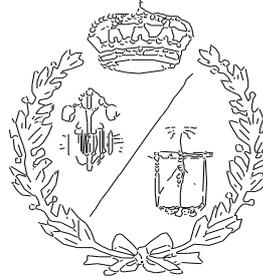


**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Carrera

**MODELADO CINÉTICO DEL
COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE
UN RESIDUO GRANULAR
ESTABILIZADO**

**(Kinetic modelling of the environmental
behaviour for a granular stabilised waste)**

Para acceder al Título de

INGENIERO QUIMICO

Autor: Laura Ulloa Guntiñas

Julio – 2014

Agradecimientos

A mi directora del Trabajo Fin de Carrera **Gema Ruiz**.
Gracias por toda tu paciencia y ayuda a lo largo de este proyecto.

A mi familia, en especial a mis padres, **José Manuel y Mayte**.
El haber llegado hasta aquí no es solo un logro mío porque sin
vuestro cariño y apoyo habría sido imposible. Os quiero.

A mis compañeras de batalla y amigas, **Eva, Jara y Jenny**.
Gracias por el apoyo que me habéis dado durante estos últimos
años y por los buenos ratos que hemos pasado juntas. Por vuestra
culpa voy a echar de menos las aulas. Aunque ya no estemos en la
IQ Champions League, siempre seremos un equipo de campeonas.

A **Eusebio**, por todas las lágrimas que me has aguantado, haciendo
que siempre después de la lluvia salga el Sol. *Wingardium lixiviosa*.

Gracias a todas las personas que he conocido en mi etapa en la
Universidad de Cantabria. Nunca podréis competir con Galicia, pero
habéis hecho que la distancia sea más llevadera en muchas
ocasiones.

"Dime y lo olvido, enséñame y lo recuerdo, involúcrame y lo aprendo"

Benjamin Franklin.

Índice

Índice

1. Planteamiento	4
1.1. Polvo de acería de arco eléctrico	4
1.2. Residuo estabilizado	9
1.3. Metodología	10
1.3.1. Niveles 1 y 2: Caracterización físico-química completa de los residuos estabilizados	12
1.3.2. Nivel 3: Comportamiento de lixiviación	13
1.3.3. Nivel 4: Modelado del comportamiento de lixiviación	16
1.3.4. Nivel 5: Validación del modelo de comportamiento	18
1.4. Objetivo y antecedentes	20
2. Desarrollo	23
2.1. Modelado matemático	23
2.1.1. Planteamiento del modelo	35
2.1.1.1. Modelado del lecho fijo	36
2.1.1.2. Modelado del tanque de mezcla	40
2.1.2. Determinación de los parámetros del modelo	41
2.1.2.1. Difusividad de los metales en el líquido	41
2.1.2.2. Coeficiente de dispersión	42
2.1.2.3. Coeficiente de transporte en fase líquida	44
2.1.2.4. Determinación del diámetro medio de partícula	46
2.2. Resultados y discusión	48
2.2.1. Resultados de la liberación de contaminantes	48
2.2.1.1. Disponibilidad	48
2.2.1.2. pH y concentración de contaminantes	50
2.2.2. Resultados del modelado	62
2.2.3. Comparación de los resultados del modelo con el modelo planteado por de Van der Sloot	77
2.3. Estudio de la influencia del cambio de escala	88
3. Conclusiones	96
4. Bibliografía	99

1. Planteamiento

1. Planteamiento

1.1. Polvo de acería de arco eléctrico

Primero lata, después coche, electrodoméstico, bicicleta... lata otra vez y así sin perder un solo gramo, el acero va formando parte de la vida cotidiana y alimentando muchos sectores industriales (Comisión Europea, 2013). Los aceros constituyen la familia de materiales de más uso para aplicaciones estructurales y de soporte de cargas. Casi todos los edificios, puentes, herramientas, automóviles y otras muchas aplicaciones usan aleaciones ferrosas. Con una variedad de tratamientos térmicos que pueden dar un gran surtido de microestructuras y propiedades, los aceros son probablemente la familia más versátil de materiales de ingeniería (Askeland, 1998).

El acero se define como una aleación de hierro-carbono con un contenido de 0.02 a 2.11% de carbono. El intervalo más común es de 0.05 a 1.1% de carbono. Este material puede trabajarse en frío o en caliente (Flinn, 1979).

El acero se puede obtener a partir de dos materias primas fundamentales: Arrabio, obtenido a partir de mineral en instalaciones dotadas de alto y chatarras, tanto férricas como inoxidable.

El tipo de materia prima condiciona el proceso de fabricación. En líneas generales, para fabricar acero a partir de arrabio se utiliza el convertidor con oxígeno, mientras que partiendo de chatarra como única materia prima se utiliza exclusivamente el horno de arco eléctrico (proceso electro-siderúrgico). Los procesos en horno de arco eléctrico pueden usar casi un 100% de chatarra metálica como materia prima, convirtiéndolo en un proceso más favorable desde un punto de vista ecológico.

Las aleaciones de acero se realizan generalmente a través del horno de arco eléctrico, incluyendo el acero inoxidable. En algunos tipos de acero inoxidable se añade a su composición molibdeno, titanio niobio u otro

elemento con el fin de conferir a los aceros distintas propiedades (UPC, 2009).

El polvo de acería es un residuo se generado a partir de la volatilización de metales pesados cuando se funde la chatarra en un horno de arco eléctrico. Los metales volatilizados se oxidan y, posteriormente, se solidifican y quedan retenidos en forma de polvo fino en los equipos de filtración especialmente diseñados, los cuales se encuentran situados en el sistema de limpieza de la corriente de gases del horno. Por tanto, el polvo de acería se forma como un polvo muy fino con partículas de pequeño tamaño. (Stathopoulos, 2013). Este residuo está caracterizado como un residuo peligroso en el Catálogo de Residuos Europeos. Le corresponde el código 10 02 07* y está tipificado como “Residuos sólidos del tratamiento de gases que contienen sustancias peligrosas” (CER, 2002). Es un residuo tóxico debido a su alto contenido de contaminantes inorgánicos incluyendo, entre otros, Cinc, Plomo, Cadmio, Níquel y Cromo. (Stathopoulos, 2013)

El polvo de acería está compuesto en su mayoría de óxidos de hierro (hasta un 50%) y metales no ferrosos con un tamaño de partícula por debajo de 40 micras. Entre los metales no ferrosos, la mayor parte es óxido de cinc y óxido de calcio, aunque contiene otros óxidos de magnesio y sílice, y metales pesados. (Fuessle y Taylor, 2004; Salighoglu y Pinarli, 2008b). Sin embargo, la composición de cada una de estas fases es muy variable, ya que depende principalmente del tipo de chatarra utilizada y del proceso de fabricación seguido. A grandes rasgos, se pueden distinguir dos tipos: los generados en la fabricación de aceros especiales (PE), donde la chatarra sufre una clasificación previa; y polvo procedente de la fabricación de acero común (PC), de más alto contenido en carbono, que utiliza chatarra con más impurezas, procedente generalmente de galvanizados, de menor coste y mayor contenido en Cinc y Plomo. En la Tabla 1.1 se muestra la composición en porcentaje en peso de los polvos de acería. (Elías, 2009).

Tabla 1.1. Composición química del polvo de acería generado en la fabricación de acero en horno de arco eléctrico (Elías 2009)

Componente (%)	Polvo de entrada 100%
Zn	22-24
Pb	4-5
Cd	0,03-0,01
Cu	0,2-0,4
Sn	0,2-0,3
As	0,04-0,08
S	1,8-2,2
F	0,2-0,4
Cl	1-1,5
C	1-2
FeO	26-30
MnO	4-5
CaO	6-7
MgO	2,5-3
BaO	0,01
Al ₂ O ₃	0,4-0,6
SiO ₂	3-3,5
Na ₂ O	1,5-1,9
K ₂ O	1,2-1,5
H ₂ O	9-11

Las principales vías de gestión para este tipo de residuos son la valorización de óxido de Cinc a través del proceso Waelz y los procesos de solidificación/estabilización (S/E) o sólo estabilización como pre tratamiento al vertido o como valorización en cementos, asfaltos y materiales poliméricos para retención térmica y acústica. (Fernández-Olmo et al, 2007; Ruiz-Labrador et al, 2009; Barreneche et al., 2013). Desde un punto de vista ambiental y especialmente en los países más desarrollados los procesos de tratamiento de polvo de acería más utilizados están encaminados a conseguir la recuperación del Cinc. Esto se debe al hecho de que en los últimos cuarenta años, este elemento ha sido usado progresivamente en procesos de galvanización de acero al carbón, lo cual ha incrementado su precio.

Otro método de tratamiento es la valorización por vía pirometalúrgica o hidrometalúrgica, o un tratamiento híbrido entre ambos. El objetivo de tratamiento es extraer metales no férricos como Cinc y Plomo para permitir el reciclado de la matriz en la industria del acero con el fin de evitar la deposición de los mismos.

Todos los procedimientos pirometalúrgicos contemplan una fusión reductora que conduce a la obtención de una escoria, mientras que Cinc y Plomo se volatilizan y generalmente se recogen como óxidos en forma de vapor. El producto final obtenido, se destina para venta directa o se introduce en procesos de refinado posteriores. Sin embargo, este tipo de procesos no permiten el reciclado directo del polvo. El producto final está compuesto por una mezcla de óxidos de Plomo, Zinc y Hierro, la cual se somete a un tratamiento adicional para su reciclado.

Los métodos hidrometalúrgicos, basados fundamentalmente en la recuperación de Cinc, permiten la obtención directa del metal electrolítico, de mejor calidad que el térmico, pero dejando una corriente residual con las mismas características que la inicial; conllevan la necesidad de disolución selectiva del Cinc frente al Hierro y que el agente lixivante sea enérgico para separar el Cinc de la Ferrita.

Una recopilación de los diferentes procesos disponibles para el tratamiento de polvo de acería muestra que la mayoría de los procesos existentes están en fase de desarrollo o demostración, debido a ineficacias metalúrgicas y económicas, y solamente unas pocas han dado lugar a procesos implantados comercialmente. En la figura 1.1 se recogen datos en porcentaje sobre el destino de este residuo generado en las plantas de la Unión Europea (Elías, 2009).

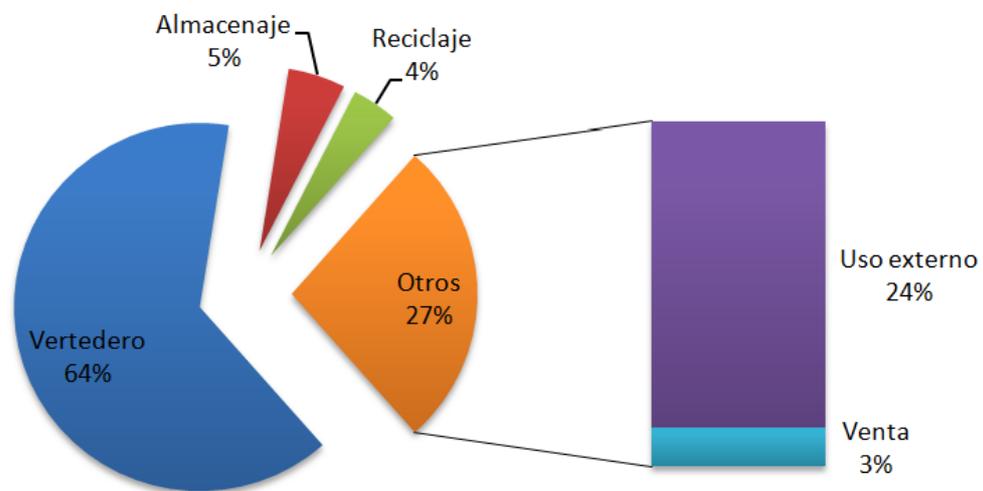


Figura 1.1. Destino de polvo de acería generado en las plantas de la UE

1.2. Residuo estabilizado

El residuo objetivo de estudio en este trabajo es el polvo de acería que ha sido estabilizado (PA/E) a escala industrial y de carácter granular.

La tecnología de S/E, también denominada tecnología de inertización es , de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA), una de las mejores técnicas disponibles para tratar ciertos residuos industriales y lodos contaminados. Estas tecnologías, son ampliamente utilizadas para el tratamiento de residuos peligrosos que son mayoritariamente inorgánicos y lodos contaminados, antes de su deposición final en vertedero (Fernandez Pereira, C.,2007). Están basadas en un conjunto de operaciones físico-químicas que, mediante la utilización de aglomerantes y aditivos, reducen la movilidad y toxicidad de los contaminantes contenidos en los residuos, generando un producto final que puede reutilizarse o cuya deposición es admisible en depósitos de seguridad. Estas tecnologías son de aplicación especialmente con residuos de carácter metálico, dando lugar a numerosas plantas de tratamiento industrial. Los aglomerantes hidráulicos son los más utilizados en este tipo de tecnologías. En la Unión Europea dos tercios de los polvos generados son depuestos en vertederos (Conner y Hoeffner, 1998; Coz et al, 2009; Maslehuddin et al., 2011)

1.3. Metodología para el estudio del comportamiento ambiental de residuos granulares estabilizados en vertedero

En este trabajo se parte de los resultados obtenidos según la metodología de caracterización propuesta por la Dra. Begoña Ruiz Labrador en la Tesis Doctoral "*Estudio del comportamiento ambiental de residuos metálicos estabilizados mediante un sistema integral de ensayos de lixiviación*". Esta metodología tiene en cuenta las características específicas del residuo a estudio: polvo de acería estabilizado a escala industrial y de carácter granular.

Para la consecución de los diferentes niveles de la metodología propuesta se ha utilizado la jerarquía de los tres tipos de caracterización de acuerdo con la Directiva Europea de Vertido (DOCE, 2003): caracterización básica, pruebas de cumplimiento y verificación in situ, y además, se han tenido en cuenta también las metodologías de lixiviación desarrolladas por Kosson et al. (Kosson et al., 2002), los resultados del proyecto francés LIMULE (Guyonnet et al., 2008) y los ensayos de lixiviación recomendados por el organismo CEN/TC 292 (Hjelmar, 2005; Van der Sloot, 2005) y la Fundación Europea de Vertido (SLF, 2011). La jerarquía de caracterización utilizada se muestra en la figura 1.2 .

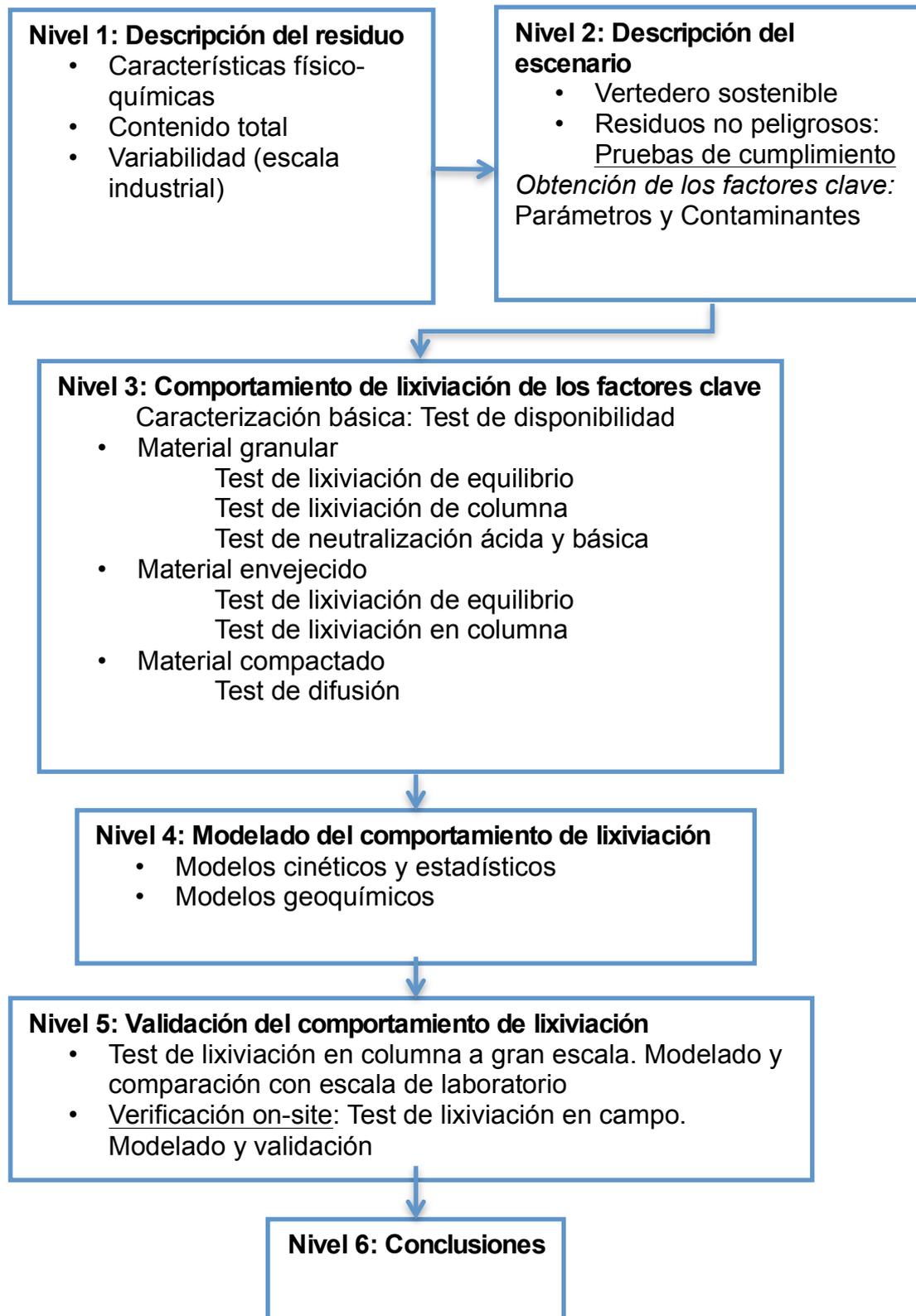


Figura 1.2. Jerarquía de caracterización de residuo

1.3.1. Niveles 1 y 2: Caracterización físico-química completa de los residuos estabilizados.

- Nivel 1: Descripción del residuo

El residuo sometido a estudio, como ya se ha comentado anteriormente, es polvo de acería previamente estabilizado a escala industrial. En esta fase se plantea llevar a cabo el estudio de las características físico-químicas y de contenido del residuo así como su variabilidad, al tratarse de un residuo de carácter industrial.

Los parámetros a estudiar en el nivel 1 son:

- Humedad
- Carga orgánica, LOI, C orgánico
- Análisis elemental, C,H,N,S
- Ensayo de contenido UNE-EN 13656

- Nivel 2: Descripción del escenario

El escenario a estudio se trata del vertido de residuo estabilizado en vertedero sostenible en el marco europeo. Como en otros problemas ambientales, el logro de la sostenibilidad en la gestión de residuos se ha vuelto una aspiración común de legisladores, reguladores, gobiernos locales y la industria de residuos. La sostenibilidad, sin embargo, es un término difuso, normalmente utilizado sin un completo entendimiento de su importancia. En el contexto de vertederos, según Allen (Allen, A., 2001), se define como *“El vertido seguro de residuo en un vertedero, y su subsiguiente degradación al estado inerte en el mínimo lapso de tiempo posible, por el método más eficiente disponible, y con el mínimo daño para el medio ambiente”*.

El concepto más importante para llevar a cabo el estudio del residuo en un vertedero sostenible es el tipo de vertedero en el cuál se depone el residuo. En este caso, el vertedero más adecuado es el vertedero para residuos no peligrosos o peligroso, basado en la normativa Europea de Vertido (DOCE, 2003) y teniendo en cuenta las principales variables que deben ser estudiadas para una completa caracterización en un vertedero sostenible.

La lixiviación en un vertedero puede verse influenciada por varios factores, como por ejemplo, el tamaño de partícula del material sólido, liberación en función del tiempo, pH, potencial redox y de complejación (Van der Sloot, 1996). Además de los contaminantes a estudiar, existen otros que pueden movilizarse en función del ensayo de lixiviación. Por todo esto, y con el objetivo de simplificar la metodología, en este nivel se propone la realización únicamente las pruebas de cumplimiento basadas en los ensayos propuestos por la Directiva de Vertido (DOCE, 2003). Posteriormente se comparan los resultados con los límites de vertido para residuos no peligrosos y peligrosos, con el objetivo de conocer los parámetros clave en la lixiviación del residuo y poder someterlo en el siguiente nivel a una caracterización básica más completa. (Ruiz-Labrador, 2013). Los contaminantes claves en el residuo de estudio son Mo, Cd, Pb y Sb (Ruiz, 2013).

1.3.2. Nivel 3: Comportamiento de lixiviación

En este nivel se propone llevar a cabo el estudio pormenorizado del comportamiento de lixiviación basado en los parámetros clave obtenidos en la etapa anterior. Se propone la siguiente combinación de ensayos de lixiviación con el objetivo de obtener una completa caracterización básica del residuo (Ruiz-Labrador, 2013):

1. Determinación del Contenido Total (UNE 13656)

El propósito de este ensayo es extraer de una disolución los posibles contaminantes en función del tipo de residuo. Los elementos susceptibles de extraerse mediante este método, pueden describirse como “total”. Sin embargo, no pueden estimarse como válidos para el lixiviado, ya que el procedimiento de extracción es demasiado fuerte para representar el proceso natural.

2. Ensayo de disponibilidad NEN 7341:

Se trata de un ensayo para determinar el potencial de lixiviación de especies inorgánicas y su objetivo es indicar la cantidad de un componente que puede llegar a lixiviar de muestras sólidas bajo circunstancias extremas. (Fällman, 1997). En muchos casos, la disponibilidad de los contaminantes es menor que el contenido de los mismos, por lo que es importante tener en cuenta estos resultados. Además, los resultados de disponibilidad son muy útiles en los modelados geo-químicos y cinéticos (nivel 4). (Ruiz-Labrador, 2013)

3. Ensayo de Capacidad de Neutralización Ácida y Básica ANC-BNC: (UNE-CEN/TS 15364 EX)

Se trata de un factor clave para conocer el comportamiento de los contaminantes inorgánicos en función del pH. La neutralización ácida y básica corresponde con la capacidad del material a neutralizar ácidos y bases en función de la especiación química para aceptar y ceder protones.

4. Ensayo de Equilibrio: EN 12457, 1-2 (igual que en Conformidad)

La norma EN 12457 (Ruiz-Labrador, 2013; UNE, 2003 b-d) recoge cuatro procedimientos de lixiviación que se distinguen únicamente en la relación líquido/sólido (L/S) y el tamaño de partícula, ya que estos parámetros juegan un importante papel en el procedimiento de lixiviación. Esta norma europea se ha desarrollado

para investigar principalmente componentes inorgánicos de los residuos. Este procedimiento sólo es aplicable a residuos y lodos que tengan un alto contenido en sólidos: el contenido en materia seca debe ser al menos superior al 33 %.

- Ensayo de Extracción en Etapas Sucesivas: EN 12457-3

El ensayo de movilidad con extracción en etapas sucesivas (EN12457-3) tiene por objeto determinar si existe una diferencia notable entre los valores de concentración de contaminante obtenidos con la extracción en una sola etapa para una relación L/S=2 y L/S=10 L/kg (EN 12457-1,2) y la extracción en etapas sucesivas para unas relaciones L/S=2 y L/S=8, a partir de las cuales se puede calcular la concentración correspondiente a una relación acumulativa L/S=10 mediante la expresión recogida en la normativa EN 12457-3 (UNE, 2003d).

El ensayo de extracción en etapas sucesivas es un ensayo de equilibrio que se lleva a cabo en dos etapas. La diferencia entre el ensayo de extracción en una sola etapa (EN 12457-1 y 2) y el ensayo de extracción en etapas sucesivas es la relación líquido-sólido y el tiempo de contacto.

5. Ensayo en Columna (prEN 14405)

Los test en Columna se utilizan para obtener información a corto y largo plazo sobre el comportamiento del lixiviado y sobre las propiedades de los materiales residuales. El test estándar descrito en la norma prEN-14405, es aplicable a residuos granulares (con o sin reducción de tamaño) para determinar el comportamiento de lixiviación de constituyentes inorgánicos. El residuo es sometido a percolación con agua en función de la relación líquido/sólido especificada.

6. Ensayo de Difusión para el material compactado: NEN 7345

El ensayo de difusión está regulado por la norma holandesa NEN 7345 (NEN, 1995b) para residuos monolíticos. Dicho ensayo puede ser utilizado con polvo de acería estabilizado y compactado. El residuo monolítico se somete a lixiviación en un tanque cerrado.

Los resultados de estos ensayos están recogidos en la Tesis Doctoral de la Dra. Begoña Ruiz Labrador (Ruiz-Labrador, 2013). Para este trabajo se utilizan los resultados de los test de disponibilidad y en columna para el planteamiento de un modelo cinético que permita interpretar el comportamiento ambiental del residuo una vez depuesto en un vertedero.

1.3.3. Nivel 4: Modelado del comportamiento de lixiviación

Con el objeto de estudiar el comportamiento de lixiviación, siguiendo la jerarquía de niveles propuesta en la figura 1, el nivel 4 consiste en el modelado matemático que puede ser de varios tipos:

- Cinéticos, para conocer la velocidad de los diferentes procesos.
- Estadísticos, a través de la comparación de resultados y variabilidad así como a través de ecuaciones de regresión simple o múltiple de las variables de entrada y salida del sistema.
- Modelos de equilibrio geo-químicos para el estudio de las fases y especies químicas del residuo en fase acuosa.

- Modelos cinéticos

Se basan en los ensayos de difusión para residuos monolíticos y de columna o percolación para residuos granulares. Los ensayos de difusión establecen una metodología para el cálculo de la difusión de los contaminantes a través de la muestra de ensayo. Los ensayos en columna se llevan a cabo siguiendo un test prEN 14405 que se basa en preparar la muestra, calcular o determinar el residuo seco y hacer pasar un fluido lixiviador a través de un lecho fijo de residuo seco. El lixiviante circulará a flujo constante y se irán tomando pequeñas cantidades de eluato, que se emplearán para la determinación de pH, conductividad y lixiviación de los contaminantes.

Con los datos de pH y concentración de los contaminantes en el lixiviado se planteara un modelo cinético que es el objetivo de este trabajo fin de carrera.

