	0,52	1,37
K ₂ O (%)	0,47	1,26
SO ₃ (%)	0,44	1,16
SnO ₂ (%)	0,40	1,07
Al ₂ O ₃ (%)	0,19	0,50
MgO (%)	0,18	0,47
Total (%)	32,80	87,26

La gran diferencia encontrada entre los resultados de digestión ácida y fluorescencia de rayos X es el SiO₂, lo cual permite concluir que el método de digestión ácida utilizado no disuelve la sílice, estando ésta en valores próximos al 6% en el residuo húmedo. Los óxidos metálicos de la digestión ácida se han formulado a partir de los resultados de fluorescencia de rayos X y datos encontrados en la bibliografía que indican que el cinc, en la industria del hierro y el acero, está en los residuos en forma ZnO y raramente como cinc metálico (Vadillo, 1995).

En las figuras 3.9-3.13 se han representado el porcentaje de los compuestos encontrados en el lodo de fundición en base seca y en base húmeda, en función de la normativa considerada.

3.- Resultados e interpretación

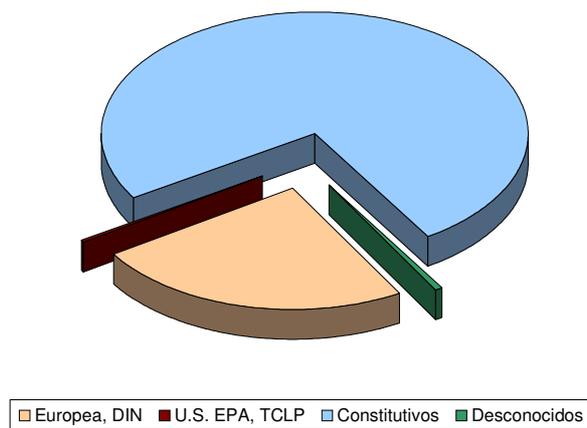


Figura 3.9.- Tipos de compuestos en el lodo de fundición, en base húmeda.

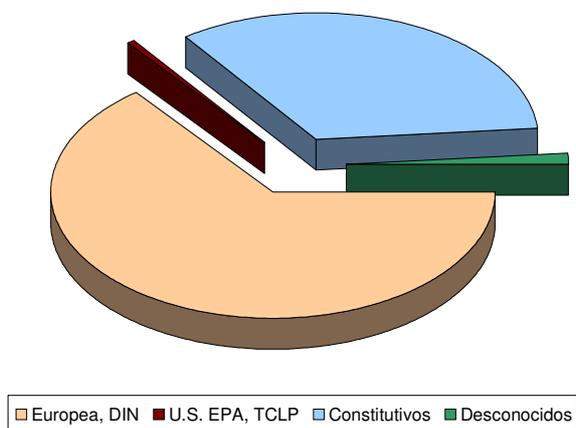


Figura 3.10.- Tipos de compuestos en el lodo de fundición, en base seca.

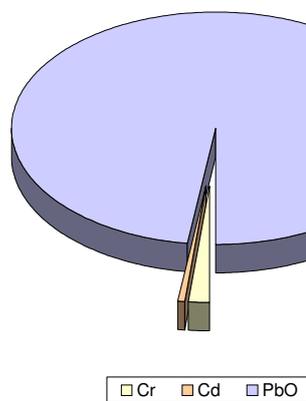


Figura 3.11.- Distribución de compuestos regulados en TCLP (Cr, Pb y Cd).

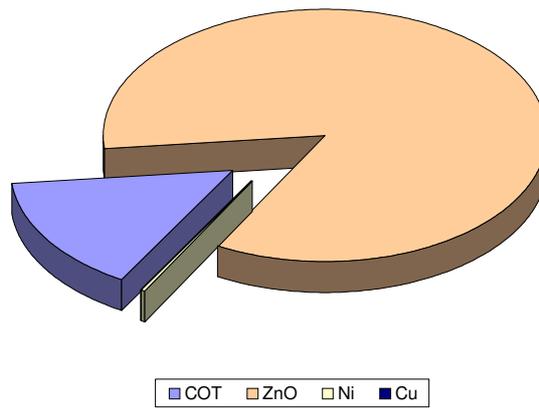


Figura 3.12.- Distribución de compuestos regulados en DIN-S4 (COT, Zn, Cu y Ni).

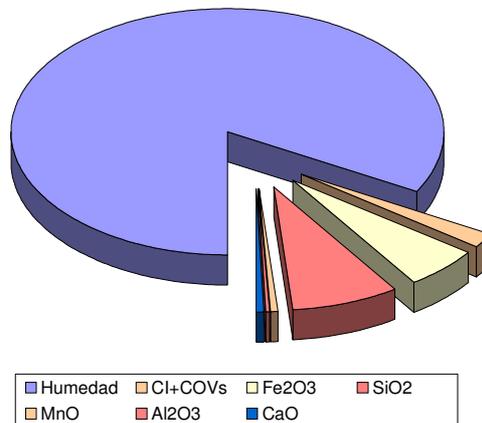


Figura 3.13.- Distribución de elementos constitutivos, en base húmeda.

Como puede observarse, el lodo de fundición contiene elevadas cantidades de ZnO en su composición (54,7% en base seca), el cual está contemplado en la normativa Europea en agua destilada (COM, 1993). Además, el carbono orgánico total del lodo de fundición supone un 9,68% en base seca (3,64% en base húmeda), valor también legislado en la normativa Europea (COM, 1993). Los compuestos legislados en la normativa U. S. EPA están en menor proporción (Pb, Cd y Cr). Dentro de éstos, el valor más elevado se corresponde con el PbO.

3.2.2.- Compuestos orgánicos peligrosos en el lodo de fundición: fenoles

El lodo de fundición tiene un gran porcentaje de carbono orgánico en su composición. En estudios anteriores (Ruiz et al, 2000a y b) se ha constatado que parte de este carbono orgánico total son compuestos fenólicos, los cuales están propuestos para su regulación en la Normativa Europea (COM, 1993). Con el objeto de caracterizar los compuestos fenólicos, inicialmente se ha llevado a cabo un análisis total de índice de fenol en el lodo de fundición. El análisis total ha sido realizado por destilación directa en diferentes proporciones agua/residuo con el objeto de obtener la máxima cantidad lixiviable. Posteriormente, se ha llevado a cabo la determinación de los diferentes compuestos fenólicos lixiviados en la destilación directa del lodo de fundición.

Los fenoles de efluentes líquidos se determinan principalmente por Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC/MS) o mediante Cromatografía Líquida y Detector Diodo Array (LC/DAD) (HP, 1983; Alarcón, 1989; HP, 1990). Sin embargo, un método reciente para medir este tipo de compuestos es la Cromatografía Líquida, Espectrometría de Masas y Detector Diodo Array (LC/MS/DAD). En este método, el principal objetivo es encontrar una interfase adecuada entre la cromatografía líquida y la espectrometría de masas (Bethem y Sakuma, 1995).

En nuestro caso, la interfase utilizada es APCI. Inicialmente se llevó a cabo la optimización de las variables de proceso, cuyos resultados están recogidos en la tabla 2.6 del método experimental. Posteriormente, se realizó la identificación de los diferentes compuestos fenólicos mediante Espectrometría de Masas (MS) y, por último, se calculó su concentración mediante el calibrado con el compuesto puro en concentraciones de 0,1 a 10 mg/l en agua ultrapura, a través de un Detector Diodo Array (DAD).

Los coeficientes de regresión de las rectas de calibrado obtenidas para los compuestos fenólicos encontrados en el lodo de fundición han sido los siguientes:

- Fenol: $R = 0,99991$.
- p y m-cresol: $R = 0,99990$.
- o-cresol: $R = 0,99996$.
- 2,4-dimetilfenol: $R = 0,99965$.

En la figura 3.14 se representa el porcentaje de cada compuesto fenólico en el lodo de fundición.

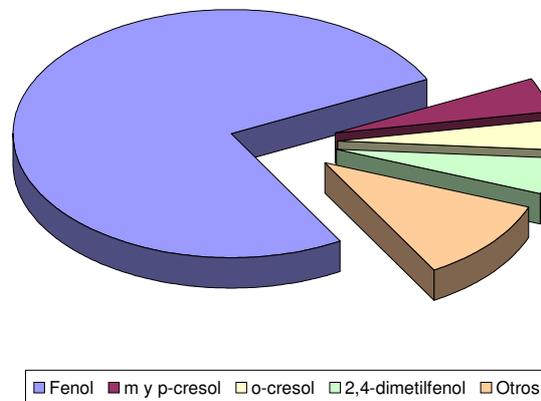


Figura 3.14.- Proporción de compuestos fenólicos encontrados en el lodo de fundición.

La carga orgánica fenólica es principalmente fenol (67,3%), aunque también se encontraron cresoles (6,97%) y 2,4-dimetilfenol (4,09%). La cantidad total de fenoles encontrados en la destilación directa ha sido de 109,1 mg/kg lodo húmedo, aunque se ha comprobado que dicha cantidad es muy variable con el residuo.

La presencia de materia orgánica y compuestos fenólicos en residuos de fundición (arenas de fundición y residuos del tratamiento de gases de combustión) ha sido referenciada en bibliografía (Van Note et al, 1985; Fuller y Tamlin, 1988; Ham et al, 1989 y 1993; Cooper y Nicell, 1996; Reddi et al, 1996).

El origen de la materia orgánica en residuos de fundición se debe a dos aspectos fundamentales:

- En los lodos o polvos de fundición se debe a la presencia de compuestos orgánicos en el coque utilizado en los hornos cubilote (Fuller y Tamlin, 1988). El coque presenta una carga orgánica elevada, parte de la cual no combustiona totalmente. Además, en el sistema húmedo de depuración de gases, se utiliza una disolución alcalina de NaOH, lo cual puede originar reacciones de hidrólisis y formación de fenoles.

3.- Resultados e interpretación

- En las arenas de fundición se debe a los aglutinantes o resinas añadidas al proceso para formar los machos (IHOBE, 1998).

3.2.3.- Peligrosidad del lodo de fundición

En España, el carácter tóxico y peligroso de un residuo está regulado actualmente por el Real Decreto 952/1997 de 20 de Junio (BOE, 1997).

Los lodos de fundición aparecen en el Catálogo Europeo de Residuos CER N^o 10.02.13* como *"Lodos del tratamiento de gases que contienen sustancias peligrosas"* (DOCE, 2000) como residuo peligroso que hay que gestionar adecuadamente. Además, aparecen como residuo peligroso en el Real Decreto 952 (BOE, 1997) porque se encuentran listados en la tabla 3B, contienen los siguientes compuestos de la tabla 4: *"C7-Compuestos de cinc, C18-Plomo; compuestos de plomo, C39-Fenoles; compuestos de fenol"* y la característica de peligrosidad H14 (ecotoxicidad) como *"Peligrosos para el medio ambiente"*.

La característica de peligrosidad H14 (ecotoxicidad) se basa en un ensayo de lixiviación característico. Con el objeto de conocer el tipo de compuestos que han dado lugar a una gran ecotoxicidad en los lodos de fundición y, además, llevar a cabo el seguimiento de los diferentes parámetros legislados en la normativa Europea (COM, 1993) y U.S. EPA (EPA, 1999) se han realizado los ensayos de lixiviación DIN y TCLP. Además, se han medido otros parámetros no legislados con el fin de obtener la máxima caracterización de los lixiviados y, por tanto, su comportamiento en el vertedero.

Los parámetros analizados han sido los siguientes:

- Humedad
- Lixiviado DIN 38414-S4:
 - pH
 - Carbono Orgánico Total (COT)
 - Índice de fenol
 - Compuestos orgánicos halogenados adsorbibles (AOX)

- Aniones (cloruros, nitritos, nitratos, sulfatos y cianuros)
- Metales (Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Si, Mn, Al, Ca, Cu, Hg y As)
- Lixiviado TCLP:
 - pH
 - Ecotoxicidad EC₅₀
 - Metales (Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Si, Mn, Al, Ca, Cu, Hg, As, Ba, Se y Ag)

Los resultados se muestran en las tablas 3.9a y b. En negrita aparecen los resultados legislados y en rojo, aquellos que no cumplen el límite propuesto.

Como puede observarse, el principal problema medio ambiental del lodo de fundición es la ecotoxicidad, basándose en la normativa Española. Esta toxicidad tan elevada se puede atribuir a las altas concentraciones de cinc en el lixiviado TCLP (medio ácido) y a la carga orgánica del residuo.

Además, pueden observarse elevadas concentraciones de Fe, Si, Mn y Ca en los lixiviados, debidas a las materias primas utilizadas en el proceso de fusión.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.9a.- Peligrosidad del lodo de fundición en el lixiviado DIN S4, Propuesta de Normativa Europea (COM, 1993).

Parámetro	Lodo	Límite de residuo peligroso propuesto
pH	8,51-9,44	4-13
COT (mg/l)	74,70-79,87	200
Índice de fenol (mg/l)	15,68-32,95	100
AOX (mg/l)	0,02	3,0
Cl⁻ (mg/l)	208,7	6.000
NO₂⁻ (mg/l)	0,08	30
SO₄⁼ (mg/l)	13,34	1.000
CN⁻ (mg/l)	0,133	1,0
Cr (mg/l)	<l.d.	0,5
Zn (mg/l)	0,18-0,26	10
Cd (mg/l)	<l.d.	0,5
Pb (mg/l)	0,118-0,16	2,0
Ni (mg/l)	0,185-0,30	2,0
Cu (mg/l)	0,579-0,77	10
Hg (mg/l)	0,00254	0,1
As (mg/l)	<0,01	1
Elementos constitutivos		
Humedad (%)	46,28-63,04	
NO₃⁻ (mg/l)	16,0	
Fe (mg/l)	0,05-0,82	
Si (mg/l)	1,96-2,36	
Mn (mg/l)	0,19-0,80	
Al (mg/l)	0,16-0,43	
Ca (mg/l)	33,1-40,32	

Tabla 3.9b.- Peligrosidad del lodo de fundición en el lixiviado TCLP.

Parámetro	Lodo	Límite legislado	Normativa
pH	6,31-6,32		
EC₅₀ (mg/l)	524,5-588	<3.000	Española ⁽¹⁾
Cr (mg/l)	0,39	5,0	U.S. EPA ⁽²⁾
Cd (mg/l)	0,10-0,20	1,0	U.S. EPA ⁽²⁾
Pb (mg/l)	0,41-0,73	5,0	U.S. EPA ⁽²⁾
Hg (mg/l)	0,00496	0,2	U.S. EPA ⁽²⁾
As (mg/l)	<0,01	5,0	U.S. EPA ⁽²⁾
Ba (mg/l)	0,66	100	U.S. EPA ⁽²⁾
Se (mg/l)	<l.d.	1,0	U.S. EPA ⁽²⁾
Ag (mg/l)	0,05	0,5	U.S. EPA ⁽²⁾
Elementos constitutivos			
Zn (mg/l)	1.915-2.089		
Ni (mg/l)	0,27		
Fe (mg/l)	273-472		
Si (mg/l)	34,47		
Mn (mg/l)	38,0		
Al (mg/l)	0,09		
Ca (mg/l)	67,99		
Cu (mg/l)	0,18		

(1) (BOE,1989)

(2) (EPA, 1999)

Así mismo, se ha llevado a cabo el análisis de los compuestos fenólicos en el lixiviado DIN 38414-S4 mediante cromatografía líquida/espectrometría de masas y detector diodo array. Los resultados se expresan en la tabla 3.10.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.10.- Compuestos fenólicos encontrados en el lixiviado DIN 38414-S4.

Compuesto fenólico	Porcentaje respecto al índice de fenol
Fenol	67,32 %
p y m-cresol	3,79 %
o-cresol	3,18 %
2,4-dimetilfenol	4,09 %

En la figura 3.15 se representa el porcentaje de los compuestos fenólicos encontrados. Como puede observarse, se han encontrado los mismos compuestos fenólicos que en la destilación directa del lodo de fundición. Además, la cantidad total de fenoles encontrada en el lodo de fundición se corresponde prácticamente con la encontrada en la lixiviación en agua, concluyéndose que prácticamente todos los fenoles pasan al agua.

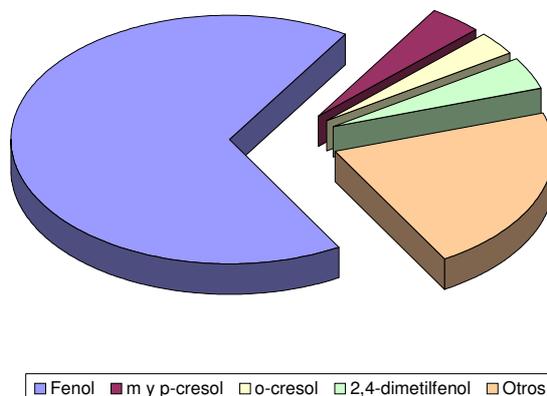


Figura 3.15.- Proporción de compuestos fenólicos en el lixiviado DIN del lodo de fundición.

Se ha realizado un estudio de variabilidad de la humedad, materia orgánica y ecotoxicidad del lodo de fundición en diferentes días de muestreo. Los resultados se muestran en la tabla 3.11. Los resultados del resto de los parámetros analizados en la peligrosidad del residuo son prácticamente constantes.

Tabla 3.11.- Resultados de variabilidad de la humedad, materia orgánica y ecotoxicidad en el lodo de fundición.

Parámetro	Muestra 10-99	Muestra 02-00	Muestra 03-00	Media	Coefficiente de variación (%)
Humedad (%)	59,82	49,43	47,49	52,25	10,4
pH DIN S4	9,20	8,97	9,10	9,09	1,04
COT (mg/l)	105,3	54,2	45,3	68,3	38,7
Índice fenol (mg/l)	35,4	11,8	9,95	19,1	60,8
pH TCLP	6,39	6,61	6,49	6,50	1,38
EC₅₀ (mg/l)	396,0	804,5	769,0	656,5	28,1
Zn (mg/l)	1.958	2.239	1.988	2.062	6,11

De los resultados obtenidos se deduce que disminuye la humedad del lodo y también las cantidades de parámetros orgánicos solubles (COT y fenoles).

El proceso de decantación del lodo de fundición es un proceso semicontinuo, en el cual la contaminación orgánica se va acumulando con el tiempo, principalmente los fenoles. En función del día de recogida del lodo de fundición, se obtienen mayores o menores cantidades de dichos compuestos. Por tanto, la concentración de fenoles inicial es una variable de proceso que no se puede controlar, aunque siempre está en un intervalo de concentraciones entre 9 y 40 mg/l, aproximadamente.

La ecotoxicidad del lodo es siempre muy alta y, dado que los metales legislados nunca superan el límite propuesto, se puede atribuir la ecotoxicidad obtenida a la elevada cantidad de cinc y a la presencia de compuestos orgánicos peligrosos (fenoles) en el residuo.

Dado que los parámetros que caracterizan la materia orgánica parecen asociados al agua contenida en el residuo, se ha representado en la figura 3.16 los valores de carbono orgánico total y fenoles en función de la humedad del residuo. Como puede observarse, estos parámetros dependen linealmente de la humedad del lodo de fundición (coeficientes de regresión R^2 igual a 0,9999 y 0,9934).

3.- Resultados e interpretación

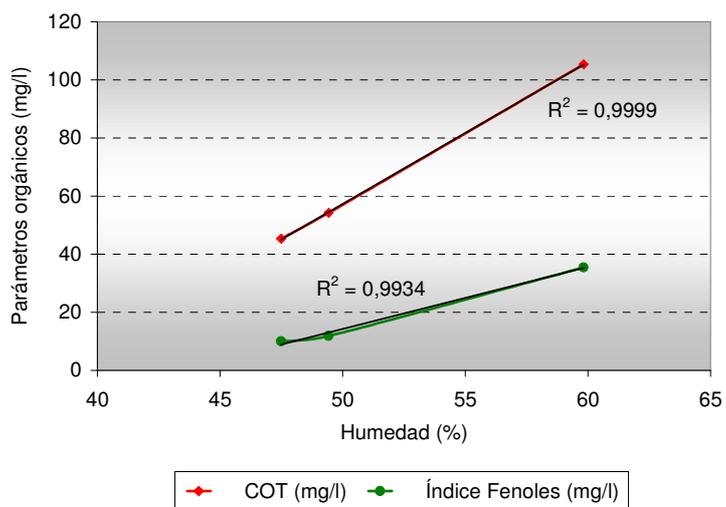


Figura 3.16.- Resultados de los parámetros orgánicos solubles en función de la humedad.

3.3.- EVALUACIÓN DE LA GESTIÓN AMBIENTAL DEL LODO DE FUNDICIÓN

Como se ha constatado en el apartado anterior, el lodo de fundición es un residuo identificado como peligroso en la Normativa Europea y Española basándose en la ecotoxicidad proporcionada por el cinc en el lixiviado TCLP y los fenoles. En el lixiviado DIN se obtiene un valor de pH mucho mayor que en el TCLP y, por tanto, los metales legislados no se movilizan. Sin embargo, aparecen altas concentraciones de carga orgánica peligrosa (fenoles) en su composición. Además, debido a la alta humedad es un residuo de difícil manejo.

Con el objeto de llevar a cabo la evaluación de la gestión de los lodos de fundición, se han realizado una serie de experimentos de los sistemas de tratamiento más adecuados para este tipo de residuos.

Inicialmente se ha llevado a cabo un proceso de secado del lodo de fundición con el objeto de mejorar el manejo de los mismos y reducir la carga orgánica del residuo y el volumen del mismo. El proceso de secado se ha evaluado a temperatura ambiente.

Por otro lado, se ha llevado a cabo la evaluación ambiental de la co-deposición de los lodos de fundición y arenas de fundición con el objetivo de observar la toxicidad generada en el vertido de los residuos ya que este procedimiento es el que se ha aplicado en la fundición estos últimos años.

Con el fin de reducir la toxicidad del residuo debida a la carga orgánica e inorgánica y, por tanto, la ecotoxicidad del residuo, se han desarrollado diferentes procesos de estabilización/solidificación con óxido de calcio o cemento Portland como agentes aglomerantes y utilizando aditivos para mejorar la inmovilización de los compuestos y las propiedades físicas de los productos obtenidos.

La evaluación ambiental de los diferentes sistemas de gestión de lodos de fundición se ha basado en la consideración de residuo no peligroso y residuo inerte. Dicha consideración se ha realizado teniendo en cuenta las legislaciones Española, Europea y U.S. EPA. Los límites de los parámetros fundamentales en el lodo de fundición, así como los ensayos de lixiviación correspondientes, se muestran en la tabla 3.12.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.12.- Ensayos de lixiviación y límites propuestos por las diferentes normativas, basándose en la consideración de residuo no peligroso y residuo inerte.

Parámetro	Ensayo de lixiviación	Límite residuo no peligroso	Límite residuo inerte	Normativa
Pb	TCLP	5,0 mg/l		U.S. EPA ⁽¹⁾
Cr	TCLP	5,0 mg/l		U.S. EPA ⁽¹⁾
Cd	TCLP	1,0 mg/l		U.S. EPA ⁽¹⁾
pH	DIN 38414-S4	4-13	4-13	Europea ⁽²⁾
COT	DIN 38414-S4	200 mg/l	200 mg/l	Europea ⁽²⁾
Pb	DIN 38414-S4	2,0 mg/l	0,4 mg/l	Europea ⁽²⁾
Zn	DIN 38414-S4	10 mg/l	2,0 mg/l	Europea ⁽²⁾
Ni	DIN 38414-S4	2,0 mg/l	0,4 mg/l	Europea ⁽²⁾
Cu	DIN 38414-S4	10 mg/l	2,0 mg/l	Europea ⁽²⁾
Cr	DIN 38414-S4	0,5 mg/l	0,1 mg/l	Europea ⁽²⁾
Cd	DIN 38414-S4	0,5 mg/l	0,1 mg/l	Europea ⁽²⁾
Cianuros	DIN 38414-S4	1 mg/l	0,1 mg/l	Europea ⁽²⁾
Fenoles	DIN 38414-S4	100 mg/l	10 mg/l	Europea ⁽²⁾
EC ₅₀	TCLP	< 3.000 mg/l		Española ⁽³⁾

(1) (EPA, 1999)

(2) (COM, 1993)

(3) (BOE, 1989)

Además, se ha realizado el análisis de otras variables no reguladas que pueden influir en los resultados obtenidos.

A continuación se presentan los resultados de los diferentes parámetros en los diferentes procesos de tratamiento utilizados en los lodos de fundición, así como su evaluación ambiental. En las tablas se recogen en **negrita** los parámetros legislados, en **rojo** aquellos que no cumplen los límites de residuo no peligroso y en **marrón** los que, cumpliendo los límites de residuo no peligroso, no cumplen los límites para residuo inerte.

3.3.1.- Análisis y evaluación ambiental del secado al aire

Se ha realizado un seguimiento de 28 días, analizando y controlando el proceso de secado a presión atmosférica y temperatura ambiente del lodo de fundición, de acuerdo a los siguientes parámetros: pH, temperatura y humedad. Los resultados se muestran en la tabla 3.13.

Tabla 3.13.- Resultados de las variables de proceso de secado al aire.

Muestra	Tiempo (días)	pH	Temperatura (°C)	Humedad (%)
S 0	0	9,82	19,5	60,19
S 1	1	9,04	18,7	53,33
S 2	2	9,14	18,0	52,51
S 3	3	9,22	18,4	47,88
S 4	4	9,01	18,3	43,66
S 5	7	8,96	20,6	27,97
S 6	9	8,01	18,6	16,65
S 7	11	8,95	20,5	3,35
S 8	14	8,63	19,7	1,73
S 9	16	8,72	19,6	1,86
S 10	18	8,09	20,2	1,55
S 11	22	8,76	20,0	1,95
S 12	25	8,63	20,6	1,53
S 13	28	8,73	19,8	1,81

La evolución de las variables del proceso de secado del lodo de fundición se muestra gráficamente en las figuras 3.17-3.19.

3.- Resultados e interpretación

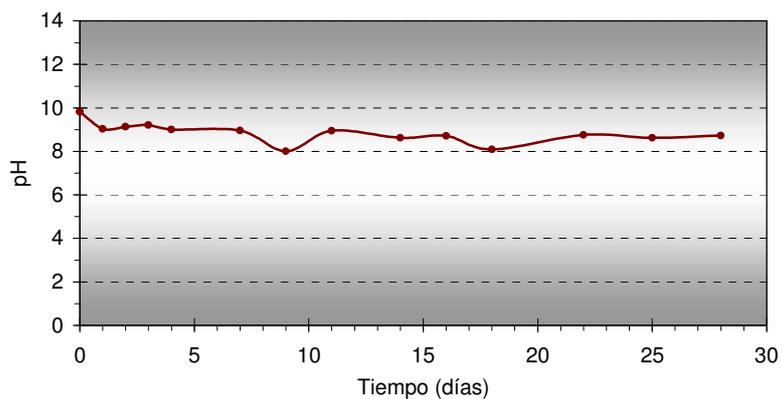


Figura 3.17.- Evolución del pH en el proceso de secado.

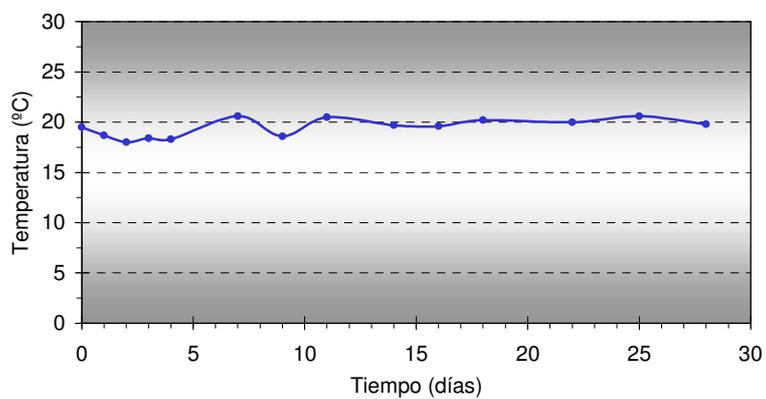


Figura 3.18.- Evolución de la temperatura en el proceso de secado.

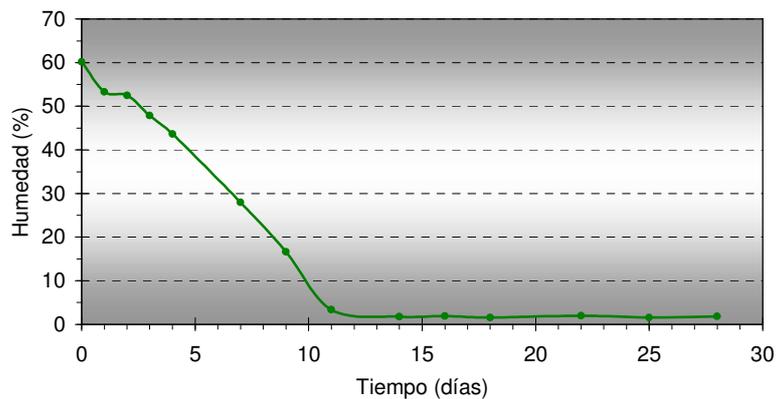


Figura 3.19.- Evolución de la humedad en el proceso de secado.

Como puede observarse en la figura 3.17, el valor de pH del lodo de fundición va disminuyendo lentamente a lo largo del tiempo aunque en un intervalo bastante estrecho (de 10 a 8 aproximadamente). A partir del día 12 se aprecia un ligero aumento del valor del pH, esto es debido al cambio en el método de determinación del pH ya que a partir de ese momento la humedad era menor de 20% y, por tanto, hay que añadir una cantidad de agua destilada igual a la del sólido, para proceder a su determinación.

La humedad, figura 3.19., sufre un descenso significativo durante los diez primeros días, momento a partir del cual permanece constante alrededor de 1,5 - 2% y, dónde el valor de pH también permanece prácticamente constante.

De los resultados obtenidos se puede deducir que la mayor parte del agua del lodo es agua libre, identificando un 1,5-2% de agua retenida.

Se ha llevado a cabo el seguimiento a lo largo de 28 días de la ecotoxicidad del lodo de fundición. Los resultados se presentan en la tabla 3.14 y gráficamente en la figura 3.20.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.14.- Resultados de la evaluación ambiental del proceso de secado al aire.

Muestra	Tiempo (días)	Ecotoxicidad-EC ₅₀			
		pH lixiviado	(mg/l)	Límite ⁽¹⁾	Carácter
S 0	0	5,99	1.679	>3.000	Ecotóxico
S 1	1	6,36	1.065	>3.000	Ecotóxico
S 2	2	5,77	916	>3.000	Ecotóxico
S 3	3	5,98	1.146	>3.000	Ecotóxico
S 4	4	6,39	977	>3.000	Ecotóxico
S 5	7	6,47	1.000	>3.000	Ecotóxico
S 6	9	6,41	688	>3.000	Ecotóxico
S 7	11	6,49	579	>3.000	Ecotóxico
S 8	14	6,49	466	>3.000	Ecotóxico
S 9	16	6,56	847	>3.000	Ecotóxico
S 10	18	6,41	904	>3.000	Ecotóxico
S 11	22	6,42	709	>3.000	Ecotóxico
S 12	25	6,53	963	>3.000	Ecotóxico
S 13	28	6,39	754	>3.000	Ecotóxico

(1) (BOE, 1989)

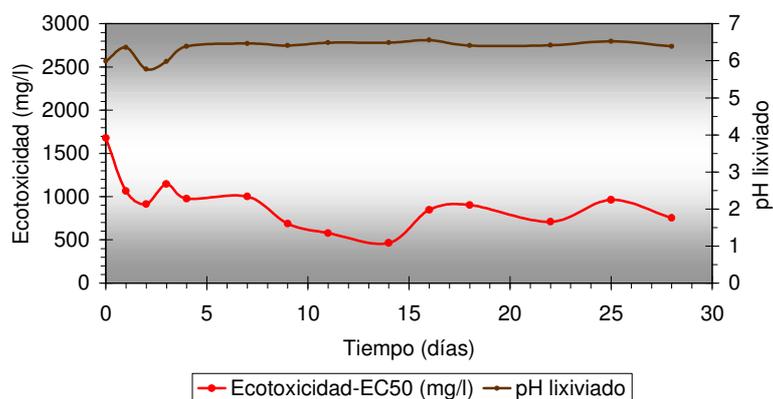


Figura 3.20.- Evolución de la ecotoxicidad del lodo de fundición en el proceso de secado.

Como puede apreciarse, la ecotoxicidad del lodo de fundición aumenta con el tiempo en el proceso de secado a temperatura ambiente, es decir, disminuyen los valores de EC_{50} . Sin embargo, el pH del lixiviado TCLP permanece prácticamente constante en todo el intervalo de tiempo.

En la figura 3.21 se ha representado la ecotoxicidad entre el límite legislado de 3.000 mg/l (BOE, 1989) en el proceso de secado con el fin de llevar a cabo la evaluación ambiental del proceso.

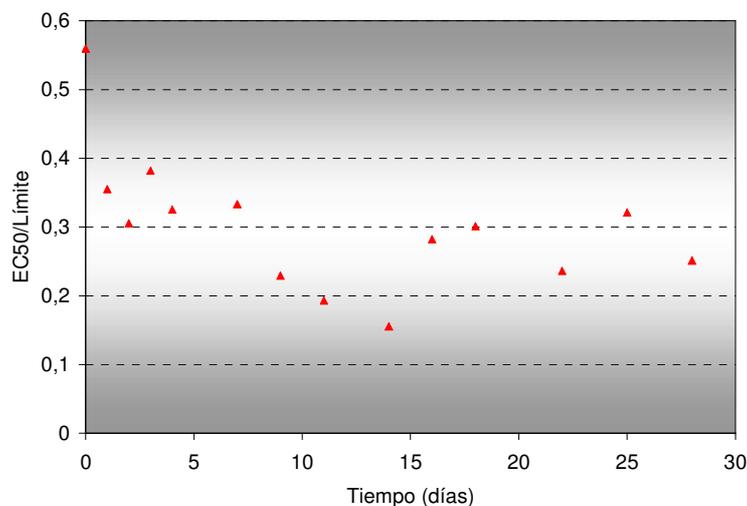


Figura 3.21.- Evolución de la ecotoxicidad con el límite legislado en el proceso de secado.

El carácter altamente tóxico del lodo de fundición se acentúa en el proceso de secado a temperatura ambiente. Este hecho se puede deber a que aumenta la concentración de metales pesados a lo largo del tiempo del proceso ya que éstos contribuyen a la ecotoxicidad del residuo.

