

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**ESPECIACION GEOQUIMICA DE
CONTAMINANTES TRAZA EN
MATRICES CERAMICAS
CONTENIENDO ESCORIA WAEELZ
COMO RECURSO ALTERNATIVO**

(Geochemical speciation of trace pollutants
in ceramics containing Waelz slag as
alternative resource)

Para acceder al Titulo de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Andrea Castillo Trueba

ÍNDICE

RESUMEN

1. <u>INTRODUCCION</u>	7
1.1. Comportamiento de lixiviación de productos cerámicos.	8
1.2. Modelización del comportamiento de lixiviación.	9
1.2.1. Modelado Geoquímico	9
1.3. Objetivos	10
2. <u>METODOLOGIA</u>	11
2.1. Caracterización matrices cerámicas cocidas	12
2.1.1. Mineralogía	12
2.1.2. Ensayo de lixiviación de dependencia de pH	12
2.2. Estudio del comportamiento de lixiviación	16
2.2.1. Modelado Geoquímico	16
3. <u>RESULTADOS</u>	18
3.1. Comportamiento de lixiviación en base a factores relevantes	19
3.1.1. Influencia de la temperatura en cocción.	20
3.1.2. Influencia del pH	21
3.2. Modelado geoquímico	21
3.2.1. Elementos críticos	22
3.2.2. Elementos no críticos	32
4. <u>CONCLUSIONES</u>	38
5. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	41

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1. Elementos, principales especies, fases mineralógicas posibles y minerales de adsorción considerados para el modelado geoquímico con el Visual Minteq (pág. 22)

Figura 1. Procedimiento del ensayo de dependencia de pH (pág. 15)

Figura 2. Esquema de la metodología llevada a cabo para el modelado geoquímico (pág. 17)

Figura 3. Comportamiento de lixiviación en relación con el pH, para las temperaturas 850, 950 y 1050°C. Elementos As, Ba, Cr y Cu (pág. 19)

Figura 4. Comportamiento de lixiviación en relación con el pH, para las temperaturas 850, 950 y 1050°C. Elementos Mo, Ni y Zn (pág. 20)

Figura 5. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Cr. Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 850°C (pág. 23)

Figura 6. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Cr. Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 950°C (pág. 24)

Figura 7. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Cr. Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 1050°C (pág. 25)

Figura 8. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Cr. Modelado realizado de forma conjunta (pág. 26)

Figura 9. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Mo. Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 850°C (pág. 28)

Figura 10. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Mo. Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 950°C (pág. 29)

Figura 11. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Mo. Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 1050°C (pág. 30)

Figura 12. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Mo. Modelado realizado de forma conjunta (pág. 31)

Figura 13. Concentraciones de lixiviación para el estudio del As a las tres temperaturas
(pág. 33)

Figura 14. Concentraciones de lixiviación para el estudio del Ba a las tres temperaturas
(pág. 34)

Figura 15. Concentraciones de lixiviación para el estudio del Cu a las tres temperaturas
(pág. 35)

Figura 16. Concentraciones de lixiviación para el estudio del Ni a las tres temperaturas
(pág. 36)

Figura 17. Concentraciones de lixiviación para el estudio del Zn a las tres temperaturas
(pág.37)

RESUMEN

TÍTULO	Especiación geoquímica de contaminantes traza en matrices cerámicas conteniendo escoria Waelz como recurso alternativo		
AUTOR	Ana Andrés Payan		
DIRECTOR/CODIRECTOR	María Luisa Coronado Robles		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	11/07/2014

PLABRAS CLAVE/KEYWORDS

Modelado geoquímico, especiación química, test de lixiviación, contaminantes traza, dependencia pH, cerámicos, residuo, reciclaje, escoria Waelz, alternativo, Visual Minteq.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA/SCOPE

La escoria Waelz contiene cantidades significativas de metales lixiviables, que se genera en grandes cantidades durante la transformación de polvo de horno de arco eléctrico (EAFD) para la recuperación de Zn. De acuerdo con la literatura, el tratamiento térmico promueve la fijación de la mayoría de estas especies metálicas. Por otra parte, la comprensión de los mecanismos de lixiviación y la especiación de los contaminantes individuales es esencial para la predicción de la inmovilización a largo plazo de contaminantes de residuos de este tipo, tratados para su eliminación en vertederos, sanitarios o expuestos a condiciones ambientales. En este sentido, el software para el modelado geoquímico y la simulación es una herramienta esencial para la evaluación del riesgo ambiental. De hecho, los modelos geoquímicos permiten predecir la lixiviación de materiales residuales inorgánicos.

RESULTADOS /RESULTS

El objetivo de esta investigación es estudiar el efecto del pH en la liberación de contaminantes traza en materiales cerámicos alternativos cocidos a diferentes temperaturas usando pruebas de lixiviación estandarizadas. Para este propósito, las muestras de arcilla que contiene un 40% de escoria Waelz, como recurso alternativo, fueron prensadas y cocidas a tres temperaturas (850°C, 950°C, 1050°C) con una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min. Las muestras fueron sometidas a un ensayo de lixiviación dependencia de pH (UNE-CEN/TS 15364) realizados a diferentes valores de pH (4-12) simulando diferentes escenarios de utilización. Se realizó el modelado geoquímico del comportamiento de lixiviación para los principales

contaminantes que utilizan el software de equilibrio geoquímico Visual Minteq. Las curvas de solubilidad para As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni y Zn como una función del pH se determinaron y se establecieron los modelos de especiación geoquímicas dominantes para cada contaminante. Además, caracterización química y mineralogía, fue realizada y la relación entre la temperatura, pH, mineralogía, composición química y comportamiento de lixiviación fue investigado. Los resultados indican que la combinación de resultados de las pruebas de lixiviación y la modelización geoquímica proporciona una visión de los mecanismos y de la predicción de la lixiviación de metales traza para este tipo de cerámicos alternativos.

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

Los resultados de los modelos geoquímicas muestran que el comportamiento de lixiviación dependiente del pH predicho por Visual MINTEQ utilizando datos obtenidos del ensayo de lixiviación de dependencia pH está de acuerdo con el resultado experimental. La movilización de Cr y Mo es debida principalmente a la formación de cromatos y molibdatos solubles que ocurren durante la cocción. Para Cu, Ni y Zn, tanto la reacción de disolución/precipitación y la reacción de adsorción en la superficie se producirá en los procesos de lixiviación siendo zincita, tenorita y Ni(OH)₂ los sólidos que controlan la solubilidad del Cu, Ni y Zn, respectivamente. La adsorción de Cu, Ni y Zn en las superficies de hierro (HFO) es relevante a pH por debajo de 8, pero a valores de pH más altos la presencia de otras fases minerales tales como silicatos o espinelas que incorporan metales, no consideradas habitualmente en los modelos pueden ser responsables de las diferencias entre los valores predichos y experimentales. La lixiviación As y Ba es controlada principalmente por la adsorción en HFO en todo el rango de pH. El uso de modelos de especiación ayuda a predecir el comportamiento y para entender el mecanismo de lixiviación. Como era de esperar por el elevado contenido de hierro en la escoria Waelz, los complejos de hierro-sobre la superficie de los minerales (HFO) pueden desempeñar un papel importante en la inmovilización de metales en este tipo de matriz.

BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

- RUIZ LABRADOR, B. 2013. *Estudio del comportamiento ambiental de residuos metálicos estabilizados mediante un sistema integral de ensayos de lixiviación*. A. COZ FERNANDEZ, A. ANDRES PAYAN, directores. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- QUIJORNA KYBURZ, N. 2013. *Incorporación de escoria Waelz al sector cerámico: ejemplo práctico de ecología industrial*. A. ANDRES PAYAN, director. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- CORONADO, M. [et al]. 2014. Geochemical speciation of trace pollutants in ceramics containing Waelz slag as alternative resource. *En: 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation: Rio de Janeiro – Brasil, 25, 26, 27 y 28 agosto*.

TÍTULO	Geochemical speciation of trace pollutants in ceramics containing Waelz slag as alternative resource		
AUTOR	Ana Andrés Payan		
DIRECTOR/CODIRECTOR	María Luisa Coronado Robles		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	11/07/2014

PLABRAS CLAVE/KEYWORDS

Geochemical modeling, chemical speciation, leaching test, trace pollutants, ceramics, pH dependence, waste, recycling, Waelz slag, alternative, Visual Minteq.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA/SCOPE

Waelz slag containing significant amounts of leachable metals is generated in large quantities from the processing of electric arc furnace dust (EAFD) to recover Zn. According to the literature, thermal treatment promotes the fixation of most of these metallic species. On the other hand, understanding the mechanisms of leaching and speciation of individual contaminants is essential for predicting the long-term immobilisation of pollutants in treated waste disposed of in sanitary landfill or exposed to environmental conditions. In this sense, software for modeling and simulation became essential tools for environmental risk assessment. Indeed geochemical models were shown to be able to predict the leaching from inorganic waste materials.

RESULTADOS /RESULTS

The objective of this research is to study the effect of pH on the release of trace pollutants from alternative ceramics fired at different temperatures using equilibrium standardized leaching tests. For this purpose, clayey pressed specimens containing 40% of Waelz slag, as alternative resource, were fired up to three temperatures (850°C, 950°C, 1050°C) with a constant heating rate of 10°C/min. The fired specimens were submitted to acid and basic neutralization capacity leaching test (UNE-CEN/TS 15364) carried out at different pH values (4-12) simulating different utilization scenarios. The geochemical modelling of the leaching behavior for all of the key pollutants using Visual Minteq geochemical equilibrium software was performed. The

solubility curves for As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni and Zn as a function of pH were determined and the dominant geochemical speciation models for each pollutant were established. In addition, chemical and mineralogy, chemical composition and leaching behavior were investigated. The results indicate that combining leaching test results and geochemical modelling provided insight in the mechanisms and prediction of trace metals leaching of alternative ceramics.

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

Results from the geochemical models show that the pH-dependent leaching behaviour predicted by Visual MINTEQ using data obtained from a pH-dependence leaching test is well in agreement with the experimental result. The mobilization of Cr and Mo is due to the formation of soluble chromates and molybdates during firing. For Cu, Ni and Zn, both dissolution/ precipitation reaction and surface adsorption reaction will occur in leaching process being zincite, tenorite and Ni(OH)_2 the solids that control the solubility of Cu, Ni and Zn respectively. The sorption of Cu, Ni and Zn onto iron surfaces (HFO) is relevant at pH below 8, but at higher pH values the presence of other mineral phases such as silicates or spinels incorporating metals and not considered in the models may be responsible for the differences between the predicted and experimental values. The As and Ba leaching is mainly controlled by sorption onto HFO in the overall pH range. The use of speciation models helps to predict the behaviour and to understand the leaching mechanism. As expected by the high iron content in the WS, the iron-complexes on the surface of minerals (HFO) may play an important role in the immobilization of metals in this kind of matrix.

BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

- RUIZ LABRADOR, B. 2013. Estudio del comportamiento ambiental de residuos metálicos estabilizados mediante un sistema integral de ensayos de lixiviación. A. COZ FERNANDEZ, A. ANDRES PAYAN, directores. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- QUIJORNA KYBURZ, N. 2013. Incorporación de escoria Waelz al sector cerámico: ejemplo práctico de ecología industrial. A. ANDRES PAYAN, director. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- CORONADO, M. [et al]. 2014. Geochemical speciation of trace pollutants in ceramics containing Waelz slag as alternative resource. En: 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation: Rio de Janeiro – Brasil, 25, 26, 27 y 28 agosto.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la industria cerámica ha sido una de las mayores consumidoras de recursos naturales (Acchar et al., 2009), salvo en los últimos años, donde la situación de crisis ha debilitado su producción. Es por esto, por lo que se busca innovar y probar nuevas tecnologías de producción, como es la valorización de materiales residuales. En los últimos años, se ha estudiado la incorporación de escoria Waelz al proceso de fabricación de cerámica roja.

1.1. COMPORTAMIENTO DE LIXIVIACION DE PRODUCTOS CERAMICOS

Los productos cerámicos deben cumplir unos requisitos esenciales (ER) para ser aceptados en el mercado de la Comunidad Europea. Dentro de estos requisitos se incluye el comportamiento medioambiental de los productos, en este caso el comportamiento de liberación de contaminantes potenciales para el suelo y el agua (ER 3). Para llevar a cabo un estudio sobre el comportamiento de lixiviación, el Comité Europeo de Normalización, desarrollo una metodología para evaluar este comportamiento en un rango amplio de escenarios. Existen dos pruebas de lixiviación que cumplen con esta normativa: TS-2 ensayo dinámico de lixiviación de superficie (DSLIT) y la TS-3 ensayo de percolación del flujo. Además, en la norma europea 12920 se establecen las pautas necesarias para caracterizar la lixiviación, incluyendo la definición del problema, la comprensión de la situación de eliminación y la caracterización de los residuos.

Se sabe que dos factores importantes de la lixiviación son el pH y la temperatura, variando la liberación de contaminantes según se modifiquen estos parámetros. Para conocer la lixiviación y la influencia de estos factores, entre otros, se emplea la modelización geoquímica, una herramienta de gran utilidad para predecir la movilidad y poder así describir la especiación química de los metales de interés en los materiales cerámicos. (Coronado et al., 2014).

1.2. MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LIXIVIACIÓN

Existen diferentes modelos matemáticos para estudiar el comportamiento de lixiviación de los elementos. Dichos modelos pueden ser: cinéticos, estadísticos o de equilibrio geoquímico.

1.2.1. Modelos geoquímicos

En el modelado geoquímico, el estudio se basa en el cálculo de la especiación de los componentes a estudiar de una matriz introducida en medio acuoso a través de los datos de los 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 (Ruiz, 2013).

Los principales fenómenos químicos que pueden tener lugar son los siguientes (Cornelis, 2008):

Reacciones de solubilidad: ej) $\text{Pb(OH)}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$

Reacciones de hidrólisis: ej) $\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr(OH)}_2^+ + \text{H}^+$

Reacciones de asociación iónica: ej) $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CdCl}^+$

Reacciones de intercambio iónico: ej) $\text{Ca} - \text{X} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg} - \text{X} + \text{Ca}^{2+}$

Reacciones Redox: ej) $4\text{FeS} + 9\text{O}_2 + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

Reacciones de adsorción química: ej) $-\text{SOH} + \text{AsO}_4^{3-} = -\text{SOAsO}_4^{2-} + \text{H}^+$

Entre los diferentes programas que pueden utilizarse para el modelado geo-químico, los más utilizados son los programas Visual Minteq, PhreeqC y Orchestra (Dijkstra et al., 2004). El programa Visual Minteq se basa en una interfaz simple de utilizar, bajo Windows, con una amplia base de datos de reacciones y modelos, pero no posee modelos cinéticos ni de transporte (Coz et al., 2004b; Fernández-Olmo et al., 2007; Qu et al., 2008). El programa Leach XS-Orchestra es mucho más rígido pero tiene una base de datos muy elevada y además posee numerosos ejemplos de aplicación (van der Sloot y Kosson, 2012). Por otro lado, el software PhreeqC es más complejo, con una base de datos mucho menor, pero muy flexible y en el que puede incluirse el modelado cinético y de transporte (Halim et al., 2005; Parkhurst y Appelo, 2005).

1.3. OBJETIVOS

El presente proyecto tiene como objetivo estudiar la movilidad y especiación de los contaminantes traza en matrices cerámicas conteniendo escoria Waelz como recurso alternativo.

Para su estudio, se seguirán dos vías: (i) estudiar la influencia del pH y de la temperatura en el comportamiento de la lixiviación. Para ello, se realiza un test de dependencia de pH y se somete a la mezcla a tres temperaturas de cocción (850°C, 950°C, 1050°C). (ii) realizar un modelado geoquímico, usando el programa Visual Minteq, que permite conocer las fases acuosas presentes durante la lixiviación y el comportamiento del mismo a diferentes pH, consiguiendo así, una predicción del comportamiento de la muestra en diferentes escenarios.

METODOLOGÍA

2.1. CARACTERIZACION MATRICES CERAMICAS COCIDAS

En base a estudios previos, la matriz cerámica elegida está compuesta de un 60% de arcilla y un 40% del residuo elegido, en nuestro caso escoria Waelz. La escoria Waelz, es un material residual obtenido en el proceso de aplicación industrial Waelz, el cual se usa para la recuperación de metales de materiales residuales. Se realizan tres muestras con la misma composición y se cuecen, difiriendo únicamente en la temperatura a las que son cocidas, 850°C obteniendo ladrillo tabiquero, 950°C obteniendo teja y 1050°C consiguiendo ladrillo cara vista.

2.1.1. Mineralogía

Para realizar el estudio de mineralogía y conseguir así, las fases y especies existentes, e identificar las estructuras cristalinas presentes en las muestras a las diferentes temperaturas. Para ello, se empleó el método de difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro automático D8 Advance en geometría Bragg-Brentano en polvo. La técnica se basa en el fenómeno de la difracción de los átomos dispuestos en una configuración ordenada y a distancias típicas cercanas a 10-10 m produciendo los denominados picos de difracción. Estos picos, indican la existencia de materiales en la muestra.

Tras someter las muestras al método DRX, se obtiene que la arcilla contiene 46.55% de sílice, 15.28% de alúmina y 10.04% de óxido de calcio. La escoria Waelz está compuesta principalmente por 56.02% de Fe₂O₃ y 15.92% de CaO, además de trazas de As, Ba, Cr, Cu, Mo, Ni y Zn. Por otro lado, las principales fases cristalinas son cuarzo, anortita, wollastonita, gehlenita, anhidrita, hematita y magnetita. Estas fases pueden aumentar o disminuir su concentración al aumentar la temperatura de cocción (Coronado et al., 2014).

2.1.2. pH

El siguiente ensayo llevado a cabo es el de dependencia de pH, basado en la norma CEN/TS 14429, el cual es un factor importante para conocer los datos de lixiviación de los elementos y explicar así su comportamiento. El ensayo es realizado durante 48 horas, a una relación L/S=10, y en un rango de pH de entre 4 y 12.

La muestra debe ser tamizada para obtener un tamaño de partículas menor de 1 mm. Después, se toma una porción para determinar el residuo seco, el cual se puede obtener mediante la ecuación 1:

$$W_{dr} = 100 * \frac{m_d}{m_T} \quad (1)$$

W_{dr} residuo seco del residuo (%)

m_r la masa de porción de ensayo antes del secado (g)

m_d la masa de porción de ensayo después del secado (g)

Mínimo deben prepararse 8 muestras, con un peso de $M_d=15$ g, 30 g o 60 g ($\pm 10\%$), y se calcula la masa seca de la muestra:

$$M_w = 100 * \frac{m_d}{w_{dr}} \quad (2)$$

W_{dr} porcentaje de residuo seco del residuo (%)

M_d masa seca de la muestra (g)

M_w masa húmeda de la muestra (g)

Después de obtener los lixiviados, se determina la concentración de los elementos que han sido liberados sobre los lixiviados.

El procedimiento a seguir es el siguiente: primero se determina la cantidad de ácido o base que se necesita para alcanzar el pH específico para cada lixiviado. Después, se calcula el volumen de líquido necesario para establecer una relación L/S igual a 10, para el tamaño de nuestra muestra M_w .

$$V = M_d * 10 \quad (3)$$

V Volumen total de líquido en el ensayo (ml)

M_d masa seca de la muestra (g)

Para calcular la cantidad de lixiviante:

$$V_L = V - \left(\frac{100 - 1}{W_{dr}} \right) * m_d \quad (4)$$

V Volumen total de líquido en el test (ml)

Md Masa seca de la muestra (g)

Wdr Porcentaje de material seco (%)

VL Volumen de lixiviante (ml)

El lixiviante se prepara con agua desmineralizada y añadiendo el ácido o la base.

$$V_L = V_A + V_{demin} \quad (5)$$

$$V_A = \frac{A * m_d}{C_A} \quad (6)$$

VL Volumen de lixiviante preparado (ml)

Vde min Volumen de agua desmineralizada (ml)

VA Volumen de ácido (ml)

A Consumo de ácido para el pH objetivo (mol H+/kg)

Md Masa seca de la muestra (g)

CA Concentración del ácido (mol/l)

La preparación para el medio básico es igual, pero añadiendo una solución básica.

$$V_L = V_B + V_{demin} \quad (7)$$

$$V_B = \frac{B * m_d}{C_B} \quad (8)$$

VL Volumen de lixiviante preparado (ml)

Vde min Volumen de agua desmineralizada (ml)

VB Volumen de la base (ml)

B Consumo de base para el pH objetivo (mol OH-/kg)

Md Masa seca de la muestra (g)

CB Concentración de la base (mol/l)

Los pasos para realizar el ensayo de dependencia de pH se reflejan en la figura 1.