- Modelos estadísticos

Este tipo de modelos se utilizan para estudiar el comportamiento de los diferentes parámetros físico-químicos en los ensayos de lixiviación así como comparar los resultados obtenidos con otras matrices similares. Se pueden utilizar todos o cada uno de los tipos de ensayo realizados.

En la Tesis Doctoral de Begoña Ruiz (Ruiz-Labrador,2013) plantea un modelo de regresión que se ha aplicado a ensayos de lixiviación de tanque o equilibrio, dado que este tipo de ensayos permite estudiar mejor las variables de operación sin necesidad de hacer ensayos en largos periodos de tiempo (Quina et al., 2009).

- Modelos geo-químicos

El modelado del comportamiento geo-químico se basa en el cálculo de la especiación de los componentes de interés de una matriz en medio acuoso a través de los datos de diferentes fenómenos químicos o físico-químicos que tienen lugar, así como el cálculo de los índices de saturación, es decir, las diferentes fases que controlan la solubilidad del componente o componentes de interés.

En este tipo de modelado se tienen en cuenta la entalpía de las reacciones con el fin de estudiar el proceso a diferentes temperaturas, los modelos termodinámicos para pasar de concentración a actividad de cada especie, así como diferentes modelos de formación de gases y centros de adsorción. Algunas herramientas también incluyen modelos cinéticos para reacciones irreversibles y modelos de transporte a través de los poros de la matriz. Los programas de modelado geo-químico utilizados son Visual-Minteq ® y Leach XS-Orchestra ®. Los resultados obtenidos de estos modelos para el residuo a estudio, se encuentran en la Tesis Doctoral de la Dra. Begoña Ruiz.

1.3.4. Nivel 5: Validación del modelo de comportamiento

Con el objeto de validar el modelo basado en la normativa europea UNE-EN 12920 (EN, 2008) en este nivel se propone modelar de comportamiento de lixiviación a gran escala y en campo. Los análisis de lixiviación realizados en esta fase pretenden describir mejor el comportamiento de movilidad de contaminantes una vez depositado el residuo en un vertedero.

Para estudiar la influencia que tienen en la lixiviación las modificaciones producidas por el cambio de escala o por el fluido extractor y por la hidrodinámica, se proponen dos tipos de ensayos de percolación:

- Ensayos de lixiviación a gran escala en laboratorio, utilizando las mismas condiciones hidrodinámicas de los ensayos de columna en laboratorio normalizados.
- Ensayos de lixiviación en campo, a la misma escala que los anteriores ensayos de laboratorio

Finalmente, con el objetivo de comparar los resultados a diferentes escalas y estudiar la conducta en campo, se valida el comportamiento mediante el desarrollo de modelos matemáticos del comportamiento cinético de los contaminantes en los ensayos de columna.

En este TFC se propone un modelo cinético tanto para los resultados obtenidos en columnas de pequeño tamaño (nivel 4) como en columnas de gran tamaño (nivel 5).

1.4. Antecedentes y objetivo

El objetivo de este Trabajo Fin de Carrera es el modelado cinético del comportamiento ambiental de un residuo granular compuesto por polvo de acería estabilizado a escala industrial.

En trabajos previos, con el fin de estudiar el comportamiento ambiental en vertederos de residuos granulares estabilizados en la industria, se propone un método estructurado en Niveles, basada en la norma europea 12920 (EN 12920:2006-03 and A1:2008-09, 2008.), la Decisión del vertido Europeo (Council Decision 2003/33/EC), y teniendo en cuenta las metodologías y recomendaciones establecidas por Kosson et al. (2002), Hjelmar (2005) y Méhu (2005).

Los niveles 1 y 2 implican la caracterización físico-química completa de los residuos estabilizados y el estudio de los principales contaminantes y parámetros que tienen alguna influencia sobre el comportamiento de lixiviación, con el fin de reducir la metodología experimental y la obtención de los parámetros clave de los residuos en el escenario. Coz et al (2007) da como los principales contaminantes para este residuos estabilizado al Mo, Cd, Pb y Sb.

El nivel 3 estudia el comportamiento de los componentes clase mediante diferentes test de lixiviación. Como por ejemplo, los test de percolación en columna del material granulado que son capaces de simular el flujo de agua a través del material sólido bajo una variedad de condiciones de campo y lo que permite seguir el comportamiento de lixiviación durante periodos prolongados de tiempo (Thorneloe, 2009, Hjelmar, 2009).

El nivel 4 comprende el modelado cinético y geoquímico del comportamiento de lixiviación para todos los principales contaminante. Por último.

El nivel 5 abarca la validación del comportamiento de lixiviación mediante pruebas de lixiviación en columna a diferentes escalas y el campo.

Coz et al (2007, 2012) estudian para este residuo EAFD estabilizado los niveles 1, 2 y 3. En este trabajo se estudia el nivel 4 y 5. Se presenta un modelo matemático para interpretar la movilidad de los principales contaminantes en el EAFD estabilizado. Además, se aplica este mismo modelo a los resultados obtenidos en columna a gran escala que corresponde al nivel 5 de la metodología planteada.

2. Desarrollo

2. Desarrollo

2.1. Modelado matemático

La extracción de un constituyente soluble de un sólido por medio de un disolvente se denomina generalmente lixiviación (Coulson, 1981). De forma sencilla, el proceso de generación de lixiviado a partir de un residuo sólido, se puede describir como la disolución de sustancias solubles contenidas en el residuo sólido dentro de un proceso de percolación a través del depósito donde se encuentra el residuo. Casi de forma instantánea, concentraciones altas de contaminantes lixiviados saldrán a la base del depósito. Estas concentraciones decrecerán gradualmente con el transcurso del tiempo. En la figura 2.1 se muestra un esquema sencillo del proceso de lixiviación en vertedero (Petersen, 2000).

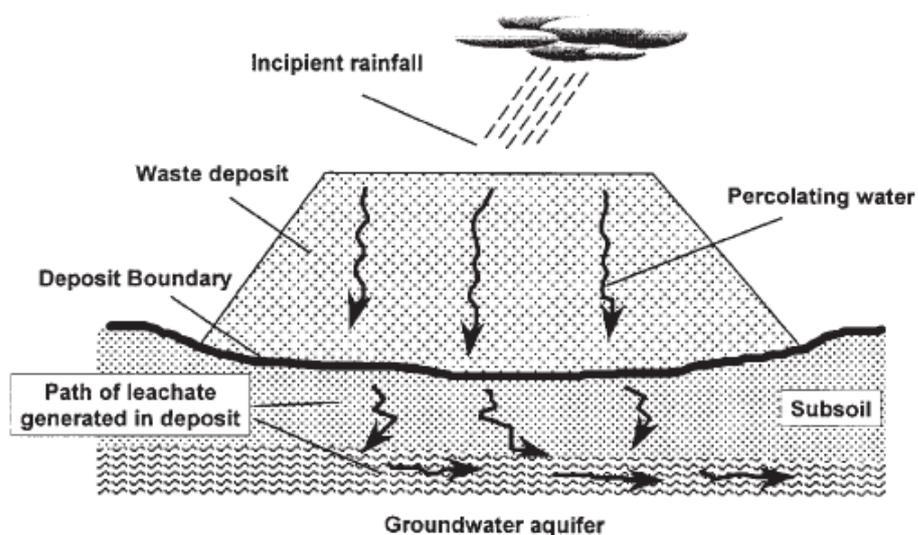


Figura 2.1. Esquema conceptual de un proceso de lixiviación en vertedero

En la práctica, la descripción anterior resulta bastante sencilla y el proceso se puede complicar por diversos factores:

- *Transporte en el seno de la fase acuosa a través del depósito*

El transporte de la fase acuosa a través de una matriz porosa, no suele suceder solamente en una dirección. En un lecho fijo, se puede esperar que aparezca una distribución aleatoria de flujo con caminos preferentes, áreas de goteo y zonas estancamiento. La saturación de los poros también influye de forma significativa en el transporte en el seno del sólido. En los vertederos, no existen condiciones de flujo saturado sino que, normalmente, solo una pequeña parte del espacio del poro está ocupada por la fase acuosa. Además, la irregularidad de la lluvia provoca muchas variaciones en las velocidades de flujo, y el grado de saturación de los espacios porosos está sometido a procesos temporales de secado y humedecimiento, particularmente en zonas cercanas a la superficie externa del depósito (Petersen, 2000).

- *Efectos de la difusión*

Las especies químicas disueltas en el interior de una fase acuosa, son transportadas por el movimiento en el seno del fluido y también mediante difusión molecular en la fase acuosa. Este efecto suele ignorarse ya que el movimiento convectivo del fluido es órdenes de magnitud más rápido que la difusión a través del fluido. Sin embargo, en depósitos de residuos, donde el seno del fluido se mueve de forma lenta e intermitente, los efectos de la difusión pueden ser predominantes en el modo de transporte. La difusión en las zonas de estancamiento a través de microporos dentro de las partículas es más significativa. Existen zonas de estancamiento donde el fluido se encuentra atrapado en poros sin salida y

en regiones de material fijo heterogéneo, los cuales se eliminan a partir del flujo de caminos preferentes. Las especies que se disuelven en la interfase dentro de la zona de estancamiento, se desplazan al interior del fluido exclusivamente por difusión. Incluso si el movimiento en el interior es rápido, esta difusión estancada en el poro puede retrasar considerablemente la liberación de contaminante. Efectos de difusión similares también gobiernan el transporte a través de estructuras de partículas microporosas de las cuales está formado el lecho. Normalmente esto muestra una red de microporos definida por la naturaleza mineralógica del material sólido. El transporte a través de estos poros está limitado por la difusión molecular, pero puede darse en especies solubles arraigadas dentro del sólido para desplazarse de forma gradual a la superficie y a partir de ahí dentro del fluido circundante. Así que, la lixiviación de partículas grandes, controlada mediante difusión, puede retardar significativamente la aparición de especies peligrosas en el lixiviado (Petersen, 2000).

- *Reacción química*

La liberación de especies químicas a partir de sólidos dentro de la fase acuosa circulante no suele describirse como una disolución completa e instantánea. La solubilidad de componentes sólidos está gobernada por el equilibrio termodinámico, y la velocidad a la cual se alcanza este equilibrio se ve ralentizada por las constantes cinéticas o incluso inhibida. La velocidad neta de eliminación de especies químicas de la matriz sólida es una combinación de la cinética de disolución y la velocidad a la cual se desplaza el equilibrio a través de especies eliminadas y disueltas por efectos de transporte. Aunque la disolución acuosa de componentes sólidos es probablemente el mecanismo de liberación más significativo en la lixiviación de residuos, existen otros mecanismos de liberación comunes, como por ejemplo la desorción de especies adsorbidas, reacción química y complejación. Además deben ser tenidos en cuenta los mecanismos de eliminación, tales como adsorción de especies disueltas y precipitación.

Todos estos mecanismos están gobernados por el equilibrio termodinámico y muchas constantes derivadas de los efectos cinéticos (Petersen, 2000).

Modelar la liberación de contaminantes teniendo en cuenta factores que influyen la liberación, dimensiones finitas y masa de lixiviado de la fuente son aspectos importantes para una evaluación ambiental. Esta ruta conduce a un entendimiento más fundamental de los factores que controlan emisiones indeseadas de los residuos y de productos que contienen materiales contaminantes. Esto básicamente permite mejoras de la calidad del residuo y conduce al desarrollo de mejores herramientas para prevenir una futura contaminación del suelo (Van der Sloot, 1996).

Por todo el mundo, se han propuesto y desarrollado diferentes modelos de lixiviación para evaluar la liberación de contaminantes a partir de residuos. El objetivo final de chequear y modelar es ser capaz de evaluar como será la liberación de un determinado contaminante a largo plazo o como será su comportamiento en vertedero, para decidir así la aceptabilidad de la acción. Sin embargo, es importante entender que será muy complicado alcanzar una relación 1:1 entre los datos de laboratorio y los datos en campo para todos los constituyentes de interés. Esto se traduce en que es necesario tener en cuenta un número de factores determinados, como pueden ser la temperatura, el modo de contacto con el agua, canalizaciones, condiciones redox y las interacciones entre el propio residuo (Van der Sloot, 1996).

Hay varios modelos en la bibliografía para estudiar el comportamiento de lixiviados en test de lixiviación. Existen modelos que, por ejemplo, consideran a todo el sistema como un reactor de mezcla perfecta en equilibrio, considerando que el comportamiento se debe principalmente a variaciones en la composición química (Van der Sloot, 1996). El tipo de

residuo al que se ha aplicado este modelo, son cenizas de una incineradora de residuos municipales.

Brouwers (Brouwers, 1997) por su parte, planteó un modelo de difusión semi-infinito para describir la lixiviación de contaminantes en materiales monolíticos y granulares. Para poder desarrollar el modelo, previamente se aplican dos variantes del *Test Estándar Holandés* para ensayos de lixiviación. Como primera opción, se trata de aplicar el ensayo a materiales monolíticos, que serán sometidos a diversos test de lixiviación en discontinuo. La segunda opción describe como estudiar el comportamiento de lixiviación para materiales granulares que contengan contaminantes inorgánicos. Este segundo ensayo, a diferencia del primero, es un test en columna. Los datos experimentales obtenidos con estos ensayos son los que posteriormente se utilizan para el desarrollo del modelo.

El modelo planteado por Brouwers se resuelve en estado no estacionario y tiene en cuenta la acumulación de contaminante en el lixiviado. Para el caso del residuo monolítico, el modelo de lixiviación en cuestión tiene en cuenta la transferencia de materia de contaminante entre el material sólido y el lixivante, los cuales no se encuentran en equilibrio, e incluye también la acumulación de contaminante en el lixiviado. Esta aproximación da lugar a expresiones analíticas para la concentración de contaminante en el lixiviado y residuo, en función del tiempo.

Por otro lado, para el modelado del residuo granular, las ecuaciones resultantes se utilizan para determinar la concentración media de los contaminantes en los recipientes posteriores a la columna y la masa total de contaminante lixiviado con el tiempo. Comparando el coeficiente de difusión efectiva del material granular sin tratar y del monolito, y explicando el efecto de la dilución, es posible cuantificar la resistencia del material frente a la lixiviación y por consiguiente, su capacidad de unión a los contaminantes.

El modelo descrito anteriormente fue adoptado posteriormente por Ogunro (Ogunro, Inyang, 2003) con el fin de desarrollar un sistema cuantitativo para relacionar parámetros de transporte de test de lixiviación tipo batch y en columna. El tipo de residuo estudiado por Ogunro consistía hormigón asfáltico modificado con cenizas de incineradora municipal en porcentajes en peso que varían desde 0 hasta 20%. Las variaciones de peso se realizaron con el fin de evaluar la equivalencia entre ambos conjuntos de condiciones de lixiviación. Al igual que anteriormente, el modelado se aplica a las mismas condiciones a las que se realizaron los ensayos para verificar que sirve como herramienta de predicción del comportamiento de lixiviación del residuo.

En el modelo presentado por Petersen (Petersen, Petrie, 2000) se plantea un proceso de generación de lixiviado en vertedero por etapas, aplicado a escoria de ferrocromo de bajo contenido en carbón. Este modelo es similar al formulado por Dixon (Dixon, Hendrix, 1993). La lixiviación por etapas es un proceso de la industria minera para extraer metales preciosos y bases con bajo grado de pureza, normalmente incluyendo la aplicación de una disolución de lixiviante en grandes pilas, con anchura y profundidad de cientos de metros, de mineral triturado o sin triturar. El lixiviante recorre la pila, disolviendo el metal objetivo y otras especies de varios minerales, drenando y almacenándose en la base de la pila. El lixiviado obtenido, que contiene los metales disueltos, se procesa para recuperar los metales con valor (McBride, 2011).

Como en casos anteriores, y con el fin de validar los resultados obtenidos, se realizan una serie de experimentos de lixiviación. En este caso se llevan a cabo dos tipos test de lixiviación, experimentos en columna y experimentos en discontinuo. Al modelar el comportamiento de lixiviación se tiene en cuenta el transporte en el seno del sólido, la difusión a través de las

partículas sólidas y la reacción química. Estos tres modelos ,que describen procesos individuales, se resuelven de forma acoplada. El modelo que describe Petersen (Petersen, Petrie, 2000) puede ser una buena herramienta para realizar predicciones a largo plazo en las bases de un entendimiento riguroso del proceso de lixiviación. Sin embargo, solo podrá ser empleado en combinación con un estudio de laboratorio para determinar los parámetros necesarios para el modelo.

Ghosh (Gosh et al. 2006) propone un modelo para estudiar el comportamiento de lixiviación de cenizas volantes procedentes de residuos de una central térmica de energía, las cuales se encuentran en forma de lodos. Se trata de un modelo en una dimensión, donde el transporte de contaminante en una fase se considera incorporando los siguientes cuatro procesos principales: advección, dispersión, difusión y atenuación del soluto (química y biológica). Los datos experimentales utilizados para corroborar el modelo fueron obtenidos a través de test de lixiviación en columna y de migración horizontal. Este último, fue llevado a cabo en el laboratorio para validar el modelo en una dimensión.

Considerando las condiciones de continuidad en el sistema y la ley de Fick de la difusión, se llega a una ecuación diferencial parcial para el transporte del contaminante en una dimensión (Ogata y Banks, 1961) la cual puede resolverse aplicando transformaciones integrales con unas condiciones de contorno específicas. Los resultados teóricos obtenidos con este modelo, presentaban una estrecha concordancia con los resultados experimentales de los test de lixiviación utilizados en este artículo.

En un estudio donde se comparan los distintos resultados obtenidos en ensayos de percolación en columna, realizados en diferentes laboratorios, Kalbe (Kalbe et al., 2007) desarrolla un modelo donde se propone que, las concentraciones medidas en un efluente como función del

tiempo, dependen de los términos de dispersión, advección, adsorción y de la reacción de descomposición de contaminantes orgánicos.

Los residuos sometidos a estudio fueron tres materiales de referencia, lodo contaminado, residuos de demolición y cenizas de incineradoras municipales. Estos residuos se sometieron a los test de lixiviación DIN CEN/TS 14405 e ISO/DIS 21268-3. Los resultados obtenidos de estos ensayos se compararon con los obtenidos por el modelado, llegando a una buena reproducibilidad de los ensayos de percolación en columna para parámetros orgánicos e inorgánicos así como para los parámetros adjuntos, a pesar de los diferentes tamaños de columna utilizados en cada ensayo.

Guyonnet (Guyonnet et al., 2008) decide acogerse al principio de parsimonia que postula que el modelo más sencillo para explicar observaciones deberá ser el preferido frente a modelos más complejos. Teniendo en cuenta esto plantea varias opciones de modelado para diferentes grados de complejidad. El residuo que se utiliza son cenizas de una planta incineradora de residuos urbanos, mezcladas a proporciones iguales en peso, con arena limpia del río Loira. Con estos residuos se realizaron test estándar a una relación líquido/sólido (L/S) de 10: el test de lixiviación para un residuo sólido CEN 2002 y el test de lixiviación de dependencia de pH CEN 2006b. Así mismo, se realizaron test en columna de laboratorio con flujo ascendente CEN 2005.

En primer lugar, plantea un modelo de descomposición exponencial, el cual consiste en un modelo sencillo que habitualmente se utiliza para ajustar experimentos dinámicos de lixiviación y cuyo modelo conceptual consiste en un CSTR. Este modelo es bastante similar al de Van der Sloot (Van der Sloot, 1996), descrito anteriormente en este capítulo. El otro modelo planteado por Guyonnet consiste en un modelo de CSTR en cascada, donde se utilizan una batería de reactores en cascada, para

reproducir el comportamiento de constituyentes no reactivos. Este modelo muestra que se pueden encontrar conjuntos de parámetros de ajuste del modelo, los cuales pueden reproducir los datos que se han medido de forma experimental. Sin embargo, también muestra la dificultad de extrapolar entre escalas ya que la reproducción de los datos de cada experimento requerirá un nuevo ajuste de los parámetros del modelo. Por último, sugieren un modelo acoplado “químico-transporte”, que acopla el transporte del constituyente disuelto por advección y dispersión con las reacciones químicas. El primer paso para poner en práctica este modelo es la identificación de las fases que controlan las solubilidades y la selección de los datos termodinámicos adecuados. Esta herramienta es válida para explorar las diferentes hipótesis para controlar el comportamiento de los metales reactivos.

Si se revisa la bibliografía de estudios de lixiviación en campo, aparecen referencias como por ejemplo Ahmed (Ahmed et al., 2010). En este estudio se presenta un modelo de adsorción/desorción para simular el mecanismo de lixiviación de metales pesados y sales liberadas de residuos, bajo condiciones de no equilibrio. Se utilizaron como residuos dos tipos diferentes de cenizas de cola de una incineradora y caliza. Para obtener los datos experimentales, se carga el lisímetro de manera que simule las condiciones de construcción de los cimientos de carretera y posteriormente se dispersa agua con una ducha colocada en la parte superior del tanque.

El proceso de adsorción/desorción siempre es visto como un proceso limitado por la velocidad de difusión. Teniendo en cuenta esto, se construye un programa de ordenador basado en la difusión y después se aplica a los resultados experimentales obtenidos en los lisímetros para simular el proceso de desorción. La difusión del soluto desde el interior del fluido en las regiones intraparticulares se pueden describir utilizando la segunda ley de la difusión de Fick. Esta ecuación puede resolverse en FORTRAN 90® por el método de diferencias finitas.

Hay autores que se centran en el proceso de percolación a través de la columna, planteando modelos de advección-dispersión en equilibrio. Por ejemplo, Grathwohl y Susset (2009) proponen un modelo de advección-difusión de equilibrio para describir las concentraciones en el lixiviado de lodos, sedimentos, residuos de demolición, minerales y diferentes tipos de residuos industriales, considerando que el equilibrio sólido-líquido se describe mediante un coeficiente de distribución. A estos residuos se les realizan ensayos de lixiviación secuenciales y en discontinuo. Quinta et al. (2011) utiliza este mismo modelo aplicándose a elementos mayoritarios altamente solubles, contenidos en residuos procedentes de controladores de polución en aire (APC), recogidas durante más de dos años en una incineradora de residuos municipales y que se someten al test de lixiviación en columna NEN 7343 y al test de lixiviación en discontinuo basado en la norma DIN 38414-S4. Estos elementos mayoritarios pueden ser Na, Cl y L, obteniendo buenos resultados. Sin embargo, “para metales pesados (Pb, Zn, Cr, Ni y Cu) y para Ca no se consigue que el modelo converja utilizando Matlab®. Estos problemas de convergencia parten del hecho de que los modelos utilizados tienen solamente en cuenta el equilibrio en mecanismos de adsorción/desorción.

Para terminar esta revisión e introducción sobre el modelado de procesos de lixiviación, se propone el modelo sugerido por Dell’Orso (Dell’Orso et al., 2012), planteado para la evaluación de la lixiviación de una mezcla de mortero compuesta por cemento portland y cenizas volantes lavadas procedentes de una incineradora de residuos municipales. Este modelo parte de un sencillo modelo cinético de lixiviación donde se relacionaba la dependencia con el tiempo de la liberación de metales pesados de monolitos de cemento, cuando son sometidos a una secuencia de test de lixiviación. Basado en la ecuación de la difusión de Fick en una dimensión, modificada apostada para incluir el factor de retardo relacionado con la disolución parcial (disponibilidad parcial) del contaminante de interés

en la disolución en contacto con la matriz. De acuerdo con este modelo, la masa de lixiviado de contaminante acumulada, puede estar relacionada con el tiempo de lixiviación. Los datos experimentales utilizados en este modelo parten de un test de lixiviación consistente en una versión modificada del test convencional NEN 7345.

Tabla 2.2. Revisión bibliográfica

AUTORES	RESIDUO	TEST	COMENTARIO
Van der Sloot, H.A. 1996	Cenizas de cola de una incineradora municipal		Considera el sistema como un reactor CSTR en condiciones de equilibrio
Brouwers, H.J.H. 1997	Residuo monolítico y residuo granular	Test Estándar Holandés	Modelo de difusión semi-infinito para describir la lixiviación de contaminantes en materiales monolíticos y granulares
Ogunro, V., Inyang, H. 2003	Hormigón asfáltico modificado con cenizas de incineradora municipal	Test de lixiviación tipo batch y en columna	Mismo modelo que Brouwers
Petersen, J., Petrie, J.G. 2000	Escoria de ferrocromo de bajo contenido en carbón	Test de lixiviación tipo batch y en columna	Proceso de generación de lixiviado en vertedero por etapas
Ghosh, S., Mukherjee, S.N., Ray, R. [Et al.] 2006	Cenizas volantes	Test de lixiviación en columna y test de migración horizontal	Modelo en una dimensión, donde el transporte de contaminante en una fase se considera incorporando: advección, dispersión, difusión y atenuación del soluto (química y biológica)
Kalbe, U., Berger, W., Christoph, G. [et al]. 2007	Lodo contaminado, residuos de demolición y cenizas de incineradoras municipales	DIN CEN/TS 14405 e ISO/DIS 21268-3	Las concentraciones medidas en un efluente como función del tiempo, dependen de los términos de dispersión, advección, adsorción y de la reacción de descomposición de contaminantes orgánicos.
Guyonnet, D., Bodénan, F., Brons-Laot, G. 2007	Cenizas de una planta incineradora de residuos urbanos	Test de lixiviación CEN 2002 y CEN 2006b	3 modelos: <ul style="list-style-type: none"> • Descomposición exponencial • CSTR en cascada • Modelo acoplado químico-transporte
Grathwohl, P., Susset, B. 2009	Lodos y sedimentos, residuos de demolición y minerales, y diferentes tipos de residuos industriales	Lixiviación secuencial y lixiviación en discontinuo	Modelo de advección-difusión de equilibrio
Ahmed A.T., Klaid, H.A., Ahmed A.A. [et al]. 2010	Cenizas de cola de un incinerador (IBA) y caliza	Ensayo en lisímetro	Modelo de absorción/desorción

2.1.1. Planteamiento del modelo

Como conclusiones a la revisión bibliográfica expuesta en el apartado anterior, parece que un modelo de advección-difusión de equilibrio es adecuado para describir el comportamiento de lixiviación de elementos mayoritarios altamente solubles y que no reaccionen durante el proceso de lixiviación. Sin embargo, es necesario un modelo más complejo para poder describir el comportamiento de elementos minoritarios como los metales pesados.