Por tanto, se concluye que el proceso de secado no elimina el carácter ecotóxico del lodo de fundición. Kamon y otros autores hacen especial hincapié en la disminución del volumen del residuo en el proceso de secado y en el aumento considerable del contenido metálico en dicho proceso y, por tanto, de su lixiviación (Patsakis et al, 1998; Kamon et al, 2000). Además, presenta como inconveniente que el coste del tratamiento de secado depende fundamentalmente del contenido de humedad final deseado (Undebarrena, 1999). Pero a pesar de no eliminar el carácter ecotóxico del

3.- Resultados e interpretación

residuo mediante el proceso de secado, presenta la ventaja que disminuye el volumen y peso del residuo a tratar (se ha disminuido el 60% del peso del residuo) y mejorando el manejo del mismo.

3.3.2.- Análisis y evaluación ambiental de la co-deposición

La caracterización de las arenas de fundición utilizadas en el proceso de co-deposición, basándose en los ensayos de lixiviación DIN y TCLP, se presenta en la tabla 3.15.

Tabla 3.15.- Caracterización de las arenas de fundición.

Parámetro	Arenas de moldeo	Machos de caja fría	Machos de caja caliente
Humedad (%)	1,90	0,31	0,48
DIN 38414-S4			
pH	9,84	6,80	7,39
Cr (mg/l)	0,111	<l.d.	0,011
Zn (mg/l)	0,310	0,063	0,156
Cd (mg/l)	0,007	0,012	0,015
Pb (mg/l)	0,080	0,033	0,133
TCLP			
pH	4,90	5,05	5,04
EC₅₀ (mg/l)	8.348	6.183	4.771

Como puede observarse, las arenas de fundición son residuos no peligrosos, aunque los machos (principalmente de caja caliente) tienen ecotoxicidades cercanas al límite legislado de 3.000 mg/l (BOE, 1989), por lo que se puede decir que son residuos potencialmente peligrosos.

El objetivo del proceso de co-deposición ha sido la evaluación ambiental del tratamiento utilizado inicialmente en la fundición. El vertido de arenas de moldeo,

arenas de machería y lodos de fundición conjuntamente se ha estado llevando a cabo durante muchos años, deponiéndose en vertederos municipales.

Se han llevado a cabo 10 mezclas de co-deposición a través de un diseño factorial, considerando las 3 variables siguientes:

- X1: relación arena/lodo, en peso.
- X2: porcentaje de humedad.
- X3: relación tierra/residuo, en peso.

En la tabla 3.16 se presentan los valores de las variables en el estudio de los diferentes procesos de co-deposición.

Tabla 3.16.- Diseño factorial de experimentos en el proceso de co-deposición.

Variables	Experimentos									
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10
X1 (arena/lodo, en peso)	0 20/1	+	+	+	+	-	-	-	-	0 20/1
X2 (% agua)	0 50	+	+	-	-	+	+	-	-	0 50
X3 (tierra/residuo, en peso)	0 6/1	+	-	+	-	+	-	+	-	0 6/1

Se ha realizado un seguimiento a lo largo de 28 días, analizando y controlando el proceso de co-deposición del lodo de fundición y las arenas de machería y de moldeo mediante la adición de tierras de cultivo y agua de acuerdo a los siguientes parámetros: pH, temperatura y humedad. Los resultados se muestran en la tabla 3.17.

Como puede apreciarse, la humedad de las mezclas permanece constante, ya que es un requisito del proceso, no se considera variable de estudio. Para conseguirlo, se ha adicionado diariamente el agua evaporada y mezclando bien para homogeneizar las muestras. También el valor del pH y de la temperatura permanece prácticamente constante con el tiempo.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.17.- Resultados del análisis y control de la co-deposición del lodo de fundición.

Exp.	pH			Temperatura (°C)			Humedad (%)		
	día 0	día 7	día 28	día 0	día 7	día 28	día 0	día 7	día 28
C 1	6,33	6,53	6,54	25	23	22	50,48	48,99	46,47
C 2	6,27	6,36	5,89	25	23	21	69,48	67,91	63,15
C 3	7,31	7,04	6,43	23	22,5	23	70,44	70,06	70,06
C 4	6,17	5,76	5,75	24	23	23	31,46	34,38	19,82
C 5	6,95	6,99	6,87	25	23	22	31,23	28,11	24,10
C 6	7,59	7,36	7,22	22	22	21	68,54	70,35	69,99
C 7	8,04	7,98	8,07	22	22	21	69,19	69,49	70,23
C 8	7,13	7,22	7,21	21	23,5	21	27,53	34,09	26,76
C 9	7,57	7,62	7,58	23	23	23	30,00	30,00	22,46
C 10	6,36	6,46	6,45	25	23	22	50,15	50,02	44,31

Como variable ambiental se ha seguido la ecotoxicidad de las mezclas en el proceso de co-deposición a lo largo de 28 días. Los resultados se muestran en la tabla 3.18.

Tabla 3.18.- Resultados de ecotoxicidad en el proceso de co-deposición.

Experimento	Variables			EC ₅₀ (mg/l)*		
	X1	X2	X3	día 0	día 7	día 28
C 1	0	0	0	7.008	7.416	9.428
C 2	+	+	+	6.928	7.380	7.468
C 3	+	+	-	7.548	10.182	7.236
C 4	+	-	+	9.360	7.194	7.278
C 5	+	-	-	8.676	7.938	7.584
C 6	-	+	+	9.340	7.060	5.023
C 7	-	+	-	2.034	3.094	1.475
C 8	-	-	+	5.482	2.510	4.492
C 9	-	-	-	603,5	1.243	766,5
C 10	0	0	0	6.916	8.328	9.208

* Carácter Ecotóxico: EC₅₀<3.000 mg/l (BOE, 1989).

Se ha realizado el análisis de varianza (ANOVA) de los resultados obtenidos para determinar cuantitativamente la influencia de cada variable (relación arena/lodo, porcentaje de agua y relación tierra/residuo) con la ecotoxicidad, así como las interacciones entre dichas variables. De los resultados de la tabla 3.18 se concluye que el tiempo del proceso prácticamente no influye, atribuyéndose las diferencias al error experimental. El proceso de co-deposición no depende del tiempo porque no se han utilizado ningún aglomerante ni aditivos que necesiten una maduración a lo largo del tiempo.

En la figura 3.22 se ha representado en un diagrama de barras, la contribución de cada variable y las interacciones cada dos variables, estandarizando el efecto en la ecotoxicidad. Se han tomado como variables principales que influyen en el proceso, aquellas con un efecto estandarizado mayor de 2:

- La relación arena/lodo, X1.
- La interacción arena/lodo y tierra/residuo, X1*X3.
- La relación tierra/residuo, X3.

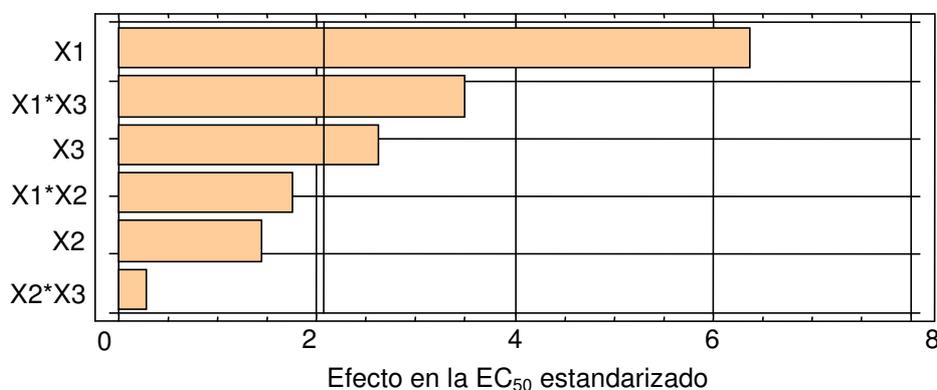


Figura 3.22.- Contribución de las variables a la ecotoxicidad, según el análisis estadístico Anova.

Los resultados de los coeficientes característicos se muestran en la tabla 3.19. se han considerado únicamente las variables que influyen en el proceso, el resto se ha indicado si generan mayor (-) o menor (+) toxicidad en el proceso ya que su contribución no es tan relevante.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.19.- Coeficientes de regresión característicos en el proceso de co-deposición.

Coeficiente independiente	Coef X1	Coef X2	Coef X3	Coef X1*X2	Coef X1*X3	Coef X2*X3
6.206	2.152	+	880,6	-	-1.177	+

El coeficiente de regresión del análisis de varianza es $R = 0,831$. Los resultados de ecotoxicidad en el punto central (experimentos C1 y C10) son semejantes al coeficiente independiente, tal y como cabe esperar. Por otro lado, la variable que más influencia tiene es la relación arena/lodo. Al aumentar el valor de esta variable se consiguen resultados menos ecotóxicos. La relación tierra/residuo también tiene una influencia significativa en el proceso, mejorándose los resultados al aumentar esta variable. Sin embargo, la interacción de esas dos variables origina una toxicidad más alta en la mezcla.

Comparando los resultados de ecotoxicidad obtenidos con el límite legislado de 3.000 mg/l (BOE, 1989), los valores de ecotoxicidad menos tóxicos, es decir, más elevados, se obtienen para relaciones altas de arena/lodo (entre 20/1 y 40/1) y en todo el intervalo de porcentaje de agua y de relación tierra/residuo. Los valores son del orden de 3 ó 4 veces mayor al límite legislado, concluyéndose que éstos residuos pueden ser depuestos conjuntamente consiguiendo un comportamiento no peligroso. Para relaciones arena/lodo nulas, los valores de ecotoxicidad son muy bajos, llegando en muchos casos a ser ecotóxicos o muy cercanos al límite legislado.

Como conclusión global del proceso de co-deposición se obtiene que se genera un mayor volumen de vertido pero consiguiendo un residuo de menor toxicidad.

3.4.- DESARROLLO DE PROCESOS DE ESTABILIZACIÓN /SOLIDIFICACIÓN DE LODOS DE FUNDICIÓN

Se han llevado a cabo diferentes formulaciones de E/S residuo/aglomerante con y sin aditivos para gestionar ambientalmente los lodos de fundición. Los aglomerantes utilizados han sido:

- Cal, por su bajo coste, fácil utilización y uso en la estabilización de numerosos residuos orgánicos e inorgánicos.
- Cemento Portland por su bajo coste, fácil utilización, gran conocimiento del proceso, posibilidad de obtener productos monolíticos y gran uso en la E/S de residuos, principalmente inorgánicos.
- Se ha realizado también la sustitución de parte del aglomerante (cal o cemento) por finos de arenas de fundición con el objetivo de abaratar los costes, gestionar conjuntamente dos residuos de fundición y aportar otras propiedades a los productos E/S.

Además, se han estudiado una serie de aditivos para mejorar las propiedades físicas y químicas de los productos formados. Estos aditivos han sido:

- Lignosulfonato Curtexil 55L.
- Humo de sílice Sikacrete-HD.
- Carbón activo.
- Negro de humo N-220.

Los motivos de escoger éstos y no otros aditivos y aglomerantes se han descrito en la introducción de este trabajo. Inicialmente, se realizó una búsqueda exhaustiva de los diferentes aditivos y procesos utilizados en bibliografía. Los resultados de esta búsqueda y de su estudio se han recogido en los anexos I y II.

3.- Resultados e interpretación

3.4.1.- Estabilización con óxido de calcio y finos de arenas de fundición

Se han realizado 4 mezclas con óxido de calcio sin aditivos en proporciones de 10, 20, 30 y 40% en óxido de calcio y, el resto, lodo de fundición. En las tablas 3.20a y b se muestran los resultados de los ensayos de lixiviación ácida TCLP y con agua destilada, DIN S4, de las mezclas a los 28 días de tiempo de curado. En negrita se recogen los parámetros legislados (BOE, 1989; COM, 1993; EPA, 1999), en rojo aquellos que no cumplen los límites propuestos para residuos peligrosos y en marrón aquellos que, aunque cumplen los límites de residuos peligrosos, no cumplen los límites para residuos inertes. Como puede observarse, el lodo utilizado en esta serie de experimentos contenía inicialmente baja concentración de fenoles, ya que provenía de un almacenaje durante 2 meses a temperatura ambiente.

Tabla 3.20a.- Resultados del ensayo TCLP de las muestras con óxido de calcio, 28 días.

Parámetro	Lodo	Mezcla 10% CaO	Mezcla 20% CaO	Mezcla 30% CaO	Mezcla 40% CaO
pH	6,27	11,24	12,04	12,27	12,28
EC ₅₀ (mg/l)	419,9	7.008	9.769	11.138	8.550
Cr (mg/l)	0,41	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Cd (mg/l)	0,19	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	1,10	0,24	1,89	2,77	3,84
Elementos no regulados en el TCLP					
Zn (mg/l)	2.206	1,13	1,79	2,26	2,82
Ni (mg/l)	0,13	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Cu (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Elementos constitutivos					
Fe (mg/l)	150	0,19	0,11	0,09	0,12
Si (mg/l)	31,14	0,20	0,32	0,21	0,18
Mn (mg/l)	36,0	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,10	0,17	<l.d.	0,05	<l.d.
Ca (mg/l)	44,49	1.680	2.055	2.251	2.254

Tabla 3.20b.- Resultados del ensayo DIN-S4 de las mezclas con óxido de calcio, 28 días.

Parámetro	Lodo	Mezcla 10% CaO	Mezcla 20% CaO	Mezcla 30% CaO	Mezcla 40% CaO
Humedad (%)	60,05	47,93	35,16	26,25	9,71
Volumen (%)	0	17,5	46,0	71,4	97,5
Forma física	Lodo	Lodo	Lodo	Polvo	Polvo
pH	8,84	12,22	12,26	12,46	12,49
Fenoles (mg/l)	10,90	4,94	5,33	4,34	4,41
Fenol		59,11%	77,49%	83,87%	84,81%
p y m-cresol		5,04%	5,46%	5,97%	6,24%
o-cresol		3,42%	3,55%	3,18%	2,12%
2,4-dimetilfenol		5,89%	2,38%	3,66%	1,35%
COT (mg/l)	67,04	57,29	46,86	37,42	27,74
Cr (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Cd (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	0,19	2,79	2,59	3,09	3,32
Zn (mg/l)	0,30	2,13	1,79	2,15	2,17
Ni (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Cu (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Elementos constitutivos					
Fe (mg/l)	0,44	0,58	0,28	1,35	0,14
Si (mg/l)	7,05	0,86	0,44	0,44	0,18
Mn (mg/l)	0,16	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,43	0,45	0,42	0,36	0,43
Ca (mg/l)	5,26	372	597	580	695

El manejo de las muestras estabilizadas ha sido problemático en aquellas muestras con menos de un 30% en cal, obteniéndose un manejo mejor en forma de sólidos pulverulentos en aquellas mezclas realizadas con porcentajes de óxido de calcio iguales o superiores al 30%.

3.- Resultados e interpretación

Los resultados de humedad y aumento del volumen relativo de las mezclas se muestran en la figura 3.23.

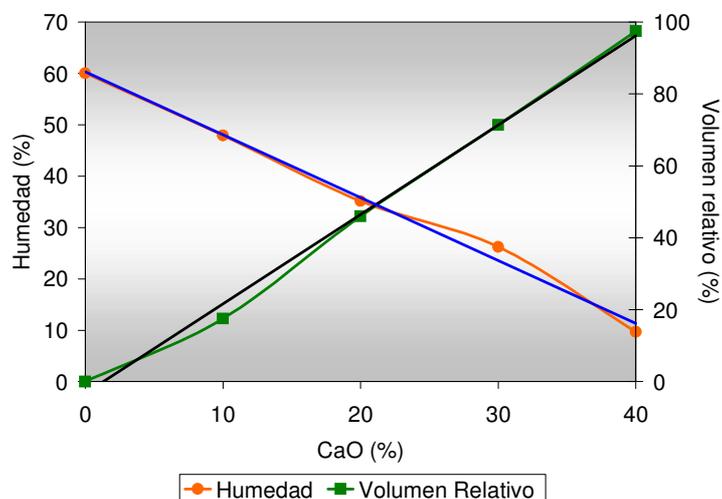


Figura 3.23.- Evaluación de los parámetros físicos en la estabilización con óxido de calcio.

Como puede observarse en la figura 3.23, se obtienen tendencias prácticamente lineales en ambos casos. Por tanto, según las exigencias de humedad del vertedero al cual se viertan las mezclas estabilizadas, se puede calcular el porcentaje de cal a añadir según la siguiente expresión:

$$\% \text{ Humedad} = -1,22 * (\% \text{ CaO}) + 60,29$$
$$R = 0,997$$

El óxido de calcio adicionado nos da un aumento del volumen relativo respecto al lodo, dado por la siguiente expresión:

$$\% \text{ Volumen relativo} = 2,49 * (\% \text{ CaO}) - 3,30$$
$$R = 0,998$$

Los resultados de ecotoxicidad de las muestras con óxido de calcio se muestran en la figura 3.24. En todas las mezclas estabilizadas se obtienen valores de EC_{50} mucho menos ecotóxicos que en el residuo original. La mezcla con 30% óxido de calcio da lugar a los mejores resultados.

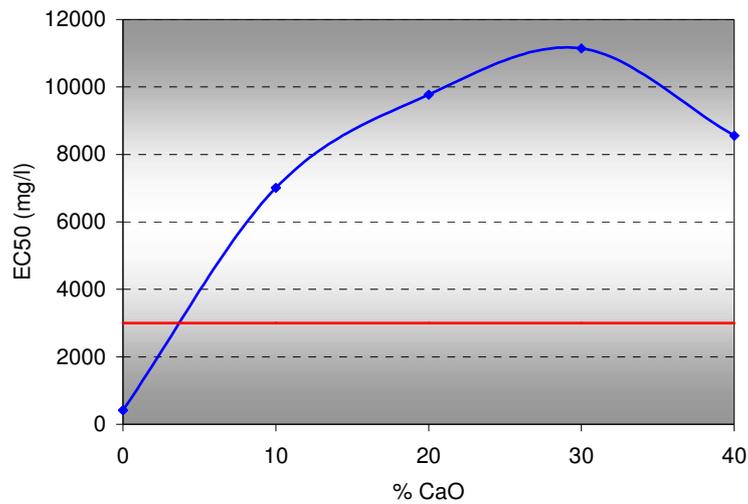


Figura 3.24.- Ecotoxicidad en función de la dosificación de cal.

En la figura 3.25 se ha representado la evolución de los metales regulados en la normativa U.S. EPA en el lixiviado TCLP (EPA, 1999): plomo, cromo y cadmio, incluyendo los límites de residuo peligroso. Los resultados de movilidad de níquel y cinc en el TCLP se presentan en la figura 3.26. La concentración de cobre en el ensayo TCLP es siempre menor al límite de detección por lo que no se ha considerado su estudio.

3.- Resultados e interpretación

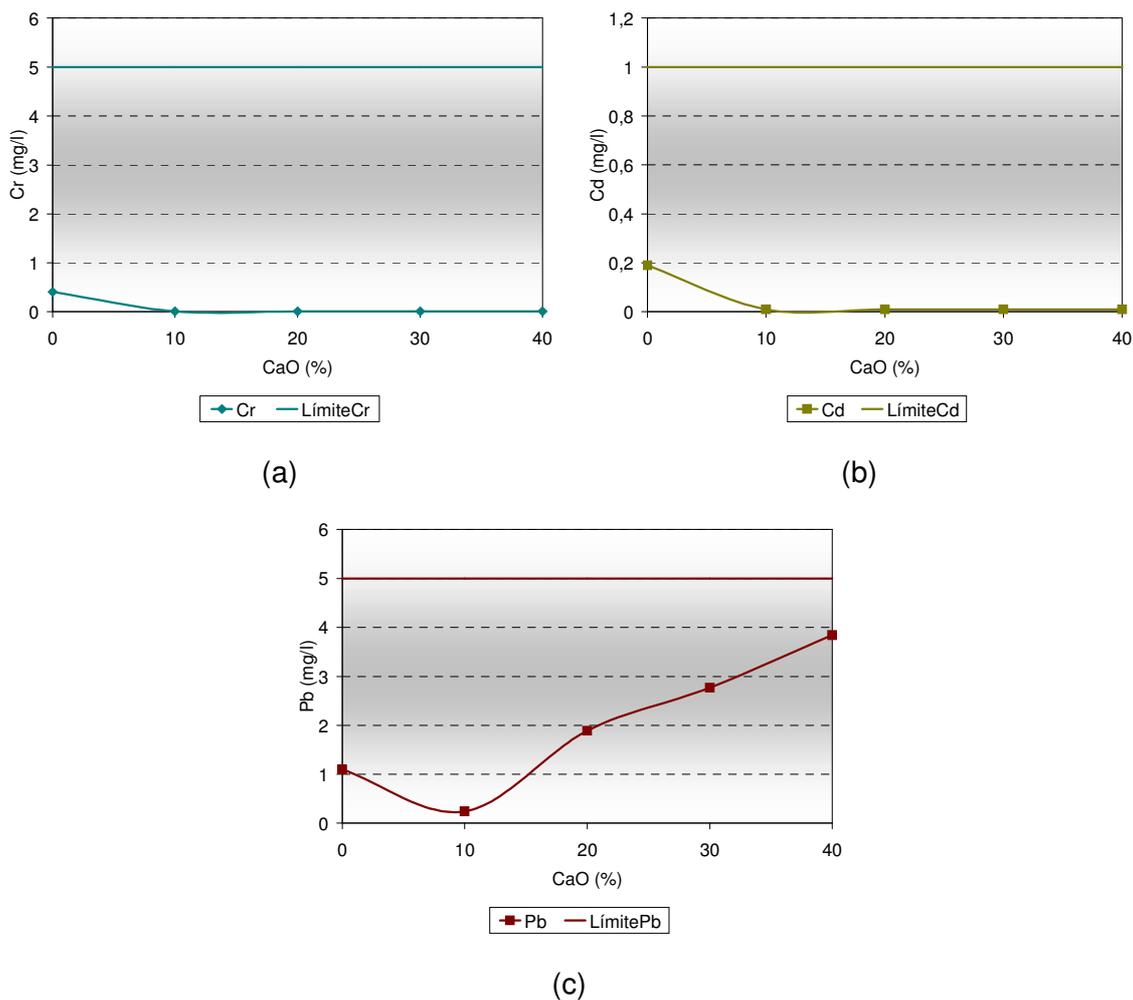


Figura 3.25a, b y c.- Evolución de los metales regulados en la normativa U.S. EPA.

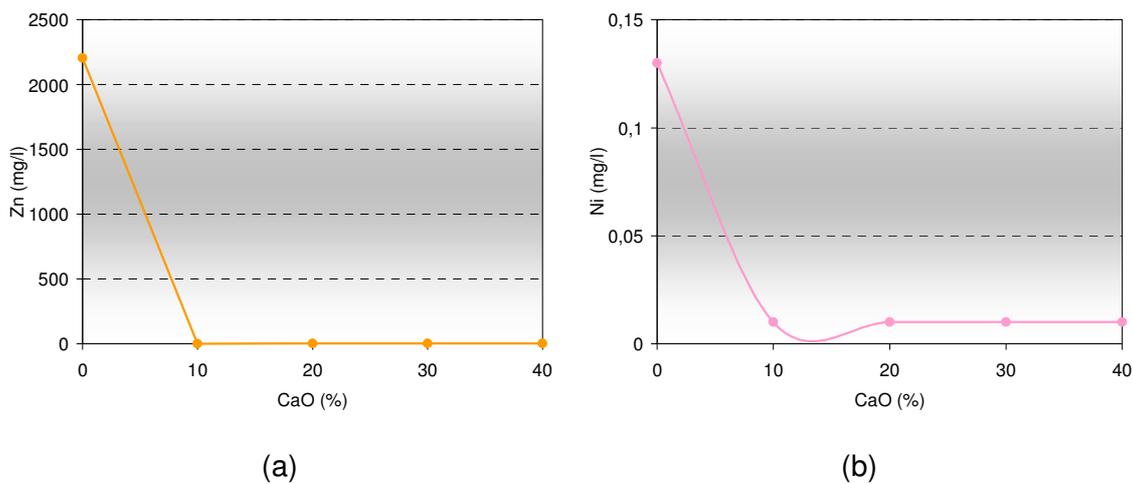


Figura 3.26a y b.- Evolución de los metales cinc y níquel en el ensayo TCLP.

En el lixiviado TCLP se observa que se cumplen los límites de la Normativa U.S. EPA para residuos peligrosos respecto a cadmio, cromo y plomo. Así mismo, se reduce significativamente la movilidad del cinc en el ensayo TCLP (figura 3.26a).

En la figura 3.27 se ha representado la concentración de los metales regulados en el ensayo DIN-S4 (COM, 1993): plomo, cromo, cadmio, cinc y cobre. Los valores de cromo, cadmio y cobre no se han considerado porque son inferiores al límite de detección del equipo utilizado en todas las mezclas E/S.

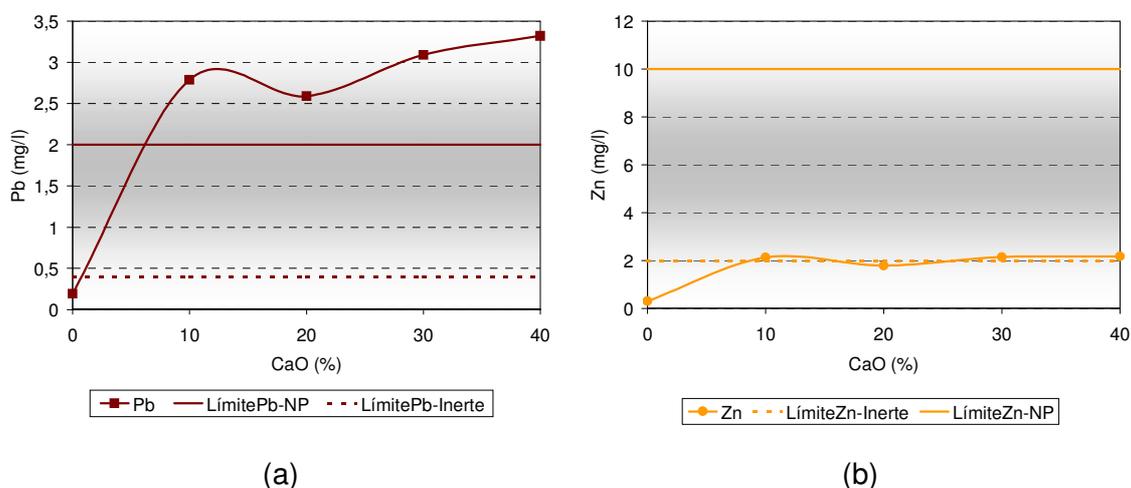


Figura 3.27a y b.- Evolución de los metales legislados en la Normativa Europea, DIN-S4.

En el lixiviado DIN, el cinc y plomo, incrementan su movilidad en las mezclas con óxido de calcio debido al aumento considerable del valor de pH en dicho lixiviado. La concentración de cinc está muy cercana al límite legislado para residuos inertes y la concentración de plomo supera, en todas las mezclas, el límite de residuo no peligroso.

En las figuras 3.28 se han representado los valores de concentración de los elementos metálicos constitutivos en el ensayo ácido TCLP y con agua destilada, DIN-S4. Como cabe esperar, se aumenta la concentración de calcio, disminuyendo la del resto de los elementos, hierro, silicio, manganeso y aluminio.

3.- Resultados e interpretación

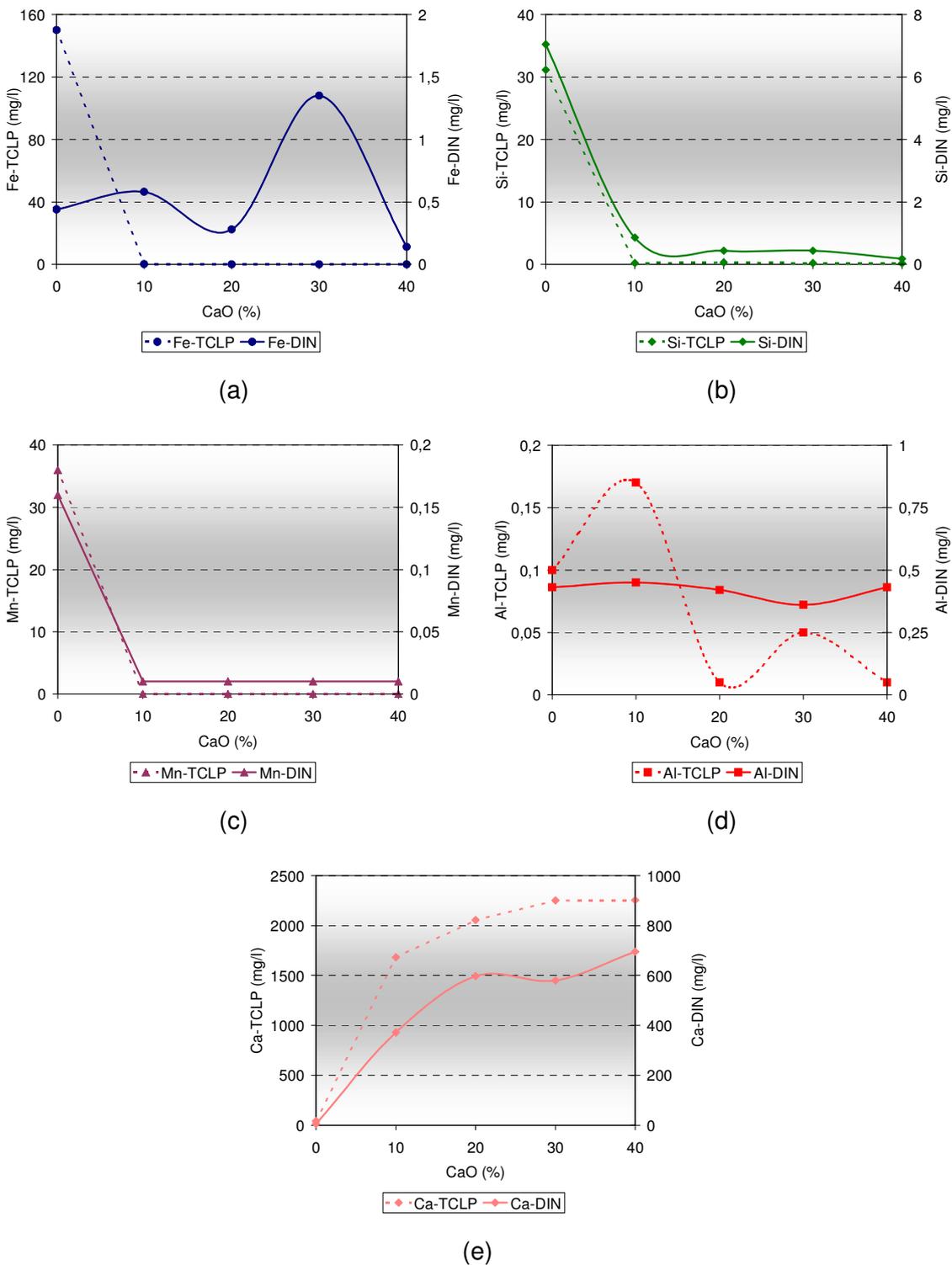


Figura 3.28a, b, c, d y e.- Evolución de los metales constitutivos en el ensayo DIN-S4 y TCLP.

En la figura 3.29 quedan reflejados los resultados de la concentración de carbono orgánico y fenoles en el ensayo de lixiviación DIN-S4 del lodo de fundición y de las mezclas con óxido de calcio. Se ha representado únicamente el límite legislado en residuos inertes para el índice de fenol (COM, 1993) porque el límite de carbono orgánico total se cumple en todas las mezclas y también en el residuo original. Con las mezclas estabilizadas con óxido de calcio se consiguen menores concentraciones de los compuestos orgánicos, obteniéndose mejores resultados al aumentar el porcentaje de cal.

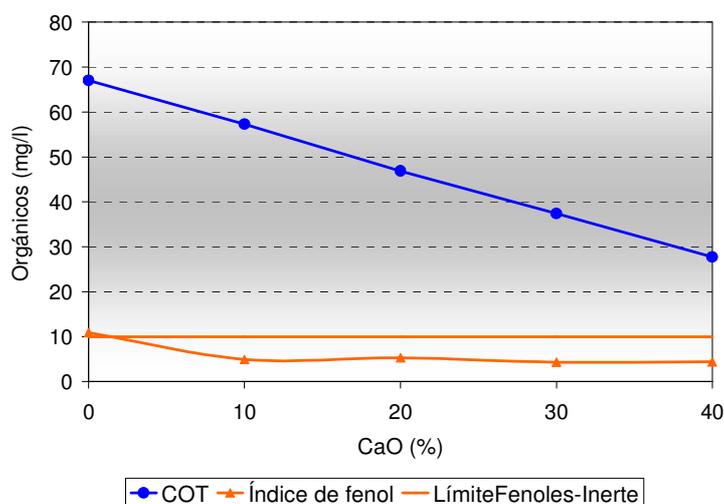


Figura 3.29.- Evolución de la carga orgánica en la estabilización con óxido de calcio.

Con el fin de estudiar la posibilidad de sustituir parcialmente el óxido de calcio en la estabilización/solidificación, para reducir la alcalinidad de las muestras, se han realizado una serie de experimentos de E/S con óxido de calcio y finos de arenas de fundición como aditivo.

Los finos de arenas de fundición es un residuo inerte de los procesos de moldeo y machería. En las tablas 3.21a y b se recogen los resultados de caracterización de los finos de arenas de fundición de donde se deduce que los finos de arenas de fundición constituyen un residuo inerte.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.21a.- Caracterización de los finos de arenas de fundición, ensayo DIN-S4.

Parámetro	Finos de arenas de fundición	Límite legislado
Humedad (%)	4,94	
pH	9,78	4-13⁽¹⁾
COT (mg/l)	15,53	200⁽¹⁾
Índice de fenol (mg/l)	0,980	100 y 10⁽¹⁾
Cr (mg/l)	<l.d.	0,5 y 0,1⁽¹⁾
Cd (mg/l)	<l.d.	0,5 y 0,1⁽¹⁾
Pb (mg/l)	<l.d.	2,0 y 0,4⁽¹⁾
Zn (mg/l)	<l.d.	10 y 2,0⁽¹⁾
Ni (mg/l)	<l.d.	2,0 y 0,4⁽¹⁾
Cu (mg/l)	<l.d.	10,0 y 2,0⁽¹⁾
Elementos constitutivos		
Fe (mg/l)	0,52	
Si (mg/l)	13,13	
Mn (mg/l)	<l.d.	
Al (mg/l)	2,47	
Ca (mg/l)	2,82	

(1) (COM, 1993)

Tabla 3.21b.- Caracterización de los finos de arenas de fundición, ensayo TCLP.