1. Secado del residuo a $T < 40^{\circ}\text{C}$. Tamaño de partícula $< 1\text{mm}$ (95%).
Cálculo del Residuo Seco Wdr
2. Peso de la muestra $M_d = 15\text{ g}, 30\text{ g}$ o 60g ($\pm 10\%$). Cálculo de la muestra seca M_w
3. Cálculo del volumen de lixiviante V , de ácido VA o de base VB necesario y de agua desmineralizada V_{demin}
4. Añadir $1/3 V$ a la muestra. Rotatorio $t = t_0 + 0,5\text{ h}$
5. Quitar agitación, 10 min en reposo y medir pH
6. Añadir $1/3 V$ a la muestra. Rotatorio $t = t_0 + 2\text{ h}$
7. Quitar agitación. 10 min en reposo y medir pH
8. Añadir $1/3 V$ a la muestra. Rotatorio $t = t_0 + 44\text{ h}$
9. Quitar agitación, 10 min en reposo y medir pH
10. Rotatorio $t = t_0 + 48\text{ h}$
11. Condición de equilibrio: $\text{pH}_{t_0+44\text{ h}} - \text{pH}_{t_0+48\text{ h}} < 0,3$
Filtrado a $0,45\mu\text{m}$
12. Análisis del eluato y determinación de componentes

Figura 1. Procedimiento del ensayo de dependencia de pH, según la norma_CEN/TS14429

2.2. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LIXIVIACION

Para estudiar el comportamiento de lixiviación, como se ha dicho anteriormente, existen tres modelos: cinéticos, estadísticos y geoquímicos. El comportamiento de los elementos, se ha llevado a cabo con el modelado geoquímico.

2.2.1. Modelado geoquímico

Este tipo de modelados se emplean para estudiar las fases y las especies químicas existentes en fase acuosa. Para realizar el estudio, existen programas informáticos como pueden ser el Visual Minteq o el Leach XS-Orchestra. En nuestro caso, únicamente se empleara el programa Visual Minteq.

Este software, como se ha dicho con anterioridad, tiene una interfaz de usuario fácil de manejar con una amplia base de datos que incluye: reacciones de hidrólisis, complejos y solubilidad, isothermas de adsorción y la formación de complejos de superficie (Cornelis et al., 2008).

En la Figura 2 se muestra un esquema de la metodología seguida. Previo al modelado geoquímico, se realiza la mezcla con la composición química fijada y se sigue con el proceso cerámico. Con los productos ya obtenidos, se hace un estudio mineralógico y un test de dependencia de pH. Por último, el modelado geoquímico, el cual se realiza con el software informático Visual Minteq y consta de dos etapas: (i) simulaciones preliminares y (ii) simulaciones predictivas. Los datos de lixiviación obtenidos en el test de dependencia de pH, serán los datos de entrada en el programa. En la etapa simulación preliminar se intenta identificar los posibles estados de oxidación que presentan los metales y la solubilidad que se da entre las fases. En la etapa simulación predictiva se obtiene el comportamiento de lixiviación influido por el pH, teniendo en cuenta las especies acuosas y la formación de complejos; la adsorción de Fe y Al (HFO); la disolución de minerales; la precipitación de fases; y la competencia existente entre iones en las superficies solidas.

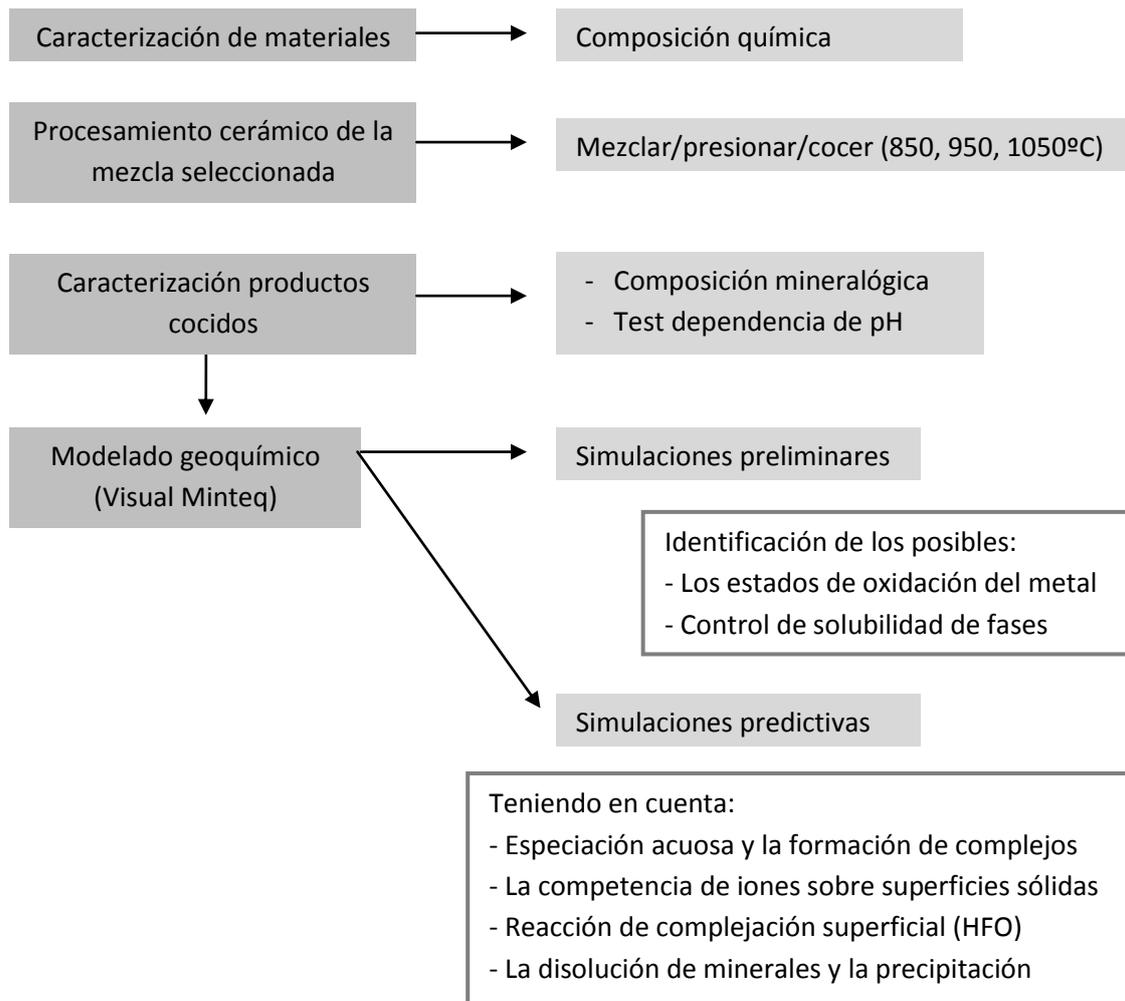


Figura 2. Esquema de la metodología llevada a cabo para el modelado geoquímico.

RESULTADOS

3.1. COMPORTAMIENTO DE LIXIVIACIÓN EN BASE A FACTORES RELEVANTES

Los resultados de lixiviación obtenidos de manera experimental a través del ensayo de dependencia de pH para los elementos As, Ba, Cr, Cu, Mo, Ni y Zn son mostrados en las figuras 3 y 4. El ensayo realizado consiste en estudiar el comportamiento de la lixiviación en función del pH y de la temperatura. Se sometió a los ladrillos a tres temperaturas típicas (850, 950 y 1050 °C) en el intervalo de pH de 4 hasta 12. Aunque el Cd también se ha estudiado, sus valores de lixiviación no se muestran ya que son bajos y no pueden ayudar a estudiar su comportamiento.

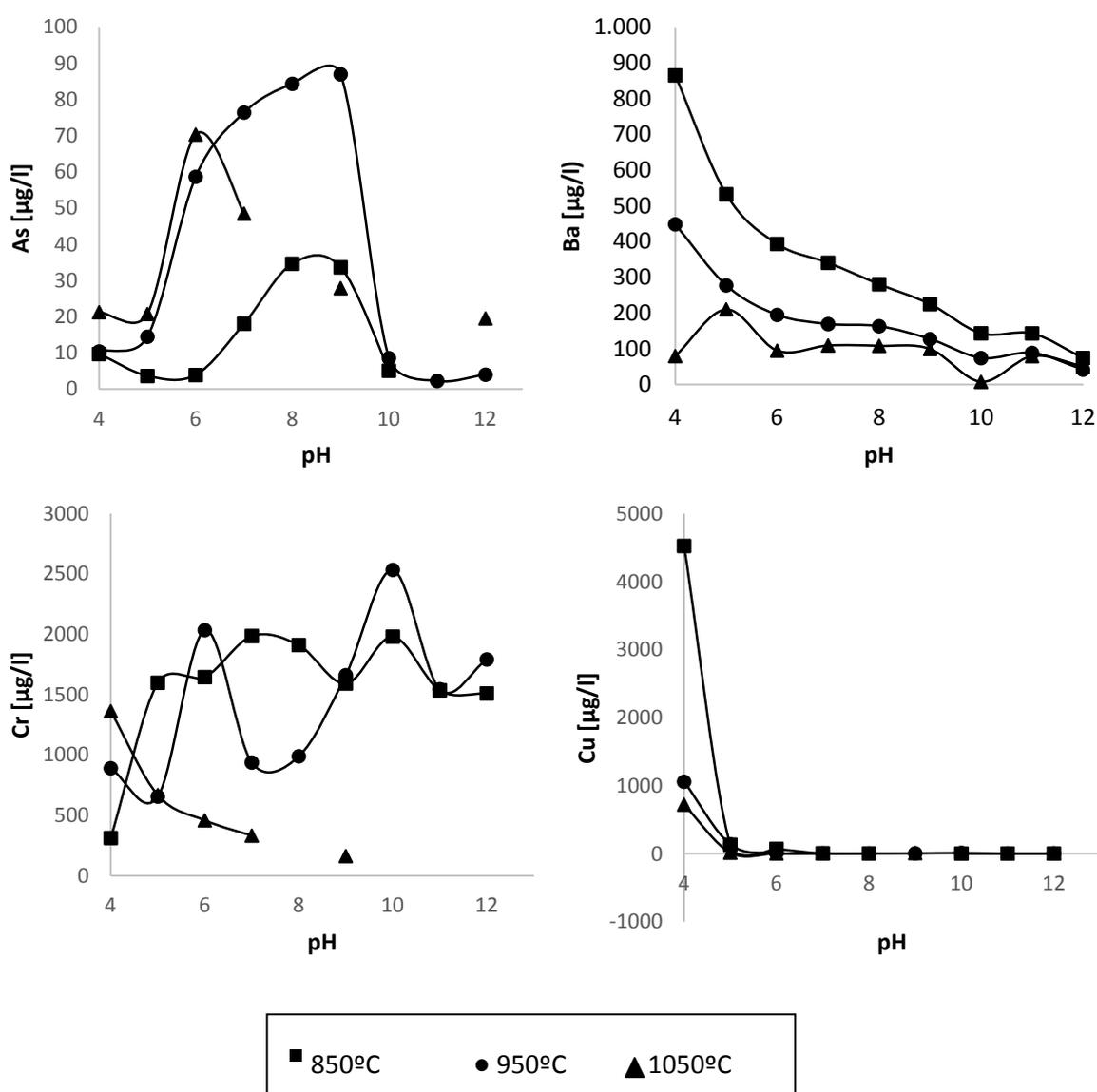


Figura 3. Comportamiento de lixiviación en relación con el pH, para las temperaturas 850, 950 y 1050°C. Elementos As, Ba, Cr y Cu.