En este trabajo se plantea un modelo que parte de un sistema experimental formado por dos unidades: una columna y un tanque posterior (Fig. 2.2). La columna se modela considerando un modelo de advección-difusión en el que se tendrán en cuenta tanto el equilibrio sólido-líquido, descrito por un coeficiente de distribución, como los transportes de materia a través del sólido y en fase líquida. El recipiente posterior de recogida se considera un tanque de mezcla perfecta.

Un modelo similar fue utilizado por Payán (Payán et al. 2013) para evaluar los resultados de test de lixiviación en columna con el propósito de estudiar la influencia del pH en la eliminación de Pb y Zn de sedimentos marinos en contacto con agua de mar acidificada con CO₂.

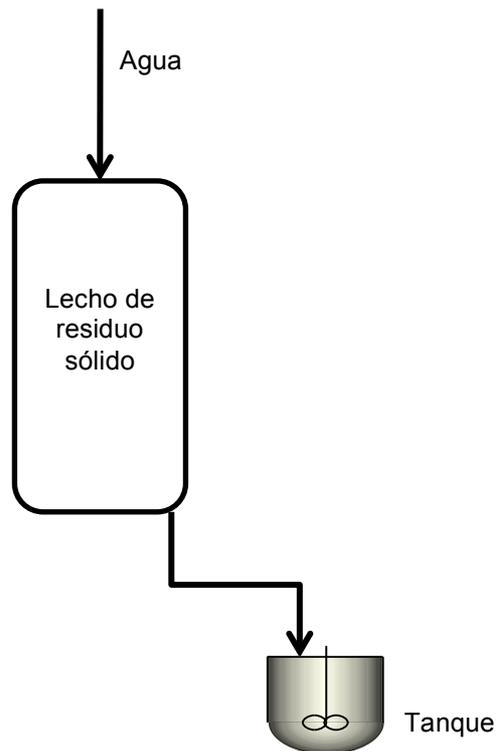


Figura 2.2. Esquema del equipo experimental

2.1.1.1. Modelado del lecho fijo

La transferencia de materia de un soluto en una columna de lecho fijo de un sólido no poroso puede considerarse que ocurre en varias etapas tal y como se muestra en la figura 2.3. En primer lugar, el soluto se difunde a lo largo del sólido, a continuación el soluto se difunde a lo largo de la película líquida cerca de la partícula y finalmente desde la película líquida al seno del fluido. En este caso, se considera que el equilibrio sólido-líquido está localizado en la superficie del sólido.

En este trabajo, el balance de materia diferencial para el metal en el lecho fijo está basado en las siguientes hipótesis:

- No hay gradientes radiales

- Operación isoterma
- Velocidad del líquido constante a través del lecho
- Combinación lineal de las resistencias de transferencia de materia correspondientes a transferencia de materia externa, desde la película líquida hasta la superficie de la partícula, y difusión en el sólido dentro de la propia partícula.

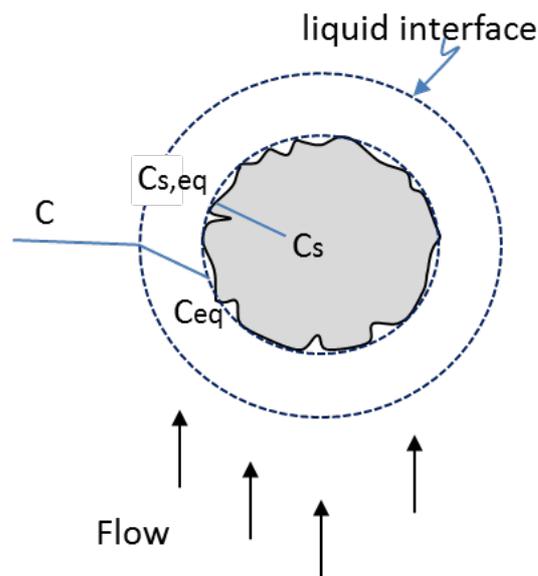


Figura 2.3. Esquema general del transporte de materia en el soluto en una partícula de lecho fijo

El modelo se expresa de forma matemática por tres ecuaciones; la primera de todas expresa el balance de materia para el componente i . El primer término de la ecuación representa la acumulación del soluto en el seno del líquido, el segundo término corresponde a la acumulación de metal en el sólido, el tercer término es flujo convectivo (o advectivo) y el término en la parte derecha de la ecuación es debido a la dispersión axial y a la difusión (transporte dispersivo).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_p \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} + v \frac{\partial C_i}{\partial z} = (E + D_{m,i}) \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (1)$$

Donde C_i es la concentración del metal en el líquido (mol/L), $C_{s,i}$ es la concentración del metal en el sólido (mol/kg), v es la velocidad media del líquido a través de la columna, ρ_p es la densidad del sedimento, ε la porosidad del lecho, E es el coeficiente de dispersión axial y $D_{m,i}$ es la difusividad del metal en la fase líquida del componente i en la fase líquida, t corresponde al tiempo y z a la dirección axial. Las condiciones de contorno son:

$$\begin{aligned} C_i(l, t) &= C_{i,out} \\ \frac{\partial C_i(l, t)}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Donde $C_{i,out}$ es la concentración del componente i en la corriente de salida de la columna. Con las siguientes condiciones iniciales:

$$\begin{aligned} C_i(z, 0) &= C_{i,in} \\ C_{s,i}(z, 0) &= C_{s,i,in} \end{aligned} \quad (3)$$

Donde $C_{i,in}$ es la concentración inicial del componente i , en el líquido y $C_{s,i}$ es la concentración inicial de este componente en la fase sólida.

Además de lo descrito anteriormente, se considera que el valor inicial de la concentración de contaminante en el sólido es igual a la disponibilidad,

medida de forma experimental, utilizando el test de disponibilidad NEN 7341, descrito anteriormente.

El transporte de materia para un componente i en la interfase del líquido puede expresarse como:

$$\frac{M_s}{2\pi r^2 L} \cdot \frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = k_{F,i} a_p (C_i - C_{i,eq}) \quad (4)$$

Donde $k_{F,i}$ es el coeficiente de transporte de materia en la fase líquida, a_p es el área superficial de la partícula y $C_{i,eq}$ es la concentración en el equilibrio del componente en la fase líquida.

El transporte de materia en el interior de la fase sólida se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = k_{s,i} (C_{s,i} - C_{s,i,eq}) \quad (5)$$

Donde $k_{s,i}$ es el coeficiente de transporte de materia en la fase sólida, que debe estimarse a partir de los datos experimentales.

Para resolver este modelo, es necesario determinar las concentraciones de equilibrio entre las fases sólida y líquida, por medio de la relación de equilibrio. En este caso, el equilibrio puede describirse por un coeficiente de distribución:

$$K_{d,i} = C_{s,i,eq} / C_{i,eq} \quad (6)$$

Es parámetro se estima a partir de los datos experimentales. Con isotermas de adsorción no lineales, $K_{d,i}$ es dependiente de la concentración y tiene que ser escogido de acuerdo con el rango de concentración de interés (Grathwohl , Susset, 2009)

2.1.1.2. Modelado del tanque de mezcla

El recipiente, donde se recoge la corriente de salida de la columna, se modela como un tanque de mezcla. Se considera aquí que su contenido está perfectamente agitado, y su composición en cada instante es la misma en todos los puntos del reactor. Por consiguiente, la corriente de salida de este reactor tiene la misma composición que la del fluido contenido en el mismo.

Este tanque se modela según la ecuación 7 y teniendo en cuenta que la concentración del componente i en el interior del tanque es la concentración de i en la corriente de salida.

$$\frac{d(C_i^T \cdot V_T)}{dt} = Q \cdot C_{i,in}^T \quad (7)$$

$$C_{i,in}^T = C_{i,out}$$

Donde C_i^T es la concentración del componente i en el tanque, V_T el volumen de líquido en el tanque, Q la corriente de entrada al tanque y $C_{i,in}^T$ la concentración del componente en la corriente de entrada del tanque. Esta

concentración encajan en la concentración de contaminante en la corriente de salida de la columna.

2.1.2. Determinación de los parámetros del modelo

Para la resolución del modelo planteado en este trabajo, se utiliza el simulador de procesos químicos Aspen CustomModeler de la empresa AspenTech®. Antes de proceder con la simulación. Mediante este software se estimar los parámetros del modelo $K_{d,i}$ y $k_{s,i}$, utilizando la herramienta de estimación, que permite a partir de los datos experimentales, minimizar el residual entre los datos experimentales y simulados con el modelo propuesto, ajustando las curvas simuladas y los datos experimentales por mínimos cuadrados.

Además para poder resolver el modelo propuesto, hay que determinar otros parámetros, que son: La difusividad de los metales en el líquido, los coeficientes de transporte en fase líquida y de dispersión y además el diámetro medio de partícula.

2.1.2.1. Difusividad de los metales en el líquido

El valor de la difusividad, $D_{m,i}$, se puede calcular utilizando la ecuación de Nernst-Haskell (ecuación 8) para cada contaminante i (Perry R.H. et al, 2001).

$$D_{m,i} = 8,9304 \cdot 10^{-10} \cdot T \cdot \frac{\lambda_i}{z_i} \quad (8)$$

Donde $D_{m,i}$ es la difusividad (cm^2/s), T , la temperatura (K), λ_i , la conductancia iónica límite equivalente en disoluciones acuosas y z_i : carga iónica.

Los datos de las difusividades calculadas para cada uno de los metales están en la Tabla 2.2. Los datos de λ_i se consultaron en el libro *Lange's Handbook of Chemistry* y la temperatura se ha considerado que es 25°C para todos los metales.

Tabla 2.3. Valores de difusividad de los contaminantes

Iones	λ_i	z_i	$D_{m,i}$ (cm^2/s)
MoO_4^{-2}	74,5	2	9,913E-06
Cd^{+2}	54	2	7,185E-06
Pb^{+2}	71	2	9,447E-06
H_2SbO_4^-	31	1	8,249E-06
Ni^{+2}	50	2	6,653E-06
Zn^{+2}	52,8	2	7,025E-06
Ba^{+2}	63,9	2	8,502E-06
Cu^{+2}	56,6	2	7,531E-06
SeO_4^{-2}	75,7	2	1,007E-05
H_2AsO_4^-	34	1	9,048E-06

2.1.2.2. Coefficiente de dispersión

Para el cálculo del coeficiente de dispersión, existen representaciones gráficas en la bibliografía (Levenspiel O., 1998), que relaciona E con el número de Reynolds (Re). En este caso se empleará la

destinada a la determinación de la dispersión axial de fluido que circulan a través de lechos rellenos, obtenida experimentalmente a partir de los datos de Bischoff (Levenspiel O., 1998) y representados en la gráfica correspondiente a la figura 2.4.

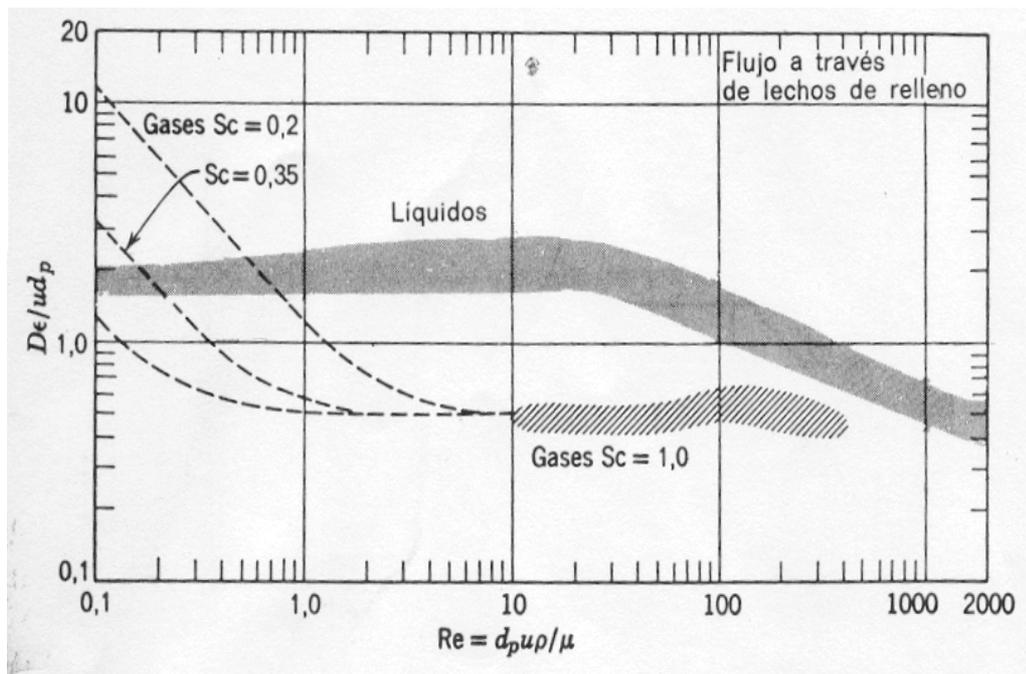


Figura 2.4. Resultados experimentales acerca de la dispersión de fluidos que circulan con una velocidad axial promedio u a través de lechos de relleno: Preparada en parte a partir de Bischoff.

En la gráfica puede observarse que para Reynolds inferiores a 20 el valor de E se mantiene constante y aproximadamente igual a 1,8. En estos casos, el coeficiente de dispersión E puede determinarse a través de la siguiente ecuación (ecuación 9):

$$\frac{E \varepsilon}{v d_p} = 1,8 \quad (9)$$

Donde d_p es el diámetro medio de las partículas del residuo.

2.1.2.3. Coeficiente de transporte en fase líquida

Existen varias tablas en la bibliografía (Perry R.H. et al, 2001) para el cálculo del coeficiente de transporte de materia en la película líquida. En estas tablas se recogen diferentes correlaciones para el cálculo de K_f en diferentes situaciones. De entre todas los escenarios posibles, se ha seleccionado la acorde a las características de este sistema, correlaciones para líquidos en lecho fijo. (Tabla 2.3)

Tabla 2.4. Correlaciones para estimar el coeficiente K_f

Correlación	Condiciones de Aplicación	Referencias
Kataoka et al,1972	Re<40	Perry, R. H., 2001
$Sh = 1.85 \left(\frac{1 - \epsilon_e}{\epsilon_e} \right)^{0.33} Re^{0.33} Sc^{0.33}$	Fase líquida	
Wilson and Geankoplis,1966	0.0015<Re<55	Perry, R. H., 2001
$Sh = \frac{1.09}{\epsilon_e} Re^{1/3} Sc^{1/3}$	165<Sc<70600	Liapis y Rippin,1978
	Fase líquida	Ruthven,1984
		Joshi y Fair,1988
$Sh = \frac{0,25}{\epsilon_e} Re^{0,69} Sc^{1/3}$	55<Re<1500	Geankoplis,1993
	165<Sc<1069	Seguin et al., 1996
Dwivedi-Upadhyay,1977		Goto et al.,1986
$Sh = \frac{1.11}{\epsilon_e} Re^{0,28} Sc^{1/3}$	Re<10	Seguin et al.,1996
		Neitsch et al.,1999
		Pota y Mathews, 2000

Estas correlaciones dependen de los siguientes números adimensionales:

- Número de Sherwood

$$Sh = \frac{K_f d_p}{D_m} \quad (10)$$

Donde d_p es el diámetro de la partícula y D_m la difusividad molecular en la fase líquida

- Número de Schmidt

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_f} \quad (11)$$

Donde μ es la viscosidad de la fase líquida, ρ , la densidad de la fase líquida

- Número de Reynolds

$$Re = \frac{d_p u \rho}{\mu} \quad (12)$$

Donde u es la velocidad lineal promedio del fluido.

En este estudio, el valor de Re es inferior a 10 por lo que se utiliza la correlación de Dwivedi-Upadhyay, 1977.

2.1.2.4. Determinación del diámetro medio de partícula

Para la determinación del diámetro medio de partícula, se seca el residuo. Para ello, se recogió el residuo en bandejas metálicas y se mantuvo a 105° C durante 24 horas en una mufla de laboratorio, con el fin de que este estuviese completamente seco. Una vez pasadas 24 horas, se retira la bandeja de la mufla y se deja reposar en un desecador hasta temperatura ambiente.

El método más sencillo de separar mezclas por tamaño es el análisis por tamizado, utilizando tamices patrón. Se dispone una serie de tamices formando una pila, colocando el de malla de abertura más pequeña en el fondo y el de mayor abertura en la parte superior (1-0.125 mm). El análisis se lleva a cabo colocando la muestra en el tamiz superior y agitando mecánicamente la pila durante un tiempo definido. Se retiran los tamices, tarados antes de comenzar cada ensayo, y se pesan, convirtiendo las masas de uno de los tamices en fracciones o porcentajes en masa de la muestra total. Las muestras que pasan por el tamiz más fino se recogen sobre un colector colocado en el fondo de la pila (McCabe, 1991).

Para todos los análisis por tamizado se ha utilizado una tamizadora programable a una potencia de 60 rpm durante aproximadamente 5 minutos. La cantidad de muestra analizada en cada ensayo era de aproximadamente 130 g.

Para la determinación del diámetro medio de partícula se emplea la siguiente expresión:

$$d_p = \frac{1}{\sum_0^i \left(\frac{x_i}{d_i} \right)} \quad (13)$$

Siendo d_p el diámetro medio de partícula (mm), x_i , la fracción de sólido retenida en el tamiz i , respecto a la cantidad de muestra total sometida al ensayo y d_i , la media entre la luz de malla inmediatamente superior y la luz de malla del tamiz sobre el que sólido ha quedado retenido (mm).

A continuación se presenta una tabla con el diámetro final que se consideró como diámetro medio de las partículas.

Tabla 2.5. Diámetro medio de partícula (mm) para cada experimento y valor medio de los 4 experimentos

Experimento	D_p (mm)
1	0,287
2	0,302
3	0,229
4	0,234
Valor medio	0,263

2.2. Resultados y discusión

2.1.3. Resultados de la liberación de contaminantes

Para iniciar el modelado matemático del comportamiento cinético que se presenta en este trabajo, es necesario conocer una serie de datos experimentales. Los datos experimentales que se utilizan en el modelado son los que se obtienen al someter al residuo al test de disponibilidad NEN 7341 y al test de percolación o columna prEN 14405.

Estos datos se utilizarán, por un lado, para estimar algunos de los parámetros del modelo, para que se ajusten estos con la mayor precisión posible a los datos experimentales. Por otro lado, es necesario conocer los datos experimentales para comparar los resultados obtenidos mediante el modelado y demostrar, o no, la validez del modelo como herramienta de estudio del comportamiento del residuo.

2.2.1.1. Disponibilidad

El ensayo de disponibilidad permite medir el potencial de lixiviación de un residuo. Con este ensayo se pretende distinguir entre la parte de la composición del material que es probable que se active en el proceso de lixiviación y la parte que se quedará retenida en la matriz durante un largo periodo de tiempo. La medición del potencial de lixiviación es necesario en estudios cinéticos de los procesos de lixiviación (Fällman, A. 1997).

El test de disponibilidad holandés NEN 7341 es un ensayo para determinar el potencial de lixiviación de especies inorgánicas. Su objetivo es indicar la cantidad de un componente que puede llegar a lixiviar de muestras sólidas bajo circunstancias extremas. Los principios básicos utilizados en el test de disponibilidad son la maximización de la solubilidad en agua de los

constituyentes y la difusión de partículas al interior de la disolución (Fällman, A. 1997). En muchos casos, la disponibilidad de los contaminantes es mucho menor que el contenido por lo que es importante tener en cuenta estos resultados.

En la tabla 2.5 se recogen los valores promedio de disponibilidad determinados de tres muestras analizadas para cada uno de los metales estudiados. En este ensayo se ha observado una alta variabilidad debido al carácter industrial del residuo. El porcentaje de error máximo entre las tres muestras analizadas de cada residuo puede alcanzar un 49,7 %. Esta variabilidad se tendrá en cuenta en el modelo propuesto.

Tabla 2.6. Resultados de disponibilidad

Metal	Disponibilidad (mg/kg)
Molibdeno	937
Cadmio	223
Plomo	3643
Antimonio	218,2
Zinc	23415
Níquel	43
Bario	51
Cobre	78
Selenio	0,3576
Arsénico	0,4513

La concentración inicial en el sólido coincide con el valor de la disponibilidad en el modelo matemático propuesto. Se considera que este valor puede variar dentro de un rango debido a la variabilidad del residuo.

2.2.1.2. pH y concentración de contaminantes

Los test de lixiviación se utilizan en residuos granulares para proporcionar información sobre la liberación de contaminantes inorgánicos bajo condiciones de referencia que puedan aproximarse con mayor precisión o que puedan simular la situación real en campo.

Los datos de pH y de concentración de metales que posteriormente serán utilizados en este proyecto, se obtuvieron a partir de test de lixiviación en columna, a escala laboratorio, en columnas pequeñas, y a gran escala, columnas grandes, correspondientes respectivamente a los niveles 4 y 5 de la metodología de caracterización propuesta. Para las columnas pequeñas se ha utilizado el test de lixiviación descrito en la norma prEN 14405, por otro lado, para las columnas grandes, se han propuesto unos ensayos de lixiviación en columna basándose en referencias bibliográficas y también en las especificaciones de la norma prEN 14405, pero aumentando el tamaño de las columnas 100 veces. La existencia de 3 columnas de cada tipo, genera la réplica del ensayo con el fin de poder calcular la reproducibilidad del experimento.

Columnas pequeñas

- Resultados de pH

Para cada relación L/S considerada, se mide en el tanque de recogida posterior al lecho el valor del pH. Los valores obtenidos para cada tipo de columna se analizarán por separado.

Los valores de pH obtenidos en las columnas pequeñas se representan frente a la relación L/S en la figura 2.5.

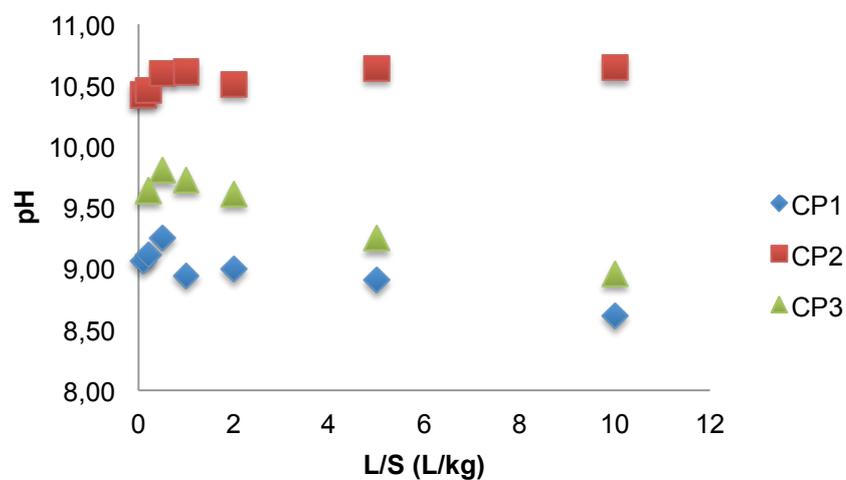


Figura 2.5. Representación de pH frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

Como se observa en la figura 2.5, los valores de pH son diferentes en cada columna. Esta situación puede explicarse porque la disponibilidad de las especies presentes es diferente en cada lecho, o, dicho de otra manera, porque las especies presentes son diferentes. La empresa no ha facilitado

datos del proceso de inertización utilizado. Una de las hipótesis que se podría barajar para explicar esta diferencia es que hayan existido diferencias en la inertización del residuo, lo que daría lugar a sólidos con diferentes características (diferentes matrices sólidas).

Además se pueden apreciar diferentes tendencias, en los ensayos en las columnas pequeñas 1 y 3 (CP1 y CP3), se observa un ligero aumento inicial del pH, comenzando a disminuir posteriormente. Sin embargo, en la columna pequeña 2 (CP2) primero aumenta y luego se mantiene constante.

El aumento inicial podría ser debido a que, inicialmente, la concentración de especies que se extrae del residuo es mayor, lo que provocaría este aumento en el valor del pH. Posteriormente, esta concentración disminuye y el pH se mantiene constante o disminuye también, debido a que el pH del fluido que alimenta a la columna (agua destilada) es menor.

Con el fin de simplificar el modelo se utiliza un valor medio de pH en cada ensayo. Los valores promedio de pH para los ensayos en columnas pequeñas están en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Valores de pH y errores de las columnas pequeñas

Columna	pH mínimo	pH máximo	pH promedio	Error máximo %	Error promedio %
CP1	8,61	9,25	8,98	8,98	0,160
CP2	10,4	10,6	10,6	10,6	0,755
CP3	8,96	9,8	9,5	9,5	2,77

- Resultados de concentración de los contaminantes

Los resultados de la liberación de contaminantes expresada como concentración acumulada (mg/kg), en función de la relación L/S se muestran en las figuras 2.6-2.15, así como las curvas simuladas que resultan del modelo propuesto. Los test realizados en columnas pequeñas permiten observar el comportamiento de los contaminantes a diferentes pH del lixiviado dentro del intervalo de variación comentado anteriormente.