Parámetro	Finos de arenas de fundición	Límite legislado
pH	5,41	
EC ₅₀ (mg/l)	16.650	<3.000 ⁽¹⁾
Cr (mg/l)	<l.d.	5,0 ⁽²⁾
Cd (mg/l)	<l.d.	1,0 ⁽²⁾
Pb (mg/l)	0,24	5,0 ⁽²⁾
Elementos no regulados en el TCLP		
Zn (mg/l)	0,07	
Ni (mg/l)	<l.d.	
Cu (mg/l)	<l.d.	
Elementos constitutivos		
Fe (mg/l)	0,13	
Si (mg/l)	28,9	
Mn (mg/l)	2,26	
Al (mg/l)	4,62	
Ca (mg/l)	264,0	

(1) (BOE, 1989)

(2) (EPA, 1999)

Se ha llevado a cabo el estudio de formulaciones óxido de calcio y lodo de fundición utilizando como aditivos finos de arenas con porcentajes de cal/finos 10-20% y lodo de 80 y 90%. Los resultados están recogidos en las tablas 3.22a y b. En rojo aparecen aquellos valores que no cumplen los límites de residuo no peligroso (BOE, 1989; COM, 1993; EPA, 1999) y en marrón, aquellos que, cumpliendo los límites de residuo no peligroso, no cumplen los de residuo inerte (COM, 1993). Los valores de Cd, Cr, Cu y Ni no se han representado por poseer en todos los productos una concentración menor al límite de detección. El tiempo de maduración se ha observado que no tiene prácticamente influencia en el proceso por lo que se ha estimado la media en todos los casos para realizar el análisis del proceso.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.22a.- Resultados de la estabilización con óxido de calcio (5%) y finos de arenas de fundición (5%) y 90% lodo.

Parámetro	Lodo	7 días	28 días	56 días	Media	Coefficiente de variación (%)
Humedad (%)	63,04	52,91	52,49	52,20	52,53	0,55
Volumen (%)	0	13				
Forma física	Lodo	Lodo				
DIN 38414-S4						
pH	8,51	11,92	12,07	11,79	11,93	0,96
Fenoles (mg/l)	35,04	24,81	27,60	24,45	25,62	5,49
COT (mg/l)	103,9	93,81	88,29	100,0	94,03	5,09
Pb (mg/l)	0,16	1,51	0,74	0,26	0,84	61,54
Zn (mg/l)	0,26	2,00	1,05	0,65	1,23	45,91
Elementos constitutivos						
Fe (mg/l)	0,14	1,13	1,07	1,25	1,15	6,51
Si (mg/l)	2,36	0,80	0,78	0,89	0,82	5,81
Mn (mg/l)	0,80	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	1,10
Al (mg/l)	0,16	0,57	0,59	0,83	0,66	17,81
Ca (mg/l)	33,1	278	195	116,6	196,5	33,53
TCLP						
pH	6,27	6,82	6,90	6,87	6,86	0,48
EC ₅₀ (mg/l)	419,9	2.171	1.876	1.441	1.829	16,39
Pb (mg/l)	1,10	0,61	0,39	0,45	0,48	19,21
Elementos no regulados en el TCLP						
Zn (mg/l)	2.206	331	354	422	369	10,47
Elementos constitutivos						
Fe (mg/l)	150	54,70	41,30	18,83	38,28	38,66
Si (mg/l)	31,14	8,29	6,93	7,62	7,61	7,29
Mn (mg/l)	36,0	40,0	32,0	24,0	32,0	20,41
Al (mg/l)	0,10	0,20	0,18	0,03	0,14	55,51
Ca (mg/l)	44,49	1.344	1.293	1.333	1.323	1,66

Tabla 3.22b.- Resultados de la estabilización con óxido de calcio (10%) y finos de arenas de fundición (10%) y 80% lodo.

Parámetro	Lodo	7 días	28 días	56 días	Media	Coefficiente de variación (%)
Humedad (%)	63,04	43,65	43,94	43,44	43,68	0,47
Volumen (%)	0	21				
Forma física	Lodo	Lodo				
DIN 38414-S4						
pH	8,51	12,20	12,38	12,22	12,27	0,66
Fenoles (mg/l)	35,04	19,59	21,11	22,35	21,02	5,37
COT (mg/l)	103,9	76,90	69,22	72,47	72,86	4,32
Pb (mg/l)	0,16	3,73	4,73	3,57	4,01	12,80
Zn (mg/l)	0,26	2,77	2,70	2,06	2,51	12,73
Elementos constitutivos						
Fe (mg/l)	0,14	0,88	0,77	0,57	0,71	18,28
Si (mg/l)	2,36	0,66	0,67	0,86	0,76	10,71
Mn (mg/l)	0,80	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	
Al (mg/l)	0,16	0,20	0,12	0,49	0,27	58,87
Ca (mg/l)	33,1	546	514	348	469	18,49
TCLP						
pH	6,27	10,70	10,83	10,78	10,77	0,50
EC ₅₀ (mg/l)	419,9	5.721	6.908	8.268	6.966	14,94
Pb (mg/l)	1,10	0,25	0,26	0,22	0,24	6,98
Elementos no regulados en el TCLP						
Zn (mg/l)	2.206	0,59	0,53	0,49	0,54	7,66
Elementos constitutivos						
Fe (mg/l)	150	0,12	0,21	0,71	0,35	74,86
Si (mg/l)	31,14	0,05	0,03	0,15	0,08	68,47
Mn (mg/l)	36,0	0,54	0,12	<l.d.	0,22	
Al (mg/l)	0,10	0,20	0,18	0,09	0,16	30,54
Ca (mg/l)	44,49	1.742	1.733	1.598	1.691	3,89

3.- Resultados e interpretación

A continuación se presenta la discusión de los resultados de estabilización con óxido de calcio y finos de arenas, comparando con los resultados de las formulaciones con óxido de calcio sin finos de arenas.

El manejo de las mezclas no ha sido aceptable debido a los bajos porcentajes de óxido de calcio añadidos. En cuanto a la humedad y el aumento del volumen ocupado por las mezclas estabilizadas, los resultados se muestran en la figura 3.30.

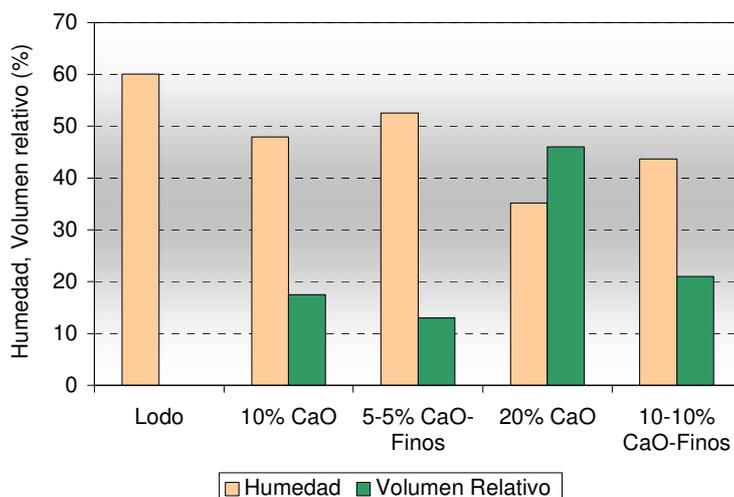


Figura 3.30.-Parámetros físicos en la estabilización con óxido de calcio y finos de arenas de fundición.

La humedad de las mezclas es muy semejante en aquellas mezclas con el mismo porcentaje de cal y aditivos respecto al mismo porcentaje con óxido de calcio sólo. Sin embargo, el volumen ocupado por las mezclas con finos de arenas de fundición es menor que en las mezclas con cal, consiguiéndose, por tanto, mejores resultados de estos parámetros en aquellas mezclas en las que se han utilizado finos de arenas de fundición como aditivo.

En la figura 3.31 se muestra la ecotoxicidad de las mezclas en el lixiviado TCLP. Se observa que es necesario, al menos un 10% de óxido de calcio (con o sin finos de arenas de fundición) para cumplir con el límite de ecotoxicidad de la Normativa Española (BOE, 1989).

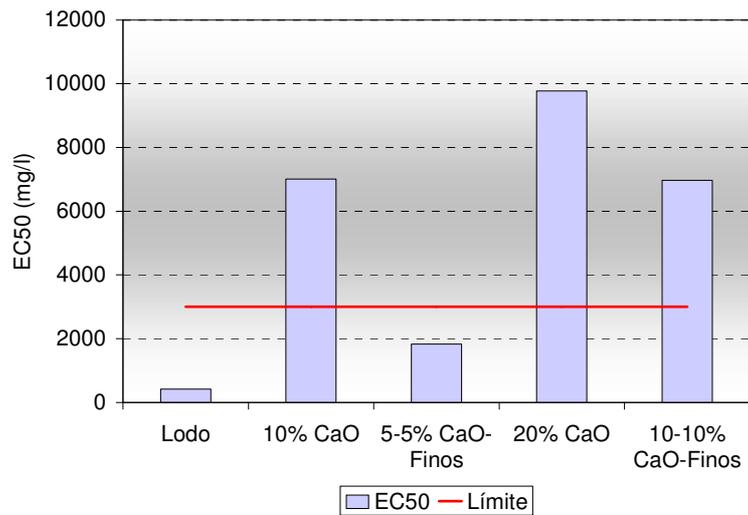


Figura 3.31.-Evaluación de la ecotoxicidad en la estabilización con óxido de calcio y finos de arenas de fundición.

En la figura 3.32 se representa la movilidad de cinc y plomo en el ensayo DIN-S4 que muestra como la adición de finos no mejora apreciablemente el comportamiento de la movilidad de estos metales que superan los valores de residuo inerte y no peligroso en las mezclas estabilizadas con óxido de calcio.

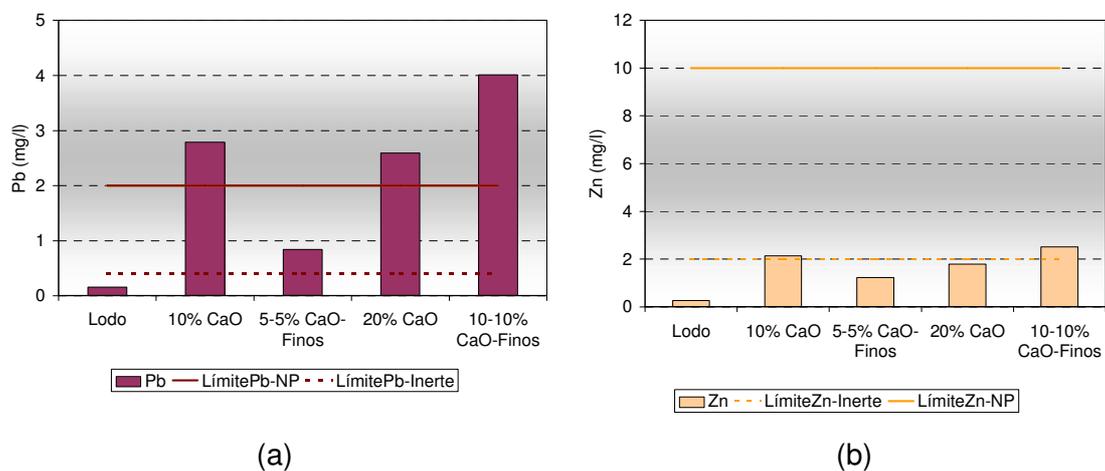


Figura 3.32a y b.- Movilidad de metales legislados en el lixiviado DIN (COM, 1993) en las mezclas con óxido de calcio y finos de arenas de fundición.

En la figura 3.33 se observa, en cambio, como el ensayo TCLP puede ser cumplido con las mezclas residuo/óxido de calcio ampliamente.

3.- Resultados e interpretación

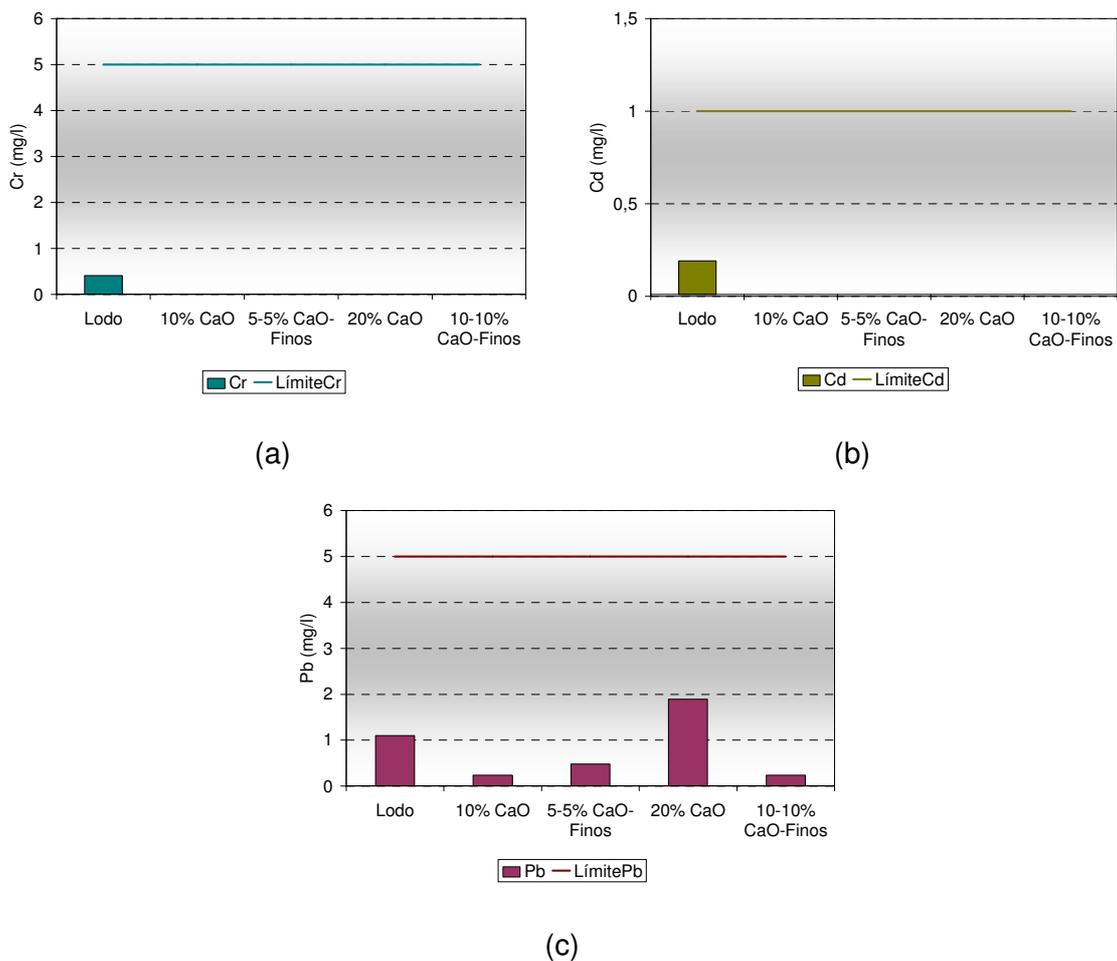


Figura 3.33a, b y c.- Movilidad de metales legislados en el lixiviado TCLP (EPA, 1999) en las mezclas con óxido de calcio y finos de arenas de fundición.

Los resultados del ensayo TCLP para los metales regulados en la Normativa Europea (COM, 1993) cinc y níquel se han representado en la figura 3.34. La concentración de cobre es siempre menor al límite de detección.

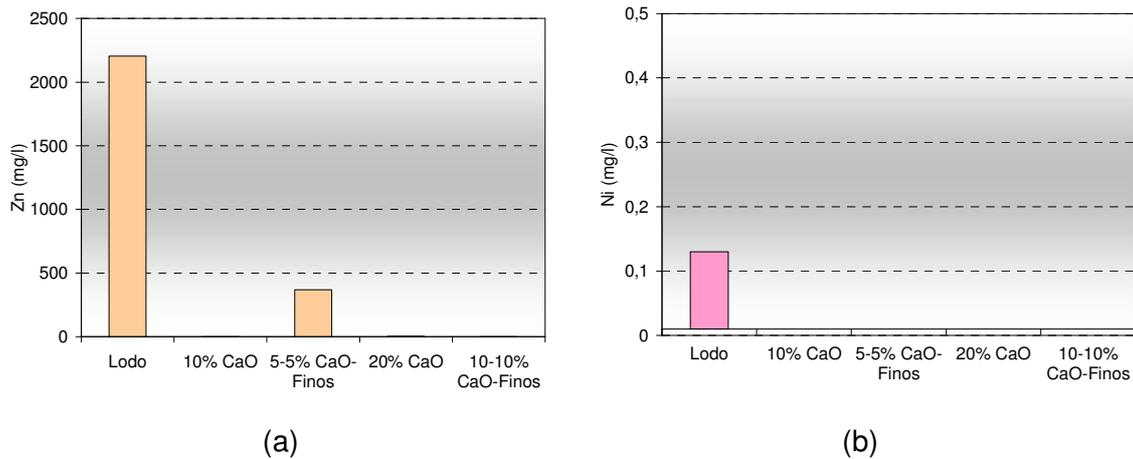


Figura 3.34a y b.- Movilidad de los metales no regulados en el TCLP en las mezclas con óxido de calcio y finos de arenas de fundición.

Únicamente se observa una concentración elevada en el caso del cinc en la mezcla con 5% finos de arenas y 5% óxido de calcio. La ecotoxicidad tan elevada de esta mezcla puede ser debida a este hecho.

En cuanto a los elementos constitutivos, no se observan diferencias significativas al sustituir parte del óxido de calcio por finos de arenas de fundición.

El porcentaje de eliminación de carbono orgánico total y fenoles en las mezclas estabilizadas con óxido de calcio y finos de arenas de fundición en comparación con las mezclas con óxido de calcio sólo, se presenta en la figura 3.35.

En las mezclas con finos de arena los fenoles se movilizan con mayor dificultad que en las mezclas con óxido de calcio sin finos. Sin embargo, la concentración de carbono orgánico total presenta ligeramente mejores resultados en las mezclas con finos como aditivo, aunque los resultados son muy similares en ambos casos.

3.- Resultados e interpretación

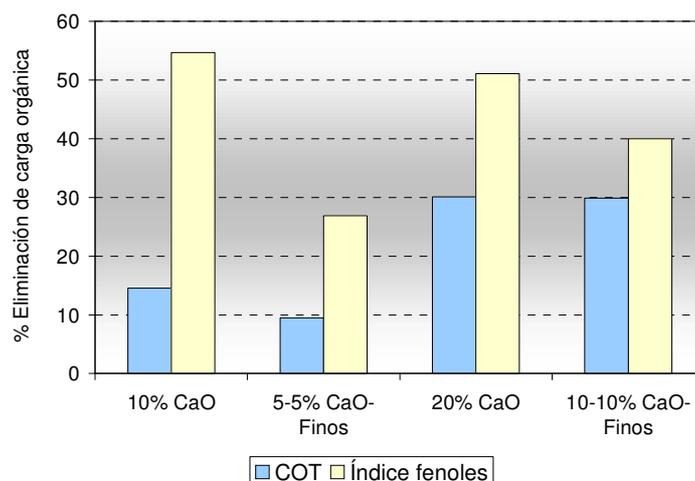


Figura 3.35.- Evolución de la carga orgánica en la estabilización con óxido de calcio y finos de arenas de fundición.

Teniendo en cuenta la variable del manejo del producto estabilizado se concluye que la mezcla requiere porcentajes de óxido de calcio superiores al 30% para conseguir un manejo aceptable. Con el fin de amortiguar los efectos del elevado valor de pH y disminuir la movilidad de Zn y Pb en los lixiviados y mejorar el mezclado y los parámetros físicos de las mezclas, se han estudiado formulaciones con una proporción 30/70 óxido de calcio/lodo añadiendo 10, 30 y 50% de finos de arenas de fundición.

Los resultados al cabo de 7 y 28 días de maduración se muestran en las tablas 3.23a y b.

Tabla 3.23a.- Resultados de la influencia de los finos en las mezclas con 30% de óxido de calcio, ensayo DIN-S4.

Parámetro	Lodo	0% Finos		10% Finos		30% Finos		50% Finos	
		día 7	día 28	día 7	día 28	día 7	día 28	día 7	día 28
Humedad (%)	59,82	20,25	20,70	24,16	24,24	18,95	18,80	14,08	15,60
Volumen (%)	0	20,5	14,5	30,1	26,5	32,5	34,9	49,4	44,6
Forma física	Lodo	Granular		Granular		Granular		Granular	
pH	9,20	12,62	12,55	12,61	12,56	12,60	12,48	12,54	12,55
COT (mg/l)	105,3	55,47	47,43	51,81	49,17	34,64	26,00	22,46	17,01
Fenoles (mg/l)	35,4	12,14	11,94	11,56	11,65	9,14	7,27	4,29	3,63
CN ⁻ (mg/l)	0,139	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb (mg/l)	<l.d.	1,53	1,62	1,08	0,98	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	<l.d.	2,25	2,22	2,69	2,07	2,53	2,22	2,83	2,58
Elementos constitutivos									
Fe (mg/l)	0,12	0,61	0,58	0,57	0,52	0,29	0,27	0,10	0,15
Si (mg/l)	0,63	0,02	0,65	<l.d.	0,57	<l.d.	1,75	<l.d.	0,44
Mn (mg/l)	0,08	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,06	0,25	0,58	0,18	0,60	0,10	0,67	0,20	0,81
Ca (mg/l)	23,82	575	785	581	760	498	699	459	662

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.23b.- Resultados de la influencia de los finos en las mezclas con 30% de óxido de calcio, ensayo TCLP.

Parámetro	Lodo	0% Finos		10% Finos		30% Finos		50% Finos	
		día	día	día	día	día	día	día	día
		7	28	7	28	7	28	7	28
pH	6,39	12,52	12,72	12,43	12,70	12,51	12,68	12,36	12,64
EC ₅₀ (mg/l)	396	7.570	3.934	10.118	6.915	13.020	9951	12.685	10.884
Pb (mg/l)	0,49	2,65	1,60	0,78	1,23	0,14	<l.d.	0,70	<l.d.
Elementos no regulados en TCLP									
Zn (mg/l)	1.958	3,07	2,65	3,10	2,78	2,34	3,11	2,57	3,00
Elementos constitutivos									
Fe (mg/l)	272	0,39	0,25	0,33	0,28	0,13	0,16	0,18	0,10
Si (mg/l)	29,50	0,36	0,80	0,49	0,73	1,10	0,51	0,27	0,55
Mn (mg/l)	27	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,17	0,68	0,50	0,24	0,61	0,17	0,63	1,03	0,75
Ca (mg/l)	109,3	1.627	2.511	1.412	2.357	1.437	2.425	1.384	2.275

Los resultados al cabo de 7 y 28 días son similares, excepto en los parámetros orgánicos cuyos resultados mejoran con el tiempo de maduración. A continuación se comentan los resultados obtenidos tras 7 días de maduración.

El manejo de las muestras ha sido muy satisfactorio en todos los casos, consiguiéndose un producto en forma granular. Además, se observa una mejora en la menor adhesión de la cal a las paredes y paletas y, por tanto, una mayor calidad de mezcla en el caso de utilizar finos de arenas de fundición como aditivo.

En todas las mezclas estudiadas aparecen concentraciones de cianuros inferiores al límite legislado en residuos inertes (0,1 mg/l).

Los resultados de humedad y volumen relativo se muestran en la figura 3.36.

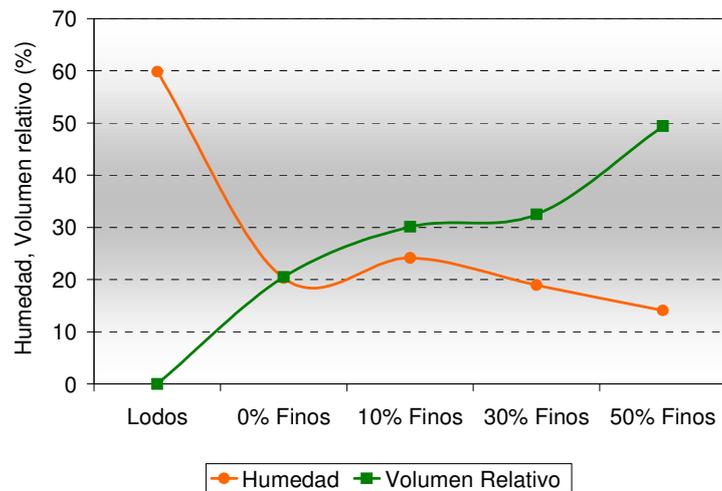


Figura 3.36.- Evolución de los parámetros físicos con el porcentaje de finos en las mezclas con 30% de óxido de calcio.

La humedad de las mezclas con finos de fundición sigue una tendencia prácticamente lineal. Sin embargo, en la mezcla con óxido de calcio sin finos, la humedad es menor, debido a que los finos de fundición disminuyen la evaporación e hidratación del óxido de calcio.

En cuanto al volumen relativo de las mezclas, éste es mayor al aumentar el porcentaje de finos añadido, como cabe esperar, ya que estamos aumentando la masa total de la mezcla.

La utilización de finos de arenas de fundición en las mezclas estabilizadas con óxido de calcio mejora los siguientes parámetros físicos: volumen relativo, menores pérdidas de volátiles y mejor mezclado por actuar como abrasivo de la cal adherida a las paredes de la mezcladora. Sin embargo, se produce un efecto negativo en la humedad de las mezclas, consiguiéndose humedades superiores a las mezclas con óxido de calcio únicamente.

Los resultados de ecotoxicidad de las mezclas con óxido de calcio en porcentajes 30/70 cal/lodo con finos de arenas de fundición están representados en la figura 3.37.

3.- Resultados e interpretación

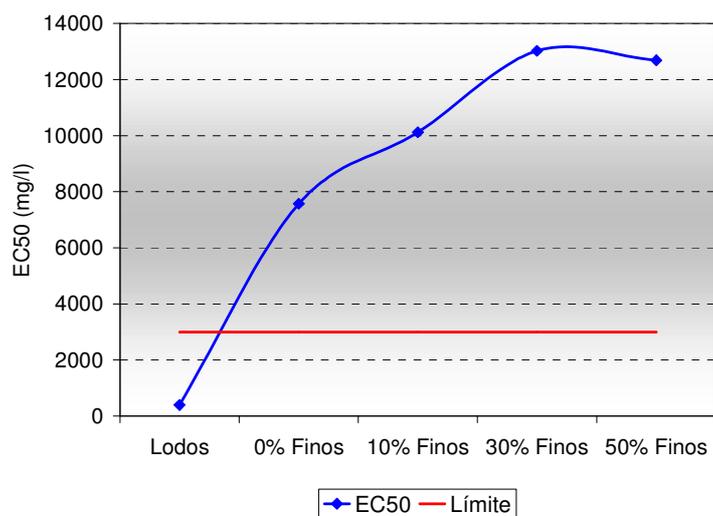


Figura 3.37.- Evolución de la ecotoxicidad con el porcentaje de finos en las mezclas con 30% de óxido de calcio.

Los resultados son no ecotóxicos en todas las mezclas, potenciándose dicho carácter al aumentar el porcentaje de finos añadido, hasta llegar a una zona que se aprecia como estable a partir de un 30% finos.

La concentración de cinc y plomo en el lixiviado DIN y plomo en el lixiviado TCLP se ha representado en las figuras 3.37 y 3.38, respectivamente.

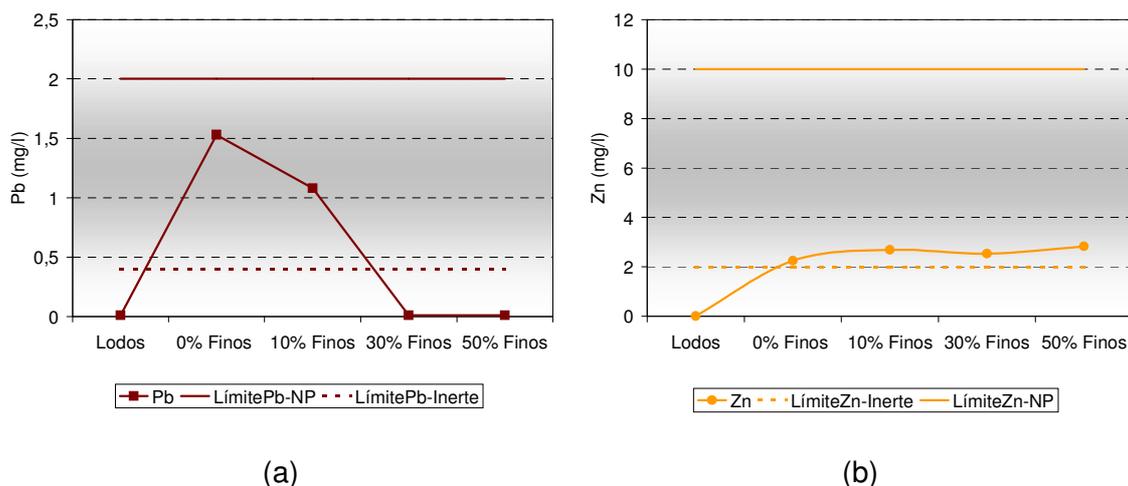


Figura 3.37a y b.- Movilidad de metales regulados en el lixiviado DIN (COM, 1993) en las mezclas con 30% óxido de calcio y finos de arenas de fundición.

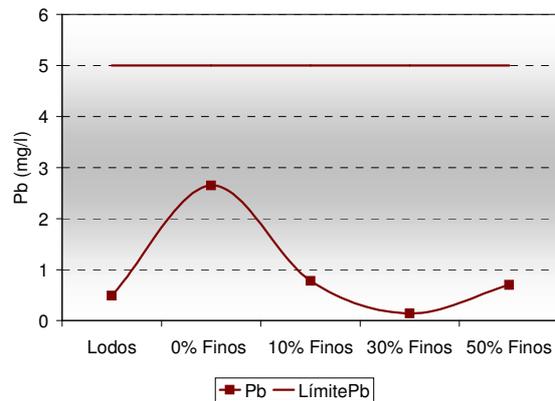


Figura 3.38.- Movilidad de plomo en el lixiviado TCLP (EPA, 1999) en las mezclas con 30% óxido de calcio y finos de arenas de fundición.

Los resultados de movilidad de metales en el lixiviado TCLP son satisfactorios en todas las mezclas, mejorando en las mezclas con finos de arenas de fundición respecto a las mezclas con óxido de calcio sin este aditivo.

Las mezclas con óxido de calcio y finos de arenas de fundición no son inertes, aunque son no peligrosas respecto al cinc y plomo en el lixiviado DIN. Por otro lado, las mezclas con 30 y 50% finos de arenas presentan concentraciones de plomo inferiores al límite legislado para residuos inertes, pero no para el cinc.

La figura 3.39 muestra los resultados de carbono orgánico y fenoles en las mezclas analizadas. Se ha representado el límite de índice de fenol legislado para residuos inertes (COM, 1993).

3.- Resultados e interpretación

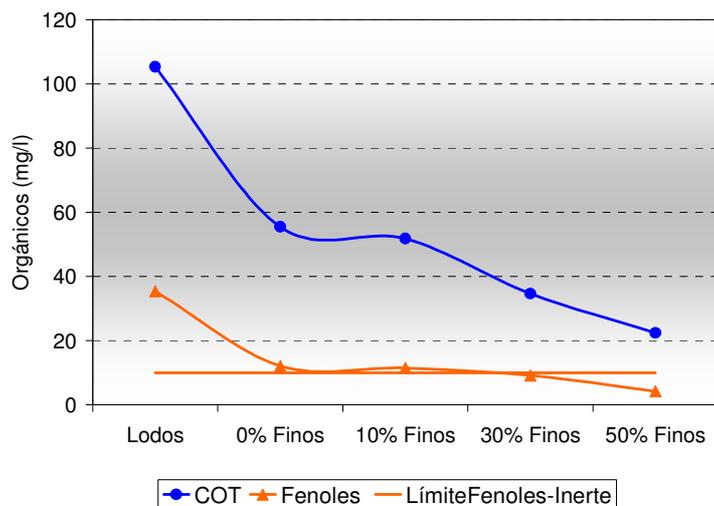


Figura 3.39.- Evolución de la carga orgánica con el porcentaje de finos en las mezclas con 30% de óxido de calcio.

La evolución observada es que al aumentar el porcentaje de finos de fundición se produce una disminución en la carga orgánica. Sin embargo, puede constatarse que la adición de finos sólo produce un efecto de dilución y no de retención, según la figura 3.39. Para conseguir mezclas inertes respecto al índice de fenol son necesarios porcentajes de finos de arenas de fundición mayores o iguales al 30%.

3.4.2.- Estabilización/solidificación con cemento Portland y finos de arenas de fundición

En primer lugar, se han llevado a cabo experimentos con lodo de fundición y cemento Portland como agente aglomerante. Se han realizado dos experimentos E/S con 30% cemento Portland y 70% lodo para estudiar la influencia de la variabilidad de los lodos de fundición en el proceso E/S. Los lodos de fundición varían fundamentalmente en la concentración de carga orgánica y humedad, estando ambas relacionadas entre sí. Se han realizado las mezclas con dos lodos de características extremas en esos parámetros. Los resultados se muestran en la tabla 3.24.

Tabla 3.24.- Resultados de estabilización/solidificación con cemento Portland.

Parámetro	30%-70% Cemento-Lodo I		30%-70% Cemento-Lodo II	
	7 días	28 días	7 días	28 días
Humedad (%)	29,87	29,18	38,45	38,31
Volumen (%)	-39,8	-27,7	-26,1	-32,5
Forma física	Monolito		Monolito	
DIN 38414-S4				
pH	12,01	12,39	12,13	12,00
COT (mg/l)	33,8	30,1	75,72	75,14
Fenoles (mg/l)	6,25	5,98	21,35	19,16
CN ⁻ (mg/l)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Zn (mg/l)	1,99	1,79	1,33	1,02
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,16
TCLP				
pH	11,63	11,95	11,76	11,65
EC ₅₀ (mg/l)	29.320	27.180	8.073	6.845
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	1,80	1,86	0,67	0,66

Lodo I: humedad: 47,49%; COT: 45,3 mg/l; Fenoles: 9,95 mg/l; CN⁻: 0,136 mg/l; Zn-DIN: <l.d.; Pb-DIN: <l.d.; EC₅₀: 769 mg/l; Zn-TCLP: 1.988 mg/l; Pb-TCLP: <l.d.