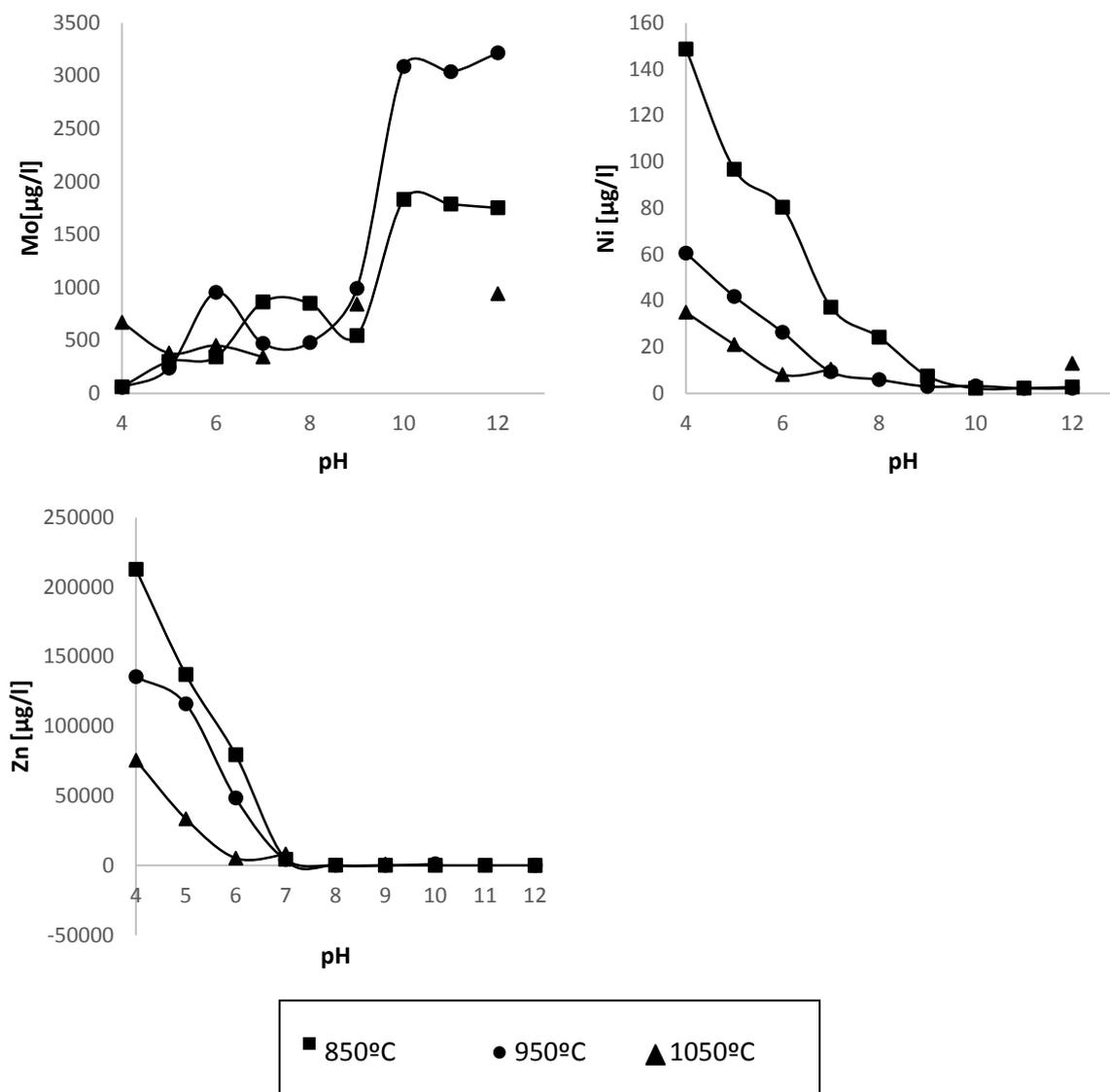


Figura 4. Comportamiento de lixiviación en relación con el pH, para las temperaturas 850, 950 y 1050°C. Elementos Mo, Ni y Zn.

3.1.1. Influencia de la temperatura en coacción.

En general, la liberación de metales disminuye a medida que aumenta la temperatura. Para los elementos As, Cr y Mo, la situación es completamente diferente. Para el As, la lixiviación aumenta a medida que aumenta la temperatura, siendo mayor a pH intermedios para la temperatura de 950°C. En el caso del Mo, la lixiviación aumenta con la temperatura; y para el cromo, el comportamiento no sigue una tendencia y no puede explicarse si la lixiviación aumenta o disminuye con la temperatura.

3.1.2. Ensayo de lixiviación de dependencia de pH

El efecto del pH sobre la lixiviación de los metales tiene gran influencia. En general, salvo para el Cr y Mo, la lixiviación tiende a disminuir a medida que el pH aumenta y alcanza valores similares para las tres temperaturas. En el molibdeno ocurre lo contrario, la lixiviación es menor para pH inferiores a 10, y para pH muy básicos es alta. En el cromo, la lixiviación es alta, obteniendo sus mayores picos entre pH 5 y 10.

3.2. MODELADO GEOQUIMICO

Los resultados obtenidos de lixiviación de los contaminantes en función del pH, pueden ser modelados a través de programas de modelado geoquímico, para lo cual existen programas como Visual Minteq o Leach XS-Orchestra que realizan la simulación y ayudan a obtener una idea del comportamiento de lixiviación de los elementos.

En este proyecto, el modelado se ha realizado con el paquete informático Visual Minteq. Visual Minteq es un programa informático basado en una interfaz de usuario de fácil manejo, que contiene una amplia base de datos con reacciones de hidrólisis, complejos y solubilidad, isotermas de adsorción y formación de complejos de superficie (Kosson et al., 2002). Para poder llevar a cabo el modelado es necesario introducir datos de concentraciones totales o disponibilidad de los elementos prioritarios, tener constancia de las fases mineralógicas de la matriz estudiada, y un estudio del comportamiento de lixiviación en función de los principales factores, como pueden ser pH, potencial redox o grado de carbonatación.

En base a estudios previos y al estudio mineralógico de las muestras, se establecen las fases mineralógicas posibles y las principales especies presentes. Para el modelado se harán dos estudios: uno con adsorción de Fe y Al y otro sin ello. Para iniciar el modelado, debe introducirse la lixiviación de cada elemento, la cual será la máxima recogida en el ensayo de dependencia de pH, y las posibles fases y especies. En la tabla 1 se recogen los elementos, las principales especies, las posibles fases mineralógicas y los minerales de adsorción usados durante el modelado.

Tabla 1. Elementos, principales especies, fases mineralógicas posibles y minerales de adsorción considerados para el modelado geoquímico con el Visual Minteq.

Elementos	As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Na, Ni, S, Zn
Principales especies	Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$, SO_4^{2-}
Posibles fases mineralógicas	SiO_2 (amorfo), $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, hematita, zincita, tenorita, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , K_2MoO_4 , Na_2MoO_4 , CaCrO_4 , MgCrO_4 , MgMoO_4 , CaMoO_4 , CaCrO_4 , cuarzo, anortita, wollastonita, gehlenita, anhidrita y magnetita.
Minerales de adsorción	Superficie en Fe y Al-hidróxidos (HFO)

3.2.1. Elementos críticos

El comportamiento de los metales Ca, K, Mg y Na, junto con los elementos críticos Cr y Mo, ha sido estudiado de manera individual y conjunta. El modelado se ha realizado para las tres temperaturas y, como se ha dicho anteriormente, teniendo en cuenta la adsorción de Fe y Al durante el modelado y sin tenerle en cuenta.

De la figura 5 a la 7, se muestra el comportamiento de lixiviación del cromo junto con los metales, a las temperaturas típicas consideradas de manera individual, y la figura 8 muestra el comportamiento de los cuatro metales juntos.

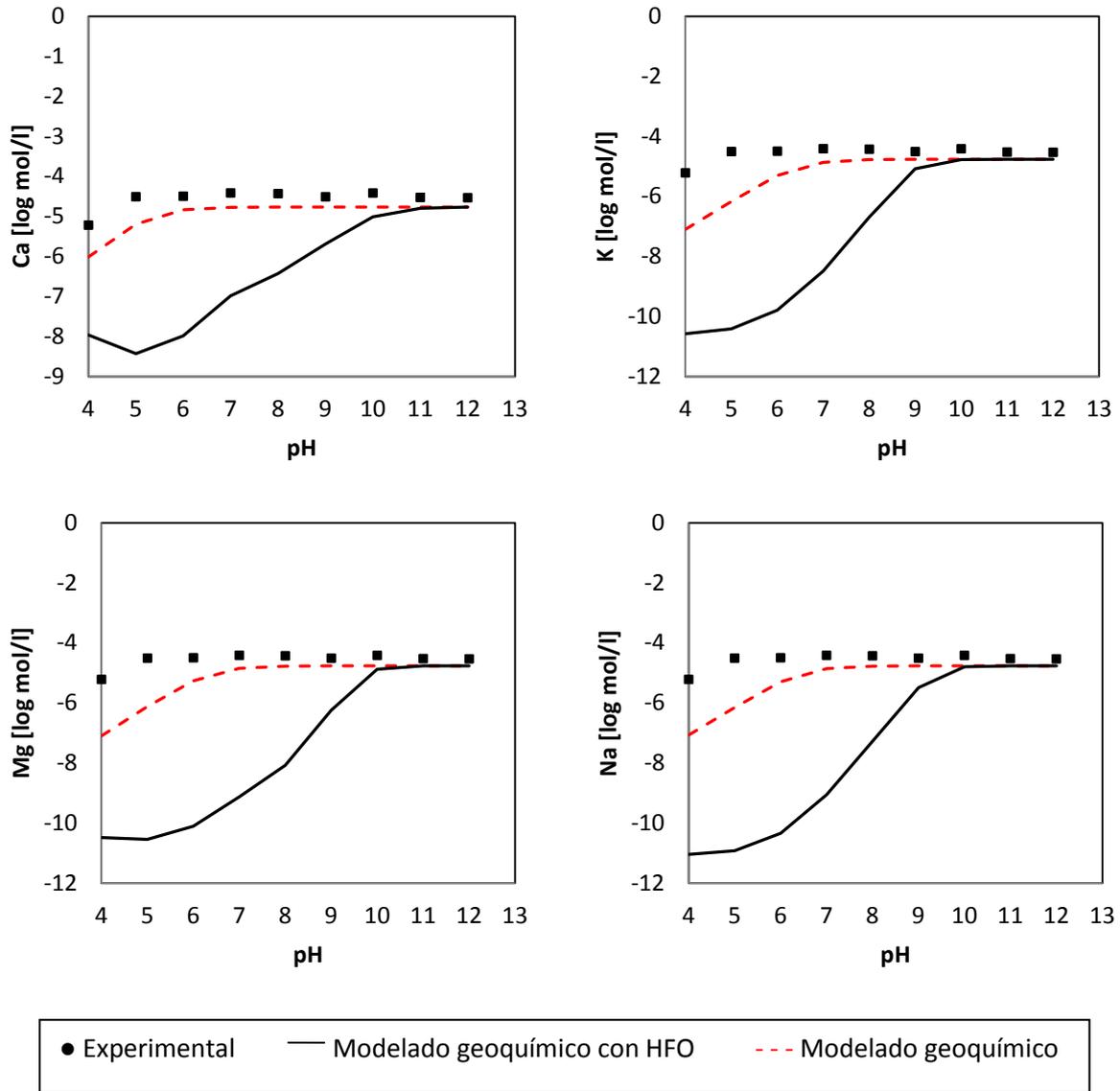


Figura 5. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Cr, mostrando datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-). Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 850°C.