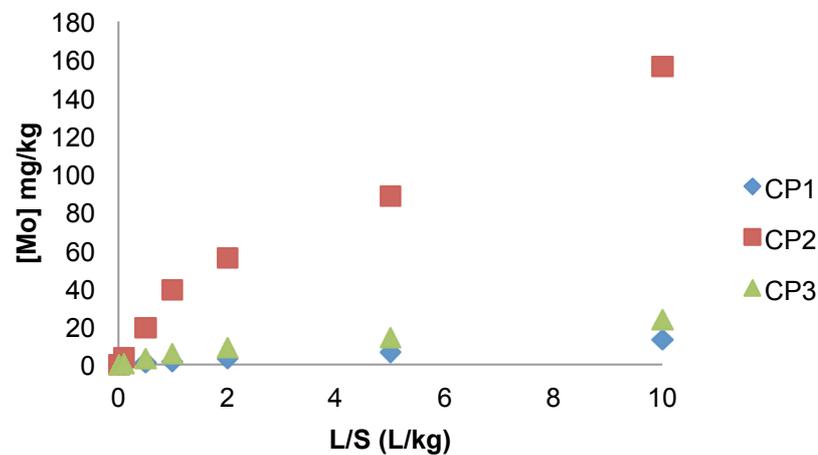


Figura 2.6. Representación de la concentración de Molibdeno frente a la relación de L/S en las columnas pequeñas

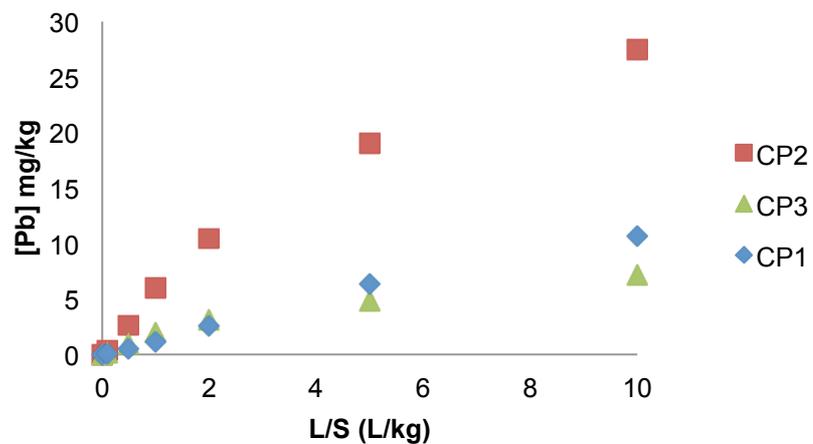


Figura 2.8. Representación de la concentración de Plomo frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

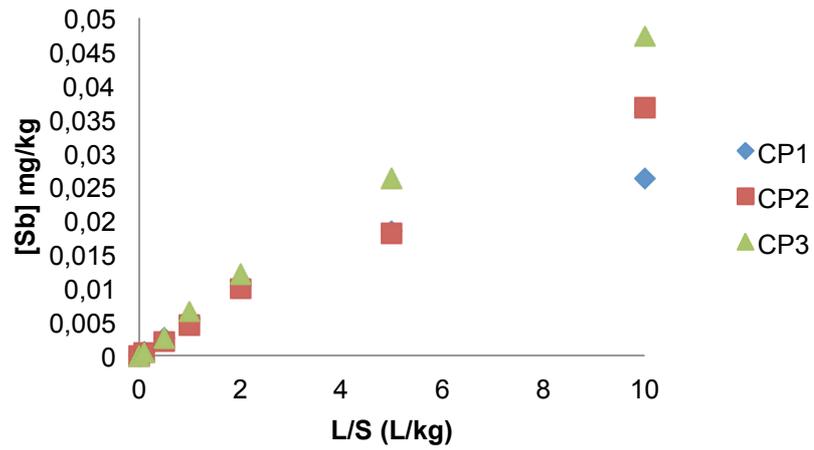


Figura 2.9. Representación de la concentración de Antimonio frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

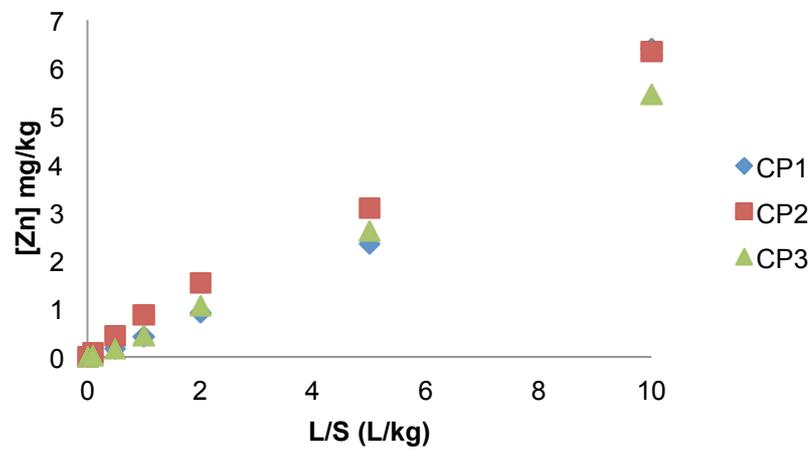


Figura 2.10. Representación de la concentración de Cinc frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

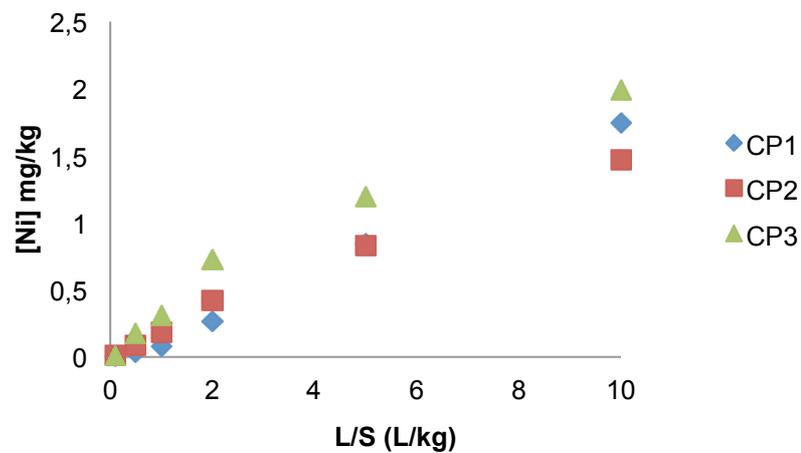


Figura 2.11. Representación de la concentración de Níquel frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

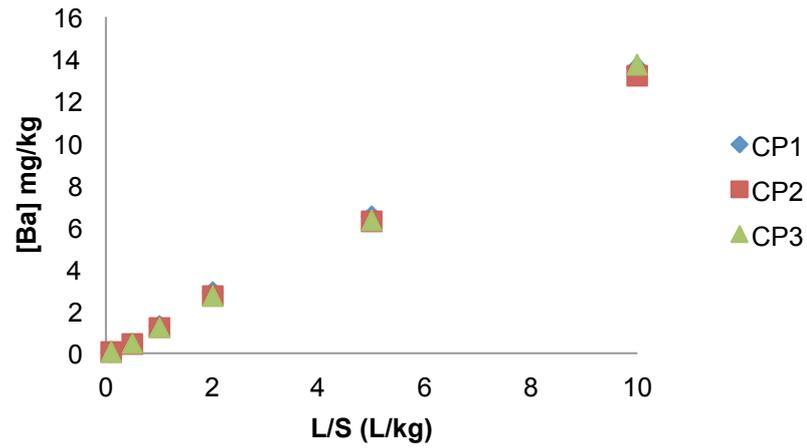


Figura 2.12. Representación de la concentración de Bario frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

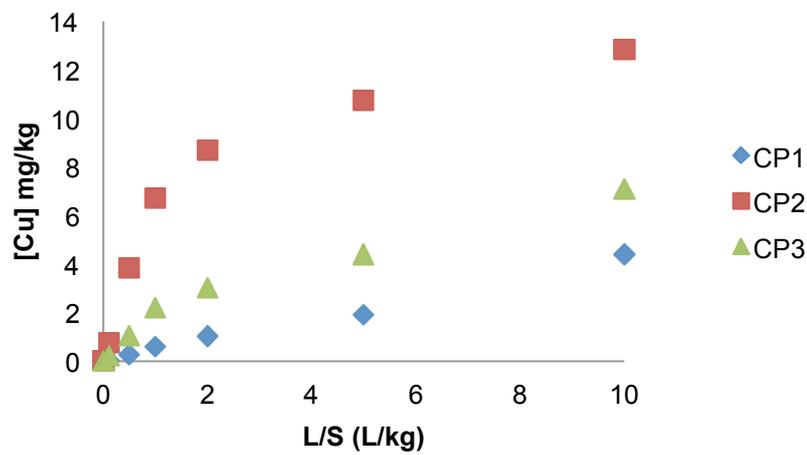


Figura 2.13. Representación de la concentración de Cobre frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

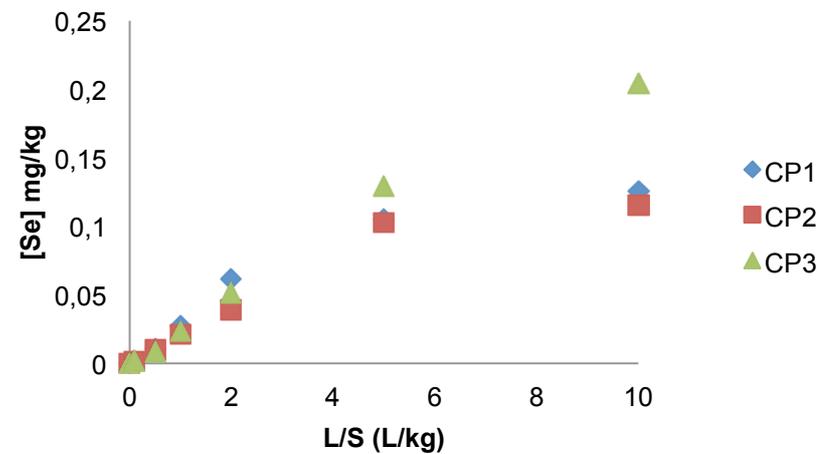


Figura 2.14. Representación de la concentración de Selenio frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

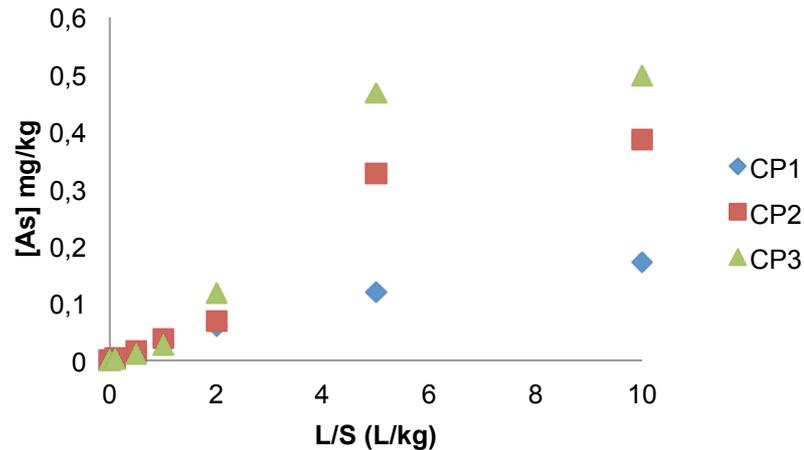


Figura 2.15. Representación de la concentración de Arsénico frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

En las figuras anteriores se observan comportamientos diferentes de los contaminantes estudiados. Por un lado, hay un grupo de metales cuya composición en el lixiviado depende del valor del pH (Mo, Pb, Zn, Ni y Cu) y por el otro los que no se ven afectados (Cd, Sb, Ba, Se y As).

- Tipo 1: Metales cuyo comportamiento depende del pH

Los datos experimentales obtenidos para cada experimento difieren entre sí de forma significativa. Este comportamiento coincide con el observado en el estudio del pH. Se observa que, en general, el aumento del pH favorece la movilidad de los contaminantes dependientes del pH.

- Tipo 2: Metales cuyo comportamiento no depende del pH

Para estos metales se observa que los resultados en las tres columnas siguen un comportamiento similar por lo que se debe considerar que no existe una influencia del pH en el intervalo de estudio.

Columnas grandes

- Resultados de pH

Al igual que para las columnas pequeñas, se representan los datos de pH frente a la relación L/S en la figura 2.16. En la tabla 2.7 están recogidos los valores de pH con sus correspondientes errores.

Tabla 2.7. Valores de pH y errores de las columnas pequeñas

Columna	pH mínimo	pH máximo	pH promedio	Error máximo %	Error promedio %
CG1	9,47	10,73	10,00	7,347	3,796
CG2	9,50	10,86	10,14	7,172	4,086
CG3	9,51	10,65	10,03	6,161	3,102

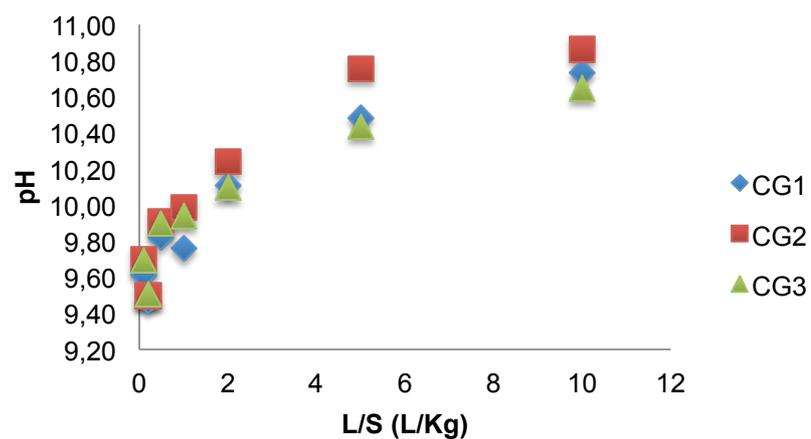


Figura 2.16. Representación de los valores de pH frente a L/S para las columnas grandes

En los ensayos en columnas grandes (CG) se observa un comportamiento similar en las tres columnas. No se aprecia que la variabilidad del residuo afecte al valor del pH, probablemente, porque se utiliza una mayor cantidad de residuo, lo que permite que se contrarreste el efecto. Los valores de pH aumentan cuando la relación L/S es bajo y luego, a medida que aumenta la relación L/S, tiende a un valor constante, estabilizándose a un valor de entre 10,65-10,86.

- Resultados de concentración de los metales

En relación a los resultados obtenidos para los contaminantes en los test en CG, se observa que salvo para el Cu, el comportamiento es similar en las tres columnas ya que el pH es prácticamente el mismo en las tres. Sin embargo, en el caso del Cu se observa que en la columna CG3, se obtienen concentración del metal menor aunque la tendencia es similar al de las otras columnas. Este comportamiento puede explicarse por una menor disponibilidad de Cu en esta columna debido de nuevo a la variabilidad del residuo.

A continuación se presentan las figuras 2.17-2.26 correspondientes a la concentración acumulada de cada metal frente la relación L/S.

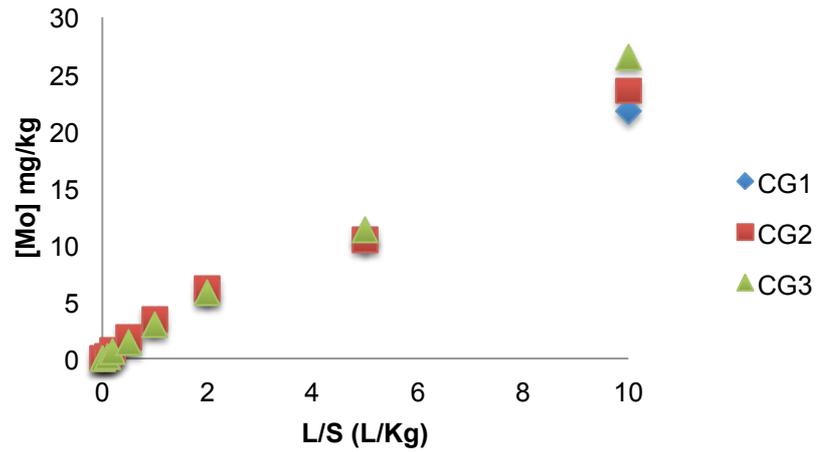


Figura 2.17. Representación de la concentración de Molibdeno frente a la relación L/S en las columnas grandes

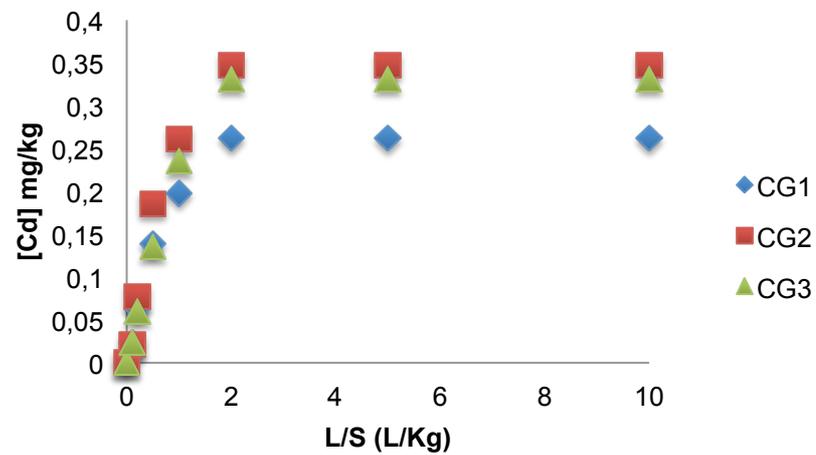


Figura 2.18. Representación de la concentración de Cadmio frente a la relación L/S en las columnas grandes

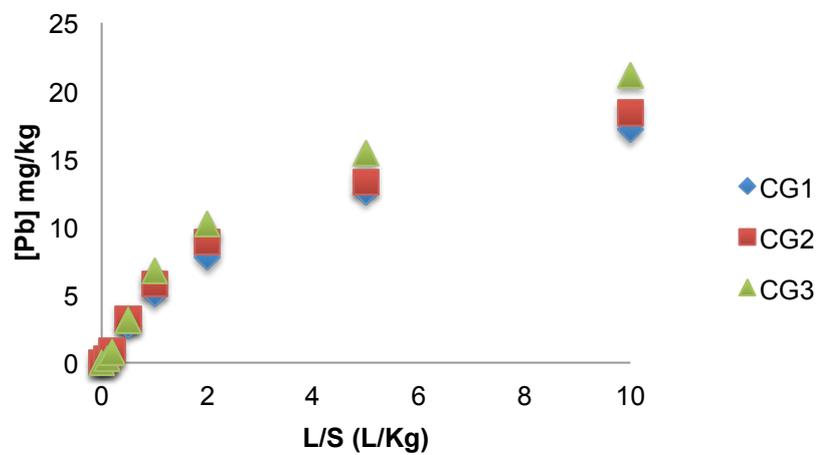


Figura 2.19. Representación de la concentración de Plomo frente a la relación L/S en las columnas grandes

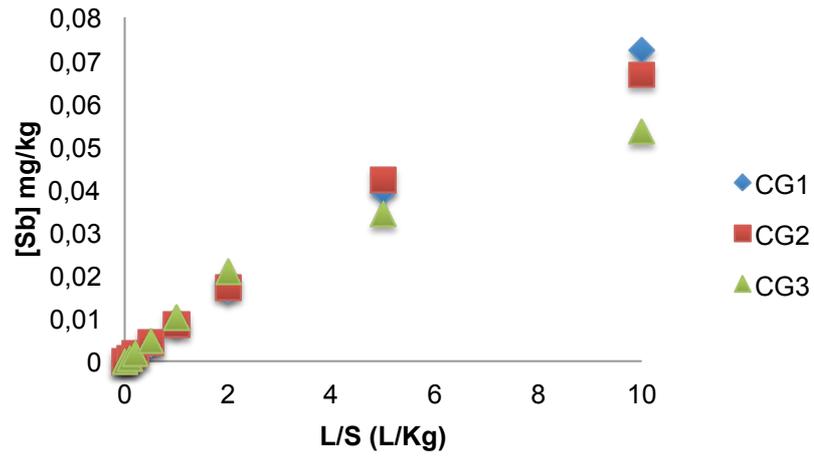


Figura 2.20. Representación de la concentración de Antimonio frente a la relación L/S en las columnas grandes

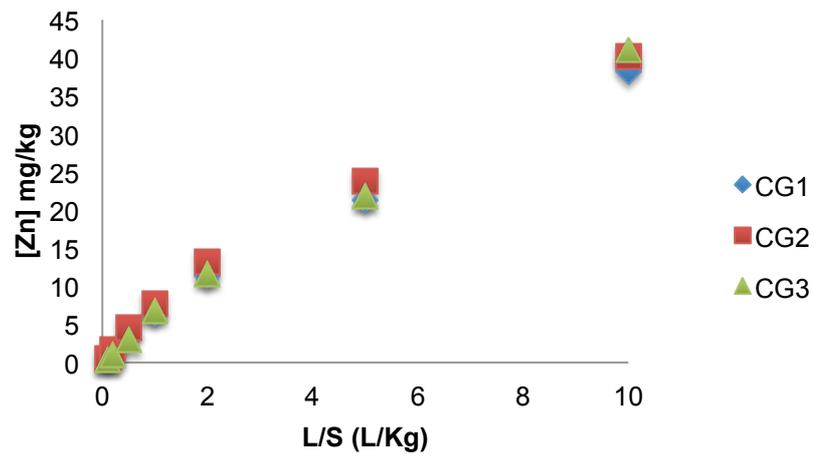


Figura 2.21. Representación de la concentración de Cinc frente a la relación L/S en las columnas grandes

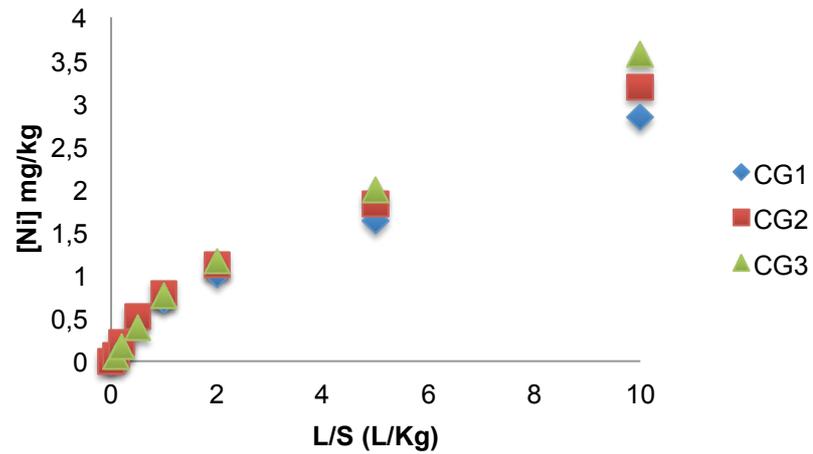


Figura 2.22. Representación de la concentración de Níquel frente a la relación L/S para las columnas grandes

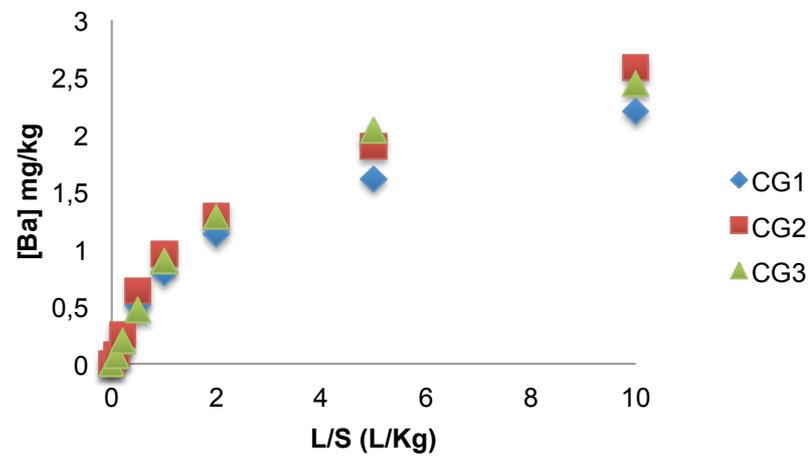


Figura 2.23. Representación de la concentración de Bario frente a la relación L/S para las columnas grandes

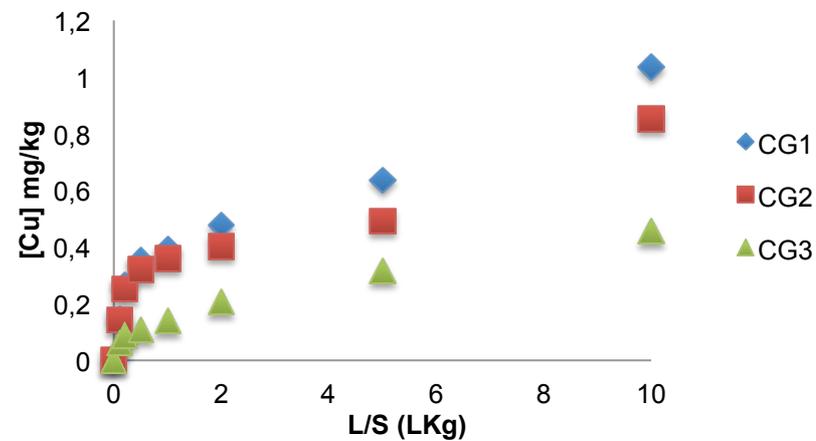


Figura 2.24. Representación de la concentración de Cobre frente a la relación L/S para las columnas grandes

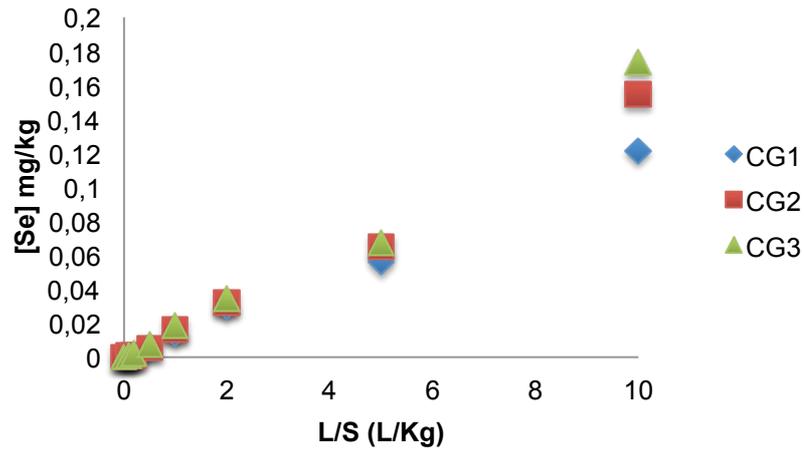


Figura 2.25. Representación de la concentración de Selenio frente a la relación L/S para las columnas grandes

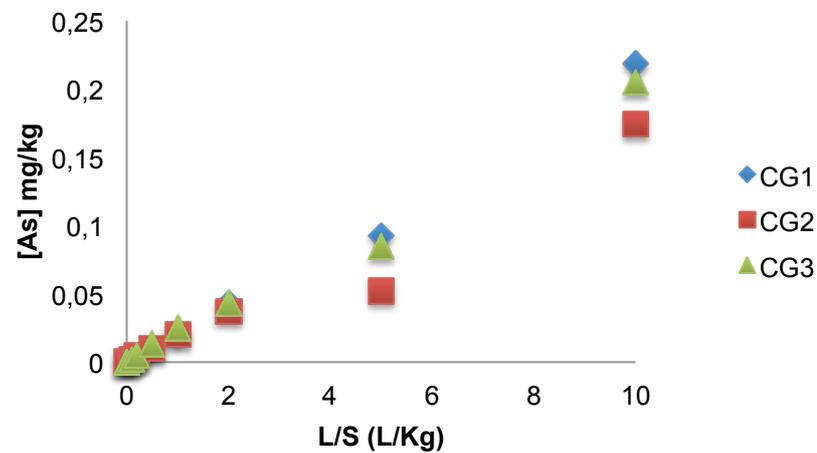


Figura 2.26. Representación de la concentración de Arsénico frente a la relación L/S para las columnas grandes

2.2.2. Resultados del modelado

A medida que el agua destilada circula por el lecho de residuo sólido se produce el transporte de contaminantes desde el residuo sólido al líquido. Se recogen muestras a diferentes tiempos del tanque y se analiza la concentración de los metales y el pH.