Lodo II: humedad: 59,82%; COT: 105,3 mg/l; Fenoles: 35,4 mg/l; CN⁻: 0,139 mg/l; Zn-DIN: <l.d.; Pb-DIN: <l.d.; EC₅₀: 396 mg/l; Zn-TCLP: 1.958 mg/l; Pb-TCLP: 0,49 mg/l.

De los resultados de las mezclas E/S se observa que el contenido de humedad, COT y fenoles del lodo tiene una incidencia directamente proporcional a la ecotoxicidad y la movilidad de la carga orgánica de la mezcla. La concentración de metales, sin embargo, es muy semejante en ambos casos.

3.- Resultados e interpretación

Hay que destacar que el porcentaje de humedad, COT y fenoles depende básicamente de las condiciones de operación de las etapas de separación, decantación y filtración del lodo de fundición.

En segundo lugar, se ha llevado a cabo el estudio de la utilización de finos de arenas de fundición como aditivo al cemento Portland. Los experimentos realizados contienen una relación 3/7 cemento/lodo y los mismos porcentajes de finos de arenas que las mezclas con óxido de calcio, aumentando a 20, 40 y 60% de finos de arenas de fundición con el objeto de mejorar la evolución de la ecotoxicidad frente al porcentaje de aditivo. Los objetivos de la E/S con cemento Portland y finos de arenas de fundición son los siguientes: mejorar las propiedades físicas de las mezclas y, si es posible, conseguir la solidificación de las mismas, estudiar el efecto de retención de materia orgánica por el óxido de calcio respecto de otro aglomerante menos utilizado para este fin y disminuir el valor de pH tan alcalino detectado en las mezclas con óxido de calcio, añadiendo otros óxidos al proceso, como los contenidos en el cemento.

En la bibliografía se han encontrado resultados satisfactorios de residuos con sustancias tóxicas orgánicas e inorgánicas inmovilizadas con cemento Portland como principal aglomerante (Vipulanandan, 1995; Owens y Stewart, 1996; Chang et al, 1999; Hebatpuria et al, 1999a y b). En el caso de lodos de fundición, estos resultados se mejoran con la adición de arenas de fundición a los productos estabilizados (Van Note et al, 1985).

En las tablas 3.25a y b se recogen los resultados obtenidos. Los datos en negrita son parámetros legislados, en rojo se han puesto aquellos parámetros que no cumplen los límites de residuo no peligroso (COM, 1993; EPA, 1999) y en marrón aquellos que, cumpliendo el límite de residuo no peligroso, no cumplen el límite de inerte (COM, 1993).

El tiempo de maduración de las mezclas mejora el proceso en todos los casos. El índice de fenol, por ejemplo, puede explicarse su mayor retención con el tiempo por la formación de fenolato cálcico menos soluble en agua que el fenol (Vogel y Schmidt, 1994).

Tabla 3.25a.- Resultados de las mezclas con cemento Portland y finos de arenas.

Parámetro	Lodo	0% Finos		10% Finos		30% Finos		50% Finos	
		7	28	7	28	7	28	7	28
Humedad, %	59,82	38,45	38,31	33,96	32,88	27,84	27,94	20,33	20,26
Volumen, %	0	-26,1	-32,5	-21,4	-31,3	24,1	14,5	33,2	26,5
Forma física	Lodo	Monolito		Monolito		Granular		Granular	
DIN 38414-S4									
pH	9,20	12,13	12,00	12,06	11,82	12,01	11,86	12,21	11,97
COT (mg/l)	105,3	75,72	75,14	74,14	64,26	47,83	50,58	25,37	20,69
Fenoles (mg/l)	35,4	21,35	19,16	19,15	18,42	9,58	10,42	5,55	3,97
CN ⁻ (mg/l)	0,139	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	0,16	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	<l.d.	1,33	1,02	0,93	1,07	0,86	1,13	0,45	0,60
Elementos constitutivos									
Fe (mg/l)	0,12	0,86	0,80	1,13	1,35	0,62	0,78	0,26	0,37
Si (mg/l)	0,63	0,91	1,77	1,09	1,91	1,34	2,38	2,00	4,04
Mn (mg/l)	0,08	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,06	10,29	5,79	4,88	5,12	6,49	5,67	0,92	1,91
Ca (mg/l)	23,82	101,8	134,8	66,75	80,90	45,61	59,90	106,1	140,8
TCLP									
pH	6,39	11,76	11,65	11,75	11,62	11,58	11,41	10,03	9,34
EC ₅₀ (mg/l)	396	8.073	6.845	5.673	5.938	9.465	21.964	42.870	37.660
Pb (mg/l)	0,49	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Elementos no regulados en TCLP									
Zn (mg/l)	1.958	0,67	0,66	0,54	0,47	0,17	0,15	<l.d.	<l.d.
Elementos constitutivos									
Fe (mg/l)	272	0,12	0,17	0,24	0,30	0,16	0,18	0,12	0,12
Si (mg/l)	29,50	0,60	1,41	1,09	1,86	2,16	3,60	6,37	7,66
Mn (mg/l)	27	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,07
Al (mg/l)	0,17	0,40	0,66	0,60	0,61	0,37	0,77	0,54	0,60
Ca (mg/l)	109,3	1.384	1.953	1.358	1.925	1.404	1.999	1.369	1.904

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.25b.- Resultados de las mezclas con cemento Portland y finos de arenas.

Parámetro	Lodo	20% Finos		40% Finos		60% Finos	
		7	28	7	28	7	28
Humedad (%)	59,82	32,02	32,28	24,28	23,32	17,88	15,37
Volumen (%)	0	-15,7	-18,1	20,5	14,5	36,1	38,6
Forma física	Lodo	Monolito		Granular		Granular	
DIN 38414-S4							
pH	9,20	12,17	12,33	12,34	12,53	12,35	12,47
COT (mg/l)	105,3	54,08	48,15	35,53	23,78	24,74	18,04
Fenoles (mg/l)	35,4	14,36	13,39	7,20	5,91	3,07	1,39
CN ⁻ (mg/l)	0,139	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	0,21	<l.d.	0,17	<l.d.	0,20
Zn (mg/l)	<l.d.	0,81	0,74	1,10	0,85	0,17	0,11
Elementos constitutivos							
Fe (mg/l)	0,12	0,79	0,75	0,40	0,35	0,30	0,18
Si (mg/l)	0,63	1,82	3,10	1,89	2,38	2,90	5,69
Mn (mg/l)	0,08	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,06	8,12	2,89	1,49	2,05	1,47	2,50
Ca (mg/l)	23,82	72,36	84,97	165,0	153,7	179,5	116,7
TCLP							
pH	6,39	11,60	12,11	11,15	11,51	7,75	8,36
EC ₅₀ (mg/l)	396	10.992	11.316	20.600	30.290	54.180	114.067
Pb (mg/l)	0,49	0,23	0,39	0,19	0,38	0,32	0,37
Elementos no regulados en TCLP							
Zn (mg/l)	1.958	0,27	0,35	<l.d.	0,04	7,33	1,28
Elementos constitutivos							
Fe (mg/l)	272	0,09	0,13	0,11	0,12	0,07	0,09
Si (mg/l)	29,50	1,94	1,82	8,13	6,85	19,05	14,11
Mn (mg/l)	27	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	4,08	2,40
Al (mg/l)	0,17	0,19	0,50	0,26	0,63	0,23	0,53
Ca (mg/l)	109,3	1.926	1.898	1.887	1.754	1.841	1.841

A continuación se expone la discusión de los resultados obtenidos, comparándolos con los obtenidos con cal y finos de arenas de fundición en los mismos porcentajes.

El aspecto físico de las muestras con cemento ha sido el siguiente: aquellas muestras con 10% de finos o menor porcentaje se presentan como monolitos frágiles, aumentando la dureza en las mezclas con 10% finos; sin embargo, en las muestras con mayores porcentajes de finos de arenas tienen formas granulares.

Todas las mezclas con cal o cemento, finos de arenas de fundición y porcentajes de lodo menores o iguales al 70% tienen concentraciones de cianuros dentro de los límites legales para residuos inertes.

En las figuras 3.40 y 3.41 se indican los resultados de humedad y volumen relativo en comparación con las mezclas en las que se han utilizado óxido de calcio en vez de cemento como agente estabilizante.

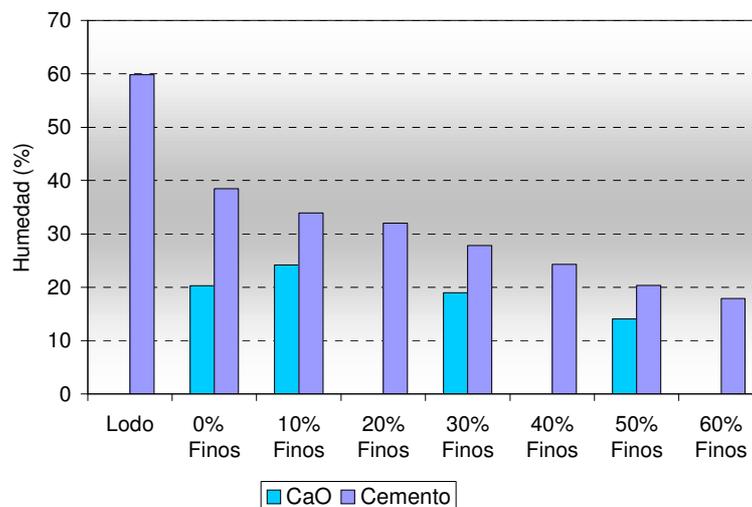


Figura 3.40.- Evolución de la humedad en la estabilización/solidificación con cal o cemento y finos de arenas de fundición.

3.- Resultados e interpretación

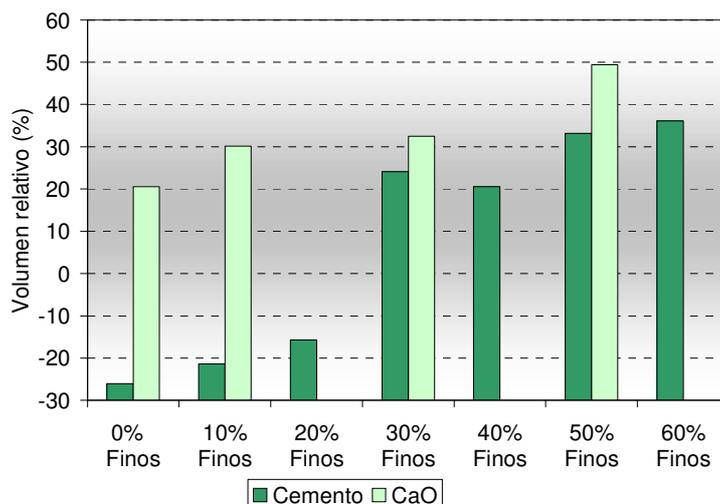


Figura 3.41.- Evolución del volumen relativo en la estabilización/solidificación con cal o cemento y finos de arenas de fundición.

La humedad de las mezclas con cemento es ligeramente superior a las mezclas con óxido de calcio. Este hecho es debido al agua de evaporación y de hidratación del óxido de calcio. Se observa que, al aumentar el porcentaje de finos como aditivo, se consiguen valores más cercanos de humedad en los dos casos (óxido de calcio y cemento), por tanto, los finos de arenas de fundición amortiguan los efectos de evaporación e hidratación de la cal.

En las mezclas con cemento Portland y finos de arenas de fundición se observa una tendencia prácticamente lineal, en función de la cantidad de finos adicionada. En la figura 3.42 se ha representado la humedad en función del porcentaje de finos.

Los resultados de volumen relativo son mucho más satisfactorios en las mezclas con cemento, produciéndose una disminución del volumen de las muestras cuando se utilizan proporciones de finos inferiores o iguales al 10% (figura 3.41).

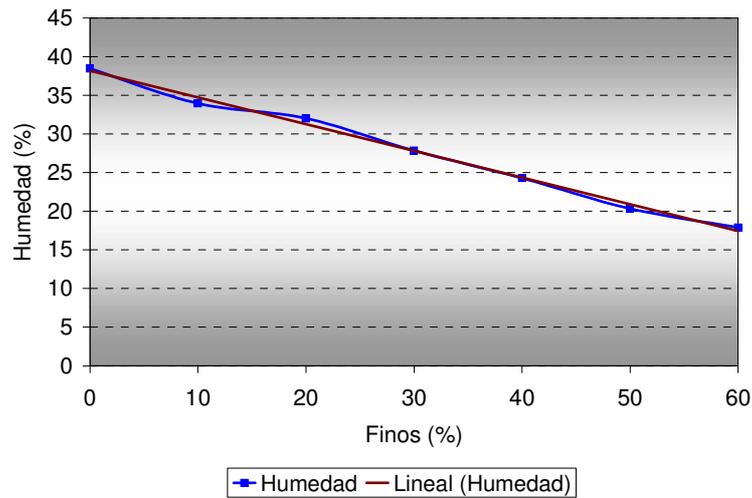


Figura 3.42.- Humedad de las mezclas E/S con cemento en función del porcentaje de finos.

La ecuación con su correspondiente regresión ha sido la siguiente:

$$\% \text{ Humedad} = 38,2 - 0,345 * (\% \text{ finos})$$

$$R = 0,995$$

En la figura 3.43 se ha representado el porcentaje de volumen relativo respecto al porcentaje de lodo en todas las mezclas con óxido de calcio, cemento Portland y finos de arenas de fundición con el objeto de determinar la evaluación ambiental del proceso E/S respecto a esta variable física.

3.- Resultados e interpretación

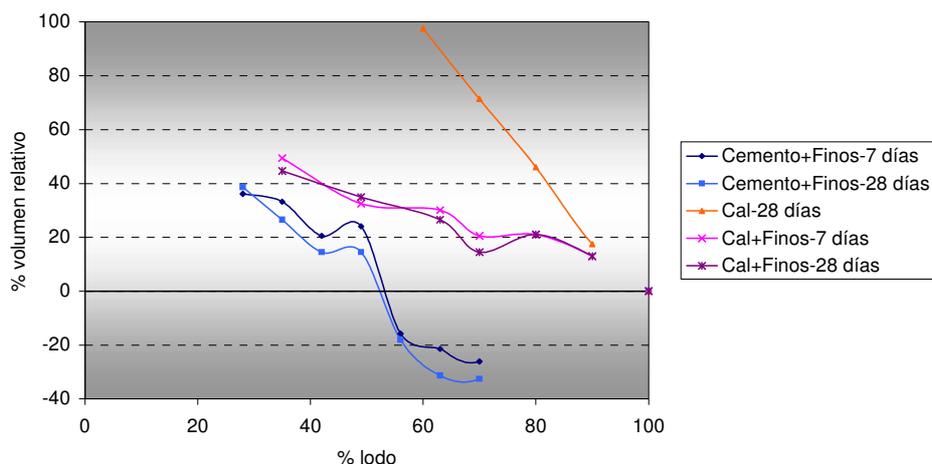


Figura 3.43.- Evolución del volumen relativo frente al porcentaje de lodo en el proceso de estabilización/solidificación.

En todas las mezclas con cal (con y sin finos de arenas de fundición) se consiguen mayores volúmenes relativos con respecto al volumen ocupado por la misma masa de lodo de fundición. En este caso, todas las mezclas obtenidas en las formulaciones de E/S con óxido de calcio son granulares, en forma de partículas muy finas.

En las mezclas con cemento y finos de fundición, sin embargo, se observa que, aquellas formulaciones con más de un 50% de lodo en su composición, son monolíticas y el volumen ocupado por las mismas es menor que en el residuo original (lodo de fundición). Las mezclas con menos de un 50% de lodo son granulares y el volumen ocupado por ellas es mayor que el volumen ocupado por la misma masa de lodo de fundición.

Para evaluar ambientalmente el proceso E/S respecto a la característica de ecotoxicidad, se ha representado ésta respecto al límite legislado de 3.000 mg/l (BOE, 1989), frente al porcentaje de lodo en las diferentes formulaciones con cal o cemento y finos de arenas de fundición. Los resultados se exponen en la figura 3.44.

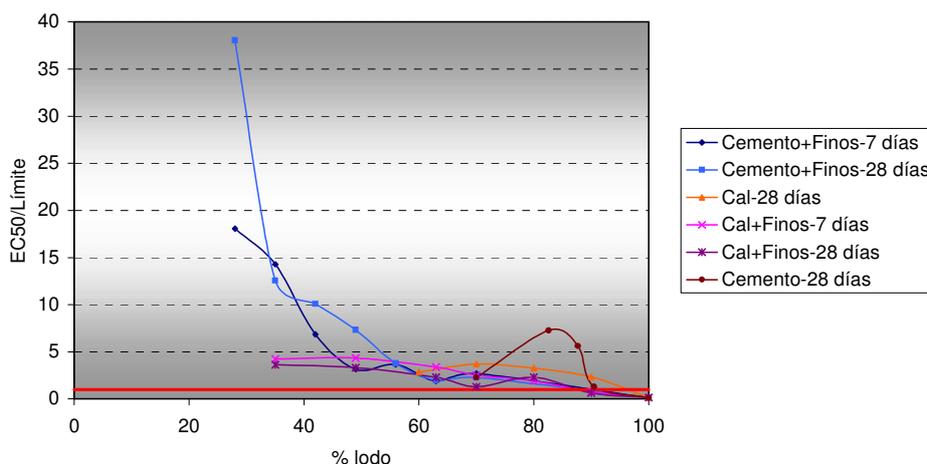


Figura 3.44.- Evolución de la ecotoxicidad respecto al límite legislado frente al porcentaje de lodo en el proceso E/S.

La ecotoxicidad en todas las mezclas con óxido de calcio, ya sea utilizando finos de arenas de fundición o no, nunca superan el valor de 12.000 mg/l (4 veces el límite legislado). Se observa que las mezclas con cal sin finos son menos ecotóxicas que las mezclas con cal y finos para el mismo porcentaje de lodo, aunque nunca superando ese valor. En las mezclas con óxido de calcio y finos de arenas de fundición, el tiempo de curado tiene una incidencia negativa. Sin embargo, en las mezclas con cemento y finos de arenas de fundición, al ir disminuyendo el porcentaje de lodo en las mismas, se consiguen mejores ecotoxicidades llegando incluso a unas 40 veces el límite legislado (unos 120.000 mg/l) para un 30% lodo. Los resultados de ecotoxicidad en las mezclas monolíticas (con más de un 50% lodo) son muy semejantes a los de las mezclas con cal y finos. Para valores inferiores de porcentaje de lodo (mezclas granulares) se consiguen ecotoxicidades muy satisfactorias, siendo mejores al aumentar el tiempo de curado de las mezclas.

Como conclusión general se obtiene que, en todas las mezclas con cemento o cal, ya sea utilizando finos de arenas de fundición o no, se consiguen residuos no peligrosos respecto a la característica de ecotoxicidad, siempre que el porcentaje de lodo sea menor o igual al 90%.

Para determinar la evaluación ambiental del proceso E/S con óxido de calcio o cemento Portland y finos de arenas de fundición en cuanto a la movilidad de metales,

3.- Resultados e interpretación

en las figuras 3.45 a 3.50 se ha representado la concentración de cinc y plomo en los lixiviados DIN y TCLP, respecto al límite legislado para residuos no peligrosos y residuos inertes, frente al porcentaje de lodo existente en las mezclas. En el caso del cinc en el TCLP se ha representado la concentración tal cual por no existir límite legislado en la normativa U.S: EPA.

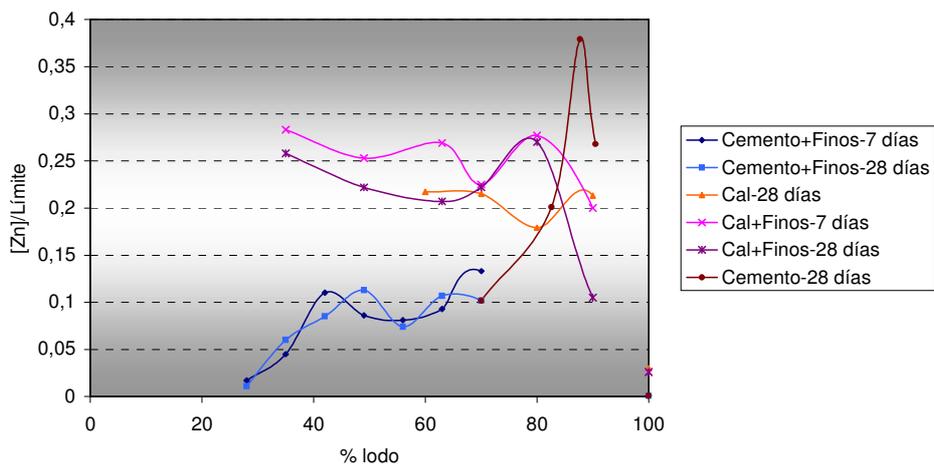


Figura 3.45.- Evolución de la movilidad de cinc en el lixiviado DIN respecto al límite legislado en residuo no peligroso frente al porcentaje de lodo en el proceso E/S.

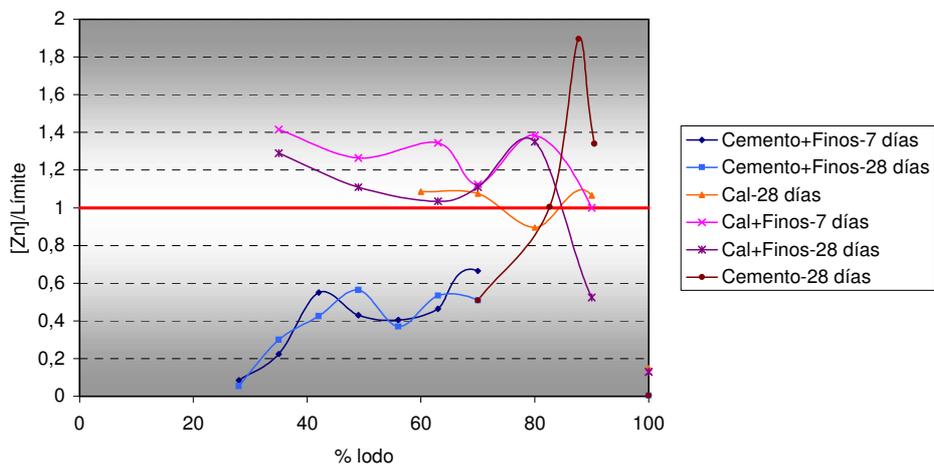


Figura 3.46.- Evolución de la movilidad de cinc en el lixiviado DIN respecto al límite legislado en residuo inerte frente al porcentaje de lodo en el proceso E/S.

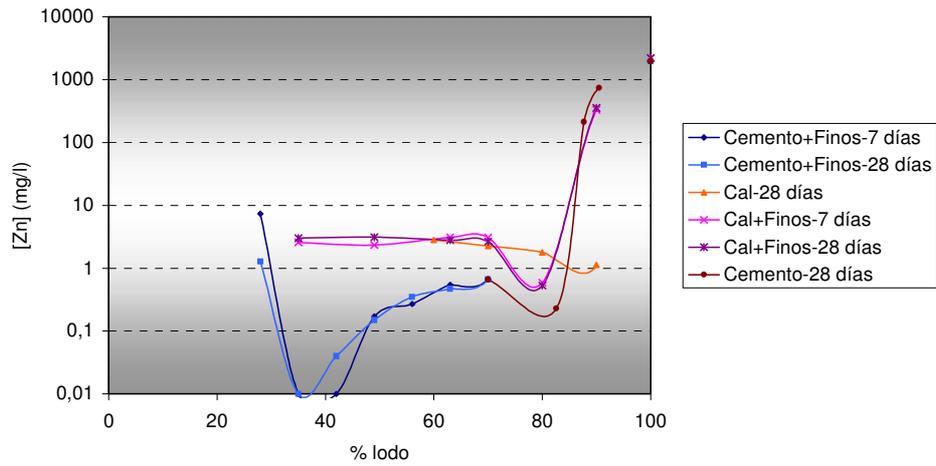


Figura 3.47.- Evolución de la movilidad de cinc en el lixiviado TCLP frente al porcentaje de lodo en el proceso E/S.

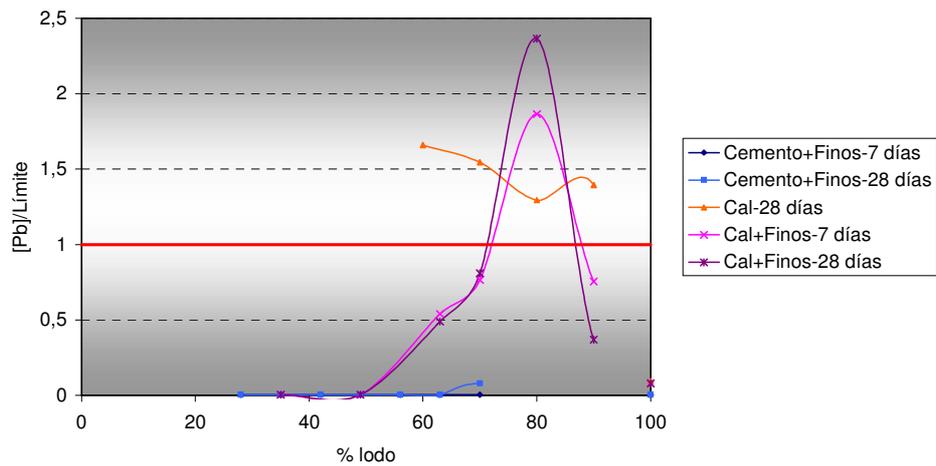


Figura 3.48.- Evolución de la movilidad del plomo en el lixiviado DIN respecto al límite legislado en residuo no peligroso frente al porcentaje de lodo en el proceso E/S.

3.- Resultados e interpretación

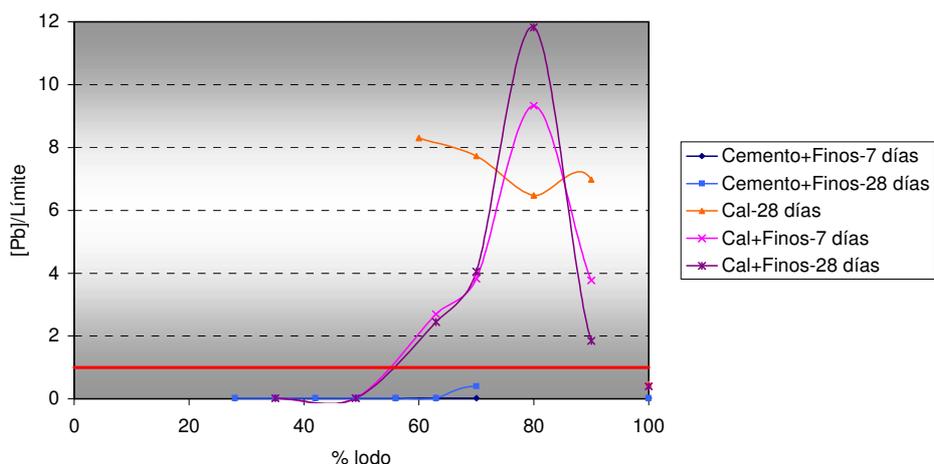


Figura 3.49.- Evolución de la movilidad del plomo en el lixiviado DIN respecto al límite legislado en residuo inerte frente al porcentaje de lodo en el proceso E/S.

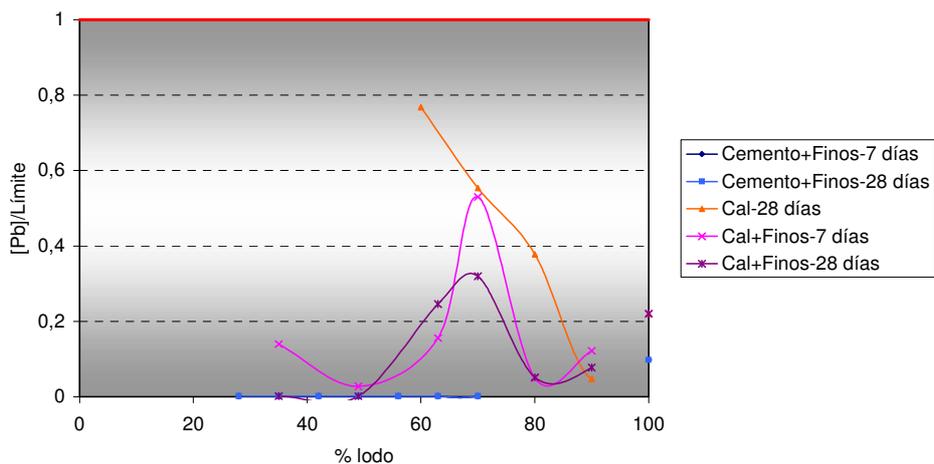


Figura 3.50.- Evolución de la movilidad del plomo en el lixiviado TCLP respecto al límite legislado frente al porcentaje de lodo en el proceso E/S.

La concentración de cinc en el lixiviado DIN en las mezclas con cemento y finos de arenas de fundición son cercanas a 1 mg/l (0,5 veces el límite legislado para residuo inerte) o menores en todo el rango de porcentaje de lodo (figuras 3.45 y 3.46). En el lixiviado TCLP (figura 3.47) se observa una disminución en la concentración de cinc para porcentajes mayores de 50% (mezclas monolíticas) siendo mayores de 1 mg/l cuando el porcentaje de lodo es inferior al 50% (mezclas granulares). De nuevo se

observa el efecto de interacción finos - cemento en valores inferiores al 50% lodo en función de la forma física de las mezclas, en este caso repercute en el valor de pH del lixiviado TCLP y, debido a esto, la concentración de cinc en el lixiviado aumenta.

El cemento y los aditivos puzolánicos, como son los finos de arenas de fundición, se han demostrado muy efectivos en la retención de cinc en procesos E/S con todo tipo de residuos (Andrés e Irabien, 1994a y b; Taylor y Fuessle, 1994; Balzamo et al, 1996).

En las formulaciones con óxido de calcio, la concentración de cinc se mantiene siempre en el mismo valor en todo el rango de porcentaje de residuo, tanto en el lixiviado DIN como en el TCLP (figuras 3.45 – 3.47). En el lixiviado DIN este valor es superior al límite legislado para residuos inertes (figura 3.46).

La concentración de plomo en las mezclas con cemento y finos para porcentajes de lodo menores del 60% (mezclas granulares) es muy baja, tanto en el lixiviado DIN como en el TCLP (figuras 3.48 – 3.50). Sin embargo, esta concentración aumenta con el tiempo de maduración, tal y como se ha demostrado también anteriormente en la literatura (Taylor y Fuessle, 1994). En las mezclas con óxido de calcio se observan concentraciones de plomo superiores a los límites propuestos en el lixiviado DIN, tanto para residuos no peligrosos como en residuos inertes (figuras 3.48 y 3.49). En el TCLP se cumple el límite legislado en residuos no peligrosos en todo el intervalo de porcentaje de lodo (figura 3.50).

Como conclusión se obtiene que, en el lixiviado DIN, todas las mezclas con óxido de calcio como agente aglomerante no cumplen los límites de residuo no peligroso para el plomo y de residuo inerte para el cinc, excepto en aquellas mezclas con 90% lodo, las cuales cumplen los límites de residuo no peligroso (figuras 3.45 y 3.48) pero no los de residuo inerte en el plomo (figura 3.49) aunque sí en el cinc (figura 3.46). Para conseguir residuos no peligrosos e incluso inertes en el caso de cal como agente aglomerante se necesitaría contrarrestar el valor de pH tan alcalino del óxido de calcio con algún aditivo, pero se necesitaría un gran porcentaje de aditivo para neutralizar dicho efecto. Sin embargo, con el uso de cemento Portland como agente aglomerante en el mismo porcentaje se cumple siempre los límites propuestos para residuos no

3.- Resultados e interpretación

peligrosos y para residuos inertes, en cuanto a concentración de metales cinc y plomo (figuras 3.45 – 3.50).

Por otro lado, los parámetros que recogen el contenido de materia orgánica, COT e índice de fenol respecto al límite legislado para residuos no peligrosos y para residuos inertes, frente al porcentaje de lodo en las mezclas E/S, se ha mostrado en las figuras 3.51 – 3.53.

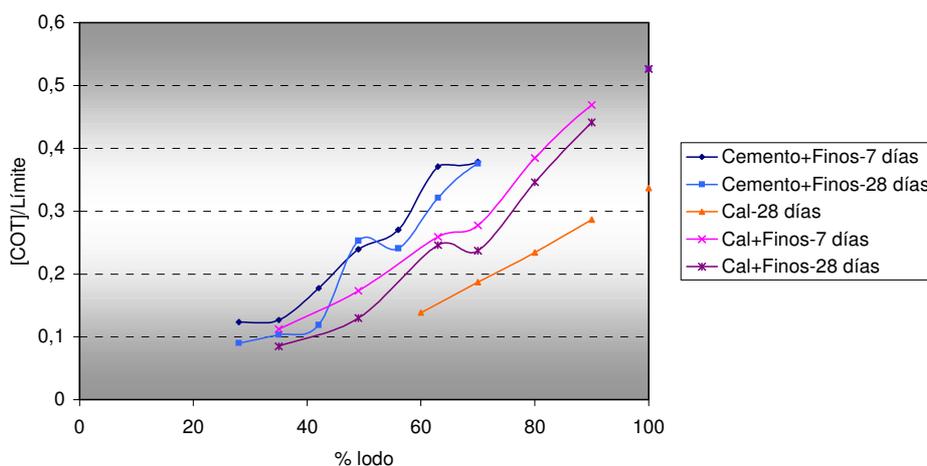


Figura 3.51.- Evolución del COT respecto al límite legislado en residuos no peligrosos e inertes en el proceso E/S.

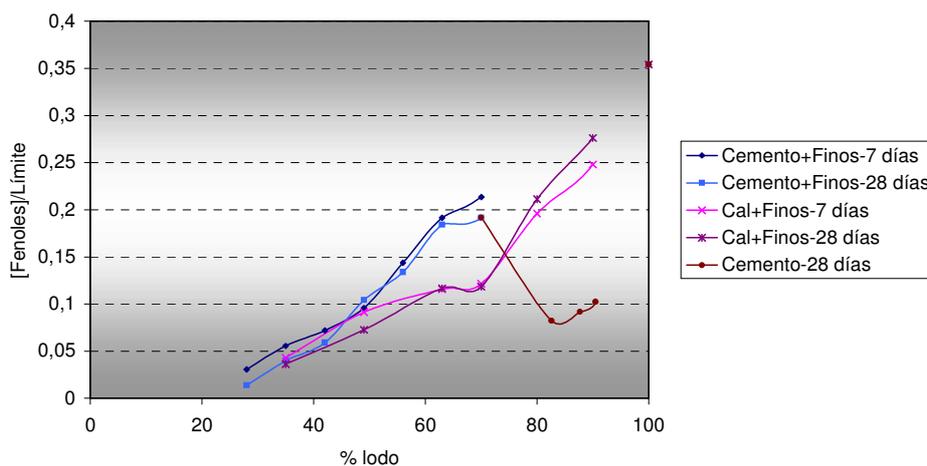


Figura 3.52.- Evolución del índice de fenol respecto al límite legislado en residuos no peligrosos en el proceso E/S.