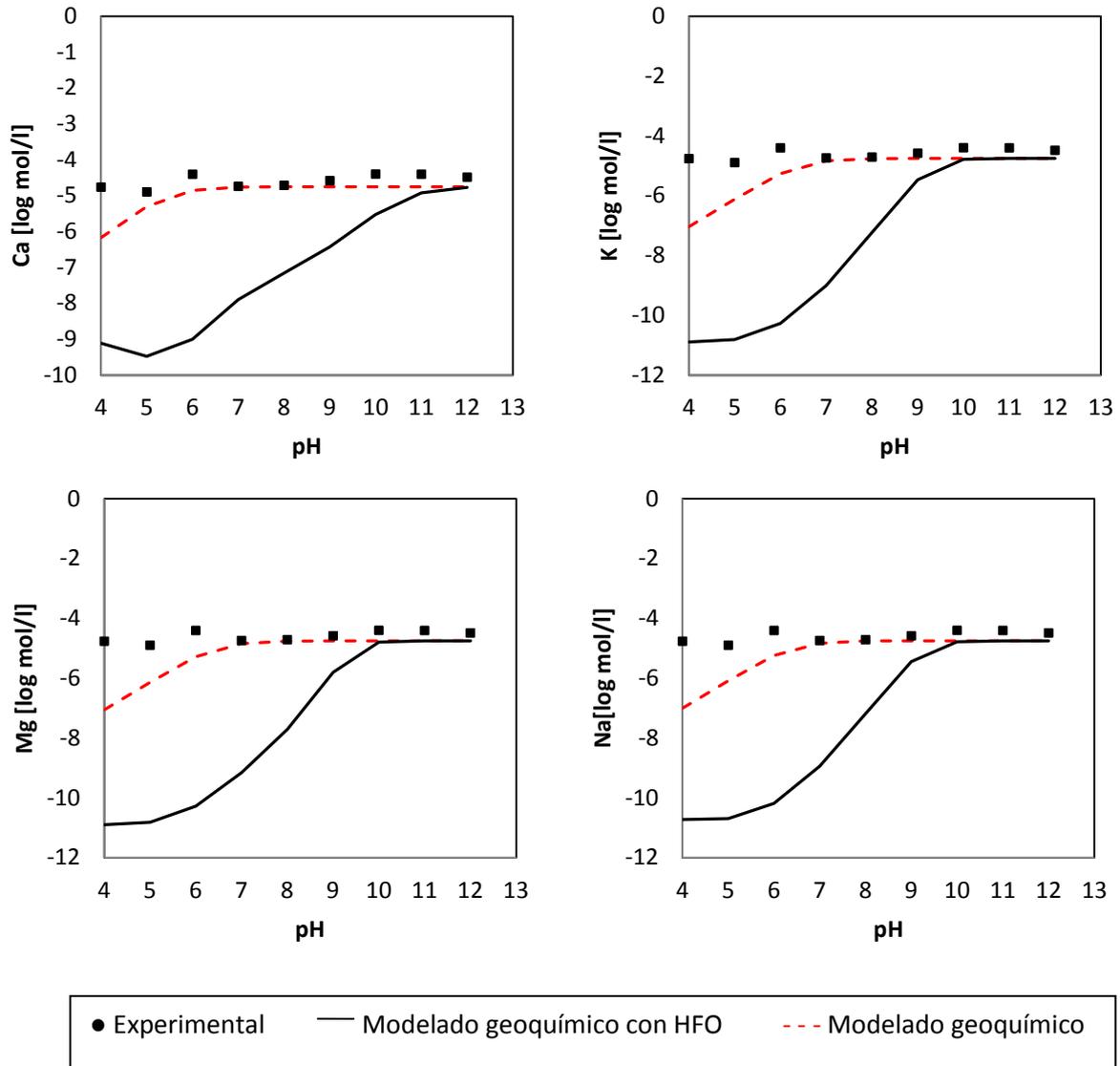


Figura 6. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Cr, mostrando datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-). Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 950°C.

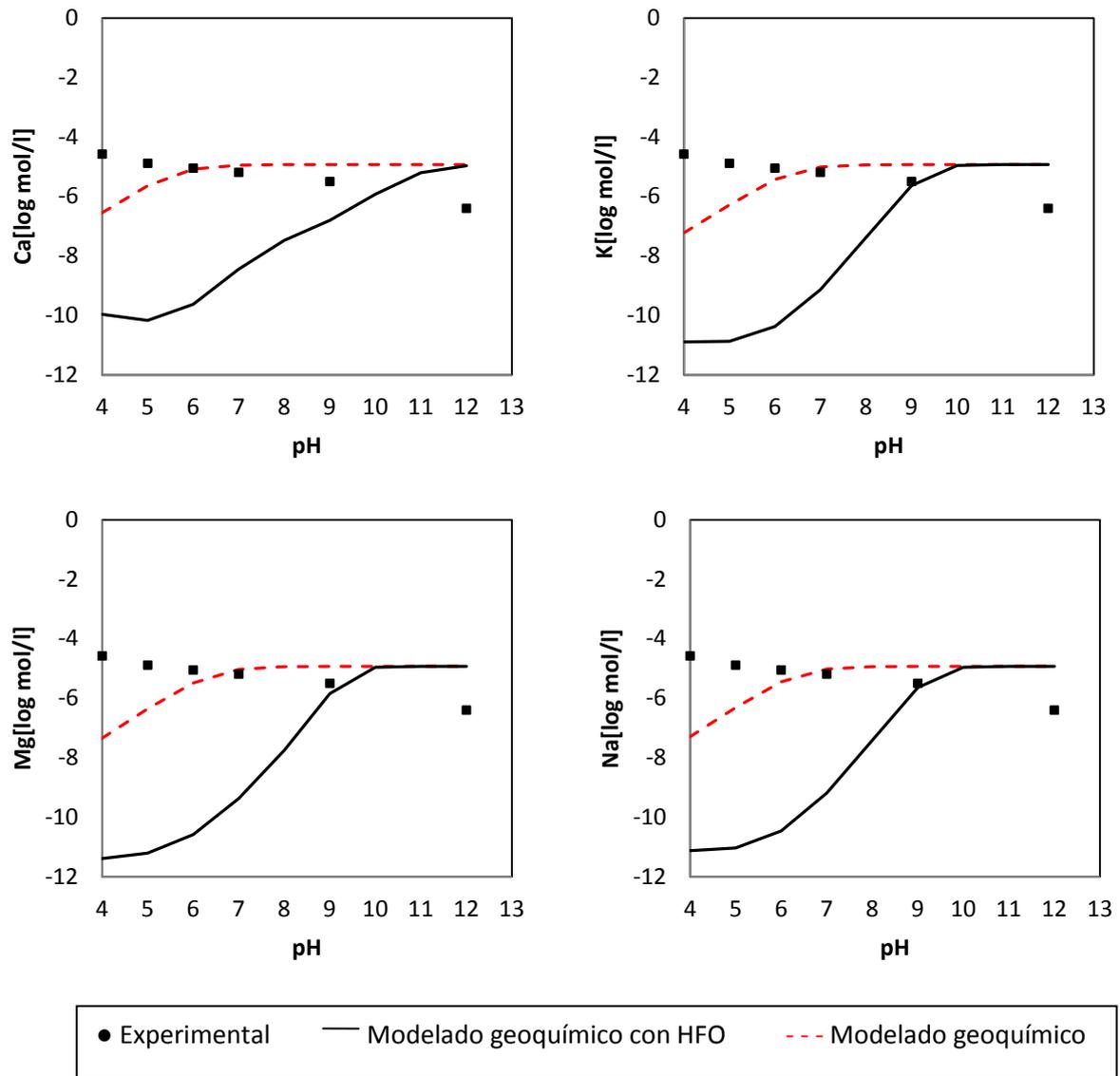


Figura 7. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Cr, mostrando datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (---), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-). Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 1050°C.