El tiempo se relaciona con la relación L/S mediante la siguiente expresión:

$$\frac{L}{S} = \left(\frac{Q}{M_S} \right) \quad (14)$$

Donde Q es el caudal de líquido que circula a través de la columna, M_S , la masa de residuo y t el tiempo.

Como ya se ha comentado, la resolución del modelo dinámico propuesto, implica la estimación de los parámetros $k_{s,i}$ y $K_{d,i}$. Esta estimación se lleva a cabo utilizando el software Aspen Custom Modeler de la empresa AspenTech Inc. ®. Este software permite resolver modelos precisos y estimar parámetros de forma simultánea. El ajuste de los parámetros del modelo se realiza mediante el algoritmo NL2SOL para minimización de mínimos cuadrados de la desviación entre los datos experimentales y los datos teóricos.

En las tablas 2.8-2.9 se indican los valores de los parámetros obtenidos para el modelo planteado para los ensayos en columnas pequeñas y columnas grandes respectivamente. También se encuentran en esta tabla los valores de los coeficientes de correlación, R^2 , que se obtiene al comparar los datos experimentales con los valores simulados. Debido a la variabilidad del residuo ha sido necesario considerar valores diferentes en la concentración inicial del contaminante en el residuo, en las tablas 2.8 y 2.9 se indica el intervalo considerado para cada contaminante.

Tabla 2.8. Resultados del modelo propuesto para columnas pequeñas

	pH	C _{s,in} (mg/kg)	K _d (L/kg)	K _s (1/h)	R ² ensayo	R ² contaminante
Mo	8.98	30.1-58.9	22.91	2.655 10 ⁻³	99.784	95.843
	10.55				98.486	
	9.51				94.213	
Cd	8.98	214-235.5	330.2	1.166 10 ⁻⁴	99.96	99.899
	10.55				99.863	
	9.51				99.864	
Pb	8.98	2495-4990	4514	1.929 10 ⁻⁵	98.948	95.938
	10.55				97.622	
	9.51				95.938	
Sb	8.98	156.0-250.8	55900	2.112 10 ⁻⁶	93.838	98.464
	10.55				99.529	
	9.51				99.283	
Zn	8.98	21450-24370	40530	9.659 10 ⁻⁶	97.774	99.055
	10.55				99.745	
	9.51				99.862	
Ni	8.98	36.85-43.65	223.7	3.689 10 ⁻⁴	99.451	98.652
	10.55				99.161	
	9.51				97.669	
Ba	8.98	54.7-56.3	32.06	3.459 10 ⁻⁴	99.9	99.872
	10.55				99.91	
	9.51				99.809	
Cu	8.98	77.6-84.4	143.4	6.524 10 ⁻⁵	99.358	98.85
	10.55				97.819	
	9.51				98.663	
Se	8.98	0.3653-0.3752	18.19	2.352 10 ⁻³	96.959	98.6
	10.55				99.784	
	9.51				98.605	
As	8.98	0.2741-0.9566	18.04	2.190 10 ⁻³	97.059	99.517
	10.55				99.945	
	9.51				99.573	

Tabla 2.9. Resultados del modelo propuesto para columnas grandes

	Cs in = A	Kd	Ks	R2	R2
	(mg/kg)	(L/kg)	(1/h)	ensayo	contaminante
Mo	34.92-41.83	11.62	$1.492 \cdot 10^{-4}$	99.457 99.457 99.457	99.114
Cd	182.8-252.6	1360	$6.324 \cdot 10^{-6}$	91.222 89.537 95.337	92.161
Pb	3373-4349	1517	$8.623 \cdot 10^{-7}$	95.514 95.237 94.429	94.807
Sb	305.3-409.8	55900	$8.114 \cdot 10^{-8}$	99.693 98.581 96.813	98.625
Zn	22920-24180	5614	$5.214 \cdot 10^{-7}$	99.427 98.857 99.344	99.204
Ni	37.80-49.00	121.7	$1.663 \cdot 10^{-5}$	99.092 99.073 99.122	99.012
Ba	43.60-47.00	192.1	$1.342 \cdot 10^{-5}$	94.363 94.956 91.52	93.575
Cu	48.80-81.25	1054	$2.659 \cdot 10^{-6}$	99.567 98.053 97.053	97.352
Se	0.2962-0.4075	18.19	$1.077 \cdot 10^{-4}$	99.471 99.208 98.546	98.985
As	0.3799-0.4918	18.058	$1.179 \cdot 10^{-4}$	99.215 95.175 98.907	98.138

A la vista de los resultados anteriores, puede observarse que los valores iniciales de las concentraciones de los contaminantes en el residuo, están en el entorno de los valores obtenidos experimentalmente por el test de disponibilidad.

Tabla 2.10. Valores de disponibilidad

Metal	Disponibilidad (mg/kg)
Molibdeno	937
Cadmio	223
Plomo	3643
Antimonio	218,2
Zinc	23415
Níquel	43
Bario	51
Cobre	78
Selenio	0,3576
Arsénico	0,4513

A continuación se presentan en las figuras 2.27-2.36, una por contaminante, correspondientes a la representación gráfica de la concentración de los metales en función de la relación L/S, representándose tanto los valores experimentales como las curvas simuladas con el modelo propuesto.

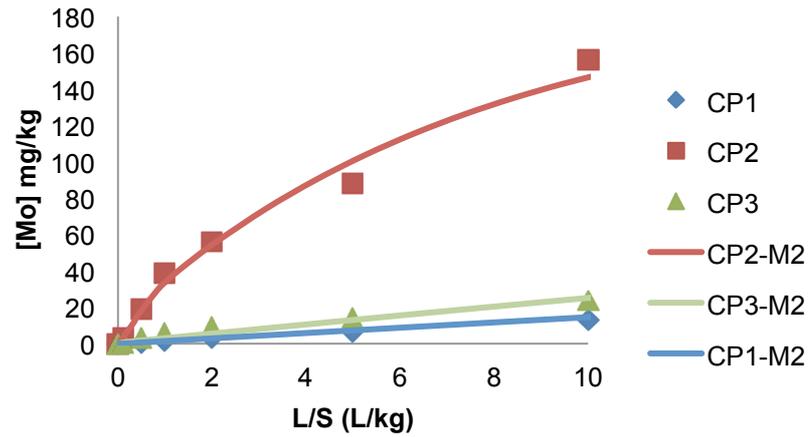


Figura 2.27. Representación de la concentración de Molibdeno frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

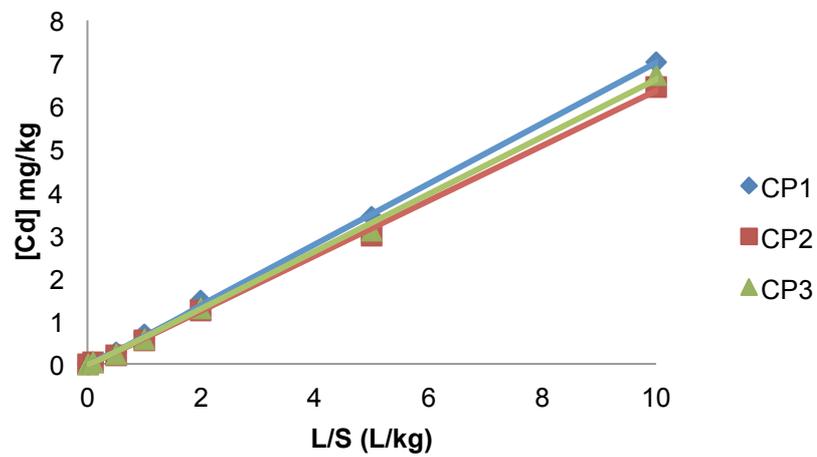


Figura 2.28. Representación de la concentración de Cadmio frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

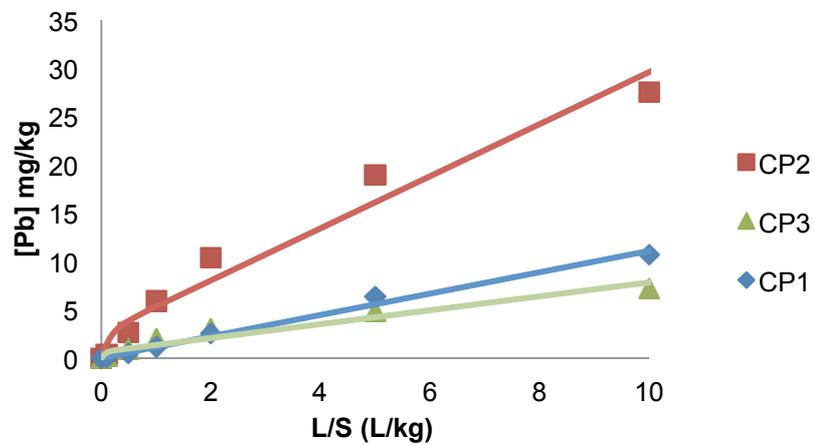


Figura 2.29. Representación de la concentración de Plomo frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

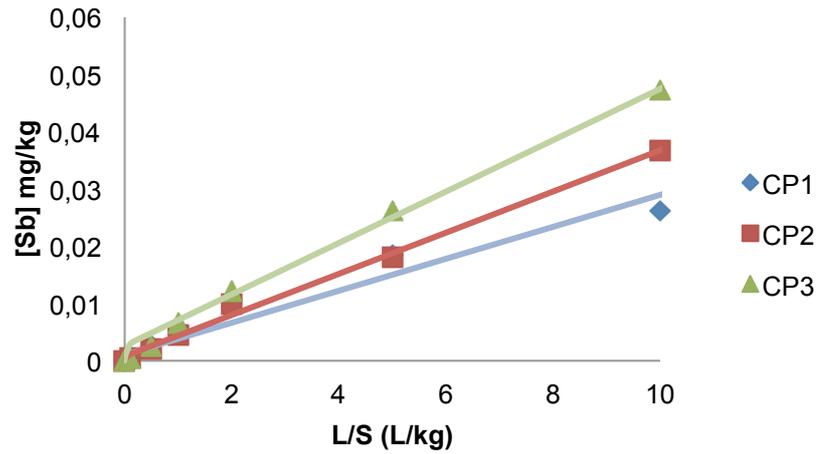


Figura 2.30. Representación de la concentración de Antimonio frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

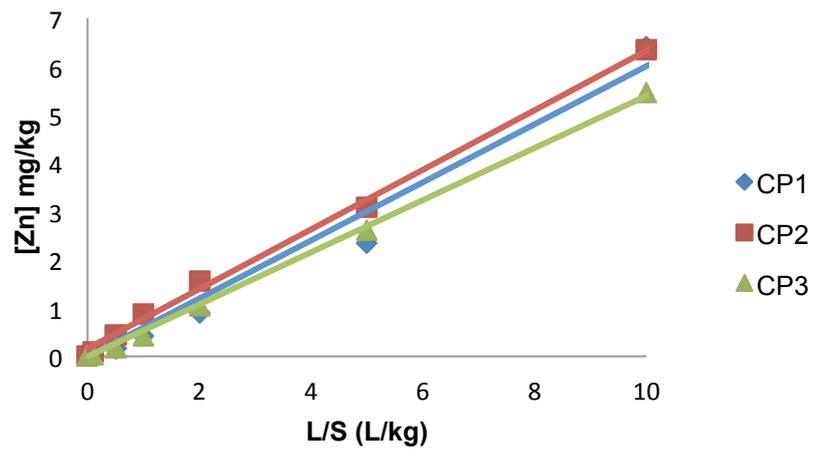


Figura 2.31. Representación de la concentración de Cinc frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

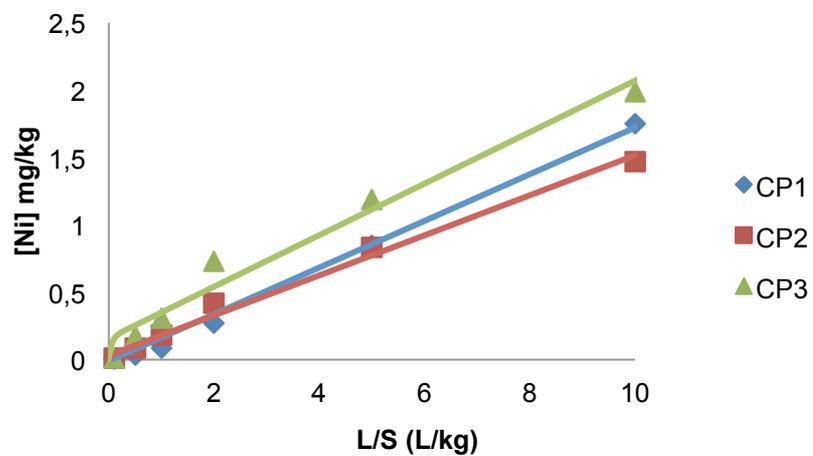


Figura 2.32. Representación de la concentración de Níquel frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

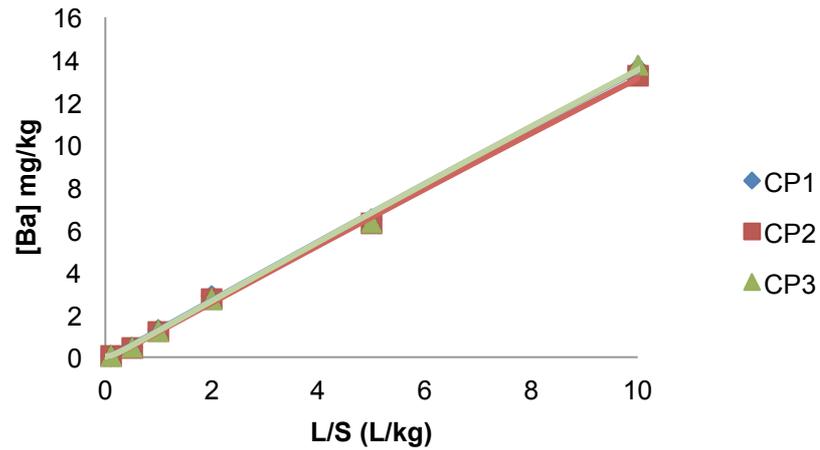


Figura 2.33. Representación de la concentración de Bario frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

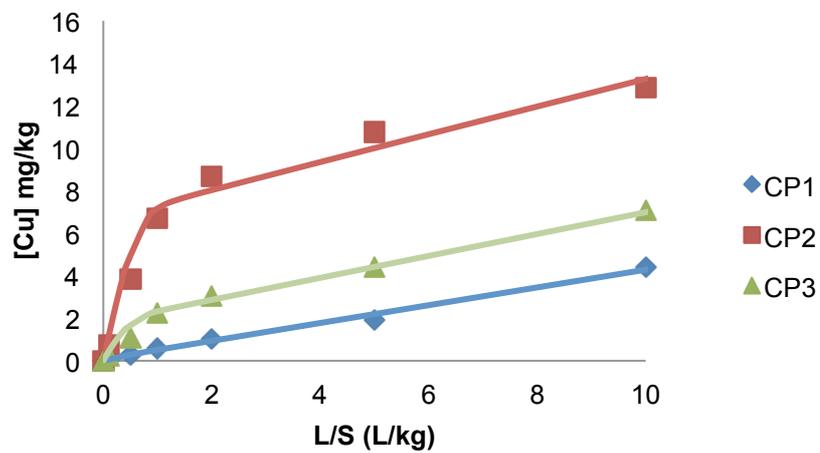


Figura 2.34. Representación de la concentración de Cobre frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

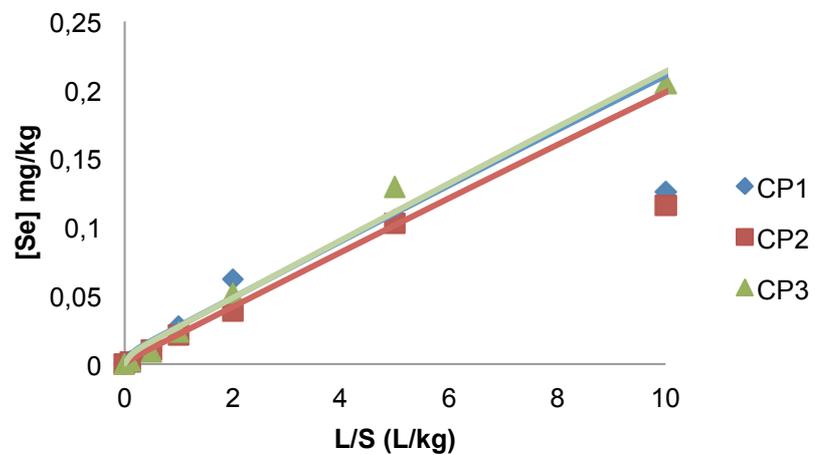


Figura 2.35. Representación de la concentración de Selenio frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

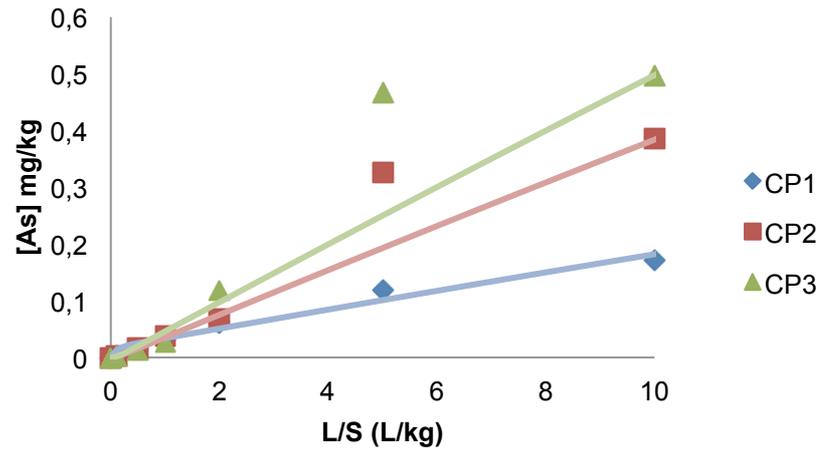


Figura 2.36. Representación de la concentración de Arsénico frente a la relación L/S en las columnas pequeñas

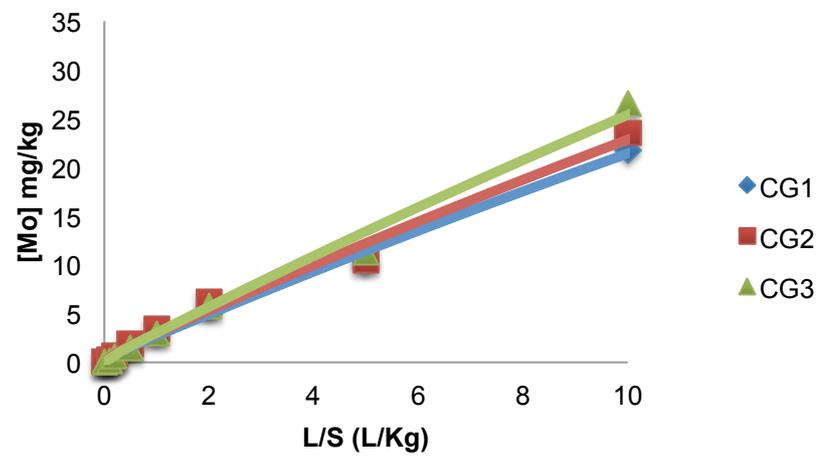


Figura 2.37. Representación de la concentración de Molibdeno frente a la relación L/S en las columnas grandes

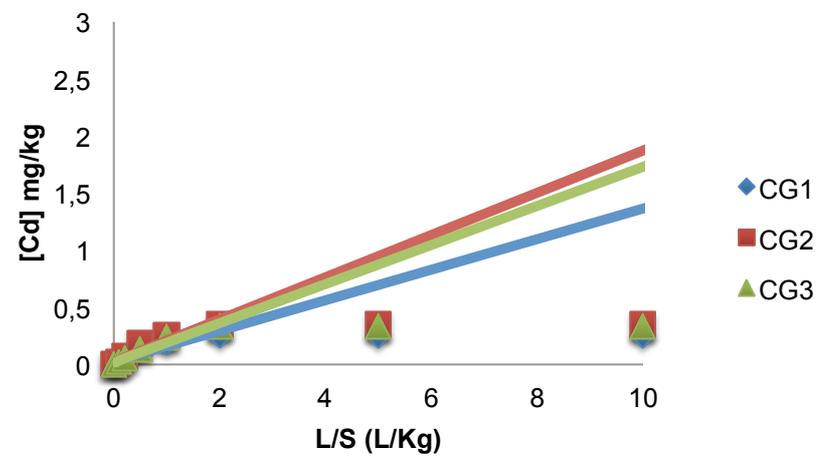


Figura 2.38. Representación de la concentración de Cadmio frente a la relación L/S en las columnas grandes

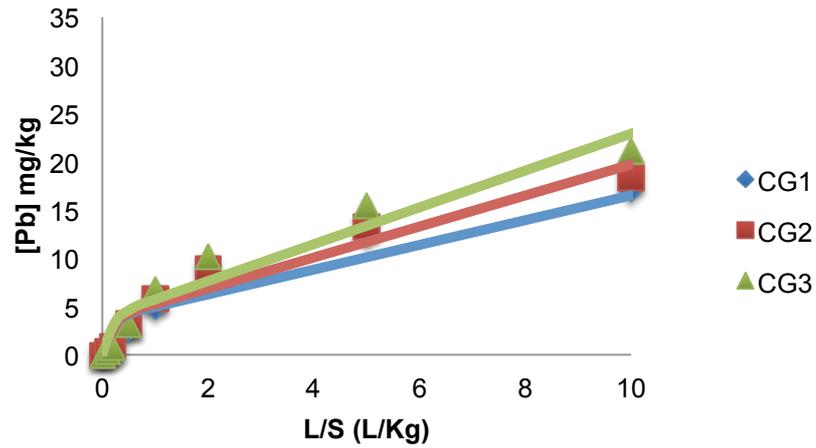


Figura 2.39. Representación de la concentración de Plomo frente a la relación L/S en las columnas grandes

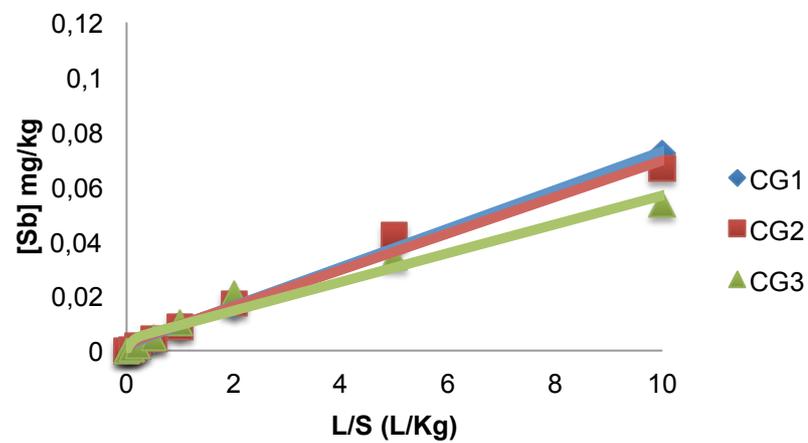


Figura 2.40. Representación de la concentración de Antimonio frente a la relación L/S en las columnas grandes

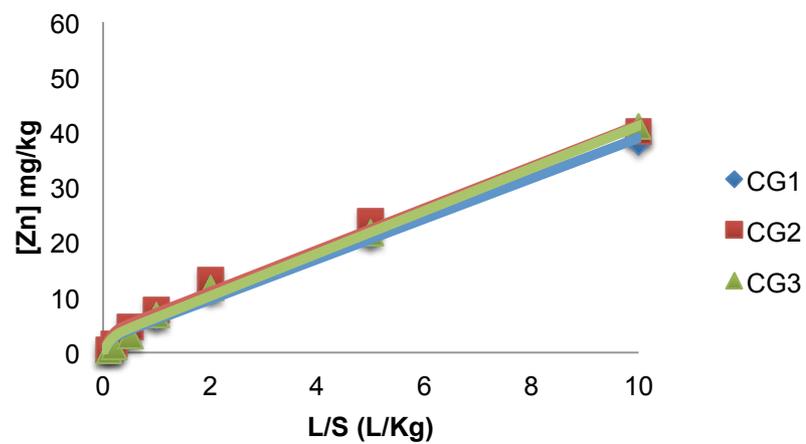


Figura 2.41. Representación de la concentración de Zinc frente a la relación L/S en las columnas grandes

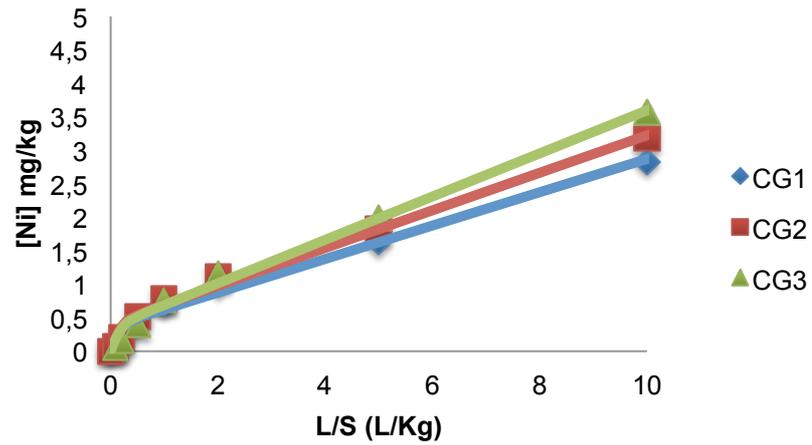


Figura 2.42. Representación de la concentración de Níquel frente a la relación L/S en las columnas grandes