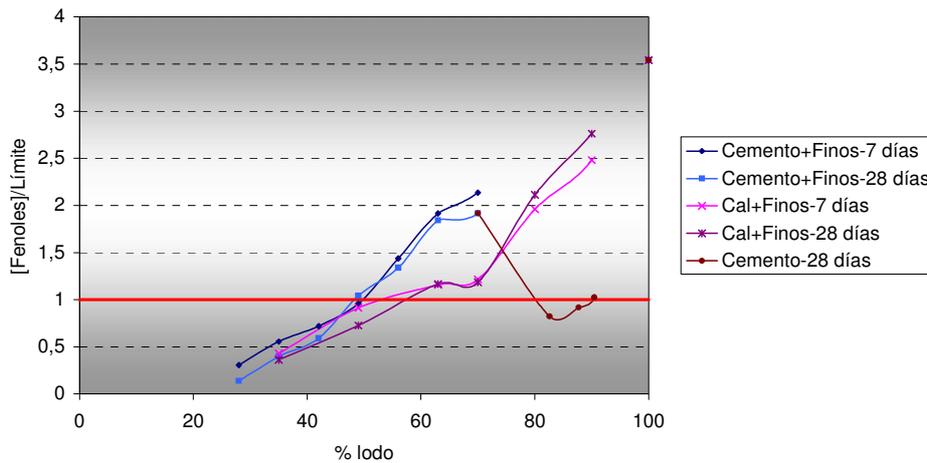


Figura 3.53.- Evolución del índice de fenol respecto al límite legislado en residuos inertes en el proceso E/S.

En las mezclas con óxido de calcio se obtienen mejores resultados de retención de carga orgánica y fenoles que las mezclas con cemento Portland como aglomerante.

Al utilizar finos de arenas de fundición, en las mezclas con cemento, se consiguen mayores retenciones de índice de fenol que con la carga orgánica disuelta. En la literatura también se han obtenido buenos resultados de compuestos fenólicos para cemento y puzolanas, en relación con el cemento sólo (Reddi et al, 1996).

En todas las formulaciones de S/E se consiguen relaciones directas entre al Carbono Orgánico Total (COT) y el porcentaje de lodo en la muestra. Las pendientes indicarán, por tanto, la mayor o menor retención. Dichas pendientes y los valores de la ordenada en origen, así como el factor de regresión obtenido, se presentan en la tabla 3.26. En todas ellas:

$$\text{Parámetro} = A \cdot \% \text{lodo} + B$$

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.26.- Valores de las rectas de regresión del carbono orgánico total en función del porcentaje de lodo en las mezclas.

Parámetro	Mezclas cemento/finos/lodo		Mezclas cal/finos/lodo	
	7 días	28 días	7 días	28 días
COT (mg/l)	A = 1,21	A = 1,31	A = 1,28	A = 1,37
	B = -11,9	B = -21,5	B = -27,2	B = -38,0
	R = 0,985	R = 0,981	R = 0,988	R = 0,978

Se observa una mejor retención en las mezclas con óxido de calcio y finos de arenas de fundición (pendientes: 1,28 y 1,37 al cabo de 7 y 28 días, respectivamente) frente a las mezclas con cemento y finos (pendientes: 1,31 y 1,21). Además, en todos los casos se obtiene una mayor retención al aumentar el tiempo de curado de las mezclas. Esto último indica que el óxido de calcio no solamente actúa como adsorbente y evaporador de la carga orgánica sino que, además, retiene la misma a lo largo del tiempo. En bibliografía se ha demostrado, además, que la concentración de fenol en agua aumenta al aumentar el pH de 9 a 13 (Vogel y Schmidt, 1994). Por tanto, el efecto del óxido de calcio mejora también este efecto reteniendo gran cantidad de compuestos fenólicos en su matriz.

El índice de fenol sigue una relación directa con el porcentaje de lodo en las formulaciones con cemento y finos de arenas de fundición, no encontrándose en el caso de cal y finos (figuras 3.52 y 3.53). Los parámetros de las rectas de regresión obtenidos se muestran en la tabla 3.27.

Tabla 3.27.- Valores de las rectas de regresión del índice de fenol en función del porcentaje de lodo en las mezclas.

Parámetro	Mezclas cemento/finos/lodo	
	7 días	28 días
Índice de fenol (mg/l)	A = 0,46	A = 0,47
	B = -11,2	B = -13,0
	R = 0,995	R = 0,993

Las mezclas con óxido de calcio y finos de arenas de fundición consiguen mejores retenciones de fenoles que las mezclas con cemento y finos, para porcentajes de lodo mayores del 50% (mezclas monolíticas). Sin embargo, cuando el porcentaje de lodo es menor del 50% (mezclas granulares) se obtienen concentraciones de fenoles muy semejantes en ambos casos. La retención de fenoles en las mezclas con cemento puede ser debida a la formación de fenolato cálcico, compuesto menos soluble en disolución acuosa que el fenol (Vogel y Schmidt, 1994).

En todas las formulaciones con óxido de calcio y cemento se consiguen residuos no peligrosos (figuras 3.51 y 3.52) respecto a los parámetros orgánicos considerados. Sin embargo, únicamente en aquellas mezclas con porcentaje de lodo menores al 50% (mezclas granulares) se consiguen residuos inertes debido al límite en la concentración de fenoles (figura 3.53).

3.4.3.- Estabilización/solidificación con aditivos específicos

Con el objeto de obtener productos inertes respecto a la normativa europea (COM, 1993) con el mayor porcentaje de lodo de fundición posible (70%) se ha llevado a cabo la sustitución de cemento o cal por aditivos específicos y por finos de arenas de fundición. Los aditivos específicos utilizados han sido:

- Lignosulfonato cálcico - magnésico Curtexil 55L.
- Humo de sílice Sikacrete-HD.
- Carbón activo.
- Negro de humo N-220.

Se han caracterizado estos aditivos según los ensayos de lixiviación DIN y TCLP. Los resultados se muestran en las tablas 3.28a y b.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.28a.- Resultados de la caracterización de aditivos específicos utilizados en los procesos E/S, ensayo TCLP.

Parámetro	Lignosulfonato	Humo de sílice	C. activo	Negro humo
pH	4,63	4,99	5,75	4,96
EC₅₀ (mg/l)	4.232	5.856	60.210	7.865
Cr (mg/l)	0,08	0,07	<l.d.	<l.d.
Cd (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	<l.d.	0,50	<l.d.	<l.d.
Elementos no regulados en TCLP				
Zn (mg/l)	0,25	1,77	<l.d.	0,21
Ni (mg/l)	<l.d.	0,10	<l.d.	<l.d.
Cu (mg/l)	<l.d.	0,08	<l.d.	<l.d.
Elementos constitutivos				
Fe (mg/l)	3,94	0,38	<l.d.	<l.d.
Si (mg/l)	3,83	27,69	3,26	6,46
Mn (mg/l)	2,99	0,84	0,12	0,04
Al (mg/l)	2,51	0,56	0,49	0,72
Ca (mg/l)	421	87,2	3,48	17,72

Los resultados muestran que los aditivos lignosulfonato y humo de sílice son peligrosos según la normativa Europea (COM, 1993) en materia orgánica (lignosulfonato y humo de sílice) y valor de pH (en el lignosulfonato). Además, la concentración de plomo supera el límite de residuo inerte en el caso del aditivo lignosulfonato. Los aditivos carbón activo y negro de humo son inertes.

Tabla 3.28b.- Resultados de la caracterización de aditivos específicos utilizados en los procesos E/S, ensayo DIN-S4.

Parámetro	Lignosulfonato	Humo de sílice	C. activo	Negro humo
Humedad (%)	45,0	1,28	10,0	0,0
DIN 38414-S4				
pH	2,64	9,31	7,40	7,71
COT (mg/l)	29.315	4.694	7,30	19,81
Índice fenol (mg/l)	4,44	0,466	<l.d.	<l.d.
Cr (mg/l)	0,18	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Cd (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	0,49	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	0,33	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Ni (mg/l)	0,14	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Cu (mg/l)	<l.d.	0,11	<l.d.	<l.d.
Elementos constitutivos				
Fe (mg/l)	14,58	0,08	<l.d.	<l.d.
Si (mg/l)	4,43	144,5	1,70	1,69
Mn (mg/l)	8,61	0,10	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	7,29	0,69	0,57	0,68
Ca (mg/l)	1.408	133,3	0,22	29,60

Se ha llevado a cabo el proceso E/S del lodo de fundición con aditivos específicos manteniendo el porcentaje de lodo constante en un 70%. El resto es cal o cemento y, sustituyendo parte de éstos por finos (10%) y por aditivos específicos (0,5-5%). Los resultados se muestran en las tablas 3.29 a 3.35 indicando en el encabezado de la tabla las dosificaciones de las diferentes aglomerantes y aditivos empleados. En negro aparecen los parámetros legislados, en rojo los que no cumplen los límites de residuo no peligroso y en marrón los que, cumpliendo los límites de residuo no peligroso no cumplen los de residuo inerte.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.29.- Resultados de E/S con cemento, cemento/finos y óxido de calcio, sin aditivos específicos.

Parámetro	Lodo	30% Cemento		20/10 % Cemento/finos		30% Óxido de calcio	
		7	28	7	28	7	28
Humedad (%)	47,49	29,87	29,18	31,34	32,47	16,07	15,54
Volumen (%)	0	-39,8	-27,7	-31,3	-27,7	-19,3	-3,61
Forma física	Lodo	Monolito		Monolito		Granular	
DIN 38414-S4							
pH	9,10	12,01	12,39	12,05	12,08	12,36	12,83
COT (mg/l)	45,3	33,8	30,1	32,95	42,6	20,4	23,1
Fenoles, mg/l	9,95	6,25	5,98	6,89	8,87	3,33	3,13
CN ⁻ (mg/l)	0,136	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	<l.d.	1,99	1,79	1,39	1,35	2,29	2,40
Elementos constitutivos							
Fe (mg/l)	<l.d.	0,77	0,80	0,63	0,93	0,10	0,09
Si (mg/l)	1,28	1,04	1,44	0,79	1,45	0,34	0,19
Mn (mg/l)	0,02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,21	12,55	8,20	9,28	1,83	0,54	0,56
Ca (mg/l)	23,10	90,59	84,18	96,75	117,8	832	838
TCLP							
pH	6,49	11,63	11,95	10,72	11,36	12,20	12,58
EC ₅₀ (mg/l)	769	29.320	27.180	48.520	12.890	10.327	9.002
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Elementos no regulados en TCLP							
Zn (mg/l)	1.988	1,80	1,86	0,10	0,21	2,62	2,71
Elementos constitutivos							
Fe (mg/l)	384	0,10	0,11	0,09	0,17	0,05	0,06
Si (mg/l)	18,42	0,38	0,47	0,53	1,51	0,25	0,49
Mn (mg/l)	24,0	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,25	1,86	1,69	1,16	0,57	0,59	0,56
Ca (mg/l)	198,2	2.027	2.002	2.031	1.869	2.680	2.397

Tabla 3.30.- Resultados de E/S con cemento Portland y lignosulfonato.

70% lodo, 25-29,5% cemento y 0,5-5% lignosulfonato.

Parámetro	Lodo	0,5 % Lignosulf.		1% Lignosulf.		5% Lignosulf.	
		7	28	7	28	7	28
Humedad (%)	49,43	30,75	30,26	31,77	30,77	32,68	33,89
Volumen (%)	0	-41,0	-22,9	-36,1	-25,3	-12,0	-15,7
Forma física	Lodo	Monolito		Monolito		Lodo	
DIN 38414-S4							
pH	8,97	12,34	12,25	12,04	12,09	11,86	11,67
COT (mg/l)	54,2	76,04	73,28	119,8	118,2	507,9	392,4
Fenoles, mg/l	11,8	6,48	6,47	5,97	8,68	6,3	8,15
CN ⁻ (mg/l)	0,133	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	<l.d.	1,52	1,30	2,12	1,34	2,09	1,12
Elementos constitutivos							
Fe (mg/l)	0,12	0,86	0,71	0,87	1,35	2,22	1,38
Si (mg/l)	2,40	1,91	1,85	1,19	1,91	0,44	0,70
Mn (mg/l)	0,10	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,08	0,07
Al (mg/l)	0,21	5,98	2,81	21,56	4,02	46,86	24,17
Ca (mg/l)	20,03	121	129,2	113,0	108,3	200,6	144,7
TCLP							
pH	6,61	11,92	11,70	11,82	11,60	11,15	11,11
EC ₅₀ (mg/l)	804,5	31.740	32.190	33.470	7.902	27.720	7.190
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Elementos no regulados en TCLP							
Zn (mg/l)	2.239	0,66	0,63	1,08	0,46	0,26	0,20
Elementos constitutivos							
Fe (mg/l)	331	0,10	0,07	0,15	0,16	0,21	0,20
Si (mg/l)	23,62	0,85	0,82	0,35	1,19	0,48	0,95
Mn (mg/l)	35,0	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,27	0,32	0,40	1,61	0,33	6,20	2,43
Ca (mg/l)	104,8	1.944	2.011	2.113	1.868	2.252	1.940

3.- Resultados e interpretación

**Tabla 3.31.- Resultados de E/S con cemento, finos de arenas de fundición y lignosulfonato.
70% lodo, 10% finos, 15-19,5% cemento y 0,5-5% lignosulfonato.**

Parámetro	Lodo	0,5 % Lignosulf.		1% Lignosulf.		5% Lignosulf.	
		7	28	7	28	7	28
Humedad (%)	47,49	32,32	34,18	33,22	32,49	34,77	35,70
Volumen (%)	0	-30,1	-36,1	-36,1	-36,0	-25,3	-34,4
Forma física	Lodo	Monolito		Monolito		Lodo	
DIN 38414-S4							
pH	9,10	12,23	12,09	12,39	11,99	12,01	11,63
COT (mg/l)	45,3	75,39	73,17	130,6	107,2	607,0	518,2
Fenoles, mg/l	9,95	6,32	6,27	5,76	5,99	5,57	6,87
CN ⁻ (mg/l)	0,136	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	<l.d.	1,42	1,34	1,64	1,32	1,13	0,92
Elementos constitutivos							
Fe (mg/l)	<l.d.	0,59	0,60	0,63	0,61	3,28	2,70
Si (mg/l)	1,28	1,28	1,66	0,91	1,42	0,63	0,65
Mn (mg/l)	0,02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0,06	0,07
Al (mg/l)	0,21	5,53	6,13	11,87	7,27	37,21	29,55
Ca (mg/l)	23,10	103,0	94,80	95,19	102,6	191,7	207,4
TCLP							
pH	6,49	11,60	11,48	11,48	11,05	7,30	7,38
EC ₅₀ (mg/l)	769	37.140	47.460	43.280	48.920	40.090	30.280
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Elementos no regulados en TCLP							
Zn (mg/l)	1.988	0,30	0,33	0,22	0,17	6,83	9,48
Elementos constitutivos							
Fe (mg/l)	384	<l.d.	0,06	0,14	<l.d.	18,30	23,37
Si (mg/l)	18,42	1,02	1,09	0,93	0,85	1,22	1,26
Mn (mg/l)	24,0	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	6,98	7,35
Al (mg/l)	0,25	0,61	0,58	1,45	1,35	0,27	0,23
Ca (mg/l)	198,2	1.913	2.018	1.896	2.009	1.740	2.028

**Tabla 3.32.- Resultados de E/S con cemento Portland y humo de sílice con y sin finos.
70% lodo, 15-29% cemento, 0-10% finos de arenas de fundición y 1-5% humo de sílice.**

Parámetro	Lodo	1% Humo de sílice				5% Humo de sílice			
		0 % Finos		10 % Finos		0 % Finos		10 % Finos	
		7	28	7	28	7	28	7	28
Humedad (%)	47,49	29,93	29,46	30,76	30,48	29,70	29,45	31,04	31,18
Volumen (%)	0	-38,6	-34,9	-32,5	-39,8	-37,3	-34,9	-37,3	-36,1
Forma física	Lodo	Monolito				Lodo			
DIN 38414-S4									
pH	9,10	12,31	12,29	12,22	12,18	12,35	12,26	12,20	12,11
COT (mg/l)	45,3	44,99	43,03	41,41	43,79	67,48	66,56	55,37	69,59
Fenoles, mg/l	9,95	5,91	5,19	5,88	5,33	5,77	5,32	5,86	5,13
CN ⁻ (mg/l)	0,136	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	<l.d.	2,34	1,70	1,85	1,66	2,62	2,15	1,96	1,81
Elementos constitutivos									
Fe (mg/l)	<l.d.	0,76	0,64	0,65	0,67	0,74	0,77	0,55	0,57
Si (mg/l)	1,28	0,87	1,22	1,10	1,33	0,83	1,20	1,26	1,22
Mn (mg/l)	0,02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,21	19,95	7,05	6,70	6,84	22,60	13,93	11,13	11,90
Ca (mg/l)	23,10	126,8	119,6	97,41	81,07	93,21	76,77	82,91	63,60
TCLP									
pH	6,49	11,74	11,77	11,31	11,39	11,61	11,75	6,90	8,31
EC ₅₀ (mg/l)	769	30.660	39.600	35.500	53.580	44.243	37.875	23.660	56.600
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Elementos no regulados en TCLP									
Zn (mg/l)	1.988	1,22	1,15	0,31	0,41	0,89	1,20	40,12	3,04
Elementos constitutivos									
Fe (mg/l)	384	0,09	0,12	0,08	0,12	0,12	0,13	19,32	0,10
Si (mg/l)	18,42	0,40	0,52	0,70	0,69	0,44	0,49	2,56	1,49
Mn (mg/l)	24,0	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	6,42	3,90
Al (mg/l)	0,25	1,11	1,41	1,47	1,74	1,08	1,09	0,18	0,50
Ca (mg/l)	198,2	2.045	1.998	2.002	1.844	2.007	2.149	1.842	1.887

3.- Resultados e interpretación

**Tabla 3.33.- Resultados de E/S con cemento Portland y carbón activo con y sin finos.
70% lodo, 15-29% cemento, 0-10% finos de arenas de fundición y 1-5% carbón activo.**

Parámetro	Lodo	1% Carbón activo				5% Carbón activo			
		0 % Finos		10 % Finos		0 % Finos		10 % Finos	
		7	28	7	28	7	28	7	28
Humedad (%)	47,49	31,96	31,27	33,26	32,33	32,10	31,34	32,48	31,71
Volumen (%)	0	-31,3	-38,2	-27,7	-32,4	-24,1	-37,2	-31,3	-35,5
Forma física	Lodo	Monolito				Monolito			
DIN 38414-S4									
pH	9,10	12,38	12,27	12,29	12,12	12,33	12,14	12,42	11,98
COT (mg/l)	45,3	15,77	12,79	17,94	19,46	17,99	13,39	15,34	16,04
Fenoles, mg/l	9,95	1,98	2,02	1,76	1,57	0,27	0,19	0,32	0,15
CN ⁻ (mg/l)	0,136	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	<l.d.	1,57	1,33	1,56	1,30	1,91	1,40	1,60	1,22
Elementos constitutivos									
Fe (mg/l)	<l.d.	0,33	0,22	0,41	0,33	0,26	0,21	0,28	0,27
Si (mg/l)	1,28	1,30	1,48	1,38	1,60	0,84	1,31	1,12	1,50
Mn (mg/l)	0,02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,21	7,48	5,53	3,24	4,37	13,67	7,65	3,82	4,89
Ca (mg/l)	23,10	112,7	156,6	100,8	103,2	111,7	127,5	91,23	93,46
TCLP									
pH	6,49	11,83	11,39	11,53	11,23	11,72	11,32	11,23	8,03
EC ₅₀ (mg/l)	769	81.025	1,24E4	1,40E4	1,72E4	1,04E4	1,32E4	3,01E4	>10 ⁶
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Elementos no regulados en TCLP									
Zn (mg/l)	1.988	0,93	0,47	0,31	0,20	0,73	0,33	0,09	7,95
Elementos constitutivos									
Fe (mg/l)	384	0,04	0,04	0,06	0,08	<l.d.	<l.d.	0,08	<l.d.
Si (mg/l)	18,42	0,62	0,78	1,04	0,97	0,63	0,65	1,13	1,96
Mn (mg/l)	24,0	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	3,83
Al (mg/l)	0,25	0,76	1,34	0,73	1,40	0,68	1,38	0,95	0,16
Ca (mg/l)	198,2	1.917	2.001	1.748	2.008	1.872	2.023	1.937	1.930

**Tabla 3.34.- Resultados de E/S con cemento Portland y negro de humo con y sin finos.
70% lodo, 15-29% cemento, 0-10% finos de arenas de fundición y 1-5% negro de humo.**

Parámetro	Lodo	1% Negro de humo				5% Negro de humo			
		0 % Finos		10 % Finos		0 % Finos		10 % Finos	
		7	28	7	28	7	28	7	28
Humedad (%)	47,49	31,01	30,23	31,17	30,66	31,00	30,29	31,10	30,76
Volumen (%)	0	-37,3	-34,9	-37,3	-18,1	-37,3	-18,1	-30,1	-21,7
Forma física	Lodo	Monolito				Monolito			
DIN 38414-S4									
pH	9,10	12,26	12,31	12,14	12,19	12,25	12,19	12,09	12,11
COT (mg/l)	45,3	26,2	19,3	20,2	20,0	14,5	17,1	9,92	12,8
Fenoles, mg/l	9,95	6,73	4,20	6,72	4,32	3,52	1,74	2,35	0,87
CN ⁻ (mg/l)	0,136	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	<l.d.	1,91	1,67	1,81	1,46	1,79	1,56	1,25	1,24
Elementos constitutivos									
Fe (mg/l)	<l.d.	0,61	0,52	0,53	0,53	0,44	0,39	0,28	0,24
Si (mg/l)	1,28	1,02	1,19	1,16	1,31	1,39	1,19	1,46	1,19
Mn (mg/l)	0,02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,21	10,93	7,10	9,98	7,69	12,79	8,97	8,85	9,50
Ca (mg/l)	23,10	93,88	97,57	94,03	82,30	92,03	81,59	86,25	75,2v 3
TCLP									
pH	6,49	11,83	11,82	11,47	11,24	11,46	10,66	10,54	7,87
EC ₅₀ (mg/l)	769	34.156	40.867	80.475	62.625	1,04E4	>10 ⁶	>10 ⁶	>10 ⁶
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Elementos no regulados en TCLP									
Zn (mg/l)	1.988	1,69	1,20	0,48	0,19	0,63	0,07	0,06	10,17
Elementos constitutivos									
Fe (mg/l)	384	0,09	<l.d.	0,09	<l.d.	0,09	<l.d.	0,05	<l.d.
Si (mg/l)	18,42	0,62	0,56	0,61	0,63	0,33	0,40	1,14	1,80
Mn (mg/l)	24,0	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	3,93
Al (mg/l)	0,25	1,41	1,29	1,28	2,92	2,58	1,81	1,59	0,57
Ca (mg/l)	198,2	1.977	2.034	2.040	1.945	1.889	1.874	1.939	1.891

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.35.- Resultados de E/S con óxido de calcio y humo de sílice.

70% lodo, 25 y 29% óxido de calcio y 1 y 5% Sikacrt-HD.

Parámetro	Lodo	1% Humo de sílice		5% Humo de sílice	
		7	28	7	28
Humedad (%)	47,49	16,28	15,72	19,51	17,69
Volumen (%)	0	-6,02	14,5	-6,02	16,9
Forma física	Lodo	Granular		Granular	
DIN 38414-S4					
pH	9,10	12,51	12,81	12,46	12,79
COT (mg/l)	45,3	31,8	26,7	34,2	35,7
Fenoles, mg/l	9,95	4,17	3,93	5,07	5,05
CN ⁻ (mg/l)	0,136	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Zn (mg/l)	<l.d.	2,38	2,33	2,38	2,48
Elementos constitutivos					
Fe (mg/l)	<l.d.	0,12	0,11	0,12	0,13
Si (mg/l)	1,28	0,09	0,16	0,13	0,17
Mn (mg/l)	0,02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,21	0,55	0,54	0,53	0,55
Ca (mg/l)	23,10	845	823	852	766
TCLP					
pH	6,49	12,20	12,59	12,17	12,59
EC ₅₀ (mg/l)	769	9.210	8.144	9.190	9.800
Pb (mg/l)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Elementos no regulados en TCLP					
Zn (mg/l)	1.988	2,92	2,92	2,84	2,88
Elementos constitutivos					
Fe (mg/l)	384	0,10	0,07	<l.d.	0,08
Si (mg/l)	18,42	0,29	0,25	0,31	0,27
Mn (mg/l)	24,0	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Al (mg/l)	0,25	0,58	0,58	0,58	0,61
Ca (mg/l)	198,2	2.641	2.625	2.570	2.467

Las conclusiones obtenidas a partir de los resultados mostrados (tablas 3.29 a 3.35) han sido las siguientes:

- Respecto a la forma física, todas las mezclas con cemento, exceptuando aquellas con un 5% de lignosulfonato o humo de sílice, son monolíticas, mientras que las mezclas con óxido de calcio son granulares.
- Los productos E/S con cemento Portland como aglomerante tienen humedades muy semejantes, en torno al 30%, independientes de la cantidad y tipo de aditivos utilizados.
- Las mezclas con óxido de calcio poseen humedades mucho menores que las mezclas con cemento, debido al gran calor generado en las reacciones exotérmicas de la hidratación de la cal. Al sustituir parte del óxido de calcio por humo de sílice se aumenta ligeramente la humedad, lo que indica que este aditivo amortigua los efectos exotérmicos del óxido de calcio.
- Los resultados de volumen relativo respecto al residuo original son muy semejantes en todas las mezclas monolíticas (con cemento Portland como agente aglomerante), en torno a un 30% de disminución del mismo. En las mezclas granulares (con óxido de calcio como agente aglomerante), los resultados son inferiores al residuo original, únicamente al cabo de 7 días de maduración. Sin embargo, tras 28 días de maduración, los volúmenes ocupados por los productos granulares son superiores al residuo original, empeorando dichos resultados al aumentar la cantidad de humo de sílice en la mezcla. En los productos con carbón activo, aunque los resultados de volumen relativo son mejores que con el uso de otros aditivos, éstos empeoran con el tiempo de maduración de las mezclas. Côté et al, comprobaron que los resultados del volumen relativo de los productos con carbón activo eran mejores que las mezclas con cenizas volantes, humo de sílice u óxido de calcio (Côté et al, 1990).
- Los resultados de los diferentes parámetros en los lixiviados DIN y TCLP al aumentar el tiempo de maduración son muy semejantes, salvo en las siguientes mezclas:
 - En aquellas mezclas con finos de arenas de fundición se observa una influencia positiva del tiempo de curado en todas las mezclas. Esto es debido probablemente a que las reacciones de productos puzolánicos

3.- Resultados e interpretación

son más lentas que las del cemento sólo (Pu, 1999). Los finos de arenas de fundición, tal y como puede deducirse por los valores de alúmina, y sílice de su composición (IHOBE, 1998), son productos típicamente puzolánicos, según la bibliografía (Mollah et al, 1995b). En el caso de utilizar como aditivo lignosulfonato, en las mezclas sin finos de arenas de fundición, al aumentar el tiempo de maduración se consiguen productos mucho más ecotóxicos y con mayor índice de fenoles debido a la carga orgánica del propio aditivo. En el apartado 3.5 de este trabajo se demuestra la relación existente entre la carga fenólica y la ecotoxicidad en los productos E/S. En estudios recogidos en bibliografía, se ha demostrado que el aditivo lignosulfonato no mejora la lixiviación de fenoles en residuos mixtos (Lu et al, 1996). Con el resto de los aditivos, la retención de índice de fenol es mayor al aumentar el tiempo de maduración. Este hecho puede explicarse por la encapsulación de fenol en el gel C-S-H del cemento. Al aumentar el tiempo, el fenol puede enlazar químicamente con los constituyentes del cemento y también adsorberse en las diferentes fases y aditivos (Vipulanandan, 1995; Hebatpuria et al, 1999a y b; Vipulanandan et al, 2000). Sin embargo, en el caso del lignosulfonato se ha demostrado que se establece una capa del anión de este aditivo con los iones Ca^{+2} y el C-S-H. Por tanto, esta capa hace que no puedan acceder los compuestos fenólicos al gel C-S-H y, por consiguiente, no se retengan en la matriz a lo largo del tiempo (Mollah et al, 1995a; Lu et al, 1996).

- En las mezclas con óxido de calcio, los resultados empeoran con el tiempo de maduración de los productos.

- Los resultados de cianuros de todas las mezclas son menores al límite de detección del método utilizado (0,1 mg/l).
- Los valores de ecotoxicidad en todas las muestras con óxido de calcio son muy similares, encontrándose los resultados más satisfactorios en las mezclas con cemento como aglomerante.
- Respecto al uso de aditivo, la ecotoxicidad aumenta considerablemente en las mezclas con negro de humo o carbón activo, fundamentalmente en aquellas mezclas en las que se han utilizado finos de arenas de fundición. Este hecho puede ser debido, por una parte, a la inmovilización de la carga

orgánica presente en el residuo que afecta enormemente a la ecotoxicidad del mismo (fundamentalmente los fenoles) y, por otro lado, a las reacciones puzolánicas entre los finos de arenas de fundición y el cemento Portland.

- La concentración de plomo y manganeso en los lixiviados DIN y TCLP es muy baja en todos los productos E/S, excepto la concentración de manganeso en el lixiviado TCLP de las mezclas obtenidas con 15% cemento, 10% finos de arenas de fundición y 5% de los lignosulfonato, carbón activo o humo de sílice.
- La concentración de aluminio y calcio aumenta considerablemente en todas las mezclas, con respecto al residuo original. En las mezclas con cemento Portland y lignosulfonato, la concentración de calcio aumenta con el porcentaje de aditivo. Este hecho también se ha constatado anteriormente en la literatura (Mollah et al, 1995a).
- La concentración de silicio es muy semejante en todos los casos.
- La concentración de hierro en el lixiviado DIN aumenta sensiblemente en las mezclas E/S respecto al lodo de fundición. Sin embargo, en el lixiviado TCLP, la concentración de hierro es mucho menor en todas los productos inertizados.
- La concentración de cinc en el lixiviado TCLP es muy semejante en todas las mezclas con cemento como agente aglomerante. Los productos con óxido de calcio tienen concentraciones de cinc superiores debido al valor de pH tan alcalino que origina la cal en los lixiviados. En el lixiviado DIN, los resultados de concentración de cinc son muy similares en el caso de utilizar diferentes porcentajes de finos de arenas de fundición en las mezclas. Si no se utilizan finos, la concentración de cinc presenta los mejores resultados de inmovilización en las mezclas con carbón activo respecto a los demás aditivos utilizados con cemento Portland. Las muestras con lignosulfonato como aditivo mejoran la retención de cinc a altos porcentajes de este aditivo. En la literatura se ha señalado que este aditivo mejora la inmovilización de metales como cinc y cadmio respecto al cemento sólo (Mollah et al, 1995a).
- Los aditivos lignosulfonato y humo de sílice aumentan considerablemente la carga orgánica en los lixiviados, estableciéndose una relación con la proporción de aditivo utilizado.
- Los mejores resultados de inmovilización de carga orgánica (fundamentalmente fenoles) se obtienen con el carbón activo, aunque

3.- Resultados e interpretación

también se obtienen resultados muy satisfactorios para el negro de humo. Aproximadamente un 5% de negro de humo en las mezclas obtiene los mismos resultados de retención de carga orgánica soluble que un 1% de carbón activo. Teniendo en cuenta que el carbón activo es mucho más costoso que el negro de humo, puede utilizarse este subproducto como agente de adición en los productos E/S para obtener una inmovilización satisfactoria de la carga orgánica del residuo.

- Por último, los resultados del aditivo humo de sílice en las mezclas con óxido de calcio presentan peores retenciones que las mezclas sin este aditivo.

Con el objetivo de llevar a cabo la evaluación ambiental del proceso E/S con aditivos específicos se han realizado una serie de gráficas de los parámetros legislados respecto a su límite según las normativas Española (BOE, 1989), Europea (COM, 1993) y U.S. EPA (EPA, 1999) (figuras 3.54-3.59). En las gráficas se han representado los diferentes parámetros medio ambientales en función del porcentaje de aditivo utilizado, teniendo en cuenta que la cantidad de lodo en las mezclas es constante en todos los productos E/S.

La concentración de cianuros no se ha evaluado porque todas las mezclas anteriormente estudiadas han dado como resultado que dicha concentración es siempre menor al límite legislado para residuos inertes según la legislación Europea (COM, 1993).

Los resultados de ecotoxicidad respecto al límite legislado (BOE, 1989) en las mezclas con aditivos específicos se muestran en la figura 3.54.

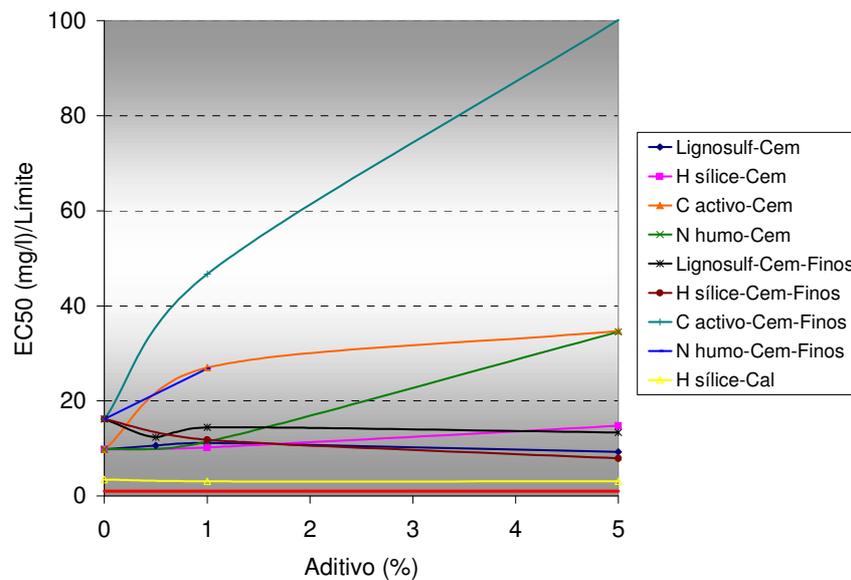


Figura 3.54.- Evolución de la ecotoxicidad con el límite legislado (BOE, 1989) frente al porcentaje de aditivo en el proceso de estabilización/solidificación.