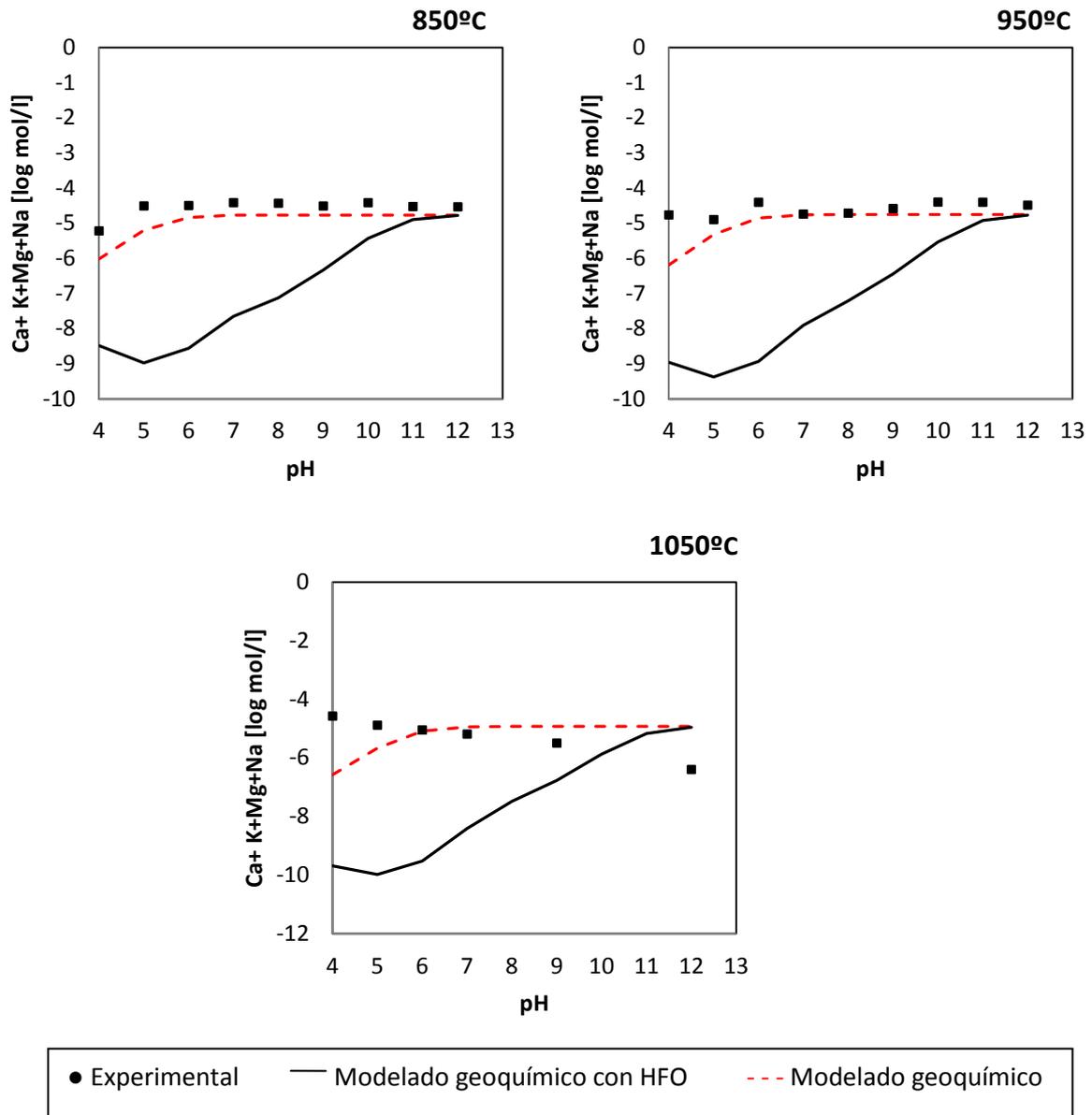


Figura 8. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Cr, mostrando datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-). Modelado realizado de forma conjunta.

Como anteriormente se ha dicho, la temperatura es un factor importante en la lixiviación. Se aprecia un comportamiento similar para temperaturas las temperaturas 850°C y 950°C, pero muy distinto para la temperatura de 1050°C. Para las dos primeras temperaturas, la mayor similitud entre los datos experimentales y los del modelado se encuentran entre pH 7 y pH 12, apreciándose para pH ácidos una ligera diferencia. Este comportamiento sucede para los cuatro elementos. Los resultados obtenidos para la temperatura 1050°C, siguen direcciones opuestas por lo que la lixiviación a esta temperatura no se puede explicar. Cuando se realiza el modelado los cuatro metales juntos, las líneas para las dos primeras temperaturas vuelven a tener un comportamiento similar entre los datos experimentales y el modelado geoquímico, esta vez las líneas se ajustan desde pH 4 hasta pH 12. Para la última temperatura sucede lo mismo que al analizar los elementos individualmente, la tendencia de las líneas es diferente. Al realizar los modelados teniendo en cuenta la adsorción de Fe y Al, se observa que no hay dicha adsorción, ya que los datos están muy alejados de los experimentales, con varios órdenes de magnitud de diferencia, salvo a pH muy básicos, donde las líneas sí se asemejan.

A continuación, se sigue el mismo procedimiento de estudio para el molibdeno. Mostrándose de las figuras 9 a la 11 el estudio de manera individual, y la figura 12 mostrando el estudio de forma conjunta, realizando el modelado con los cuatro metales.

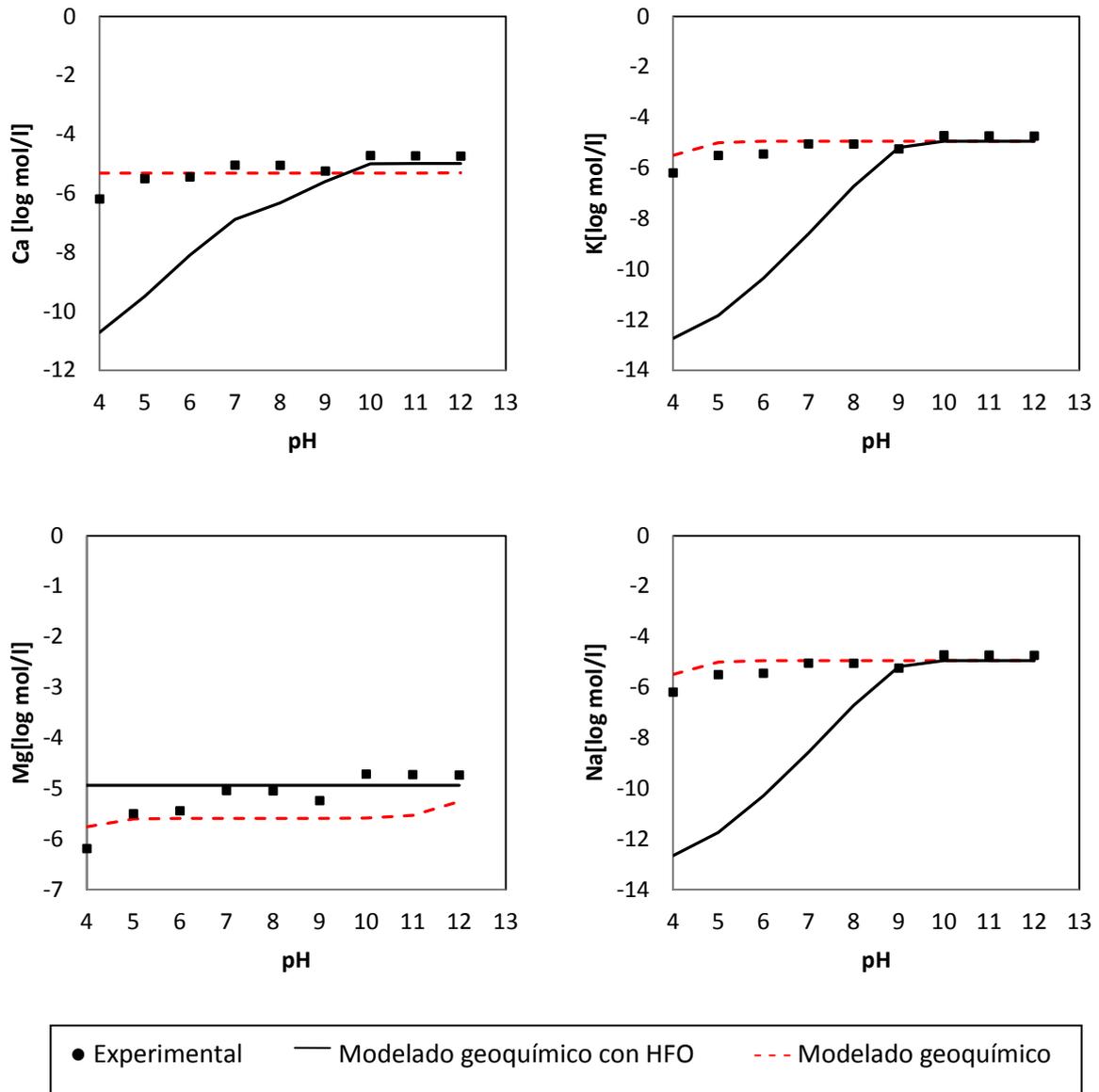


Figura 9. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Mo, mostrando datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (---), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-). Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 850°C.

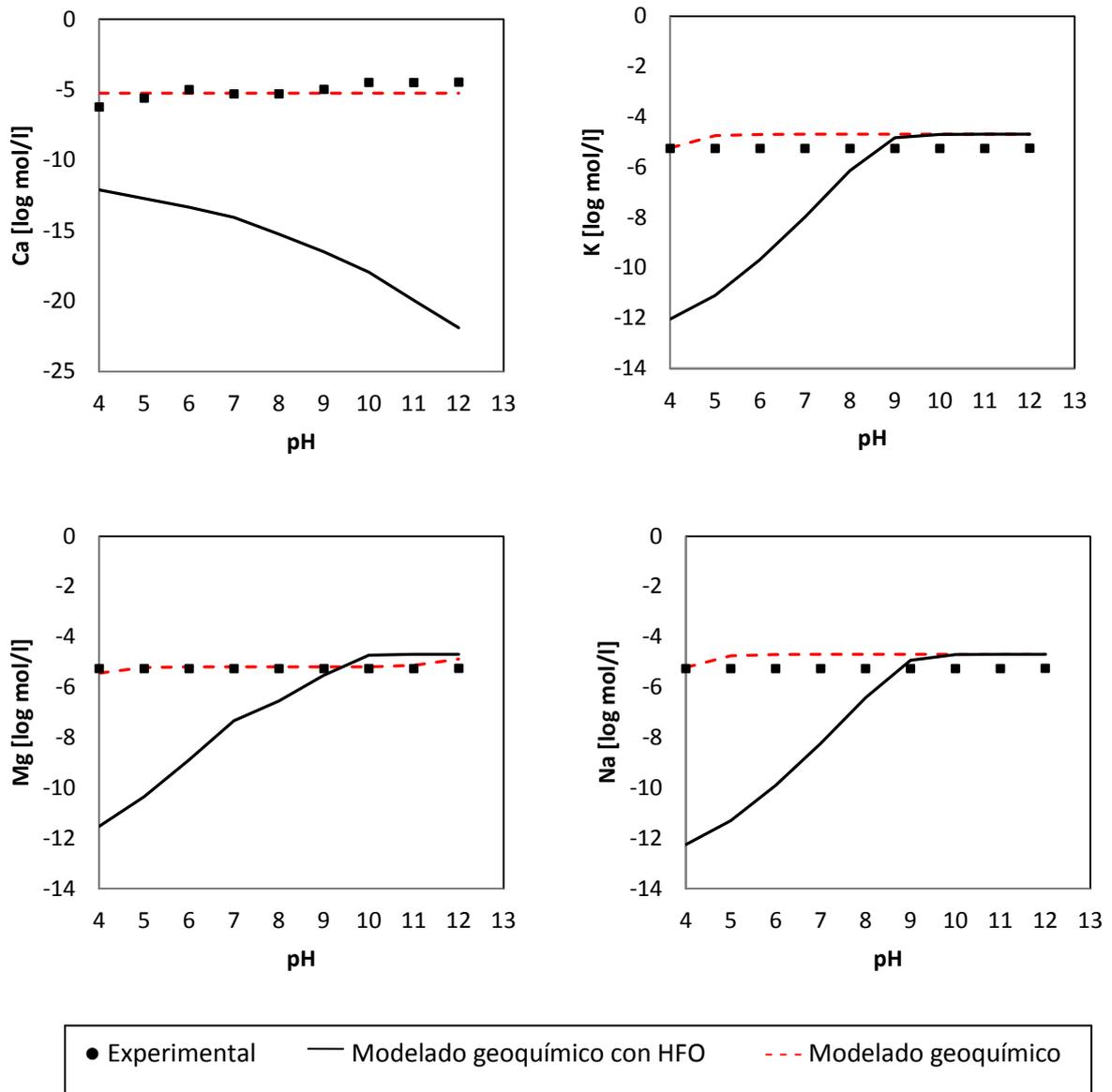


Figura 10. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Mo, mostrando datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-). Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 950°C.