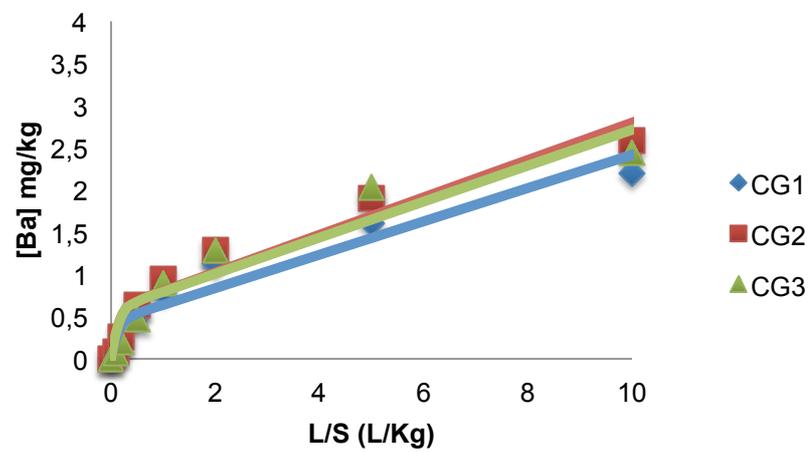


Figura 2.43. Representación de la concentración de Bario frente a la relación L/S en las columnas grandes

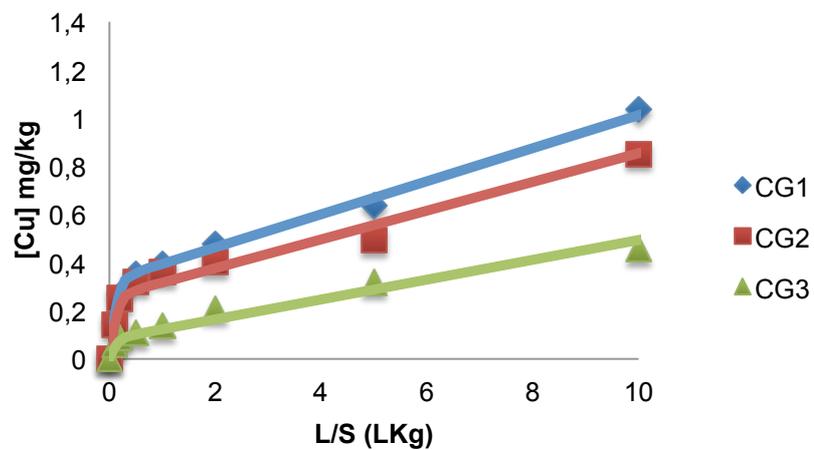


Figura 2.44. Representación de la concentración de Cobre frente a la relación L/S en columnas grandes

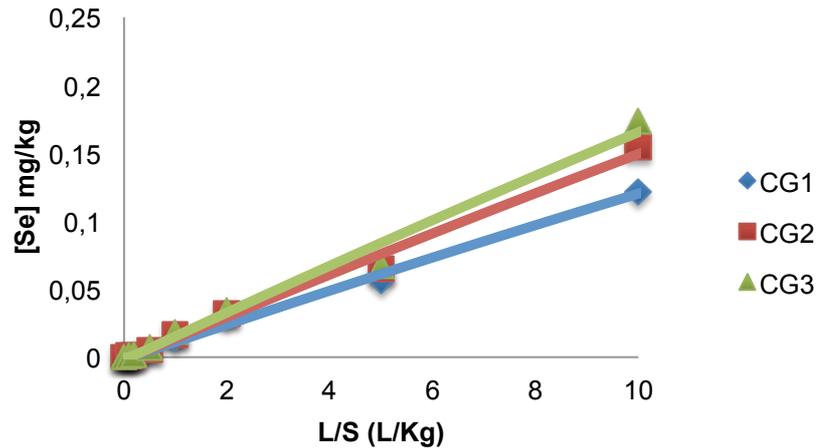


Figura 2.45. Representación de la concentración de Selenio frente a la relación L/S en columnas grandes

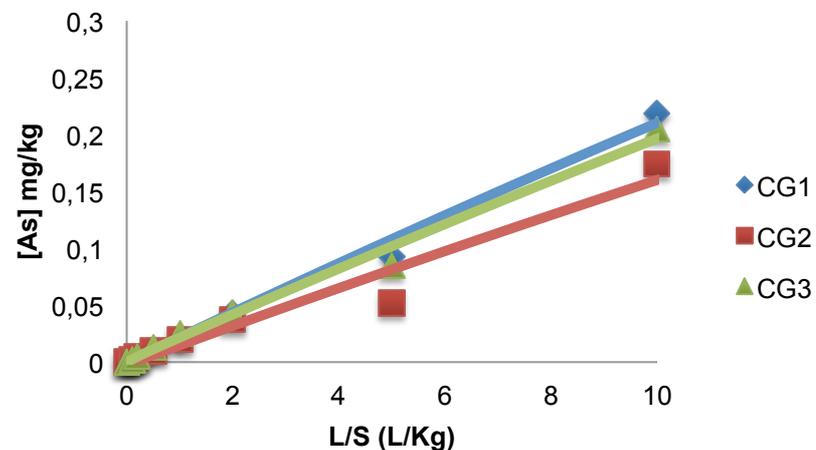


Figura 2.46. Representación de la concentración de Arsénico frente a la relación L/S en las columnas grandes

A la vista de las figuras anteriores, puede observarse que el modelo interpreta correctamente los valores obtenidos experimentalmente para ambos tamaños de equipos. Solo los valores de Cd a relación L/S de 5 y 10 en las columnas no se ajustan al modelo propuesto.

La influencia del pH sobre la movilidad del Molibdeno, Plomo, Zinc, Níquel y Cobre, se puede apreciar en los ensayos en columnas pequeñas (fig. 2.7- 2.16) y se tiene en cuenta en el modelo considerando diferentes coeficientes de distribución para describir el equilibrio sólido-líquido de estos

elementos (tabla 2.8), mientras que para aquellos contaminantes cuya movilidad no se encuentra influenciada por el cambio de pH, el equilibrio se describe con un único valor en el coeficiente de distribución.

Por otro lado, si se comparan los valores de K_d para Cadmio y Bario de las tablas 2.8 y 2.9, se observa que son diferentes y que no se debe a una influencia del pH. Para estos metales el equilibrio no puede describirse mediante un coeficiente de distribución en el intervalo de estudio. Para isothermas de adsorción no lineal, K_d depende de la concentración y tiene que calcularse a partir de la isoterma de Freundlich (Kleineidan 1999, 2004).

Cuando los datos de equilibrio se ajustan a un modelo de Freundlich:

$$C_{s,i,eq} = K C_{i,eq}^{1/n} \quad (15)$$

Donde K es el coeficiente de la isoterma de Freundlich, $1/n$ el exponente de la isoterma de Freundlich, $C_{s,i,eq}$, la concentración en el sólido del metal i en condiciones de equilibrio y $C_{i,eq}$, la concentración en el líquido del metal i en el equilibrio

Obsérvese que el coeficiente de distribución $K_{d,i}$ tal y como se utiliza en los modelos propuestos es función de la concentración del soluto en la fase líquida siguiendo la siguiente expresión:

$$K_{d,i} = \frac{C_{s,i,eq}}{C_{i,eq}} = K C_{i,eq}^{1/n-1} \quad (16)$$

Por tanto, en caso de equilibrios no lineales, el valor de $K_{d,i}$ estimado en los modelos descritos depende del rango de concentraciones experimentales y solo será válido para el intervalo de concentraciones estudiado.

Las concentraciones de Cadmio y Bario son diferentes en los ensayos realizados en columnas pequeñas y en columnas grandes. Esta diferencia implica una variación del valor de $K_{d,i}$ estimado. Por otro lado, el comportamiento de Antimonio, Selenio y Arsénico se observa que puede describirse en los ensayos de columnas pequeñas y columnas grandes con el mismo valor de $K_{d,i}$ ya que la concentración de estos contaminantes es similar en ambos casos.

Los valores del coeficiente de transporte de materia a través de la partícula sólida, $K_{s,i}$, debería ser el mismo en los dos tipos de ensayos, pero si se vuelve a las tablas 2.8 y 2.9, son menores en los ensayos de columnas grandes que en los de columnas pequeñas. Esto es debido a la gran capacidad del residuo a apelmazarse, lo que provoca la unión de partículas de sólido originando partículas de mayor tamaño que aumenta la resistencia al transporte de materia y crea caminos preferenciales. El valor $k_{s,i}$ puede calcularse mediante la expresión

$$k_{s,i} = \frac{15(1 - \varepsilon_p)D_{ef,i}}{r_p^2} \quad (17)$$

Donde ε_p es la porosidad interna de la partícula sólida, $D_{ef,i}$ la difusividad efectiva del contaminante i en el sólido que debe ser igual en los ensayos en ambos ensayos y r_p , el radio de la partícula.

Si se divide para cada contaminante el $k_{s,i}$ de los ensayos en columnas pequeñas entre el valor de $k_{s,i}$ de los ensayos en columnas grandes, la relación entre ambos coeficientes son el radio de las partículas. Considerando que en las columnas pequeñas el diámetro medio de partícula es el obtenido experimentalmente mediante tamizado, 0,026 cm, se puede determinar el diámetro medio en las columnas grandes que deberá ser igual en todos los metales. Los valores obtenidos se encuentran entre 0,11 y 0,13 cm, para todos los contaminantes. Esto muestra que en los ensayos en columnas grandes puede considerarse un diámetro medio de las partículas mayor y puede explicarse por el apelmazamiento del material debido a la mayor compactación en estas columnas.

La ecuación 17 permite determinar la difusividad efectiva de los contaminantes en la matriz sólida. Los resultados se encuentran recogidos en la tabla 2.11.

Tabla 2.11. Difusividad efectiva en la matriz sólida

Metal	$D_{ef,i}$ cm^2/s
Mo	$1,19 \cdot 10^{-11}$
Cd	$3,65 \cdot 10^{-13}$
Pb	$6,04 \cdot 10^{-14}$
Sb	$6,61 \cdot 10^{-15}$
Zn	$3,02 \cdot 10^{-14}$
Ni	$1,15 \cdot 10^{-12}$
Ba	$1,08 \cdot 10^{-12}$
Cu	$2,04 \cdot 10^{-13}$
Se	$7,36 \cdot 10^{-12}$
As	$6,85 \cdot 10^{-12}$

2.2.3. Comparación de los resultados del modelo con el modelo planteado por de Van der Sloot

En este apartado se compara el modelo propuesto con el modelo que propuso Van der Sloot (Van der Sloot et al., 1996) que es ampliamente conocido.

Van der Sloot propone como una primera aproximación, un modelo basado en un reactor continuamente agitado (CSTR), Considerando que los cambios en el comportamiento de lixiviación no están relacionados con el proceso de percolación y que los cambios se deben principalmente a las condiciones químicas.

Considera en su modelo que la concentración acumulada en el tanque \bar{C}_i de un determinado metal i a diferentes relaciones L/S, viene dada mediante la siguiente ecuación:

$$\bar{C}_i = A_i \left(1 - e^{-\left((L/S) / B_i \right)} \right) \quad (18)$$

Donde A_i , representa la disponibilidad del metal i determinada mediante el test normalizado NEN 7341 y B_i , la movilidad del metal i que será estimado.

Los valores obtenidos de B_i , para todos los contaminantes están en las tablas 2.12 y 2.13 junto con los valores del coeficiente de regresión. Obsérvese que en las tablas se encuentra también el parámetro A_i como un rango de concentraciones al igual que se hizo con el valor de la concentración inicial del contaminante en el residuo en las tablas 2.8 y 2.9 para el modelo propuesto en este TFC, por la necesidad de variar en el entorno de la disponibilidad experimental dicho valor.

Los valores estimados de la constante B_i coinciden prácticamente con los valores estimados para el coeficiente de distribución, $K_{d,i}$, con el modelo propuesto en este trabajo para todos los contaminantes. Esto implica que ambos parámetros representan lo mismo, el equilibrio sólido-líquido del contaminante en las condiciones de estudio.

Por otro lado, se puede hacer una comparación entre los valores de los coeficientes de correlación que se han obtenido en ambos modelos. Comparando los valores indicados en las tablas 2.8 y 2.9 con los de las tablas 2.12 y 2.13, se observa que en todos los casos son más bajos los correspondientes al modelo de Van der Sloot, lo cual indica que el modelo planteado en este trabajo se ajusta mejor a los resultados experimentales y, por tanto, predice mejor el comportamiento del residuo.

Cabe destacar los malos resultados obtenidos para el Mo en los ensayos en columnas pequeñas y del cobre en los ensayos en columnas grandes para el modelo propuesto por Van der Sloot. Está claro que un modelo sencillo, basado solo en el equilibrio no es suficiente para predecir el comportamiento de estos contaminantes que se encuentren en el residuo en concentraciones bajas o trazas.

En las figuras 2.47-2.66 se representan los valores experimentales y simulados con ambos modelos para todos los contaminantes en los seis ensayos realizados en columnas pequeñas y grandes. Las líneas continuas representan las curvas simuladas con el modelo propuesto en este trabajo y las discontinuas las curvas simuladas con el modelo propuesto por Van der Sloot.

Tabla 2.12. Resultados del modelo de Van der Sloot para las columnas pequeñas

	pH	A (mg/kg)	K _r (L/kg)	R ² ensayo	R ² contaminante
Mo	8.98	30.10-84.16	22.97	99.445	71.656
	10.55		0.5187	29.259	
	9.51		15.41	91.631	
Cd	8.98	214.0-236.4	330.3	99.948	99.519
	10.55			99.729	
	9.51			99.734	
Pb	8.98	2728-5023	4514	98.888	92.43
	10.55		1355	90.545	
	9.51		3467	84.355	
Sb	8.98	156.0-272.6	55900	89.474	89.681
	10.55			99.208	
	9.51			99.153	
Zn	8.98	21425-24370	40540	97.549	98.981
	10.55		38190	99.427	
	9.51		39750	99.833	
Ni	8.98	38.85-50.48	224.5	99.232	97.778
	10.55		249.5	98.901	
	9.51		232.9	95.878	
Ba	8.98	47.84-49.29	32.07	99.562	99.394
	10.55			99.487	
	9.51			99.231	
Cu	8.98	63.14-88.14	141.5	98.004	72.366
	10.55		43.01	47.623	
	9.51		108.3	86.644	
Se	8.98	0.3653-0.3752	18.19	96.338	98.639
	10.55			99.588	
	9.51			99.549	
As	8.98	0.4318-1.154	18.04	97.038	98.123
	10.55			99.251	
	9.51			99.123	

Tabla 2.13. Resultados del modelo de Van der Sloot para columnas grandes

	A (mg/kg)	Kr (L/kg)	R2 ensayo	R2 contaminante
Mo	35.58-41.91	11.62	98.325 97.402 96.68	96.6
Cd	206.9-251.6	1360	76.293 78.47 90.094	78.976
Pb	2998-3708	3808	85.165 79.652 80.666	83.361
Sb	326.1-413.0	55900	99.696 97.989 93.488	95.971
Zn	22430-24050	5614	97.726 95.724 98.459	97.143
Ni	38.30-47.54	121.7	92.036 92.23 96.047	92.277
Ba	50.44-59.27	192.0	75.594 70.194 70.241	72.526
Cu	55.09-122.98	1054	38.399 12.17 66.541	26.457
Se	0.2962-0.375	18.19	98.869 97.743 96.668	97.563
As	0.3613-0.4777	18.06	97.711 92.42 97.548	94.344

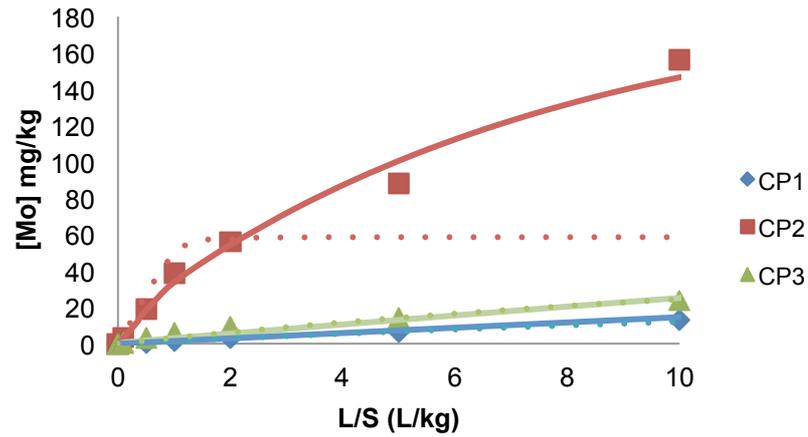


Figura 2.47. Representación para el Molibdeno de datos experimentales y curvas simuladas en ambos modelos, para columnas pequeñas

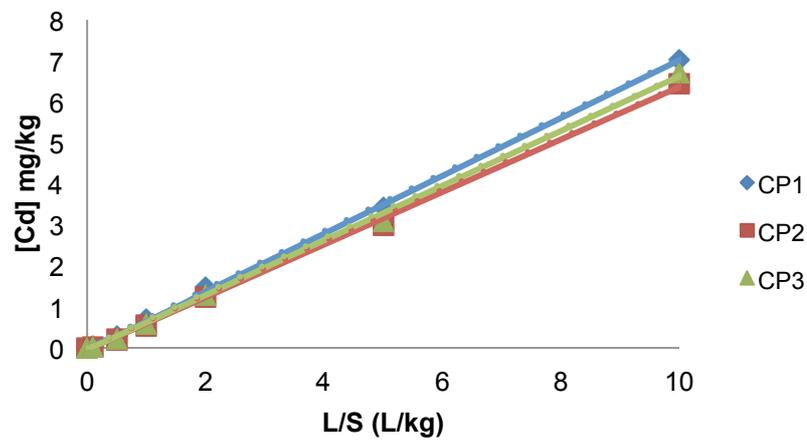


Figura 2.48. Representación para el Cadmio de datos experimentales y curvas simuladas en ambos modelos, para columnas pequeñas

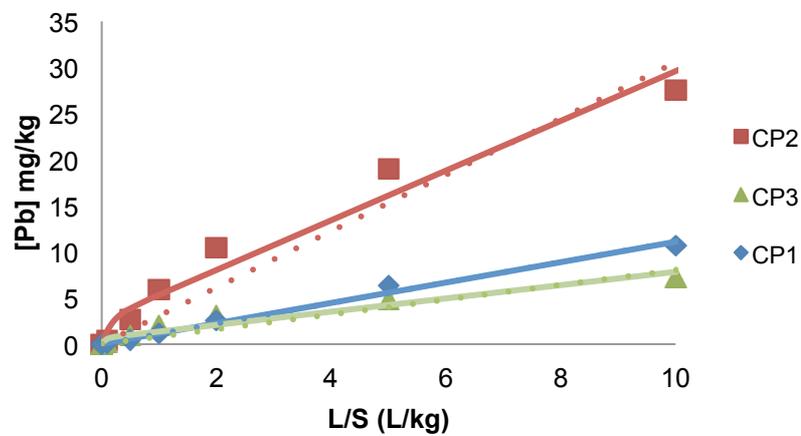


Figura 2.49. Representación para el Plomo de los datos experimentales y curvas simuladas en ambos modelos, para columnas pequeñas

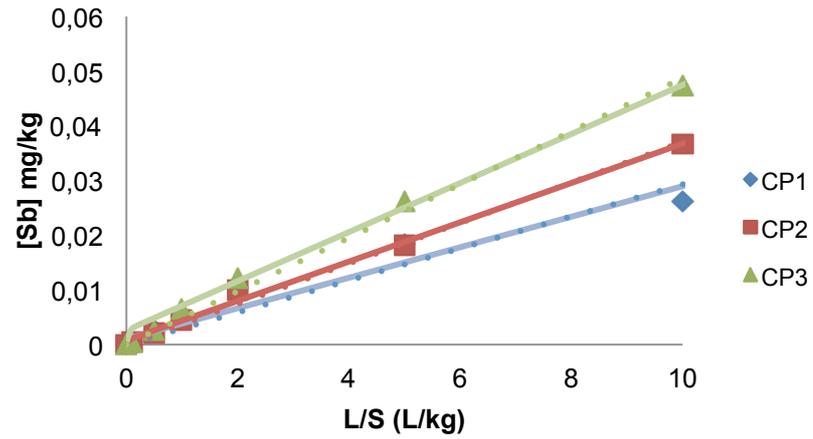


Figura 2.50. Representación para el Antimonio de los datos experimentales y curvas simuladas en ambos modelos, para columnas pequeñas

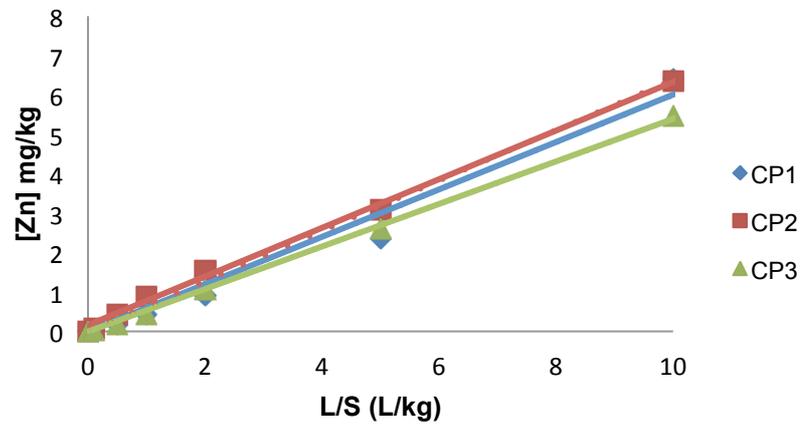


Figura 2.51. Representación para el Zinc de los datos experimentales y curvas simuladas en ambos modelos, para columnas pequeñas

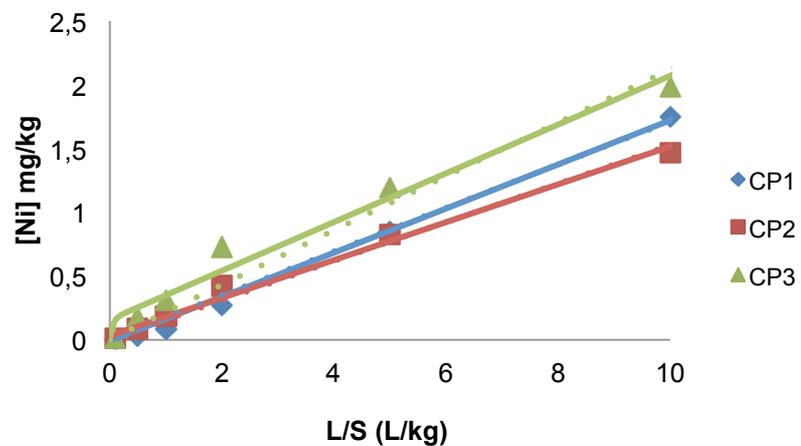


Figura 2.52. Representación para el Níquel de los datos experimentales y curvas simuladas en ambos modelos, para columnas pequeñas

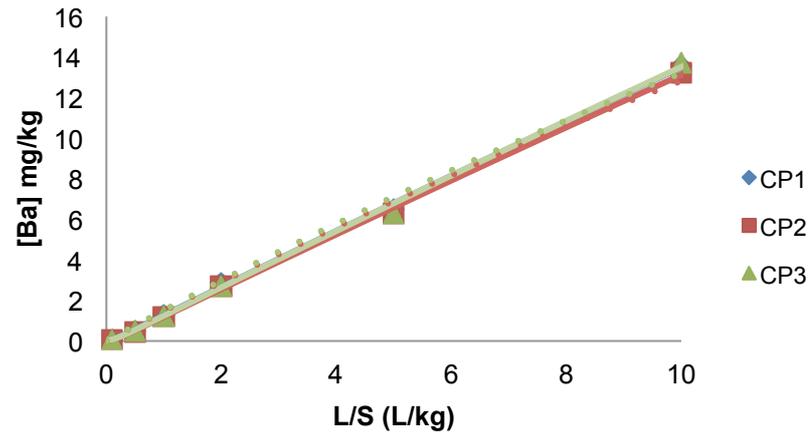


Figura 2.53. Representación de los datos experimentales y curvas simuladas para el Bario en las columnas pequeñas

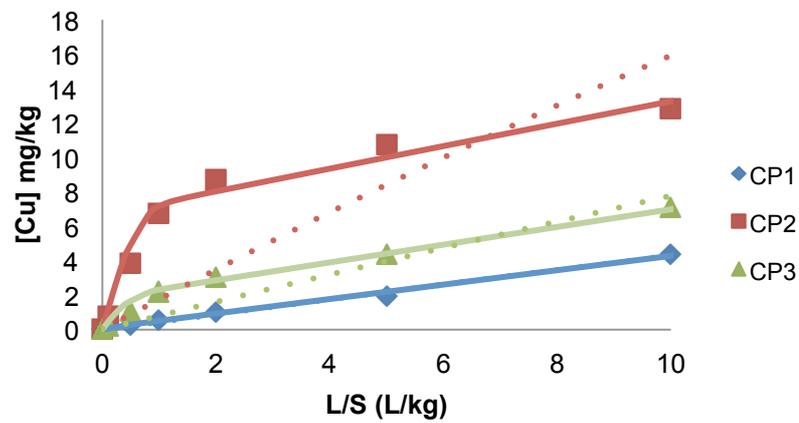


Figura 2.54. Representación de los datos experimentales y curvas simuladas para el Cobre en las columnas pequeñas

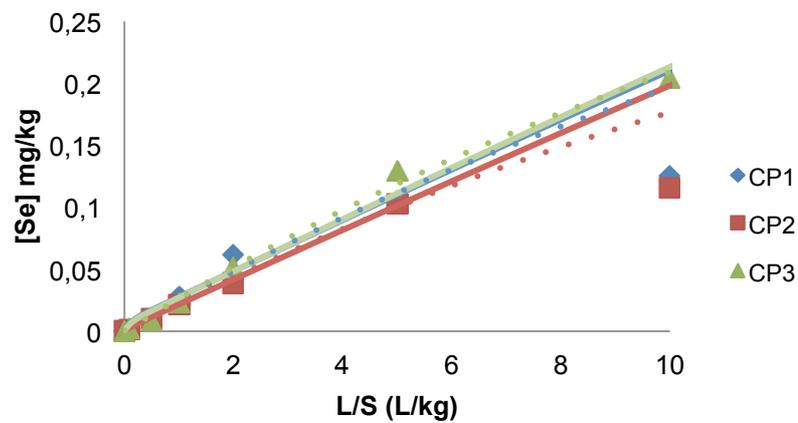


Figura 2.55. Representación de los datos experimentales y curvas simuladas para el Selenio en las columnas pequeñas