Todas las mezclas con aditivos específicos no son ecotóxicas, los mejores resultados se obtienen en las mezclas con adsorbentes (carbón activo y negro de humo) como aditivos específicos. Esto es debido probablemente a la retención de la materia orgánica (principalmente fenoles) ya que esta variable influye enormemente en el comportamiento de la ecotoxicidad del residuo, tal y como se ha indicado en el apartado 3.5.

La utilización de finos de arenas tiene una influencia positiva en la ecotoxicidad de los productos.

Los peores resultados de ecotoxicidad se obtienen en las mezclas con óxido de calcio como aglomerante. La adición de humo de sílice a estos productos no surte ningún efecto en la toxicidad de las mezclas. La mayor ecotoxicidad de estas mezclas es debida principalmente a la movilidad de los metales pesados (cinc) por la alta alcalinidad que proporciona al medio el óxido de calcio.

La concentración de plomo en todos los productos con aditivos específicos resultó menor al límite de detección del equipo, tanto en el lixiviado DIN como en el TCLP, por lo que no se ha considerado interesante mostrar los resultados gráficamente.

3.- Resultados e interpretación

Los resultados de concentración de cinc en el lixiviado DIN respecto al límite legislado en residuos inertes (COM, 1993), en las mezclas con aditivos específicos se representan en la figura 3.55.

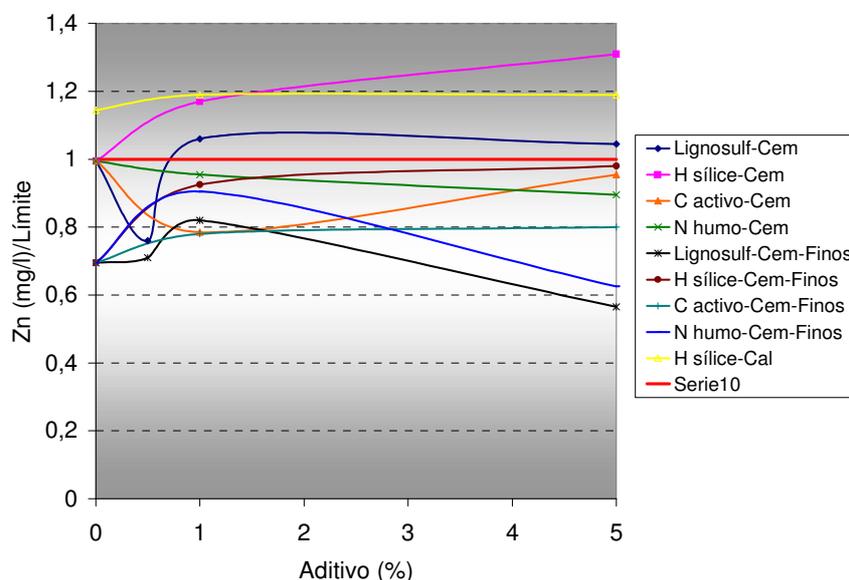


Figura 3.55.- Evolución de la concentración de cinc respecto al límite legislado para residuos inertes (COM, 1993) frente al porcentaje de aditivo en el proceso de E/S.

Las mezclas E/S con óxido de calcio utilizando humo de sílice como aditivo no son inertes, aumentando su toxicidad al aumentar el porcentaje de dicho aditivo. Si se sustituye el óxido de calcio por cemento, todos los productos en los que se ha utilizado humo de sílice como aditivo siguen sin ser inertes. Se ha comprobado también la influencia negativa de este aditivo en la concentración de cinc ya que aumenta la movilidad de este metal al aumentar el porcentaje de aditivo en la mezcla. Sin embargo, si parte del cemento es sustituido por finos de arenas de fundición, aunque la concentración de cinc aumente con el porcentaje de aditivo, para porcentajes de aditivo de un 5% o menor, los productos resultan inertes.

Si se utiliza, en cambio, lignosulfonato Curtexil como aditivo en las mezclas con cemento Portland, la movilidad del cinc es mayor para porcentajes altos de dicho aditivo (mayores del 1%) dando productos no peligrosos, aunque sin ser inertes. Sin embargo, en bibliografía se ha demostrado que este aditivo retiene el cinc mejor que el

cemento sólo (Mollah et al, 1995a). Esto solo puede observarse en las mezclas con finos de arenas de fundición y gran porcentaje de lignosulfonato como aditivo.

Todos los productos inertizados con cemento, con y sin finos de arenas de fundición, y adsorbentes (carbón activo y negro de humo) resultaron inertes respecto al cinc. En las mezclas con carbón activo se obtienen resultados semejantes a las mezclas con cemento. Aquellas mezclas en las que se han utilizado negro de humo como adsorbente y finos de arenas de fundición, los resultados de inmovilización de cinc mejoran al aumentar el porcentaje de negro de humo, consiguiéndose buenos resultados en mezclas con 5% negro de humo.

Los mejores resultados en la retención de cinc en el lixiviado DIN se consiguen en los productos con 10% finos de arenas de fundición y 5% de aditivos lignosulfonato o negro de humo.

En las figuras 3.56 y 3.57 se han representado los resultados de concentración de carbono orgánico total e índice de fenol respecto al límite legislado para residuos inertes propuesto por la Normativa Europea (COM, 1993).

El lodo de fundición de partida en estos productos E/S contiene baja concentración de fenoles (9,95 mg/l en el lixiviado DIN). Sin embargo, se ha demostrado en numerosos artículos que la concentración inicial de fenoles en el residuo no afecta al porcentaje total retenido en el proceso E/S (Vipulanandan, 1995; Hebatpuria et al, 1999a y b; Vipulanandan et al, 2000).

3.- Resultados e interpretación

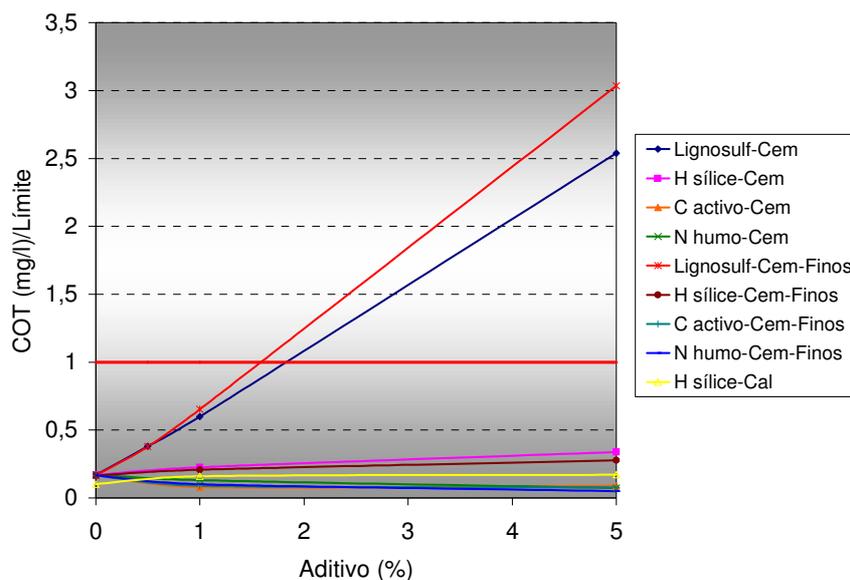


Figura 3.56.- Evolución de la concentración de COT respecto al límite legislado para residuos inertes (COM, 1993) frente al porcentaje de aditivo en el proceso de E/S.

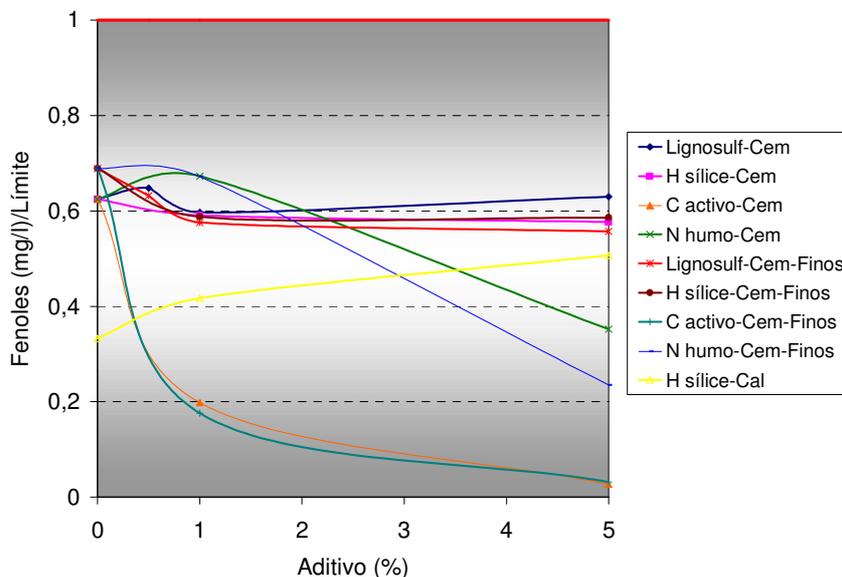


Figura 3.57.- Evolución del índice de fenol respecto al límite legislado para residuos inertes (COM, 1993) frente al porcentaje de aditivo en el proceso de E/S.

Como puede observarse, únicamente las mezclas en las que se han utilizado porcentajes de lignosulfonato mayores al 1% no son inertes en cuanto a materia orgánica soluble. Los aditivos lignosulfonato Curtexil y humo de sílice ejercen un efecto negativo en la concentración de carbono orgánico total, aumentando dicha concentración al aumentar el porcentaje de aditivo en la mezcla. Esto es debido a la gran carga orgánica aportada por dichos aditivos. En cuanto al índice de fenol, en todas las mezclas con humo de sílice y lignosulfonato y cemento Portland, los resultados son muy semejantes a las mezclas sin estos aditivos. En la bibliografía se ha demostrado que el aditivo lignosulfonato no mejora la retención de fenol en las mezclas con cemento (Lu et al, 1996). Sin embargo, en las mezclas en las que se han utilizado finos de arenas de fundición, la inmovilización de fenoles mejora sensiblemente al aumentar el porcentaje de humo de sílice o lignosulfonato. Shin y Jun demostraron que, al aumentar el porcentaje de humo de sílice, en mezclas con cemento y residuo orgánico, se obtenían mejores resultados de retención de carga orgánica (Shin y Jun, 1995), pero el humo de sílice utilizado no contenía carga orgánica.

Los adsorbentes carbón activo y negro de humo han dado como resultado productos con una carga orgánica muy baja, tal y como cabría esperar. La inmovilización de la carga orgánica aumenta con el porcentaje de dichos aditivos y es mayor en las mezclas con finos de arenas de fundición. Los finos de arenas de fundición tienen en su composición bentonita activa y otros compuestos (IHOBE, 1998) lo que hace que puedan ser utilizados como adsorbentes en procesos de E/S.

Dentro de los adsorbentes, los mejores resultados se obtienen con carbón activo. Este hecho ha sido reportado en numerosas ocasiones en bibliografía (Côté et al, 1990; Conner y Lear, 1991; Serna, 1991; Conner y Smith, 1996b; Lawson et al, 1996; Siegrist et al, 1996; Hebatpuria et al, 1999a y b). Además, se ha demostrado que el fenol se adsorbe irreversiblemente con posible reacción química en las mezclas con cemento y carbón activo (Hebatpuria et al, 1999a y b). Sin embargo, debido al coste tan elevado de este material, se pueden utilizar otros aditivos adsorbentes de características similares en sustitución del carbón activo (Bóta et al, 1997). Uno de estos aditivos es el negro de humo, el cual obtiene resultados muy similares. El negro de humo es un subproducto y, por tanto, su utilización es mucho más correcta desde un punto de vista ambiental.

3.5.- VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA ECOTOXICIDAD DEL LODO DE FUNDICIÓN Y SUS PRODUCTOS E/S

De los resultados obtenidos en los productos E/S se ha concluido que los parámetros índice de fenol y concentración de cinc influyen significativamente en la ecotoxicidad del lixiviado del producto. Con objeto de establecer relaciones entre la ecotoxicidad y estos parámetros, se han llevado a cabo diferentes análisis de regresión lineal simple y múltiple de estas variables y sus logaritmos con el programa STATGRAPHICS Plus 3.0. El ajuste óptimo se ha obtenido con la siguiente expresión, en todos los casos:

$$\log[EC_{50}] = a_0 + a_1 \log[Zn] + a_2 \log[Fenoles]$$

Lo que supone una expresión:

$$EC_{50} = 10^{4,94} \cdot [Zn]^{-0,30} [Fenoles]^{-0,79}$$

Todas las concentraciones están en mg/l.

En la tabla 3.36 se han recogido los valores de los parámetros de esa ecuación en cada sistema, N es el número de puntos experimentales en cada sistema y R el factor de regresión obtenido. Los puntos utilizados son los productos estabilizados/solidificados a diferentes tiempos de curado. En cada mezcla se han incluido los valores del residuo para tener una visión clara de todas las composiciones, incluidas aquellas con 0% en aglomerantes y aditivos. Por este motivo, la suma de los puntos utilizados en cada mezcla no es igual al total.

En los resultados obtenidos, se ha visto que, para obtener una correlación más precisa, es necesario separar las diferentes mezclas utilizadas, excepto aquellas en las que se utilizan finos de arenas de fundición. Además, se han obtenido expresiones del logaritmo de la ecotoxicidad en función del logaritmo de la concentración de cinc y del índice de fenol en todas las mezclas, excepto en aquellas en las que se ha utilizado carbón activo o negro de humo como aditivos, en las cuales la ecotoxicidad de los productos obtenidos únicamente depende de la concentración de cinc y no del índice de fenol debido a que los fenoles están adsorbidos en dichos aditivos.

Tabla 3.36.- Parámetros del ajuste de la ecotoxicidad en función de la concentración de cinc y el índice de fenol.

Sistema	N	a ₀	a ₁	a ₂	R
Todas las mezclas y residuo	64	4,94	-0,30	-0,79	0,845
Mezclas E/S en las que influyen los dos parámetros: Zn (mg/l) y fenoles (mg/l)					
Cemento con/sin finos	18	5,31	-0,28	-1,24	0,962
Óxido de calcio con/sin finos	13	4,41	-0,36	-0,36	0,973
Cemento y lignosulfonato con/sin finos	15	5,85	-0,23	-1,82	0,934
Cemento y humo de sílice con/sin finos	11	5,54	-0,35	-1,24	0,975
Cal y humo de sílice	7	4,45	-0,30	-0,53	0,997
Total	49	5,10	-0,31	-1,01	0,932
Mezclas E/S en las que sólo influye la concentración de cinc (mg/l)					
Cemento y carbón activo con/sin finos	10	4,85	-0,62	--	0,996
Cemento y negro de humo con/sin finos	8	4,66	-0,56	--	0,986
Total	15	4,78	-0,60	--	0,990

Como puede observarse, los peores resultados del coeficiente de regresión es en aquellos casos en los que la carga orgánica (fenoles) influye en mayor medida ($|a_2| > 1$).

En las figuras 3.58 y 3.59 se representan los valores $\log[EC_{50}]$ frente a la ecuación simulada para cada caso (figura 3.58) y la general (figura 3.59).

En la bibliografía, en numerosos artículos, se enuncia la gran dependencia de la ecotoxicidad con la carga orgánica o fenólica y los metales pesados (Cunningham et al, 1986; Nam-Koong, 1988; Mazidji et al, 1992; Fernández et al, 1997; Font et al, 1998). Sin embargo, no se han propuesto correlaciones que relacionen dichas variables.

Para constatar la escasa variación de los compuestos fenol y cinc en la ecotoxicidad se hace hincapié en que estos compuestos se utilizan en la garantía de las bacterias del test Microtox (Azur, 2000).

3.- Resultados e interpretación

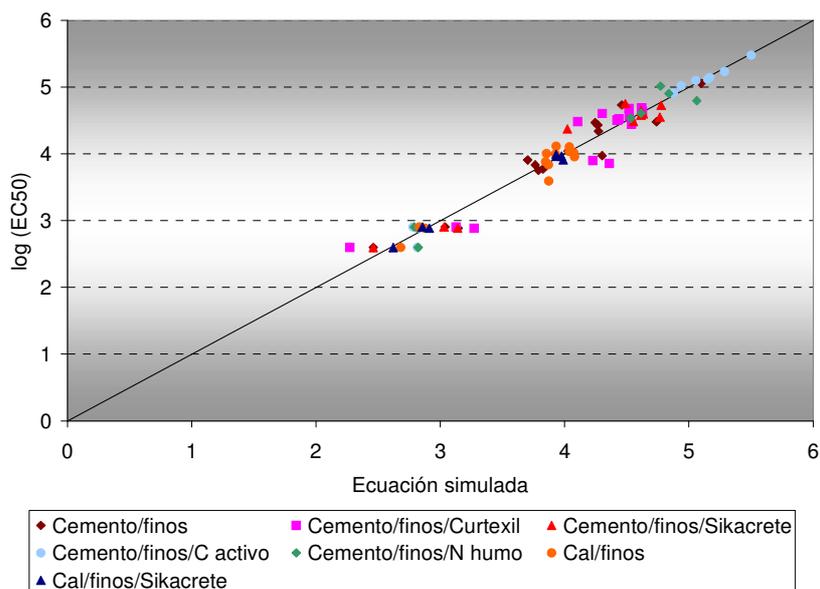


Figura 3.58.- Datos de ecotoxicidad reales respecto a los simulados para cada sistema E/S.

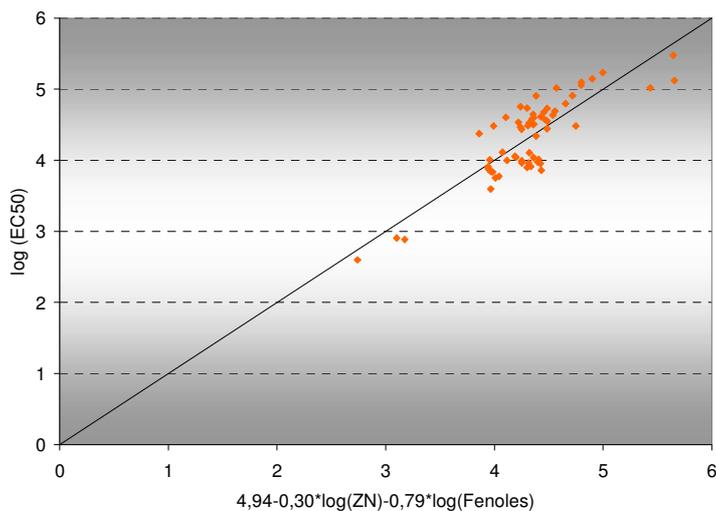


Figura 3.59.- Datos de ecotoxicidad reales respecto a los simulados en todos los procesos E/S y el residuo, lodo de fundición.

Como puede observarse, la ecuación global también da buenos resultados, principalmente en aquellos casos en que los resultados son ecotóxicos o cercanos al límite legislado de 3.000mg/l (3,5 en logaritmo) (BOE, 1989). La principal diferencia en los diferentes sistemas de E/S está en el término del índice de fenoles, básicamente en las ecuaciones de cal y cemento-lignosulfonato.

3.6.- COMPORTAMIENTO EN MEDIO ÁCIDO DE LOS PRODUCTOS ESTABILIZADOS/SOLIDIFICADOS

La capacidad de neutralización ácida es uno de los parámetros que mayor importancia tiene en el vertido de productos estabilizados/solidificados, ya que valores elevados aseguran la fijación química de las mezclas en un medio alcalino resistente a las condiciones ácidas de lixiviación, una vez que el residuo estabilizado es finalmente vertido (Côté et al, 1987). Además, la materia orgánica del residuo puede afectar enormemente al pH del medio al degradarse, pudiendo bajar dicho pH en 1,5 ó 2 unidades (van der Sloot, 1999b). La acidez en el medio de deposición puede ser introducida por lluvia ácida, degradación de materia orgánica o reacciones con el dióxido de carbono (Bäverman, 1997).

La capacidad de neutralización de cementos fue investigada por primera vez a mitad de los años 80 (Glass y Buenfeld, 1999).

Se ha estudiado el comportamiento en medio ácido de los productos que han resultado inertes con un porcentaje de residuo elevado (70%) y además aquellos que han introducido mejoras respecto a la mezcla con cemento Portland sin aditivos. Dichos productos han sido los siguientes:

- Cemento = 30%. Residuo (Lodo de fundición) = 70%.
- Cemento = 20%. Finos de arenas de fundición = 10%. Residuo (Lodo de fundición) = 70%.
- Cemento = 29%. Carbón activo = 1%. Residuo (Lodo de fundición) = 70%.
- Cemento = 19%. Finos de arenas de fundición = 10%. Carbón activo = 1%. Residuo (Lodo de fundición) = 70%.
- Cemento = 29%. Negro de humo = 1%. Residuo (Lodo de fundición) = 70%.
- Cemento = 19%. Finos de arenas de fundición = 10%. Negro de humo = 1%. Residuo (Lodo de fundición) = 70%.

Además, se ha estudiado la mezcla con un 30% en óxido de calcio y 70% lodo de fundición por dar lugar a un producto no peligroso y ser un tratamiento viable económicamente.

3.- Resultados e interpretación

Por último, se ha estudiado el comportamiento del residuo original, lodo de fundición, con el objeto de comparar los resultados en los productos inertizados, así como un residuo sintético compuesto únicamente por los óxidos de cinc y hierro del lodo de fundición.

El procedimiento utilizado ha sido descrito en el método experimental, realizando agitaciones con ácido nítrico de diferente concentración durante 48 horas. Los efectos cinéticos buffer son lentos, siendo constantes a partir de unas 24 horas (Bäverman, 1997).

3.6.1.- Resultados de pH, conductividad y potencial redox

Se ha estudiado el comportamiento en medio ácido del residuo (lodo de fundición), comparando los resultados con un residuo sintético compuesto únicamente por óxido de cinc y óxido de hierro (III) en la misma proporción que la encontrada en el residuo real (54,7% ZnO y 11,2% Fe₂O₃ en base seca). Además, se ha realizado la curva teórica de valoración (pH frente a los meq/g HNO₃) para el residuo sintético. Los valores teóricos se han obtenido a través del programa de modelado de equilibrio geoquímico en disolución acuosa VISUAL MINTEQ 1.0 variando la cantidad de ácido nítrico en la misma proporción que la obtenida en el método experimental. En la bibliografía se ha visto referenciada la utilización de este programa para ver las especies acuosas en disolución (Karapanagioti y Atalay, 1996; Shum y Lavkulich, 1998; Stegemann et al, 2000).

VISUAL MINTEQ 1.0 es un programa bajo WINDOWS originado por U.S. EPA en 1999 basado en una versión anterior bajo FORTRAN. El programa calcula los equilibrios químicos y la especiación de compuestos en aguas naturales. Las variables de entrada son los diferentes sólidos, iones, especies redox y gases que se introducen en la disolución. Como variables de salida, el programa nos indica el valor de pH, la fuerza iónica y las concentraciones de las diferentes especies en disolución. En nuestro caso, las variables de entrada son los óxidos del residuo y de los aglomerantes y aditivos en función del porcentaje de los mismos y los iones H⁺ y NO₃⁻ del ácido nítrico introducido en cada bote del ensayo de neutralización ácida.

Los datos introducidos en el programa MINTEQ en la neutralización ácida del residuo sin estabilizar se muestran en la tabla 3.37.

Tabla 3.37.- Datos introducidos en el programa MINTEQ para el cálculo teórico de neutralización ácida del residuo lodo de fundición.

Iones acuosos		Sólidos	
Parámetro	Cantidad	Parámetro	Cantidad
Protones	Variable	Óxido de cinc ZnO (mol/l)	1,12
Iones nitrato (NO ₃ ⁻)	Variable	Ferrihidrita (mol/l)	0,175

Los parámetros SiO₂ y Al₂O₃ inicialmente se introdujeron en los cálculos, viéndose que no tenían prácticamente ninguna influencia en la valoración ácida, por lo que posteriormente se desearon. En la bibliografía se ha demostrado que los iones silicio y aluminio no intervienen apenas en la neutralización ácida con respecto a otros iones como el calcio, el hierro o el magnesio (Yan et al, 2000).

Los resultados del valor de pH en el lodo de fundición, el residuo sintético y el residuo simulado, así como los resultados de conductividad y potencial redox de los residuos sintético y real se han representado en la figura 3.60.

Los resultados del valor de pH se denominan curvas de valoración ya que se va adicionando un ácido fuerte poco a poco y se van gastando las diferentes bases valorables que contiene el residuo. Los platos horizontales representan la capacidad buffer o amortiguadora del residuo. Las propiedades buffer de los residuos determinan el pH final del lixiviado y, por tanto, una de las propiedades más importantes del material (Bäverman, 1997). Dependiendo del valor de pH, las propiedades buffer pueden incluir aniones de ácidos orgánicos como fenoles (Neal et al, 1999).

3.- Resultados e interpretación

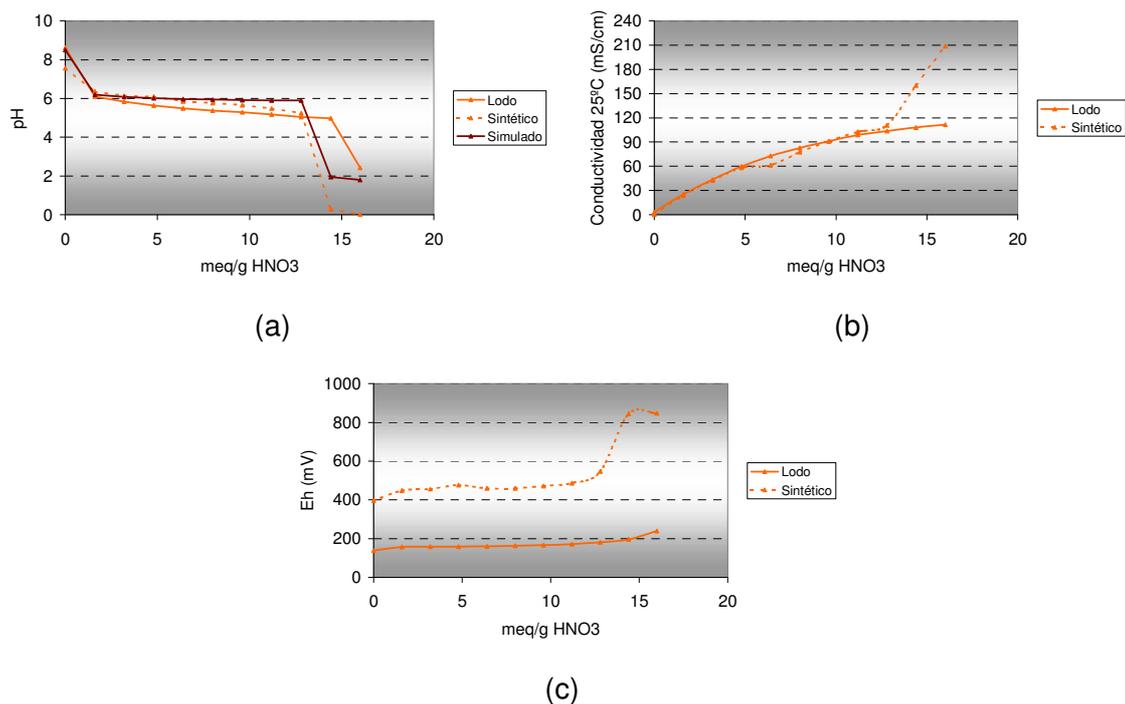


Figura 3.60.- Resultados de pH (a), conductividad (b) y potencial redox (c) de los residuos sintético y real y curva simulada.

El lodo de fundición tiene un valor de pH en agua destilada cercano a 9. Al añadir ácido a la muestra, el lodo posee un carácter amortiguador del ácido introducido, manteniendo el valor de pH en valores entre 5 y 6 hasta 15 meq de ácido nítrico por gramo de residuo seco. Si se adicionan mayores cantidades de ácido nítrico el pH disminuye drásticamente hasta valores inferiores a 2.

La conductividad del lodo de fundición va aumentando progresivamente con la cantidad de ácido añadido en el proceso.

El potencial redox del lodo de fundición se mantiene en el intervalo 150-250 mV entre 0 y 18 meq de ácido por gramo de muestra.

El comportamiento simulado del valor de pH y del residuo sintético (ZnO y Fe₂O₃), así como los resultados de conductividad del residuo sintético, son muy similares al del residuo real (lodo de fundición). Por tanto, la amortiguación del pH y la cantidad de iones en disolución viene dado por el contenido metálico del lodo (principalmente cinc y hierro) y no por el contenido orgánico del mismo.

Por otro lado se observa una gran discordancia en los resultados del potencial redox en el residuo sintético y el residuo real, concluyéndose que, aunque el valor de pH y la conductividad son semejantes, la carga orgánica del residuo origina diferentes especies en disolución y, por tanto, un potencial mucho menos oxidante. La presencia de materia orgánica puede bajar el potencial redox del residuo (Spence, 1993).

Se ha estudiado el comportamiento en medio ácido del residuo estabilizado/solidificado (E/S) con cal o cemento Portland en un 30% (el resto, lodo de fundición) y con el producto sustituyendo el 10% del cemento por finos de arenas de fundición. Los parámetros utilizados en el programa VISUAL MINTEQ en las mezclas con cal o cemento se muestran en la tabla 3.38. Las concentraciones iniciales de óxido de calcio y portlandita se obtienen en función del porcentaje de aglomerante utilizado en la mezcla.

Tabla 3.38.- Datos introducidos en el programa MINTEQ para el cálculo teórico de neutralización ácida de los productos E/S.

Iones acuosos		Sólidos	
Parámetro	Cantidad	Parámetro	Cantidad
Protones	Variable	Óxido de cinc ZnO (mol/l)	0,784
Nitrato (NO ₃ ⁻)	Variable	Ferrihidrita (mol/l)	0,123
		CaO en mezclas con cal (mol/l)	2,98*%Cal
		Portlandita en mezclas cemento (mol/l)	1,96*%Cemento

Los resultados de pH, conductividad y potencial redox se indican en las figuras 3.61 y 3.62.

3.- Resultados e interpretación

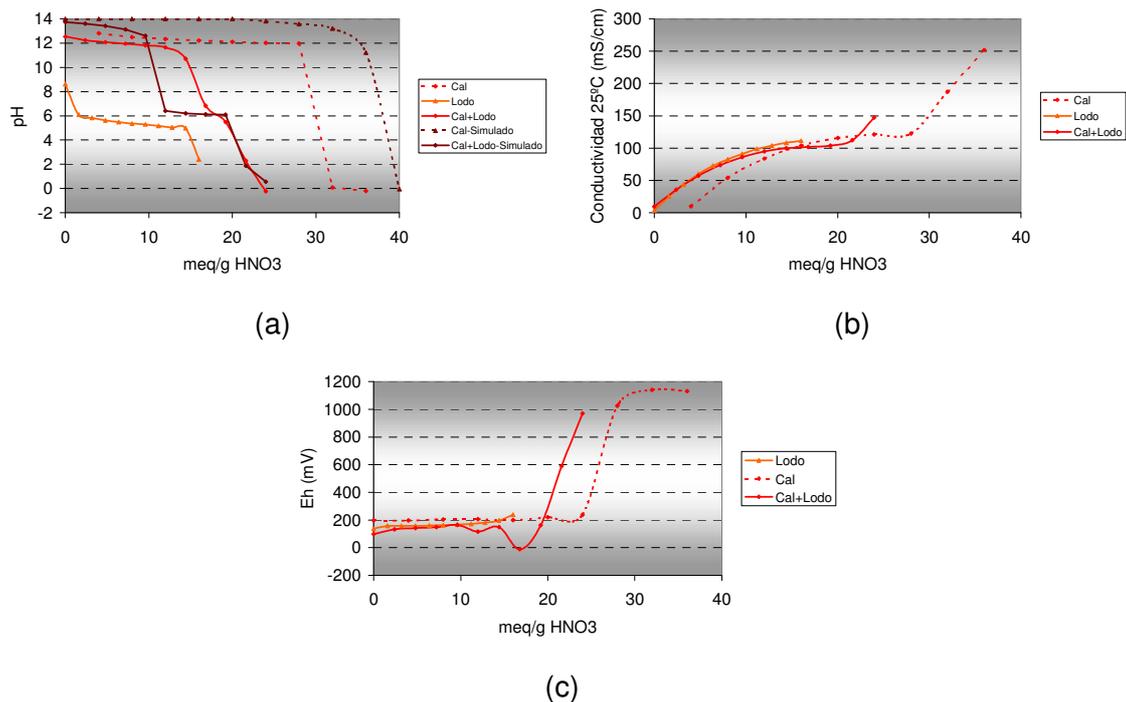


Figura 3.61.- Resultados de pH (a), conductividad (b) y potencial redox (c) de la E/S con óxido de calcio.

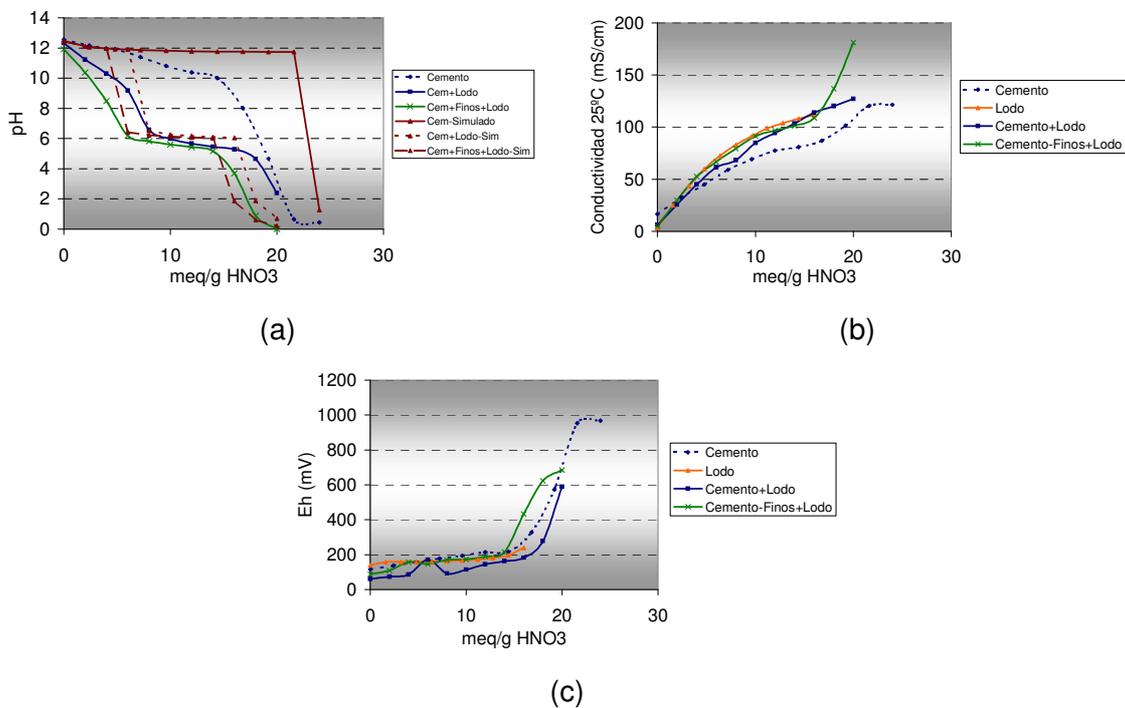


Figura 3.62.- Resultados de pH (a), conductividad (b) y potencial redox (c) de la E/S con cemento Portland y finos de arenas de fundición.