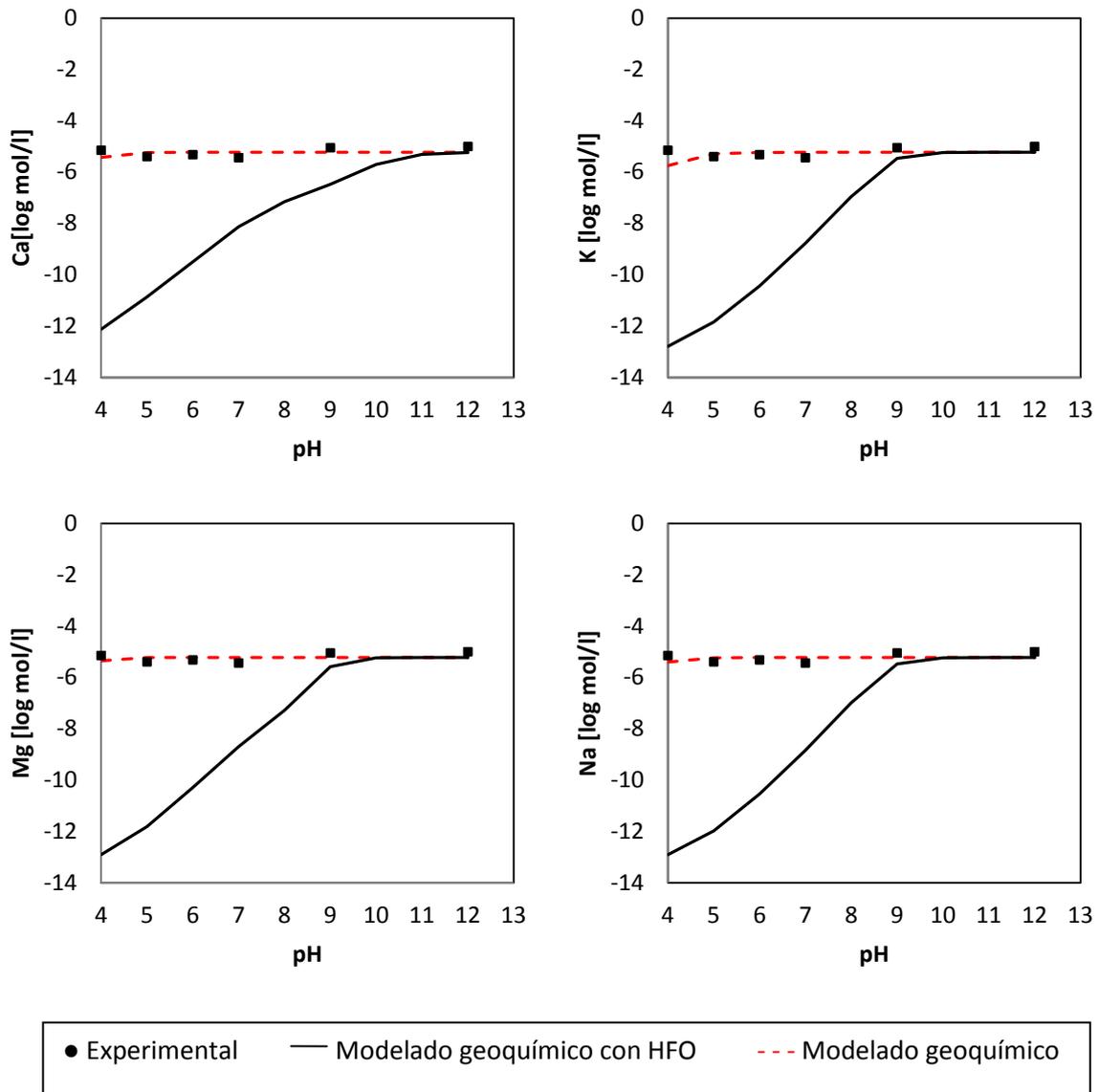


Figura 11. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Mo, mostrando datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-). Elementos mostrados: Ca, K, Mg y Na, a la temperatura de 1050°C.

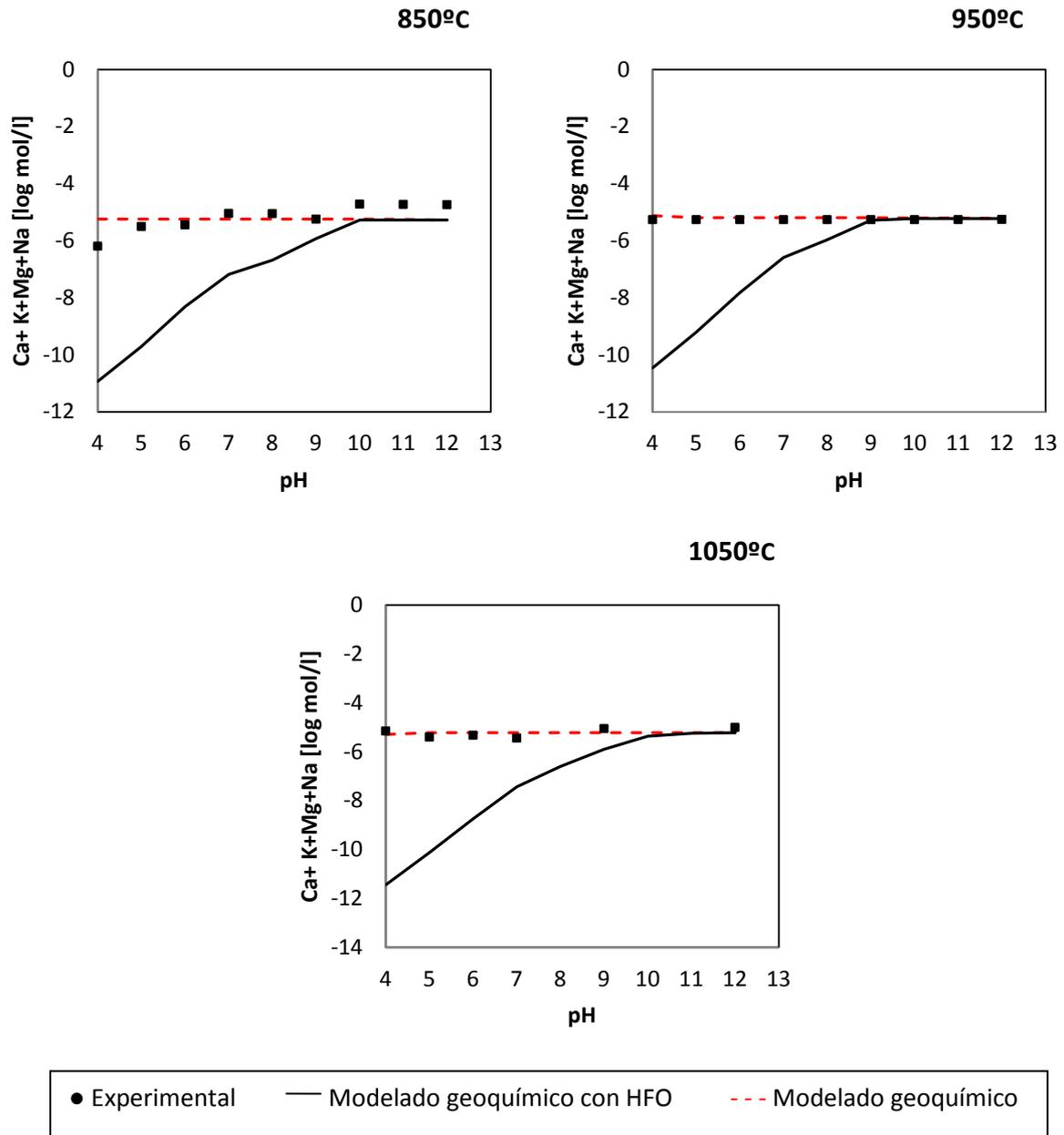


Figura 12. Concentraciones de lixiviación para el estudio del elemento crítico Mo, mostrando datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-). Modelado realizado de forma conjunta.

Para el Mo, a la temperatura de 850°C los resultados experimentales y los del modelado son similares para los elementos Ca, K y Na. Dicha similitud se aprecia a lo largo de todo el rango de pH. El Mg, presenta un comportamiento muy distinto, coincidiendo solo a pH 5 y 6. Para la temperatura de 950°C, el Ca y Mg son los dos elementos en los que más similitud hay entre los datos; los datos de lixiviación de K y Na están por debajo de los obtenidos por el programa. Para la última temperatura, la tendencia que siguen los datos es muy similar también. En el Mo, tampoco hay adsorción de Fe y Al para pH inferiores a 10, a partir de este, las líneas son similares. Cuando se hace el modelado con los cuatro elementos juntos, los datos experimentales y los del modelado son más parecidos para las temperaturas de 950 y 1050°C.

3.2.2. Elementos no críticos

Para el resto de elementos, los cuales se han considerado no críticos, , As, Ba, Cu, Ni, Zn, se realiza el modelado de la misma forma, es decir, con dos enfoques: sin tener en cuenta la adsorción de Fe y Al, y teniéndola en cuenta. Para las dos primeras temperaturas, todos los elementos salvo el As, presentan un comportamiento semejante entre los datos experimentales y el modelado, esta similitud se acentúa mucho más cuando se incluye la adsorción de Fe y Al. Para la temperatura más alta, solo hay un buen ajuste para pH acidos. Los datos experimentales y los del modelado, en el caso del As, no tienen parecido, y cuando se mete la adsorción siguen un comportamiento algo similar.