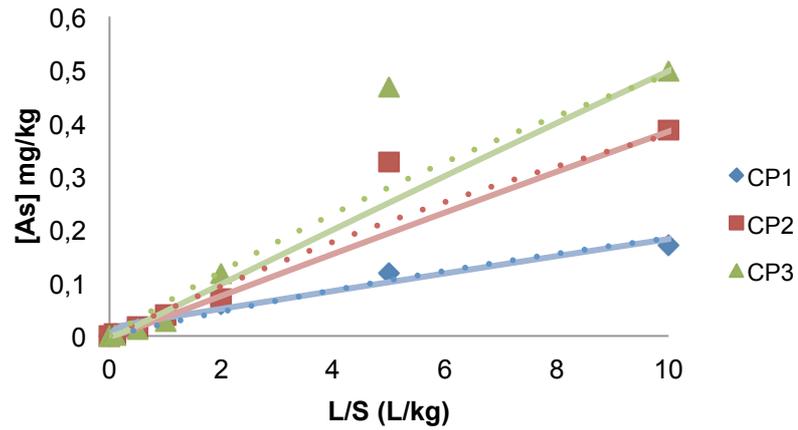


Figura 2.56. Representación de los datos experimentales y curvas simuladas para el Arsénico en las columnas pequeñas

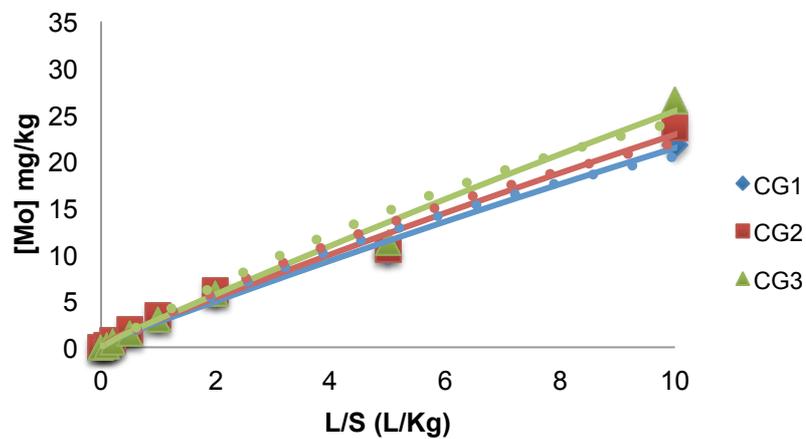


Figura 2.57. Representación de los datos experimentales y curvas simuladas para el Molibdeno en las columnas grandes

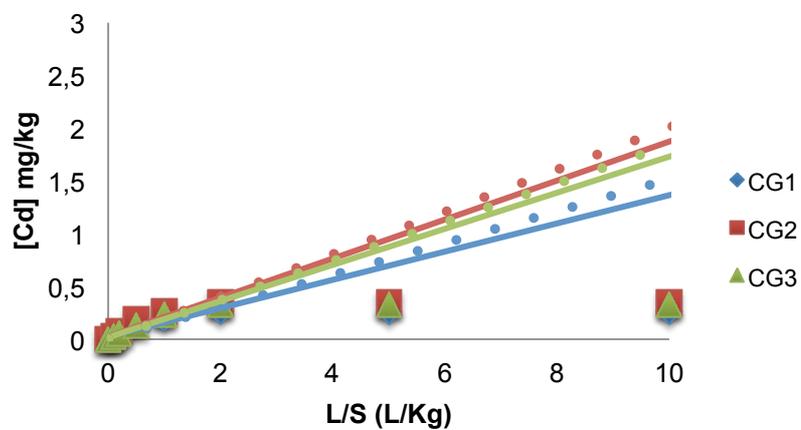


Figura 2.58. Representación de los datos experimentales y curvas simuladas para el Cadmio en las columnas grandes

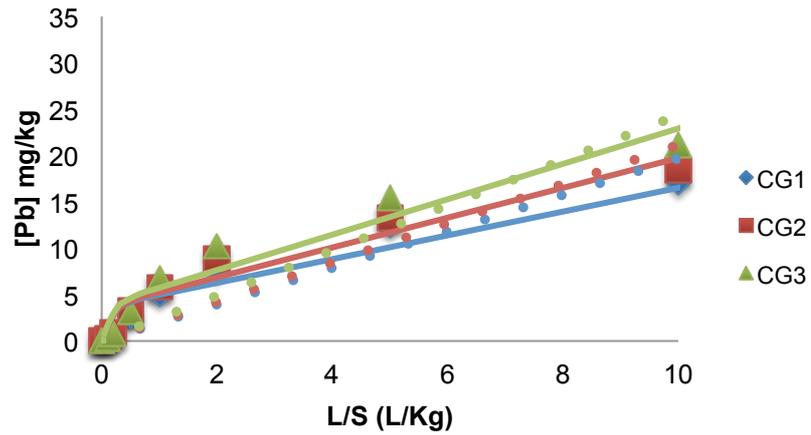


Figura 2.59. Representación de los datos experimentales y curvas simuladas para el Plomo en las columnas grandes

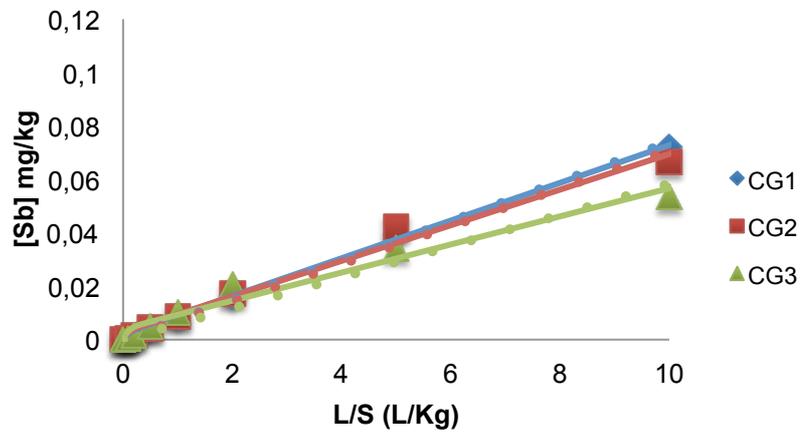


Figura 2.60. Representación de los datos experimentales y curvas simuladas para el Antimonio en las columnas grandes

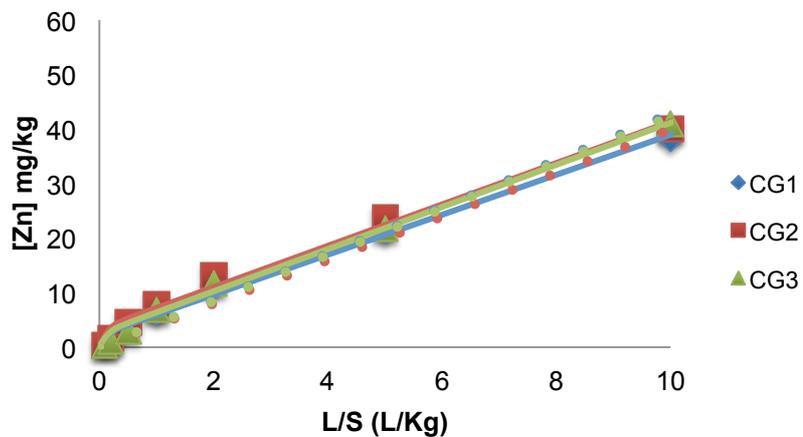


Figura 2.61. Representación de los datos experimentales y curvas simuladas para el Cinc en las columnas grandes

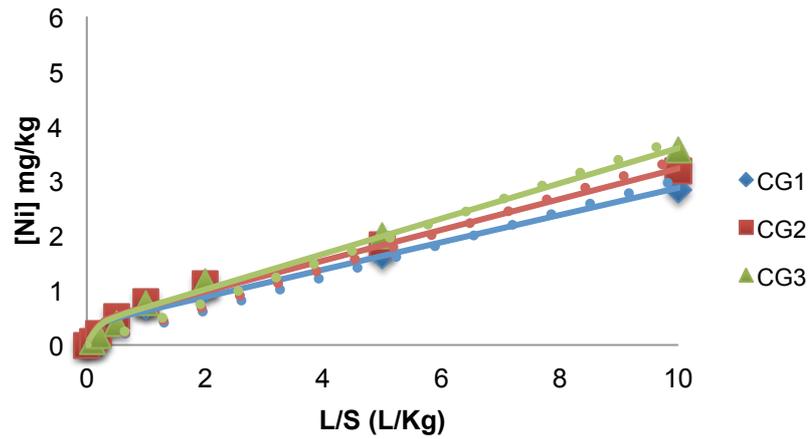


Figura 2.62. Representación de los datos experimentales y de las curvas simuladas para el Níquel en las columnas grandes

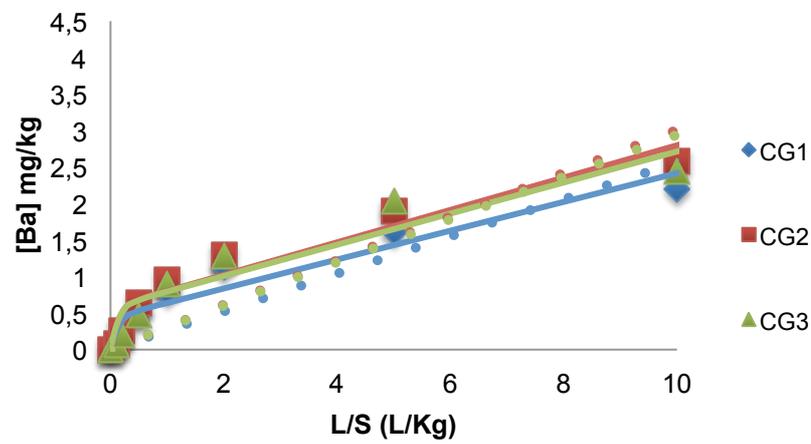


Figura 2.63. Representación de los datos experimentales y de las curvas simuladas para el Bario en las columnas grandes

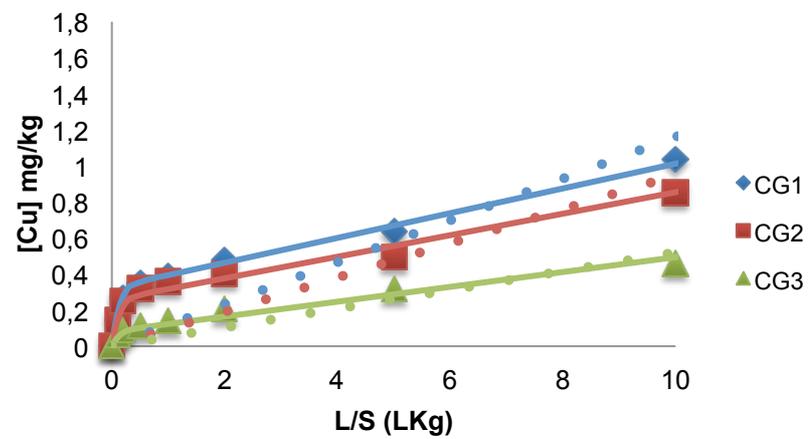


Figura 2.64. Representación de los datos experimentales y de las curvas simuladas para el Cobre en las columnas grandes

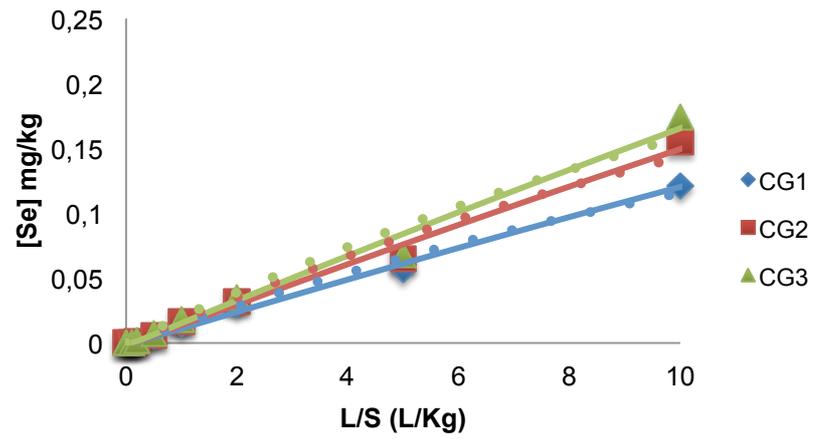


Figura 2.65. Representación de los datos experimentales y de las curvas simuladas para el Selenio en las columnas grandes

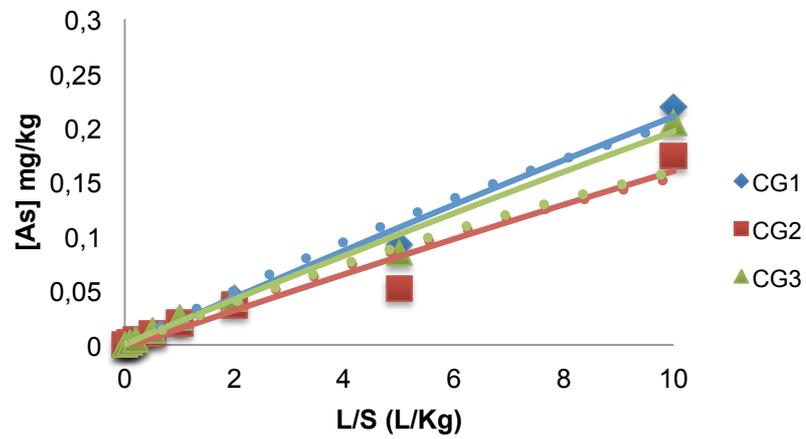


Figura 2.66. Representación de los datos experimentales y de las curvas simuladas para el Arsénico en las columnas grandes

2.3. Influencia del cambio de escala

El tamaño de las columnas grandes es 100 veces superior al de las pequeñas. La velocidad del fluido extractor también es 100 veces mayor, así como la cantidad de residuo.

Tal y como se observa en los gráficos anteriores, el pH en las columnas grandes a relaciones L/S bajas coincide con los valores de pH más bajos obtenidos en las columnas pequeñas (CP1). A medida que aumenta la relación L/S el pH crece hasta valores máximos obtenidos en las columnas pequeñas (CP3). Parece que la mayor cantidad de masa utilizada en las CG hace que se disperse el efecto de la variabilidad del residuo industrial, haciendo que la evolución del pH con la relación L/S sea similar en las tres CG y se encuentre en el rango de pH obtenidos para las CP.

Para estudiar la influencia del cambio de escala en la movilidad de los contaminantes, en la siguientes figuras, se representa en escala semi-logarítmica la evolución de la concentración de los contaminantes en los ensayos realizado en CP y CG.

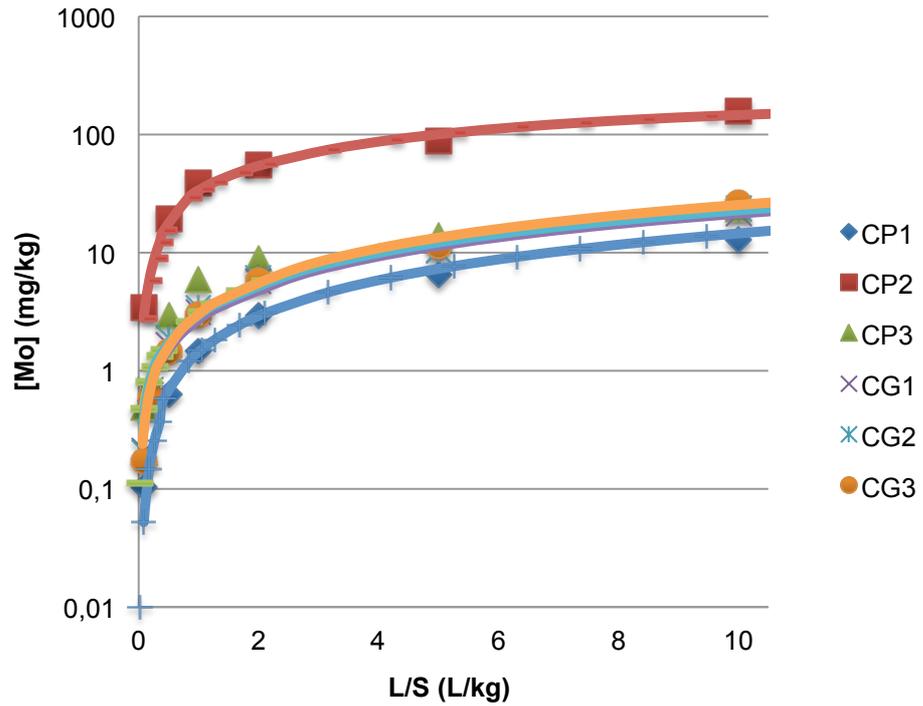


Figura 2.67. Representación de la concentración de Molibdeno frente a la relación L/S en columnas pequeñas y grandes a escala semi-logarítmica

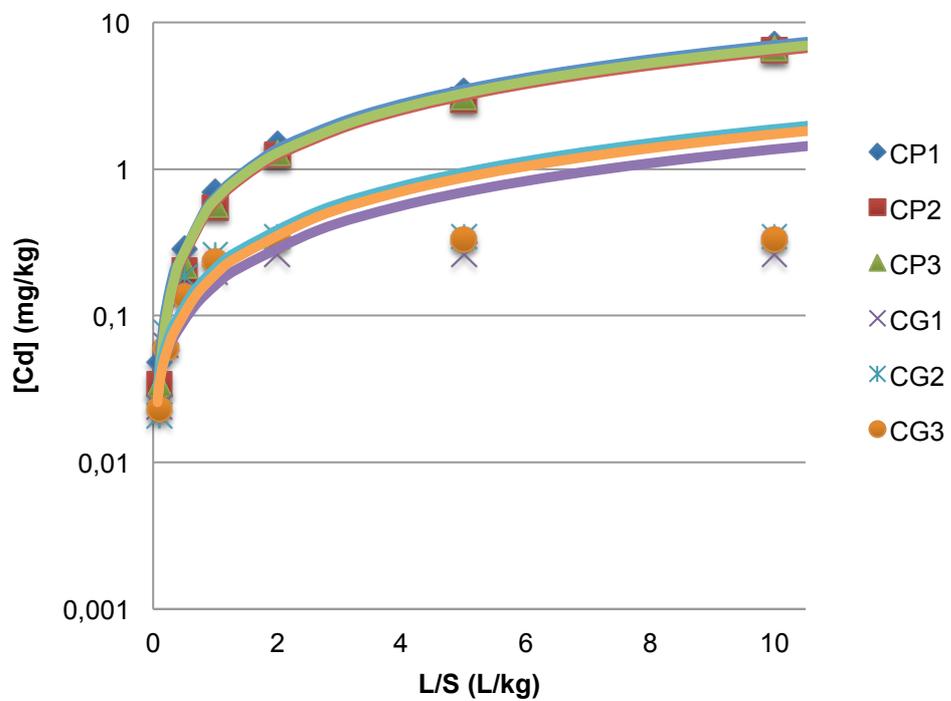


Figura 2.68. Representación de la concentración de Cadmio frente a la relación L/S en columnas pequeñas y grandes a escala semi-logarítmica

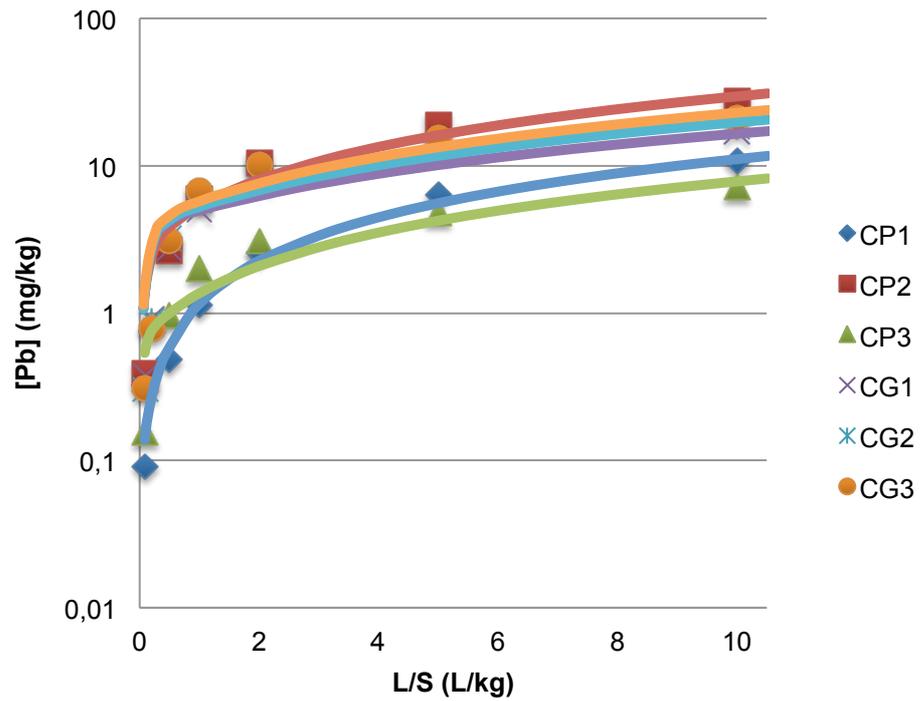


Figura 2.69. Representación de la concentración de Plomo frente a la relación L/S en columnas pequeñas y grandes a escala semi-logarítmica

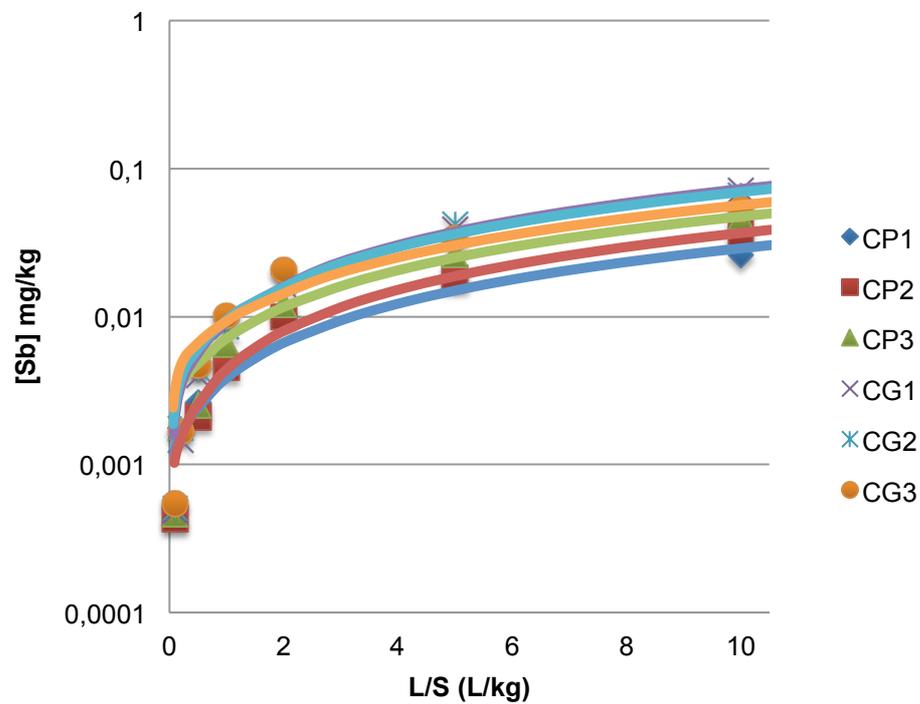


Figura 2.70. Representación de la concentración de Antimonio frente a la relación L/S en columnas pequeñas y grandes a escala semi-logarítmica

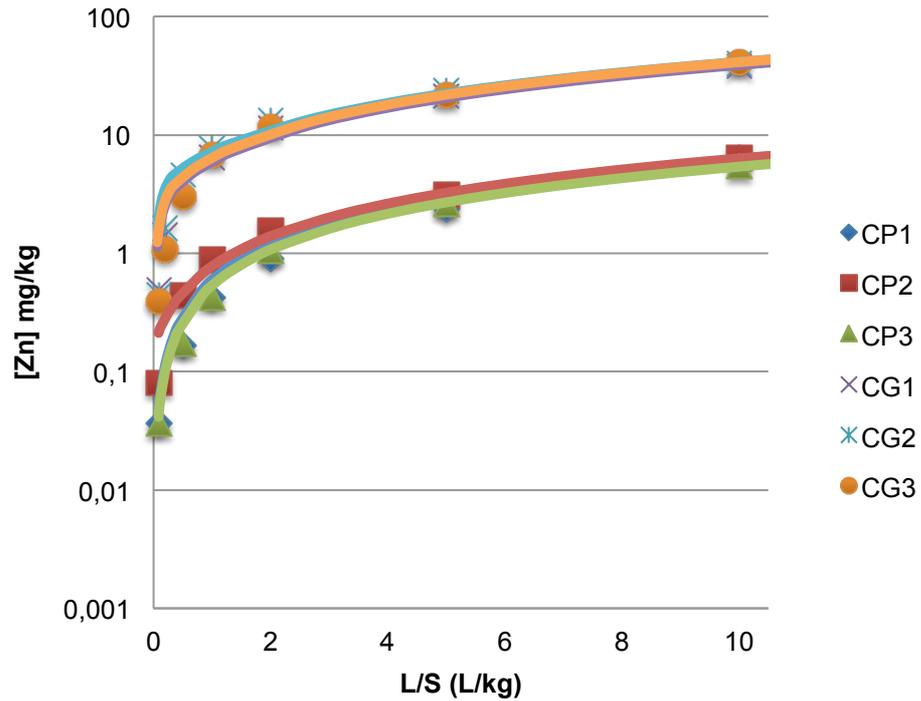


Figura 2.71. Representación de la concentración de Zinc frente a la relación L/S en columnas pequeñas y grandes a escala semi-logarítmica