Como puede observarse, la mayor variación en los resultados de neutralización ácida de las mezclas E/S con cemento o cal, respecto a los aglomerantes y residuo solo, está en el valor del pH. Los resultados de conductividad y potencial redox son semejantes en todos los casos.

El valor del pH en la neutralización ácida del óxido de calcio muestra la curva típica de valoración ácido-base. El pH se mantiene constante en un valor de 12,5 hasta que se disuelve el hidróxido de calcio, generando en ese momento un pH muy ácido, correspondiente al ácido nítrico utilizado en la valoración.

La curva de valoración del lodo con óxido de calcio es intermedia entre las curvas del lodo y del óxido de calcio solos. Como puede observarse, tiene una mayor amortiguación a un valor de pH de 12,5 de la esperada teóricamente con la mezcla CaO , ZnO y Fe_2O_3 . Este efecto de amortiguación hace que el segundo plato encontrado alrededor de un valor de pH 6 debido a los óxidos de cinc y hierro, sea menor que el esperado teóricamente. Por tanto, el producto estabilizado con óxido de calcio es más estable químicamente de lo esperado a un valor de pH alcalino.

Los resultados de pH con cemento Portland difieren de lo teórico a valores de pH cercanos a 12, plato correspondiente al óxido de calcio, encontrándonos con una amortiguación menor a la acidez introducida en los experimentos respecto a lo teórico. Esto es debido a la formación de fases más estables en el cemento que atrapan el óxido de calcio y, por tanto, su comportamiento estabilizante. Por consiguiente, los efectos de la portlandita en todos los productos con cemento Portland como agente aglomerante, ya sean añadiendo finos de arenas de fundición o no, son menores que los esperados teóricamente debido a la formación de otras fases más estables pero menos alcalinas. Las curvas experimentales y teóricas a partir del segundo plato son prácticamente iguales, concluyéndose que, en ese intervalo de valores de pH únicamente influyen los óxidos de cinc y hierro del lodo de fundición.

Se ha estudiado el comportamiento en medio ácido del residuo E/S con cal o cemento Portland y finos de arenas de fundición, utilizando como aditivos, carbón activo y negro de humo. Los datos de las diferentes cantidades utilizadas en los productos E/S se muestran en la tabla 3.39.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.39.- Cantidades utilizadas en los productos E/S con aditivos.

Residuo (%)	Cemento (%)	Cal (%)	Finos de arenas (%)	Aditivo
70	--	30	--	--
70	30	--	--	--
70	20	--	10	--
70	29	--	--	Carbón activo 1%
70	19	--	10	Carbón activo 1%
70	29	--	--	Negro de humo 1%
70	19	--	10	Negro de humo 1%

En la figura 3.63 se ha representado el valor del pH en función de los miliequivalentes de ácido nítrico adicionados en el residuo y en los productos estabilizados en el proceso de neutralización ácida.

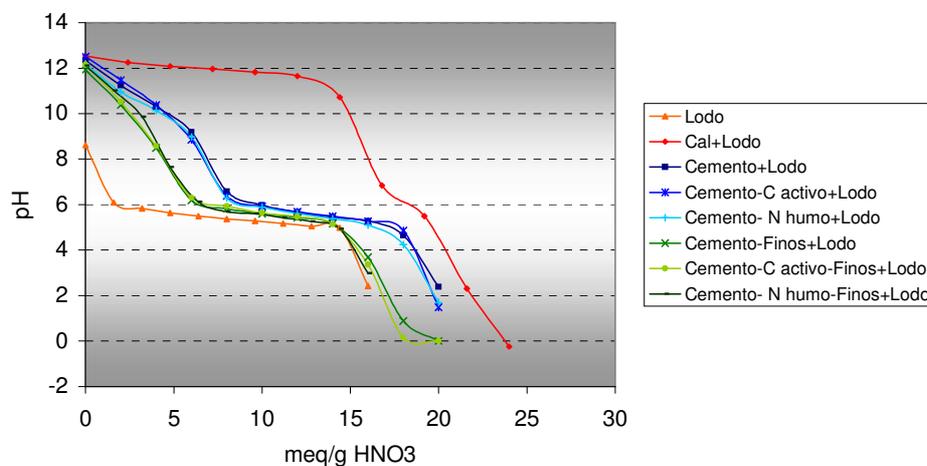


Figura 3.63.- Resultados de pH en la neutralización ácida del lodo de fundición y los productos inertizados.

Los mejores resultados se obtienen para la mezcla con óxido de calcio como aglomerante, obteniendo resultados muy satisfactorios en todo el intervalo de equivalentes de ácido. Estos resultados están muy contrastados en bibliografía ya que el óxido de calcio aporta mayor alcalinidad al medio y, por tanto, su capacidad de

neutralización es mucho mayor (Ruiz, 1998). Además, como se ha visto anteriormente, el óxido de calcio ejerce un efecto mucho más alcalino que el esperado teóricamente. Sin embargo, el óxido de calcio presente en las mezclas con cemento forma parte de estructuras más estables químicamente pero de menor alcalinidad lo que hace disminuir la capacidad de amortiguación ácida de las mezclas.

Los finos de arenas de fundición ejercen una influencia negativa en la neutralización respecto al cemento sólo, hasta unos 6 meq HNO₃/gramo de muestra. A partir de ese momento, los resultados son muy similares a las mezclas con cemento y al residuo original.

Los aditivos negro de humo y carbón activo no ejercen ninguna influencia en el valor del pH de la neutralización ácida con respecto a las muestras inertizadas con cemento o cemento y finos de arenas de fundición.

Para evaluar la capacidad buffer del residuo y de las mezclas E/S se define la intensidad buffer en diferentes valores de pH prefijados. La intensidad buffer se define como la cantidad de ácido necesario para obtener un pH determinado.

Fijando los valores de pH a 4, 7 y 9 como valores típicos de ácido débil, neutro y base débil. Se calcula la intensidad buffer como la cantidad de ácido necesaria para que el pH tenga esos valores. Además, se ha añadido el valor de pH inicial para saber en que valor ha comenzado la valoración. En la tabla 3.40 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.40.- Intensidades buffer a diferentes pH.

Sistema E/S	pH ₀	IB _{pH9}	IB _{pH7}	IB _{pH4}
		(meq/g HNO ₃)		
Cal	12,5	15,5	16,7	20,3
Cemento con/sin carbón activo y negro de humo	12,3	5,96	7,55	18,4
Cemento y finos con/sin carbón activo y negro de humo	12,1	3,61	5,38	15,3
Lodo de fundición	8,62	--	1,02	15,0

3.- Resultados e interpretación

Como puede observarse, las intensidades buffer más altas aparecen en las mezclas con óxido de calcio. Las mezclas con finos de arenas de fundición poseen una intensidad buffer más baja que las mezclas sin ese aditivo. El lodo de fundición tiene intensidades buffer muy bajas, excepto a valor de pH 4 cuya intensidad buffer es semejante a la mezcla con cemento y finos de arenas de fundición.

Los resultados de conductividad en la neutralización ácida de los productos en función de los miliequivalentes de ácido se muestran en la figura 3.64.

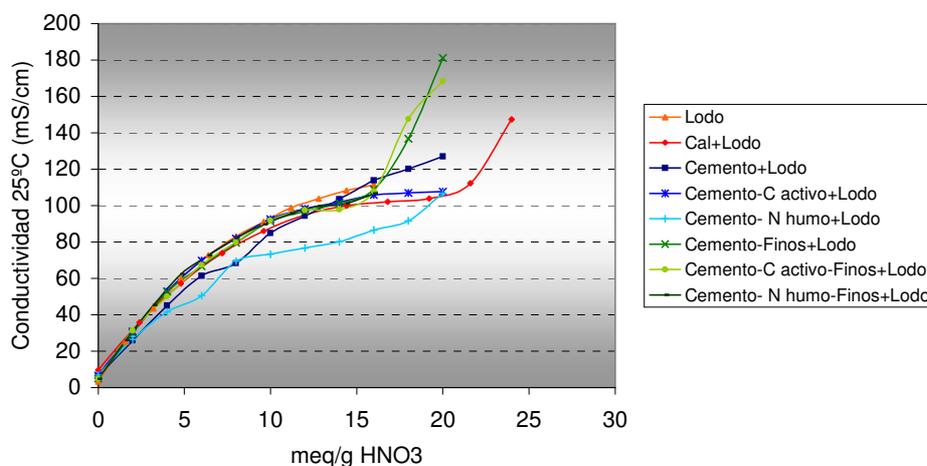


Figura 3.64.- Resultados de conductividad en la neutralización ácida del lodo de fundición y los productos inertizados.

Todos los resultados de conductividad en función de los miliequivalentes de ácido por gramo de muestra son muy semejantes, excepto en los productos con cemento Portland y negro de humo, los cuales tienen conductividades menores. Por tanto, la cantidad de iones disueltos en disolución es menor en las mezclas con cemento y negro de humo. En todos los casos se obtienen tendencias prácticamente lineales de conductividad en función de los equivalentes de ácido añadidos:

$$\Lambda \text{ (mS/cm)} = a_0 + a_1 * X \text{ (meq/g)}$$

Los coeficientes obtenidos en cada sistema E/S y las constantes de regresión aparecen en la tabla 3.41. En bibliografía son frecuentes los datos lineales de

conductividad frente a los equivalentes de ácido fuerte en residuos industriales (Gómez, 2000).

Tabla 3.41.- Coeficientes de linealidad entre conductividad y equivalentes de ácido.

Sistema E/S	a_0	a_1	R
Lodo de fundición	20,5	6,53	0,964
Óxido de calcio 30%	29,1	4,57	0,951
Cemento 30%	18,3	5,90	0,986
Cemento 29% y carbón activo 1%	30,0	4,77	0,924
Cemento 29% y negro de humo 1%	20,8	4,37	0,967
Cemento 20% y finos 10%	15,3	7,11	0,967
Cemento 19%, finos 10% y carbón activo 1%	16,1	6,97	0,973
Cemento 19%, finos 10% y negro de humo 1%	23,3	6,01	0,951

En la figura 3.65 aparecen representados los valores del potencial redox en todas las mezclas.

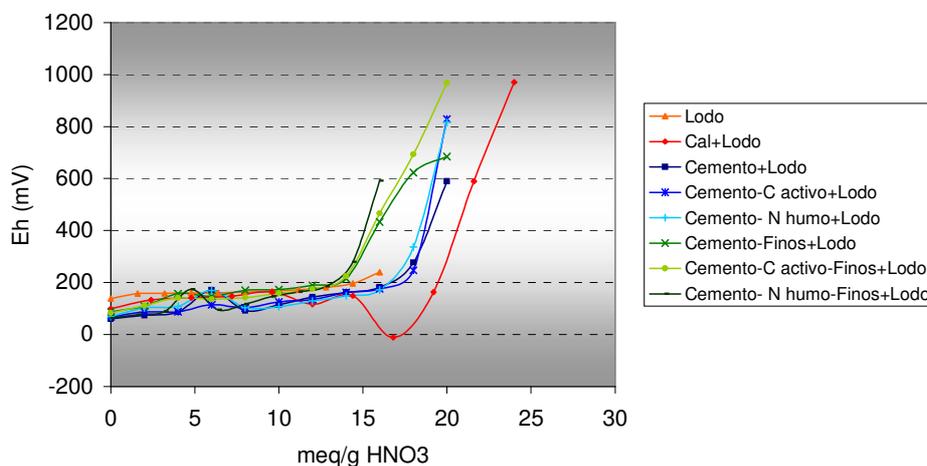


Figura 3.65.- Resultados del potencial redox en la neutralización ácida del lodo de fundición y los productos inertizados.

Los resultados del potencial redox obtenidos son muy similares por debajo de 15 miliequivalentes de ácido por gramo, en todas las mezclas. A mayores equivalentes de

3.- Resultados e interpretación

ácido, las curvas del potencial redox varían notablemente. También puede observarse que, las mayores diferencias entre los productos inertizados en el potencial redox son debidas a la utilización de finos de arenas de fundición, cemento y óxido de calcio pero no a los aditivos negro de humo y carbón activo.

3.6.2.- Movilidad de metales

Se ha llevado a cabo el estudio de los metales considerados tóxicos en la regulación U.S. EPA (EPA, 1999) plomo, cromo y cadmio, teniendo en cuenta también el comportamiento del cinc regulado en la propuesta de directiva Europea (COM, 1993), en la neutralización ácida del residuo y de los productos E/S.

En la figura 3.66 se ha representado los valores de movilidad de metales en el lodo de fundición en función del valor del pH y la curva de solubilidad de sus hidróxidos. La concentración total del metal viene dada por la digestión ácida del residuo.

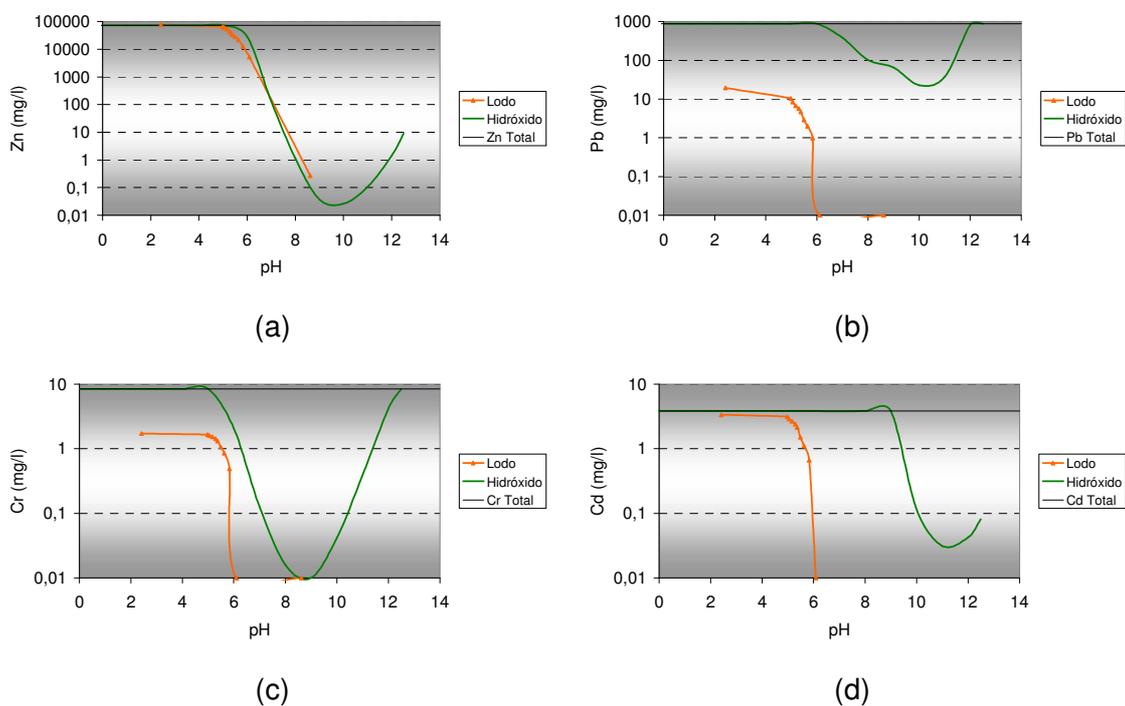


Figura 3.66.- Movilidad de metales (a) cinc, (b) plomo, (c) cromo y (d) cadmio, en función del valor del pH y curvas de solubilidad simuladas para el residuo lodo de fundición.

Las curvas de solubilidad se han obtenido a través del programa VISUAL MINTEQ 1.0. Las variables de entrada al programa son únicamente el valor de pH y la concentración inicial de óxido o del metal correspondiente en función de la cantidad encontrada en la digestión ácida del lodo de fundición, es decir: ZnO (54,69%), PbO (0,57%), cromo (III) (0,01%) y cadmio (0,003%), sabiendo que se utilizan 5 gramos de residuo seco por cada 30 ml de disolución en todos los ensayos. Las diferentes especies en disolución y su concentración son las variables de salida del programa, calculadas mediante iteraciones a partir de los datos de las constantes de equilibrio, las entalpías de formación y las variables de entrada. Posteriormente se calcula la concentración del metal efectiva como suma de todas las concentraciones de las diferentes especies en la disolución. En la tabla 3.42 se indican las diferentes especies en disolución para cada metal, así como sus características de equilibrio y entalpía. La temperatura en todos los casos es de 25°C.

Como puede verse, la concentración de cinc se corresponde con la solubilidad de las especies con iones hidróxido en función del valor del pH. Aparentemente la concentración de plomo y cromo accesible a movilización no se corresponde con la cantidad total que se ha identificado en el residuo. Las cantidades máximas solubilizadas indican un porcentaje accesible de 3,14 y 29,4% para plomo y cromo, respectivamente. El cinc y el cadmio están totalmente accesibles. Por otro lado, el cadmio parece que no responde al comportamiento de los hidróxidos.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.42.- Especies acuosas para cada metal y características.

Metal	Especie	Constante de equilibrio log k	Entalpía dHr (kJ/mol)
Zn	ZnOH ⁺	-8,997	55,81
	Zn(OH) ₂ (ac)	-17,79	0
	Zn(OH) ₃ ⁻	-28,09	0
	Zn(OH) ₄ ⁻²	-40,49	0
	Zn ⁺² del hidróxido*	12,2	0
	ZnO (s)	11,19	-88,76
	Cincato (s)	11,33	-89,62
Pb	PbOH ⁺	-7,597	0
	Pb(OH) ₂	-17,09	0
	Pb(OH) ₃ ⁻	-28,09	0
	Pb(OH) ₄ ⁻²	-39,70	0
	Pb ⁺² del hidróxido	8,15	-58,53
	PbO	12,98	0
	Pb ₂ O(OH) ₂ (s)	26,19	0
Cr	Cr ⁺³	9,569	-129,6
	CrOH ⁺²	-5,912	-77,91
	Cr(OH) ₃ (ac)	-8,422	0
	Cr(OH) ₄ ⁻	-17,82	0
	CrO ₂ ⁻	-17,75	0
	Cr ⁺³ del hidróxido	1,336	-29,77
	Cr ₂ O ₃ (s)	-2,358	-50,73
Cd	CdOH ⁺	-10,10	54,81
	Cd(OH) ₂ (ac)	-20,29	0
	Cd(OH) ₃ ⁻	-32,51	0
	Cd(OH) ₄ ⁻²	-47,29	0
	Cd ₂ OH ⁺³	-9,397	45,81
	Cd ⁺² del hidróxido	13,644	-94,62

* También puede ser hidróxido alfa, beta, gamma o épsilon.

Con el objeto de conocer el comportamiento del plomo y el cromo, se han realizado las curvas de solubilidad de los hidróxidos teniendo en cuenta el porcentaje accesible para ambos metales. En la figura 3.67 se presentan los resultados obtenidos.

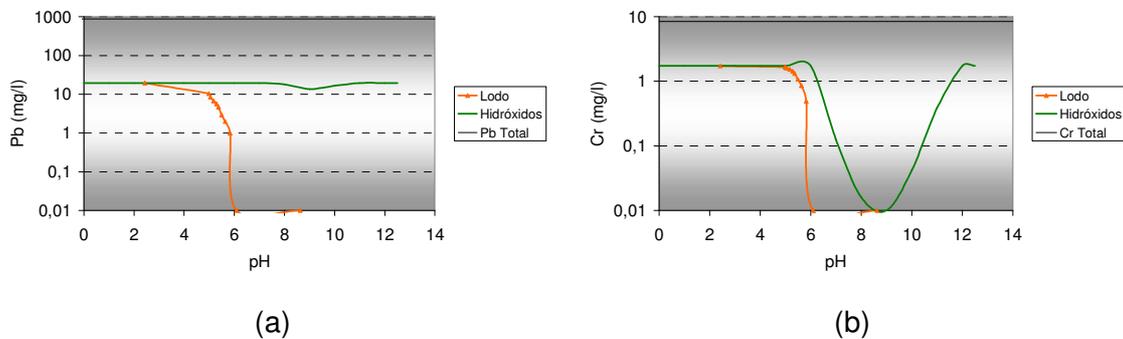


Figura 3.67.- Movilidad de metales (a) plomo y (b) cromo, en función del valor de pH y curvas de solubilidad simuladas teniendo en cuenta el porcentaje accesible.

El cromo se aproxima su valor al de la curva simulada de sus hidróxidos, sin embargo, la movilidad del plomo no se corresponde con la de los hidróxidos.

Se ha llevado a cabo el estudio de la especiación y movilidad de los metales regulados en función del valor de pH en todos los productos E/S. Las características y especies utilizadas en las curvas teóricas son las mismas que en el caso anterior, variando únicamente las cantidades iniciales de los óxidos en la disolución, siendo éstas las mismas en todas las mezclas ya que la proporción de lodo se mantiene constante (70%). Para el plomo y el cromo se ha tenido en cuenta únicamente la cantidad accesible.

Los resultados de movilidad de metales: cinc, plomo, cromo y cadmio en función del valor de pH en todos los productos y las curvas de solubilidad formuladas, se muestran en la figura 3.68.

3.- Resultados e interpretación

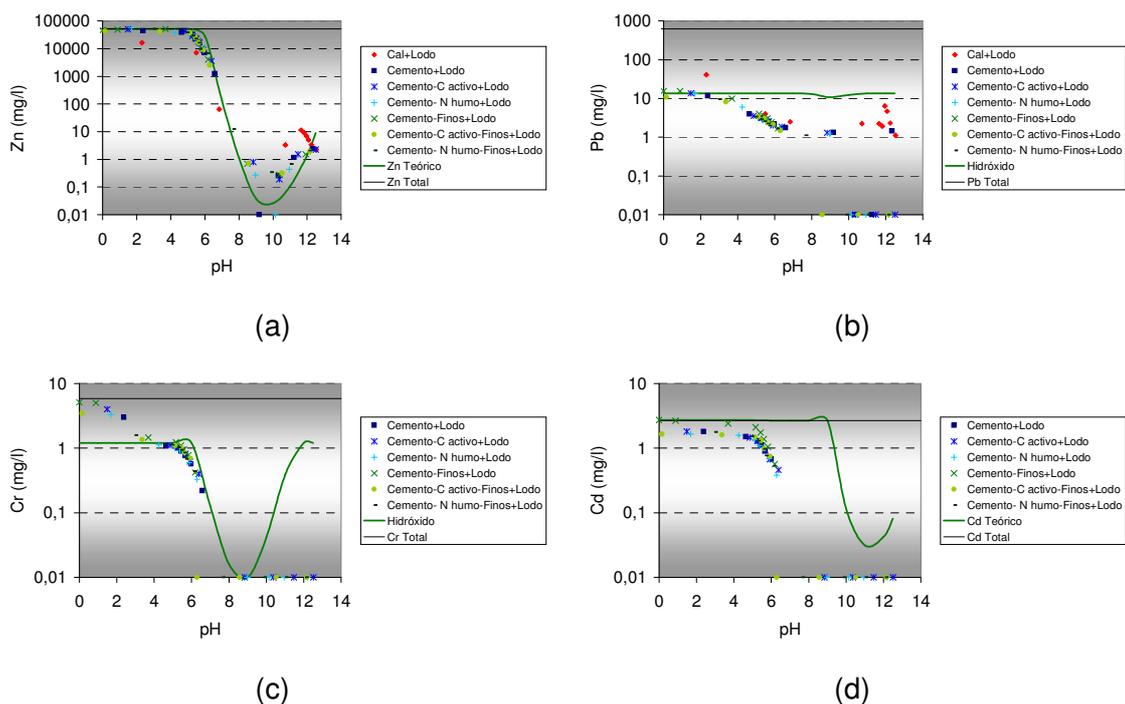


Figura 3.68.- Movilidad de metales (a) cinc, (b) plomo, (c) cromo y (d) cadmio, en función del valor de pH y curvas de solubilidad simuladas para los productos E/S.

Las conclusiones son prácticamente las mismas que las obtenidas con el residuo sin tratar. Las concentraciones de plomo y cadmio obtenidas experimentalmente son menores a las teóricas dadas por la curva de solubilidad de sus hidróxidos. Sin embargo, la concentración de cinc y cromo se puede concluir que está relacionada con la curva de solubilidad de sus hidróxidos. También puede observarse que la concentración de cromo accesible en todas las mezclas E/S es prácticamente la cantidad total, a diferencia de lo que ocurría con el lodo de fundición. En el caso del plomo, únicamente la mezcla estabilizada con óxido de calcio tiene una concentración accesible superior a la del lodo de fundición.

Con objeto de conocer más exactamente la especiación de los metales en función del valor de pH con el fin de saber el tipo de compuestos que pueden existir en los lixiviados, así como su concentración, se ha calculado el índice de saturación (IS) para cada valor real y simulado.

El IS se define según:

$$IS = \log \left(\frac{\text{concentración real}}{\text{concentración simulada}} \right)$$

En la bibliografía este índice se representa como el logaritmo del valor de la constante de equilibrio que debe tener un elemento para dar la concentración calculada experimentalmente dividido entre la constante de equilibrio teórica (Shum y Lavkulich, 1999). Como las constantes de equilibrio son directa o inversamente proporcionales a la concentración elevada a su coeficiente estequiométrico, se puede simplificar y utilizar la ecuación anterior.

Mediante este parámetro (IS) se desea conocer el orden de magnitud de separación de las especies reales respecto a las simuladas en disolución, suponiendo que únicamente influyen los óxidos introducidos en la disolución (ZnO, Fe₂O₃, CaO y portlandita) y no el tratamiento de estabilización/solidificación ni otros compuestos presentes en el residuo.

Un valor positivo del índice de saturación (IS) indica que el metal se moviliza en una concentración mayor que la simulada, mientras que un índice negativo indica lo contrario, la movilidad del mismo es menor que la simulada. El equilibrio aparente se define en aquellos valores en los que IS está entre -1 y +1 con el fin de tener en cuenta el error experimental y otras circunstancias en la termodinámica y en las reacciones químicas producidas (Shum y Lavkulich, 1999). Valores de IS superiores a +1 o inferiores a -1, indican que las especies en disolución no se corresponden con las especies simuladas.

En las figuras 3.69 – 3.72 se han representado los valores del índice de saturación para los diferentes metales (cinc, plomo, cromo y cadmio) en función del valor de pH, teniendo en cuenta únicamente las especies hidróxido de cada metal. También se ha representado la distribución de los diferentes hidróxidos en función del valor de pH mediante diagramas de sectores si los resultados fuesen equiparables a los simulados. No se han tenido en cuenta los valores de pH inferiores a 5 puesto que en

3.- Resultados e interpretación

todos los casos, la cantidad del metal en disolución es básicamente la cantidad total disponible.

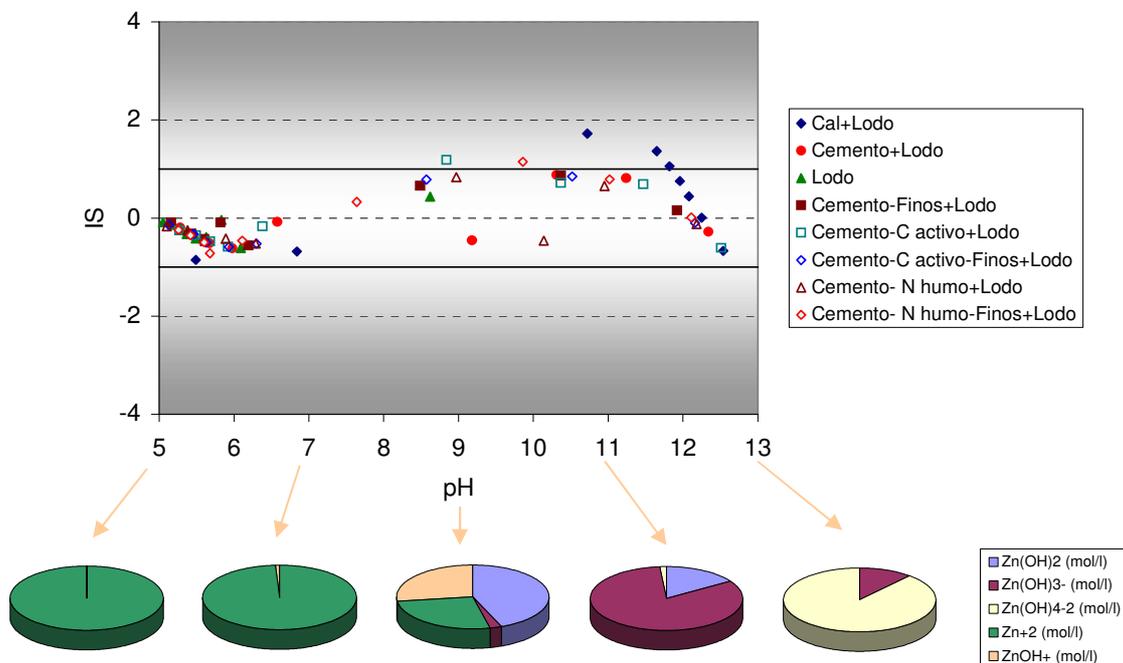


Figura 3.69.- Variable IS para el cinc y especiación simulada en función del valor de pH.

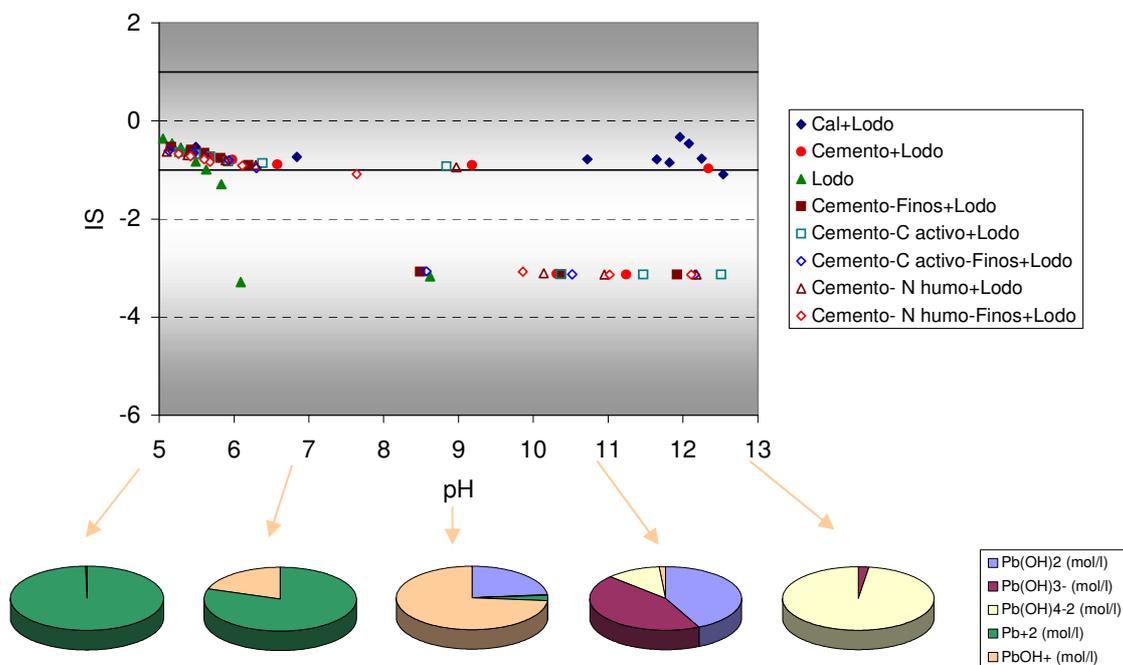


Figura 3.70.- Variable IS para el plomo y especiación simulada en función del valor de pH.

3.- Resultados e interpretación

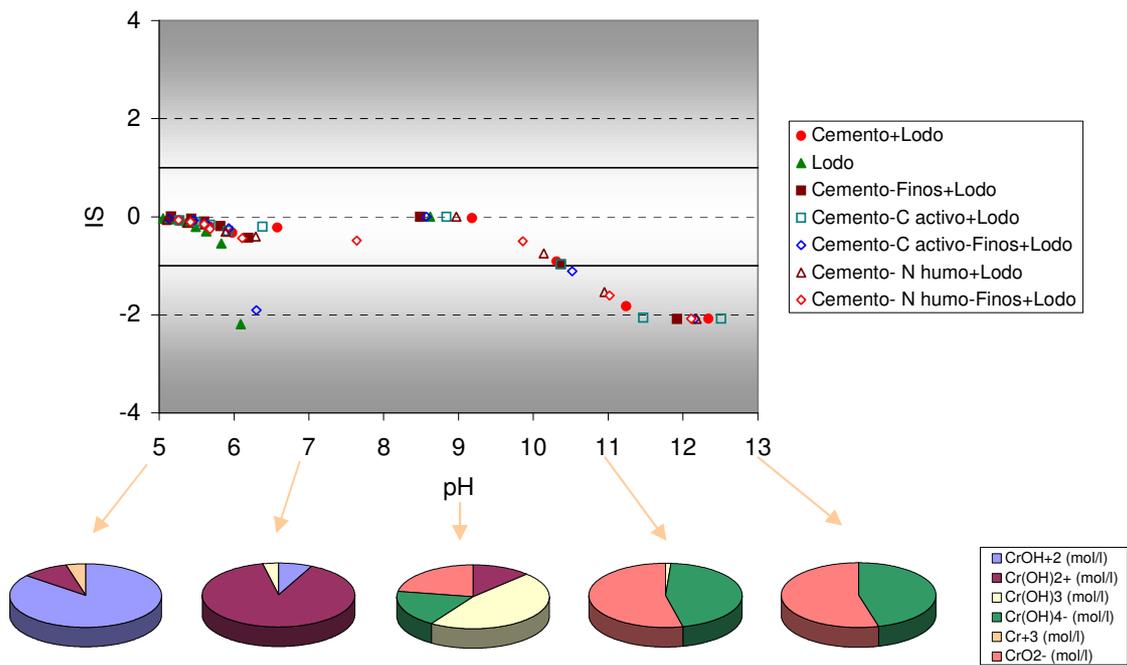


Figura 3.71.- Variable IS para el cromo y especiación simulada en función del valor de pH.