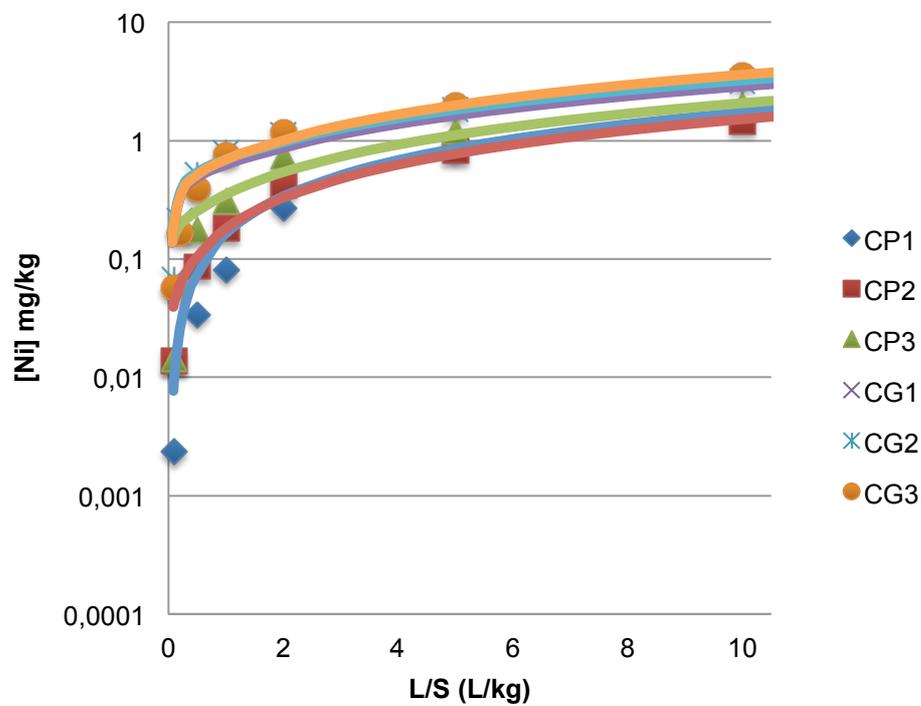


Figura 2.72. Representación de la concentración de Níquel frente a la relación L/S en columnas pequeñas y grandes a escala semi-logarítmica

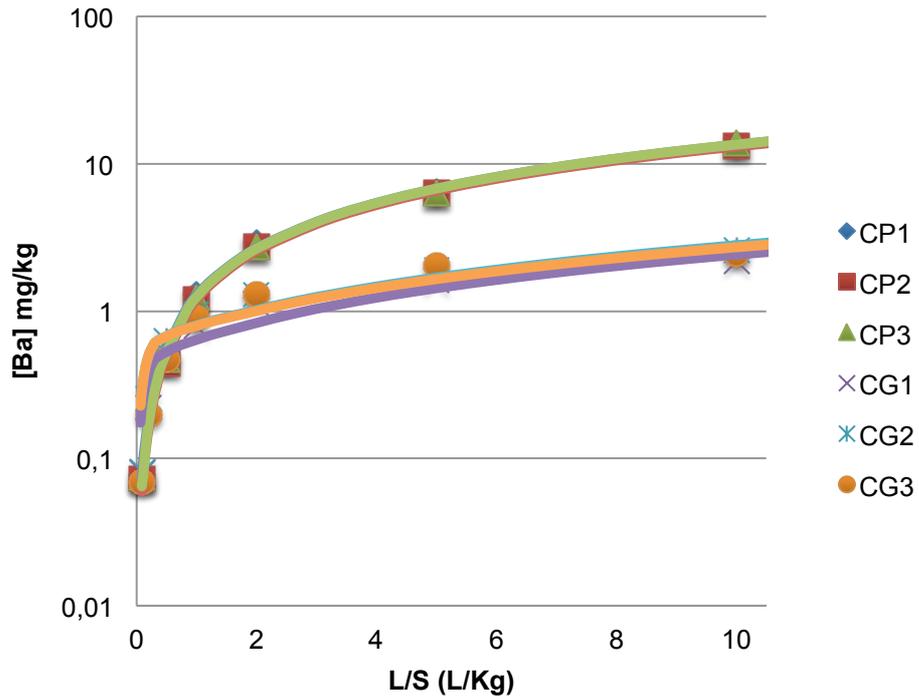


Figura 2.73. Representación de la concentración de Bario frente a la relación L/S en columnas pequeñas y grandes a escala semi-logarítmica

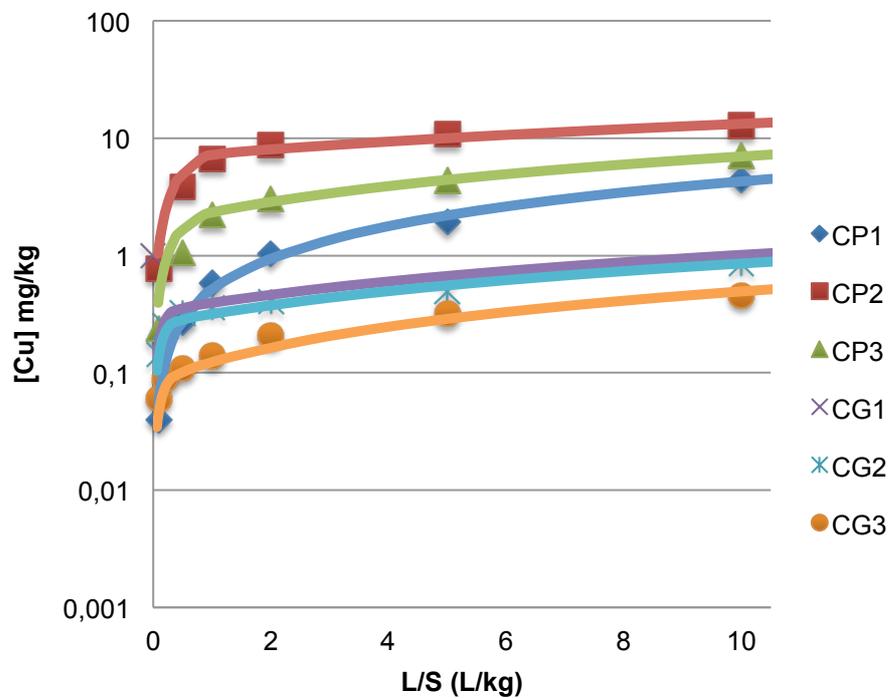


Figura 2.74. Representación de la concentración de Cobre frente a la relación L/S en columnas pequeñas y grandes a escala semi-logarítmica

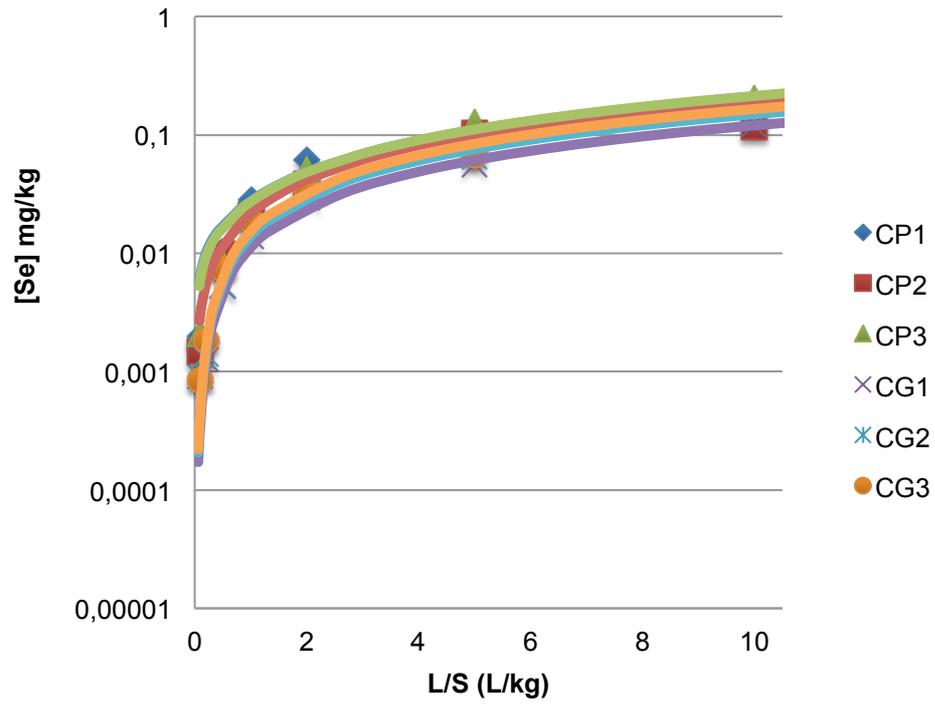


Figura 2.75. Representación de la concentración de Selenio frente a la relación L/S en columnas pequeñas y grandes a escala semi-logarítmica

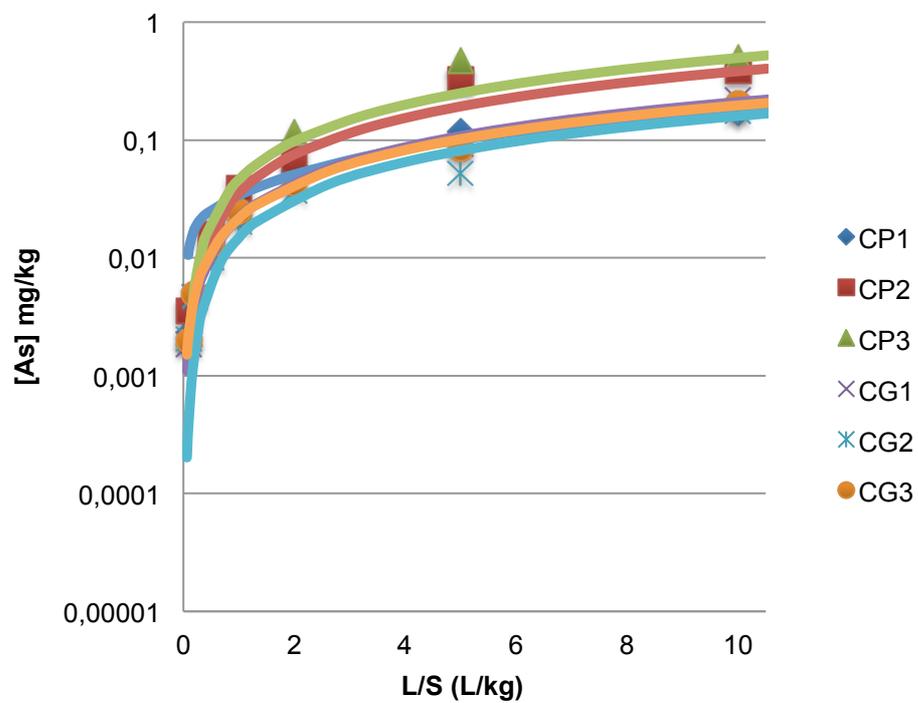


Figura 2.76. Representación de la concentración de Arsénico frente a la relación L/S en columnas pequeñas y grandes a escala semi-logarítmica

Puede observarse que para Mo y Pb, se aprecia una importante influencia del cambio de escala. Las curvas correspondientes a los ensayos en CG se encuentran entre las curvas de los ensayos en CP. Para el Sb, Zn y Ni se observa un aumento de la movilidad en los ensayos en CG, mucho más acusado en el Zn que en Sb y Ni. Mientras que para Cd, Ba, Cu, Se y As se observa una disminución de la movilidad en los ensayos en CG. Estos cambios en la movilidad de los contaminantes pueden deberse a cambios en la matriz sólida producidos durante el proceso industrial de inertización o por la mayor compactación del residuo en las columnas de gran tamaño.

Así todo, se observa que todas las especies analizadas presentan movilidades acumuladas prácticamente constantes a altas relaciones líquido/sólido tanto a pequeña como a gran escala y, por supuesto, inferiores al valor de contenido y disponibilidad correspondientes. El hecho de que la movilidad sea menor que el contenido y la disponibilidad implica que la estabilización del residuo minimiza la movilidad de los contaminantes y su consecuente aparición en el lixiviado.

3. Conclusiones

3. Conclusiones

Se han analizado los datos experimentales de los ensayos realizados en columna (tres de pequeña escala y tres a gran escala) con la finalidad de estudiar el comportamiento ambiental de un residuo estabilizar granular a escala industrial (polvo de acería estabilizado) cuando se vierte en un vertedero y se ha planteado un modelo cinético para describir la movilidad de los contaminantes del residuo.

En los test en columnas pequeñas, se observa que el pH varía en las tres columnas para las diferentes relaciones L/S consideradas. Esto puede deberse a que se trata de un residuo granular y sometido a un proceso industrial de inertización, lo cual puede llevar a pensar que se trata de un sólido muy heterogéneo. Además, atendiendo a la movilidad de los contaminantes, hay dos comportamientos bien diferenciados, metales cuya liberación se ve influenciada por el pH y metales que no.

En los ensayos en las columnas grandes, el pH en función de la relación L/S sigue el mismo comportamiento en los tres ensayos realizados. Con estos resultados, puede llegarse a la conclusión de que al haber más muestra que en el caso anterior, 133,8 kg frente a los 2,8 kg de las columnas pequeñas, disminuye la variabilidad de las propiedades del residuo.

Se ha planteado un modelo cinético para el estudio del comportamiento ambiental del residuo granular compuesto por polvo de acería estabilizado a escala industrial. Este modelo se utiliza como herramienta para el estudio de la liberación de contaminantes del residuo en procesos de lixiviación y posteriormente validar su comportamiento de lixiviación a gran escala. Los datos obtenidos con este modelo se ajustan

bien a los experimentales con un coeficiente de correlación R^2 elevado en el rango de (92.161-99.899)

Además los resultados obtenidos han sido comparados con los resultados del modelo de Van der Sloot (Van der Sloot, 1996), ampliamente conocido y utilizado para estudios de liberación de contaminantes en procesos de lixiviación. Comparando los coeficientes de correlación se observa que el que describe mejor el comportamiento de los metales es el modelo propuesto en este TFC, puesto que en todos los casos el valor de R^2 es mayor.

Finalmente se ha realizado un estudio sobre la influencia del cambio de escala en los experimentos. Se observa que todas las especies analizadas presentan movilidades prácticamente constantes a altas relaciones líquido/sólido tanto a pequeña como a gran escala y, por supuesto, inferiores al valor de contenido y disponibilidad correspondientes. El hecho de que la movilidad sea menor que el contenido y la disponibilidad implica que la estabilización del residuo minimiza la movilidad de los contaminantes y su consecuente aparición en el lixiviado.

4. Bibliografía

4. Bibliografía

- Ahmed A.T., Klaid, H.A., Ahmed A.A. [et al]. 2010. A lysimeter experimental study and numerical characterisation of the leaching of incinerator bottom ash waste. *Waste Management*. **30**. Pp. 1536-1543.
- Allen, A. 2001. Containment landfills: the myth of sustainability. *Engineering Geology*. **60**. pp. 3-19.
- Askeland, D.R. 1998. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 3ª Edición. Madrid: International Thomson Editores, cop. ISBN: 968-7529-36-9
- Barreneche, C., Fernández, A.I., Niubó, M. [et al]. 2013. Development and characterization of new shape-stabilized phase change material (PCM)-Polymer including electrical arc furnace dust (EAFD), for acoustic and thermal comfort in buildings. *Energy and Buildings*. **61**. 210-214.
- Brouwers, H.J.H. 1997. Leaching models for multiple immersed materials and for granular materials flushed in a column. *Journal of Hazardous Materials*. **53** pp. 1-17
- Catálogo Europeo De Residuos, CER, aprobado por la Decisión 2000/532/CE, de la Comisión, de 3 de mayo, modificada por las Decisiones de la Comisión 2001-118, de 16 de enero, Decisión 2001-119, de 22 de enero, y por la Decisión del Consejo 2001-119, de 22 de enero, y por la Decisión del Consejo 573-2001, de 23 de julio.
- CEN, 2002. prEN 14405, Characterization of Waste – Leaching - Behaviour test –Up – flow percolation test. Draft European Standard prEN 14405: 2002 E, CEN/TC 292.
- Comisión Europea. [sitio web]. 2013. *El acero, importante en nuestra vida y en la industria*. [Consulta: 14 de mayo de 2014]. Disponible en: http://ec.europa.eu/spain/actualidad-y-prensa/noticias/empresas-y-actividad-empresarial/acero-ue_es.htm
- Conner, J.R., Hoeffner, S.L. 1998. A critical review of stabilization/solidification technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **28**(4), pp. 397-462.

- Coulson, J.M., Richardson, J.F. 1981. *Ingeniería Química: Operaciones básicas*. Barcelona. Editorial Reverté. ISBN: 84-291-7134-7
- Coz A., Ruiz-Labrador B., Viguri J. and Andrés A. (2007). *Factorial Experimental Design of Batch Leaching Tests in Stabilised/Solidified Metallic Waste, Proceedings of the ISWA World Congress*. Amsterdam, Dutch.
- Coz, A., Ruiz-Labrador, B., Viguri, J.R. [et al]. 2009. Management of hazardous waste in sustainable landfills: influence of the ageing of stabilised/solidified metallic waste on the leaching characteristics. SECOTOX CEMEPE 2009, Grecia.
- Coz, A., Ruiz-Labrador, B., Alonso-Santurde, R., Coronado, M., [et al], 2012. *Leaching behaviour methodology as a tool for stabilised/solidified metallic waste characterisation*. WASCON 2012, Sweden.
- Dean, J.A. 1999. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15ª Edición. USA: McGraw-Hill. ISBN: 0-07-016384-7.
- DOCE, 2003. Decisión del consejo de 19 de diciembre de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CE.
- Dell'orso, M., Mangialardi, T., Paolini, A.E. [et al]. 2012. Evaluation of the leachability of heavy metals from cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*. **227-228**. Pp. 1-8.
- Elías, X. 2009. *Reciclaje de residuos industriales: Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora*. 2ª Edición. España. Ediciones Díaz de Santos. ISBN: 978-84-7978-835-3.
- EN, 2008. Characterization of waste — Methodology for the determination of the leaching behaviour of waste under specified conditions. EN 12920:2006-03 and A1:2008-09
- Fällman, A. 1997. Performance and Design of the Availability Test for Measurement of Potentially Leachable Amounts from Waste Materials. *Environmental Science & Technology*. **31** (3) pp. 735-744.

- Fernández-Olmo, I., Lasa, C., Irabien, A. 2007. Modelling of zinc solubility in stabilizes/solidified electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 144. pp. 720-724
- Fernández-Pereira, C., Luna, Y., Rodríguez-Piñero, M.A. [et al]. 2007. Long and short-term performance of a stabilized/solidified electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 148. pp. 701-707.
- Flinn, R.A., 1979. *Materiales de ingeniería y sus aplicaciones*. Madrid. Mc-Graw Hill Latinoamericana, cop. ISBN: 0-07-091927-5
- Fuessle, R.W., Taylor, M.A. 2004. Long-Term Solidification/Stabilization and Toxicity Characteristic Leaching Procedure for an Electric Arc Furnace Dust. *Journal of Environmental Engineering*. pp. 492 – 498
- Ghosh, S., Mukherjee, S.N., Ray, R. [Et al.] 2006. A Study for Evaluation of Contaminant Transport Characteristics Through Fine-Grained Soil. *Water Environment Research*. **78**(11). Pp. 2261-2267.
- Grathwohl, P., Susset, B. 2009. Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Management*. **29**. Pp. 2681-2688
- Guyonnet, D., Bodéan, F., Brons-Laot, G. 2007. Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash. *Waste Management*. **28** Pp. 1963-1976.
- Guyonnet, D., Bodéan, F., Brons-Laot, G. [et al]. 2008. Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash. *Waste Management*. **28** (10). pp. 2681-2688.
- Hjelm, O., 2005. Leaching and standardisation developments a status report. *Workshop proceedings: Problems around soil and waste / horizontal aspects of leaching*. Ispra, 14-15 Febrero, Ed. B.M. Gawlik, G. Bidosio.
- Hjelm, O., *State of the art of the column leaching tests: performance and critical test conditions*, *Proceedings of the WASCON Congress*. 2009, Lyon, France.

- Kalbe, U., Berger, W., Christoph, G. [et al]. 2007. Results of interlaboratory comparisons of column percolation tests. *Journal of Hazardous Materials*. **148** pp. 714-720.
- Kleineidam, S., Rügner, H., Ligouis, B., Grathwohl, B., 1999. Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. *Environmental Science & Technology*, **33**, 1637-1644.
- Kleineidam, S., Rügner, H., Grathwohl, B., 2004. Desorption kinetics of phenanthrene in aquifer material lacks hysteresis. *Environmental Science & Technology*, **38**, 4169-4175.
- Kosson, D.S., Van der Sloot, H.A., Sanchez, F. [et al]. 2002. An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials. *Environmental Engineering Science*. **19** (3). Pp. 159-204.
- Levenspiel, O. 1998. *Ingeniería de las reacciones químicas*. 2ª Edición. Barcelona: Editorial Reverté. ISBN: 84-291-7325-0.
- Maslehuddin, M., Awan, F.R., Shameem, M. [et al] .2011. Effect of electric arc furnace dust on the properties of OPC and blended cement concretes. *Construction and Building Materials*. **2**. pp. 308-312.
- McBride, D., Cross, M, Gebhardt, J.E. 2011. Heal leach modeling employing CFD technology: A “process” heap model. *Minerals Engineering*. **33**. pp. 72-79
- McCabe, W.L. 1991. *Operaciones básicas de ingeniería química*. 4ª Edición. Madrid: McGraw-Hill. ISBN: 84-7615-700-2
- NEN, 1995a. NEN 7341: Leaching characteristics of solid (earthy and stony) building and waste materials. Leaching test. Determination of the availability of inorganic components for leaching.
- NEN, 1995b, NEN 7345: Leaching characteristics of solid and stony building and waste materials. Leaching test. Determination of the leaching of inorganic components from building and monolithic waste materials with the diffusion test.
- Ogata, A.; Banks, R. B. (1961) Solution of the Differential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media, U.S. Geological Survey Professional Papers 411-A; U.S. Geological Survey: Reston, Virginia

- Ogunro, V., Inyang, H. 2003. Relating Batch and Column Diffusion Coefficients for Leachable Contaminants in Particulate Waste Materials. *Journal of Environmental Engineering*. pp.930-941.
- Payán, M.C., Galán, B., Ruiz, G.. 2013. Pb and Zn release from inertial marine sediment in contact with acidified CO₂ seawater: Mathematical model for column leaching tests. *Chemical Engineering Science*. **95** pp. 85-93.
- Perry, R.H. et al. 2001. *Perry's chemical engineer's handbook*. 7^a Edición. Madrid: McGraw-Hill. ISBN: 84-481-3008-1.
- Petersen, J., Petrie, J.G. 2000. Modelling and assessment of the long-term leachate generation potential in deposits of ferro-chromium slags. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. Pp 355-364.
- Quina, M.M.J., Bordado, J.C.M., Quinta-Ferreira, R.M., 2009. Leaching of inorganic species from APC residues: a comparison of column and batch tests. Proceedings of the WASCON Congress. Lyon, Francia.
- Quina, M.J., Bordado, J.C.M, Quinta-Ferreira, R.M. 2011. Percolation and batch leaching tests to assess release of inorganic pollutants from municipal solid waste incinerator residues. *Waste Management*. **31**. pp. 236-245.
- Ruiz, G., Ruiz-Labrador, B., Coz, A. [et al]. *Modelling of pollutants mobility in column leaching tests for stabilised metallic waste: comparison of two proposed models: Proceedings Sardinia 2013, Fourteenth International Waste Management and Landfill Symposium*. Cagliari (Italia). 30 Septiembre – 4 Octubre 2013.
- Ruiz-Labrador, B., Coz, A., Cifrián, E. [et al]. 2009. Management of hazardous waste on sustainable landfills: influence of the compaction of stabilised/solidified metallic waste on the leaching characteristics. ISWA 2009. Portugal.
- Ruiz-Labrador, B. 2013. *Estudio del comportamiento ambiental de residuos metálicos estabilizados mediante un sistema integral de ensayos de lixiviación*. Directores: Ana Andrés Payán y Alberto Coz Fernández. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria.

- Salihoglu, G., Pinarli, V. 2008. Steel foundry electric arc furnace dust management Stabilization by using lime and Portland cement. *Journal of Hazardous Materials*. 153. pp. 1110-1116.
- Stathopoulos, V.N., Papandreou, A., Kanellopoulou, D. [et al]. 2013. Structural ceramics containing electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 262. pp.91-99.
- Sustainable Landfill Foundation. [sitio web]. 2011. [Consulta 14 de mayo de 2014]. Disponible en: <http://www.sustainablelandfillfoundation.eu>
- Thorneloe, S.A. Kosson, D. Helms, G. [et al]. Improved leach testing for evaluating fate of mercury and other metals from management of coal combustion residues, Proceedings of the WASCON Congress, 2009, Lyon, France.
- UNE, 2003. UNE-EN 13656: Digestión con ácido Fluorhídrico (HF), ácido nítrico (HNO₃) y ácido clorhídrico (HCl), asistido con microondas, para la posterior determinación de elementos.
- UNE, 2003b. UNE-EN 12457-1: Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 1: Ensayo por lotes de una etapa con una relación líquido-sólido de 2 l/kg para materiales con un alto contenido en sólidos y con un tamaño de particular inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño).
- UNE, 2003d. UNE-EN 12457-1: Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 1: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 2 l/kg y 8 l/kg para materiales con un alto contenido en sólidos y con un tamaño de particular inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño).
- UNE, 2008. UNE-CEN/TS 15364:2008 EX: Caracterización de residuos. Ensayos del comportamiento durante la lixiviación. Ensayo de capacidad de neutralización ácida y básica.
- Universidad Politécnica De Cataluña [sitio web]. 2009. *Procesos de fabricación del acero*. [Consulta: 5 de mayo de 2014] Disponible en:

<https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3319/7/55868-7.pdf>

- Van Der Sloot, H.A. 1996. Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Management*. **16** (1-3) pp. 65-81.
- Van der Sloot, H.A., Van Zomeren, A., Dijkstra, J.J. [et al]. 2005. European Standardisation and Regulatory Developments in relation to Release from Monolithic Materials – Stabilised Waste and Cement – based Construction Products – to Soil and Groundwater. *International Workshop: Mechanisms and Modeling of Waste/Cement Interactions*, 8-12 Mayo, Meiringen/Switzerland.