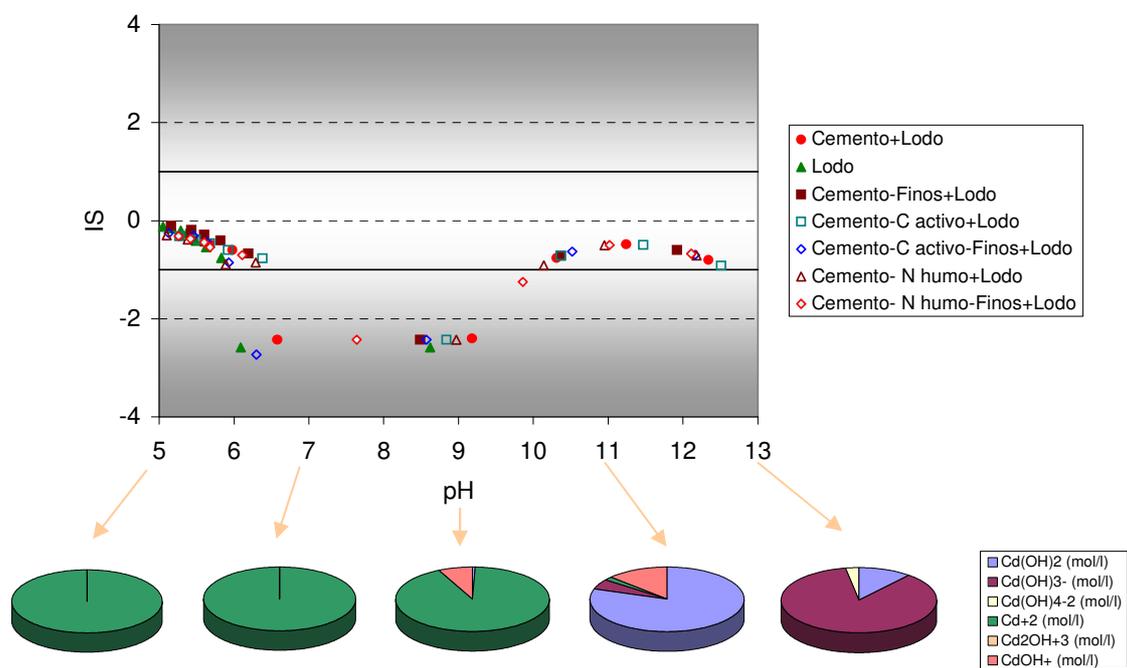


Figura 3.72.- Variable IS para el cadmio y especiación simulada en función del valor de pH.

3.- Resultados e interpretación

Los valores de la concentración de cinc en función del valor de pH se ajustan perfectamente a los dados por los equilibrios iónicos de las especies en disolución (Zn^{+2} , $ZnOH^+$, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ y $Zn(OH)_4^{-2}$). Únicamente se observa una concentración ligeramente superior respecto a la curva teórica en los productos estabilizados con óxido de calcio a valores de pH entre 11 y 12. En el intervalo de valores de pH inferior a 7 unidades, la especie predominante en la fase acuosa es el Zn^{+2} . Sin embargo, a valores de pH mayores existen otras especies en disolución. Se observa que, a medida que aumenta el valor del pH, las especies que van apareciendo son aquellas con mayor cantidades de iones hidróxido (OH^-) en su composición. Se concluye, por tanto, que los lodos de fundición estabilizados/solidificados en el caso del cinc, se forman especies hidróxido en los lixiviados en todo el intervalo de pH.

La concentración de plomo, cromo y cadmio en el residuo a valores de pH bajos se corresponde con el ion Pb^{+2} , Cr^{+3} y Cd^{+2} pero, al aumentar el valor del pH no se forman iones hidróxido. Estos metales en el residuo lodo de fundición están formando compuestos más insolubles que los hidróxidos.

En el caso del plomo, los productos inertizados con óxido de calcio como agente aglomerante se ajustan a los equilibrios simulados de sus hidróxidos. Sin embargo, en todos los productos E/S con cemento Portland únicamente se ajustan a los valores hidróxidos a valores de pH menores o iguales a 8, comportándose en forma de compuestos más insolubles a valores de pH mayores. No pueden ser iones complejos con especies como cloruros o materia orgánica porque éstos darían concentraciones más elevadas en la disolución (Sánchez et al, 1997; van der Sloot, 1999b). También se ha demostrado teóricamente que no son especies de nitrato de plomo debidas al ácido nítrico introducido.

En los resultados del índice de saturación del cromo de los productos E/S puede observarse que, a valores de pH bajos (incluso menores a 10,5) los resultados se corresponden con los equilibrios de los hidróxidos y complejos con iones hidróxido. Sin embargo, para valores de pH mayores de 10,5, los resultados reales se van alejando de los valores simulados, siendo los reales mucho menores. Las especies predominantes del cromo a valores de pH inferiores a 10,5 están representadas en los diagramas de sectores. A valores de pH ácidos, el $CrOH^+$ es la especie predominante,

siendo sustituida por las especies $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a medida que aumenta el valor del pH.

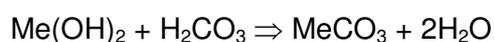
En cuanto al cadmio, el comportamiento de los lixiviados de los productos E/S es en forma del ion Cd^{+2} a valores de pH bajos (inferiores a 6,5) y en forma de hidróxidos a valores de pH altos (superiores a 10,5) mientras que, a pH intermedios, los compuestos de cadmio formados son más insolubles que los simulados.

En algunos casos, la movilidad de los metales está fuertemente influida por el potencial redox además del pH. En metales como el cromo, con más de un estado de oxidación, pueden originarse especies más oxidadas como el Cr(VI) a partir de Cr(III), en condiciones fuertemente oxidantes (Dusing et al, 1992). Especies con un único estado de oxidación como el cinc y el cadmio también dependen del potencial redox en disolución acuosa (Spence, 1993).

Las diferentes especies predominantes en función del potencial redox y del valor del pH para los diferentes metales están descritas en la bibliografía. Con objeto de conocer si realmente influye el potencial redox y la concentración del metal en disolución viene dada por la especie predominante indicada en el diagrama Eh-pH en cada caso, se han realizado los cálculos del índice de saturación colocando como concentración teórica la de la especie predominante indicada en el diagrama Eh-pH. Se ha calculando la concentración teórica mediante el programa VISUAL MINTEQ. Los diagramas Eh-pH utilizados para cada metal se han obtenido de la bibliografía (Conner, 1990; Spence, 1993; Mollah et al, 1995b; Burriel et al, 1999; Hoyuan, 1999) teniendo en cuenta que son sistemas con cal o cemento.

Los resultados del potencial redox de todas las mezclas y del residuo lodo de fundición en función del valor del pH se indican en la figura 3.73.

En la tabla 3.43 se indican las especies mayoritarias en función del valor del pH. Los valores del potencial redox en todos los casos se encuentran siempre en el intervalo de esas especies. En el caso del cinc, el plomo y el cadmio, además de los hidróxidos pueden formarse carbonatos a valores de pH alcalinos, cuya reacción es (Spence, 1993):



3.- Resultados e interpretación

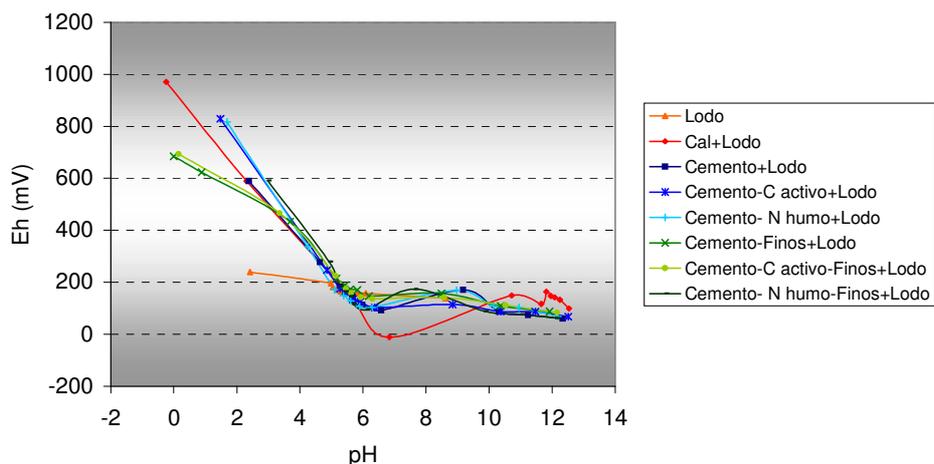


Figura 3.73.- Resultados del potencial redox frente al valor de pH en la neutralización ácida del lodo de fundición y los productos inertizados.

Tabla 3.43.- Especies teóricas mayoritarias según el diagrama Eh-pH para cada metal.

Metal	Intervalo de pH	Especie
Zn	0-8	Zn^{+2}
	8-9	$ZnCO_3$
	9-11,5	$Zn(OH)_2$
	11,5-12,7	$Zn(OH)_3^-$
	12,7-14	$Zn(OH)_4^{-2}$
Pb	0-8	Pb^{+2}
	8-13	$PbCO_3$
	13-14	$Pb(OH)_3^-$
Cr	0-4	Cr^{+3}
	4-5	$CrOH^{+2}$
	5-13	$Cr(OH)_3$
Cd	0-8	Cd^{+2}
	8-10,6	$CdCO_3$
	10,6-12	$Cd(OH)_2$
	12-14	$Cd(OH)_3^-$

En las figuras 3.74 – 3.77 se han representado los valores del índice de saturación suponiendo una única especie en cada caso dada por el potencial redox, en función del valor de pH. Los valores teóricos de los carbonatos se han calculado teniendo en cuenta la concentración de carbono inorgánico del lodo, suponiendo que todo está en forma de carbonato de calcio. En el caso del plomo, no se han considerado los carbonatos para las mezclas estabilizadas con óxido de calcio debido a los buenos resultados obtenidos con los hidróxidos.

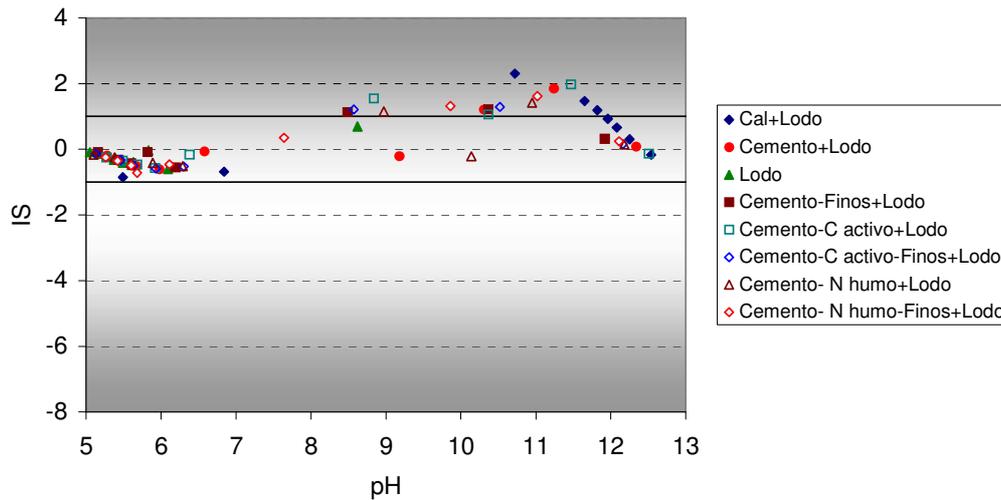


Figura 3.74.- Variable IS en función del valor de pH para el cinc, suponiendo una única especie en cada caso.

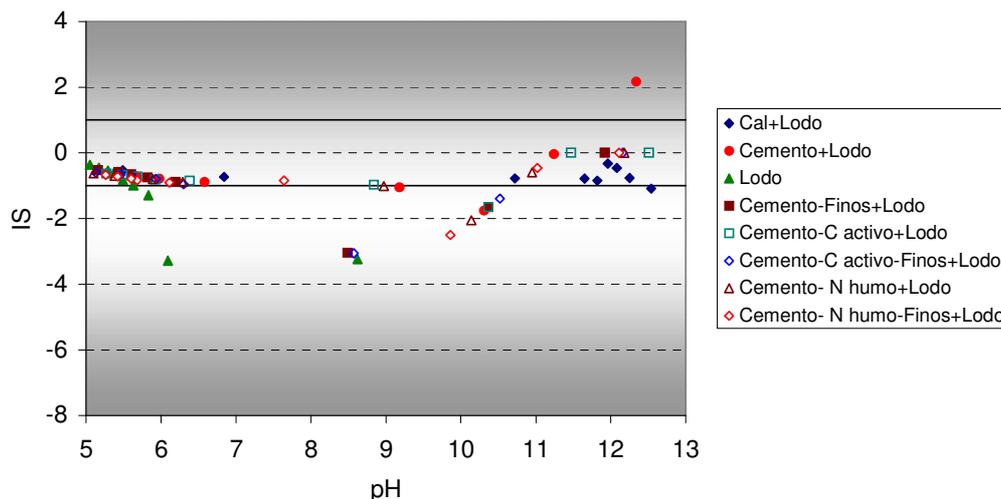


Figura 3.75.- Variable IS en función del valor de pH para el plomo, suponiendo una única especie en cada caso.

3.- Resultados e interpretación

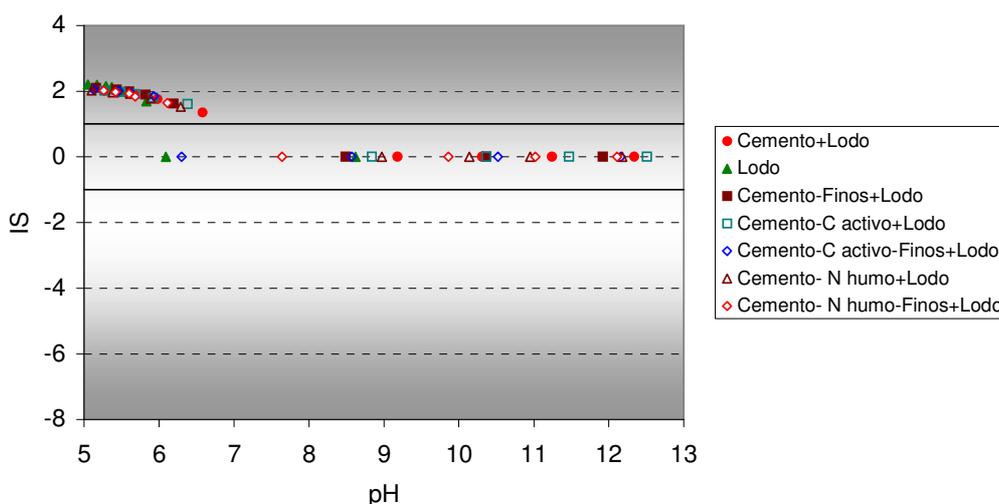


Figura 3.76.- Variable IS en función del valor de pH para el cromo, suponiendo una única especie en cada caso.

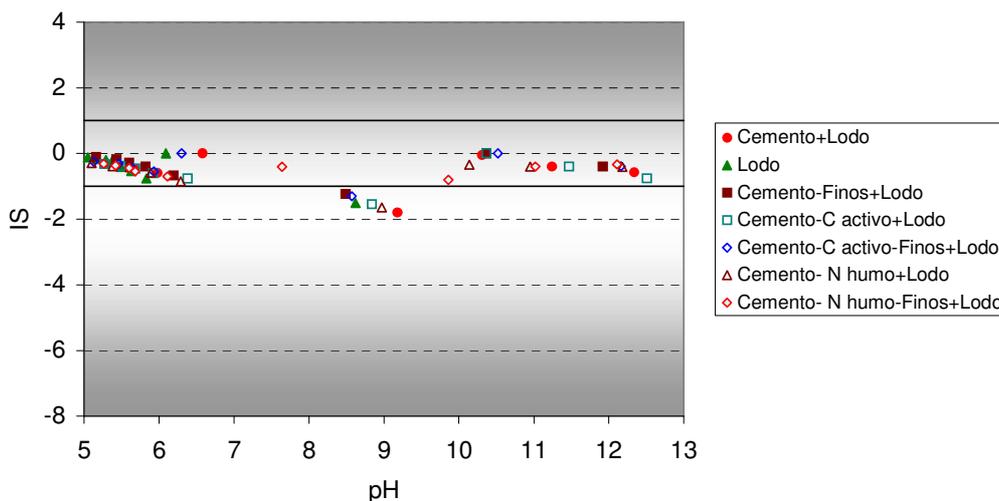


Figura 3.77.- Variable IS en función del valor de pH para el cadmio, suponiendo una única especie en cada caso.

La concentración de cinc es prácticamente la de una única especie en cada intervalo de valores de pH dada por el potencial redox obtenido. A medida que se alcancen los valores de pH alcalinos, el comportamiento se aleja y es debido a la actuación de más de una especie mayoritaria en la disolución. Para valores de pH entre 8 y 9, en los diagramas Eh-pH se indica a la especie carbonato como la dominante en el caso de residuos estabilizados con cemento (Spence, 1993; Mollah et al, 1995b), sin embargo, en los resultados obtenidos puede observarse que los complejos con iones hidróxido

obtienen resultados más cercanos a los obtenidos experimentalmente que la especie carbonato (figuras 3.69 y 3.74). Sin embargo, en el caso del plomo en las mezclas con cemento Portland como aglomerante, a valores de pH altos la especie que puede existir en disolución puede ser la especie carbonato debido a los buenos resultados experimentales frente a los teóricos. A valores de pH bajos, la movilidad del plomo en las mezclas está dada por la concentración del ion Pb^{+2} como ya se ha visto anteriormente. En el caso del lodo de fundición, a valores de pH mayores de 6 las especies en disolución son mucho más insolubles a los hidróxidos, hasta unos tres órdenes de magnitud menor.

La concentración de cromo tiene resultados muy semejantes a los teóricos a valores de pH altos cuando predomina una única especie en la disolución. Por lo tanto, se concluye que este metal tiene varias especies en disolución a valores de pH ácidos, dadas por la figura 3.71 y una única especie a valores de pH altos (hidróxido de cromo).

Los resultados de cadmio en los que se ha tenido en cuenta una única especie en la disolución dada por el diagrama Eh-pH se acercan mucho a los valores simulados. Por tanto, se concluye que el potencial redox, en el caso del cadmio, influye enormemente en el proceso de movilización. Las especies en disolución son hidróxidos y carbonatos.

En la tabla 3.44 se han representado las diferentes especies encontradas en el lodo de fundición y en todas las mezclas E/S en función del valor del pH. Se desconocen únicamente las especies del plomo en algún intervalo de pH.

3.- Resultados e interpretación

Tabla 3.44.- Especies acuosas mayoritarias encontradas para los metales legislados en el residuo y en las mezclas E/S.

Metal	Intervalo de pH	Especie
Zn	<7	Zn ⁺²
	7-9	Zn ⁺² , ZnOH ⁺ , Zn(OH) ₂
	>9	Zn(OH) ₂ , Zn(OH) ₃ ⁻ , Zn(OH) ₄ ⁻²
Pb	<8,5 en mezclas y <6 en lodo	Pb ⁺²
	>11, en mezclas con cemento	PbCO ₃
	Para las mezclas con cal en todo pH	Hidróxidos
Cr	<7	Cr ⁺³ , CrOH ⁺² , Cr(OH) ₂ ⁺
	>7	Cr(OH) ₃
Cd	0-8	Cd ⁺²
	8-10,6	CdCO ₃
	10,6-12	Cd(OH) ₂
	12-14	Cd(OH) ₃ ⁻

3.6.3.- Evaluación ambiental de los resultados de E/S en base al comportamiento en medio ácido

Con objeto de llevar a cabo la mejor gestión ambiental en el residuo, se ha realizado el estudio de los parámetros de neutralización ácida con respecto a su potencial de peligrosidad.

Los parámetros de control utilizados han sido los siguientes:

- Resultados de capacidad de neutralización.
- Resultados de movilidad total, dados por la conductividad del lixiviado.
- Resultados de movilidad de metales en función del pH respecto a los límites legislados.

A partir de las curvas de valoración (pH v.s. meq/g HNO₃) se obtiene la capacidad de neutralización (CN) de los productos y residuos, definiéndose como los equivalentes de ácido nítrico por kg de producto sólido seco necesarios para reducir el valor del pH

de la disolución hasta 9 en el ensayo de neutralización WTC-ANC (Stegemann y Côté, 1991). Las curvas de valoración de todas las mezclas y del residuo lodo de fundición se ha representado en la figura 3.63. Los valores de capacidad de neutralización (CN) se indican en la tabla 3.45.

Tabla 3.45.- Resultados de capacidad de neutralización de los residuos E/S.

Lodo (%)	Cemento o Cal (%)	Finos (%)	Aditivo (%)	CN a pH 9 (eq HNO ₃ /kg seco)
100	--	--	--	0
70	Cemento: 19-20	10	C. activo, Negro humo: 0-1	4
70	Cemento: 29-30	--	C. activo, Negro humo: 0-1	7
70	Cal: 30	--	--	16

Como puede observarse, los mejores resultados se obtienen en las mezclas con óxido de calcio, mostrando resultados muy satisfactorios en las mezclas con cemento Portland, ya sea utilizando o no negro de humo y carbón activo. La sustitución de cemento por finos de arenas de fundición origina resultados inferiores en la capacidad de neutralización ácida de los productos. En bibliografía se ha demostrado que la incidencia de agentes puzolánicos en el cemento es negativa en los ensayos de neutralización ácida con ácido nítrico (Poon y Lio, 1997).

Los resultados de movilidad total o conductividad en todos los productos se han representado en la figura 3.64. Los resultados en todas las mezclas son muy semejantes. Los productos con cemento Portland como agente aglomerante originan una menor movilidad total que aquellos en los que se ha utilizado óxido de calcio como agente aglomerante. La menor movilidad se ha obtenido en la mezcla cemento, negro de humo y lodo de fundición.

Los resultados de concentración de los metales regulados en las diferentes propuestas y directivas Europea y U. S. EPA cinc, plomo, cromo y cadmio (COM, 1993; EPA, 1999) para todas las mezclas inertizadas, así como la concentración legislada en cada caso, se indican en las figuras 3.78 a 3.81. Los valores inferiores al límite de detección del equipo no se han representado.

3.- Resultados e interpretación

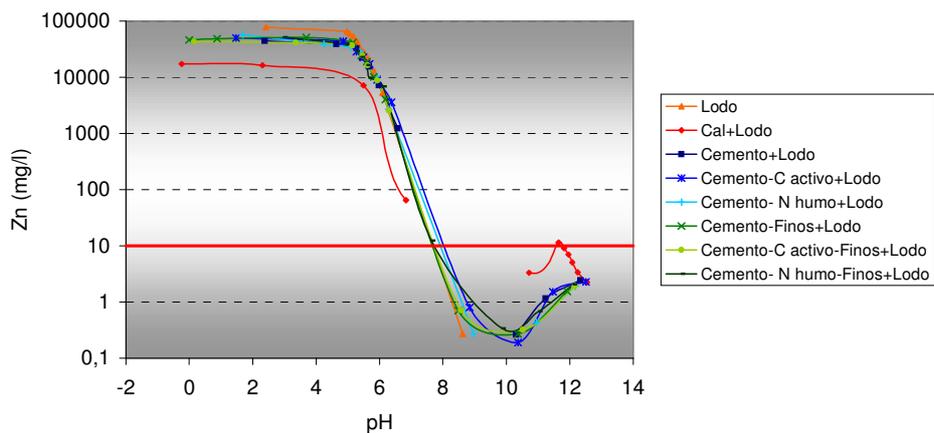


Figura 3.78.- Resultados de movilidad de cinc en la neutralización ácida del lodo de fundición y de los productos inertizados.

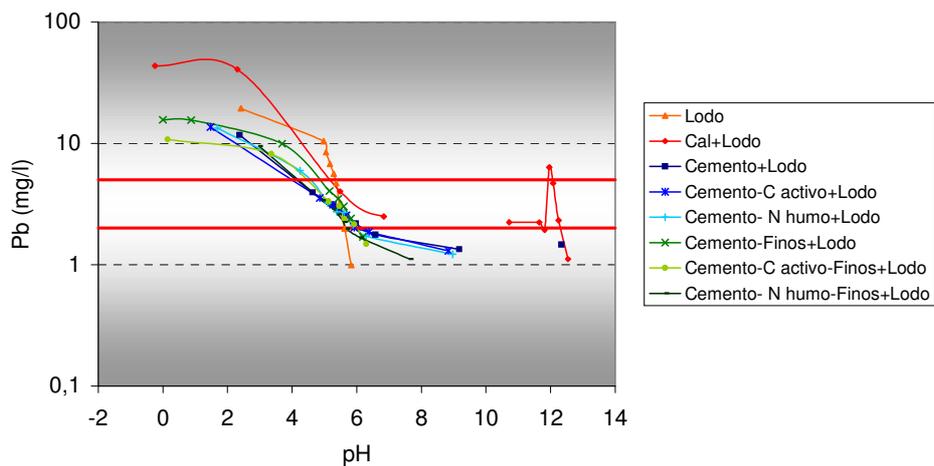


Figura 3.79.- Resultados de movilidad de plomo en la neutralización ácida del lodo de fundición y de los productos inertizados.

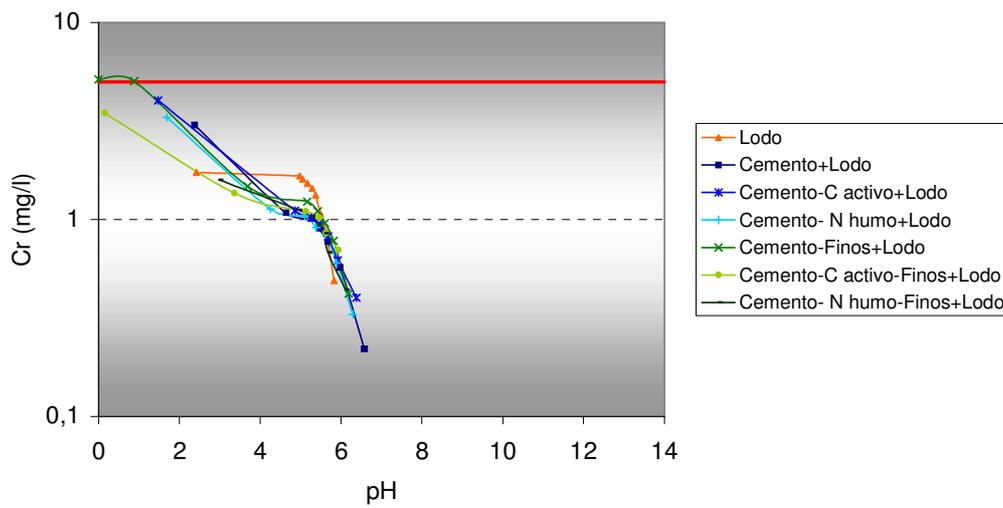


Figura 3.80.- Resultados de movilidad de cromo en la neutralización ácida del lodo de fundición y de los productos inertizados.

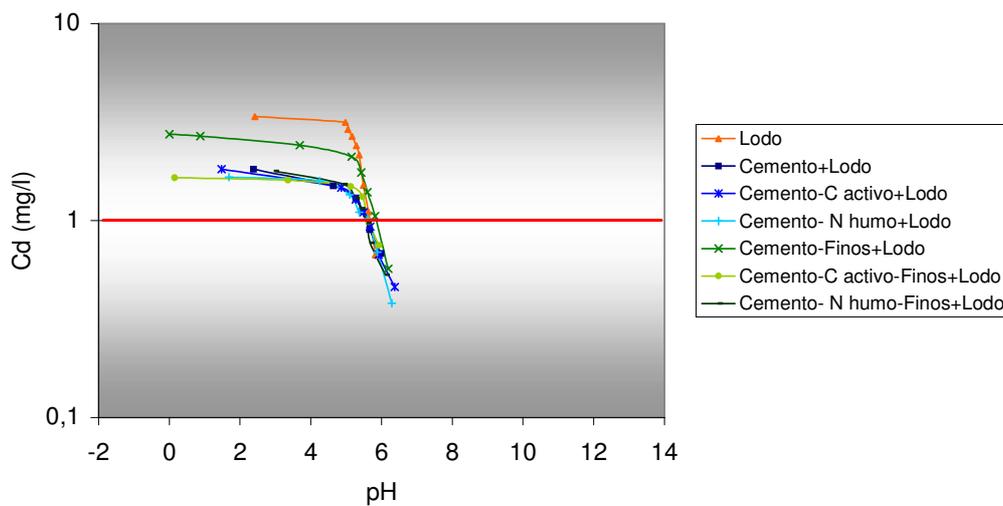


Figura 3.81.- Resultados de movilidad de cadmio en la neutralización ácida del lodo de fundición y de los productos inertizados.

Los valores de concentración de cromo y cadmio nunca exceden de 10 mg/l, en todo el intervalo de pH. Los límites legislados en estos metales son:

- Cd: 1mg/l en el lixiviado TCLP (EPA, 1999).
- Cr: 5 mg/l en el lixiviado TCLP (EPA, 1999).

3.- Resultados e interpretación

Para superar esos valores, en el cadmio tiene que haber un valor de pH en el lixiviado menor a 5 unidades, para todas las mezclas estabilizadas. En el caso del cromo, únicamente se sobrepasa el valor legislado para la mezcla cemento y finos de arenas de fundición con un valor de pH inferior a 2. La concentración de cromo a pH mayores de 8 es despreciable.

Tamás et al vieron que los resultados de cromo, cadmio y níquel en los ensayos de neutralización ácida de las mezclas con cemento y carbón activo eran muy similares a las mezclas con cemento sólo (Tamás et al, 1992).

Los resultados de plomo y cinc son muy similares en todos los productos con cemento Portland como aglomerante. Las mezclas estabilizadas con óxido de calcio presentan mayores movilidades de plomo en todo el intervalo de valores de pH y, para el cinc a pH alcalinos.

Los límites legislados son:

- Pb. 2 mg/l en el lixiviado DIN y 5 mg/l en el TCLP (COM, 1993; EPA, 1999).
- Zn. 10 mg/l en el lixiviado DIN (COM, 1993).

Para tener concentraciones de plomo superiores al límite legislado en el lixiviado DIN hace falta un medio ácido con valores de pH inferiores a 5 en los productos con cemento Portland. Sin embargo, en el caso de utilizar óxido de calcio, también se supera dicho límite para pH muy alcalinos. Esta conclusión también se obtuvo en los resultados de lixiviación de las mezclas con óxido de calcio. El valor de pH tan alcalino de sus lixiviados da lugar a una movilidad de plomo más alta. En el caso del cinc, el valor del pH en el medio debe ser inferior a 8 en todas las mezclas, para obtener concentraciones de cinc superiores al límite legislado. Los menores resultados en la concentración de cinc se obtienen en el intervalo de valores de pH entre 8 y 11, igual que se ha visto en la bibliografía (van der Sloot, 1999a).

En la figura 3.82 se ha representado la concentración de cinc en los lixiviados DIN y TCLP y en los ensayos de neutralización ácida de los productos en función de los kilogramos de lodo húmedo en dicho producto, frente al valor del pH. Como puede observarse, la concentración de cinc únicamente depende del valor del pH en el medio

y no de los aditivos y aglomerantes utilizados. Este hecho ha sido demostrado en el apartado anterior ya que los valores se ajustaban perfectamente a los de solubilidad de sus hidróxidos. En las mezclas con óxido de calcio como aditivo se obtienen menores concentraciones de cinc a valores de pH bajos y mayores a pH altos, que las obtenidas con cemento Portland o del residuo sin estabilizar.

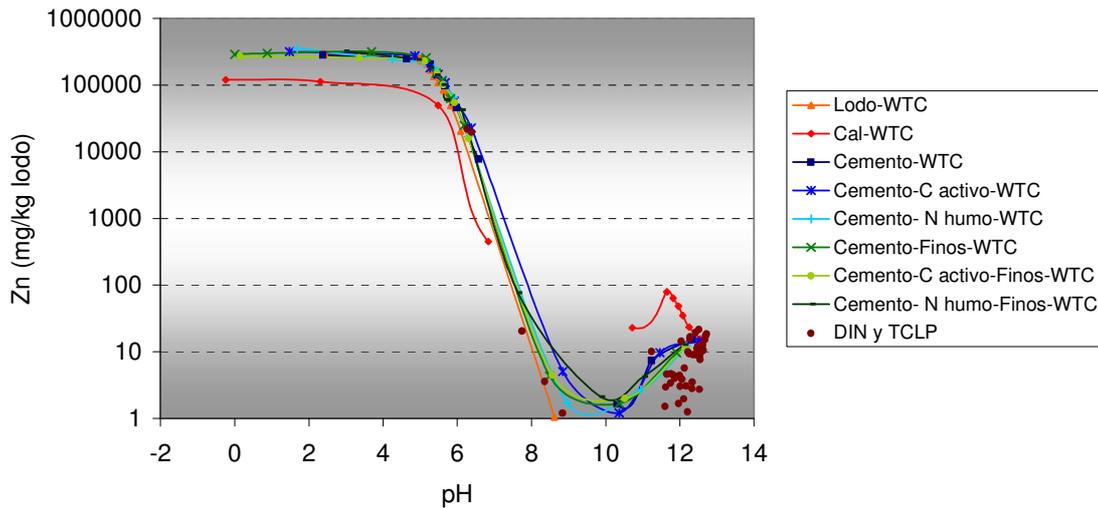


Figura 3.82.- Movilidad del cinc en función del pH.

Por tanto, el único metal que sobrepasa los límites legislados a valores de pH alcalinos es el plomo en las mezclas con óxido de calcio, tanto en el límite legislado por la Normativa Europea (COM, 1993) como U.S. EPA (EPA, 1999). En el resto de los productos estabilizados/solidificados, la evolución de los metales peligrosos (Zn, Pb, Cr y Cd) es muy semejante para todos los ensayos realizados (WTC, DIN y TCLP), siendo el valor del pH el principal factor de influencia. El proceso de estabilización únicamente aporta una capacidad de neutralización al residuo, formándose compuestos poco solubles por debajo de los límites regulados, siendo necesario un gran aporte ácido en el medio para sobrepasar dichos límites.