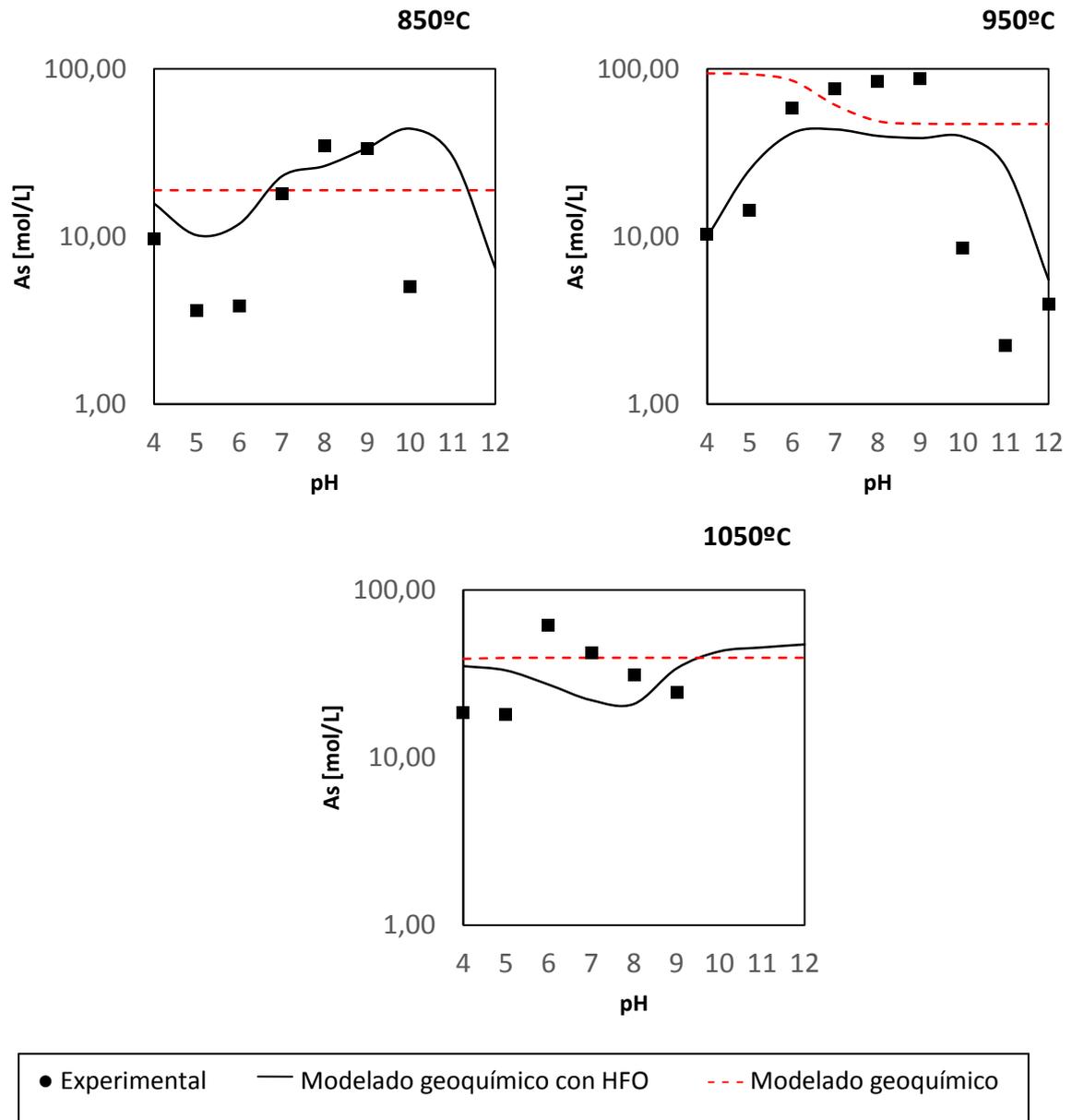


Figura 13. Concentraciones de lixiviación para el estudio del As a las tres temperaturas. Datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-).

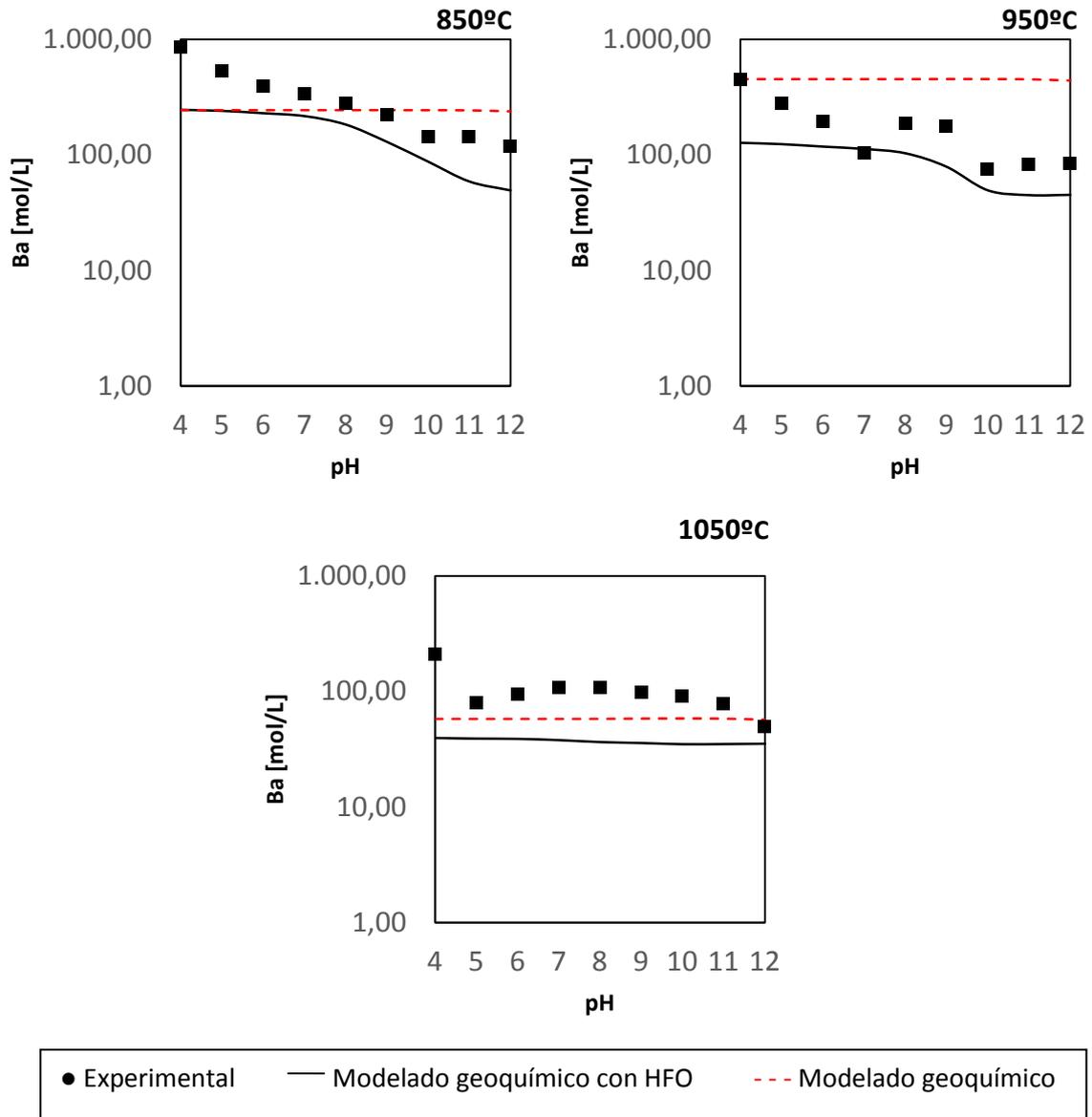


Figura 14. Concentraciones de lixiviación para el estudio del Ba a las tres temperaturas. Datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-).

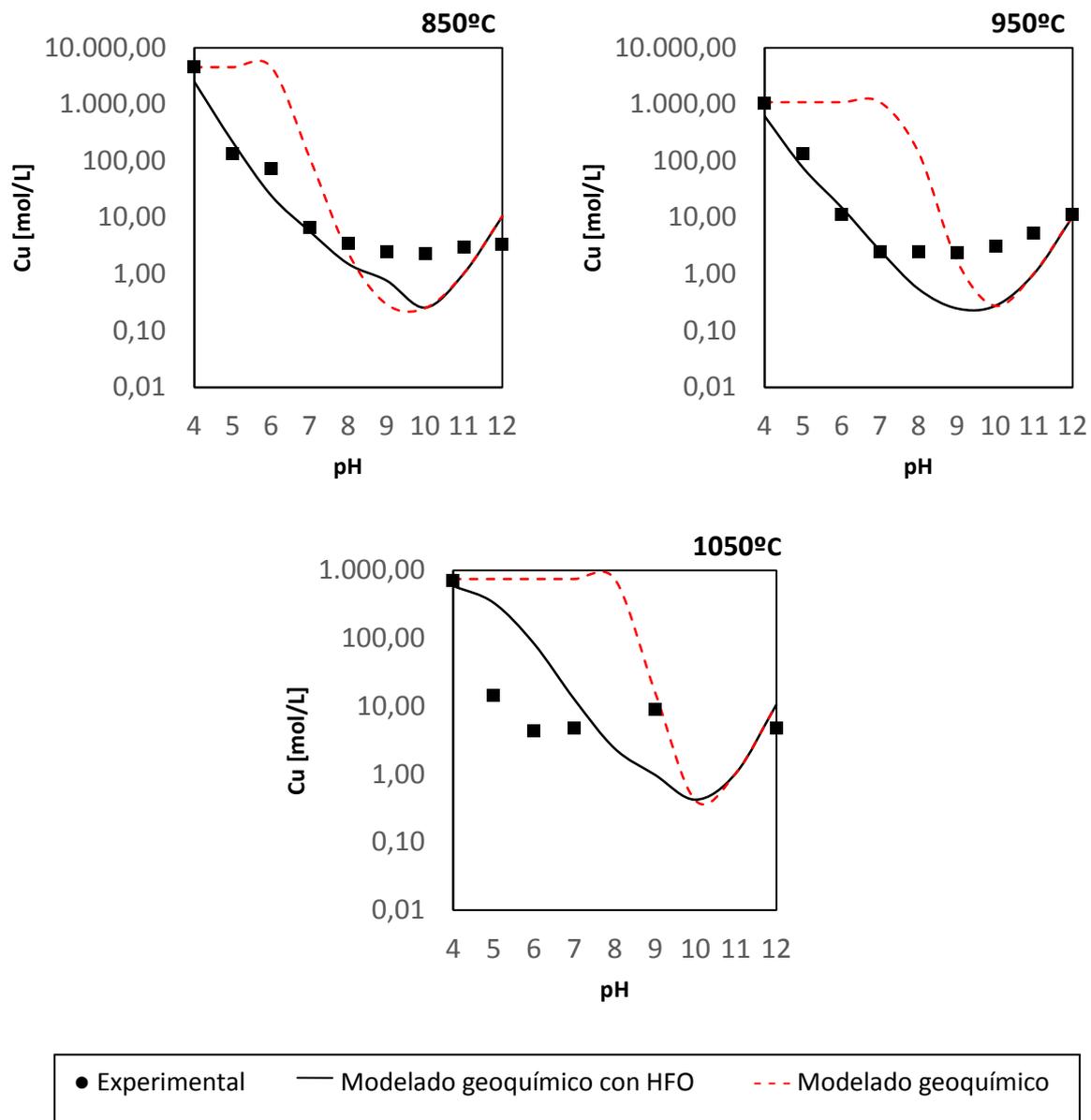


Figura 15. Concentraciones de lixiviación para el estudio del Cu a las tres temperaturas. Datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-).

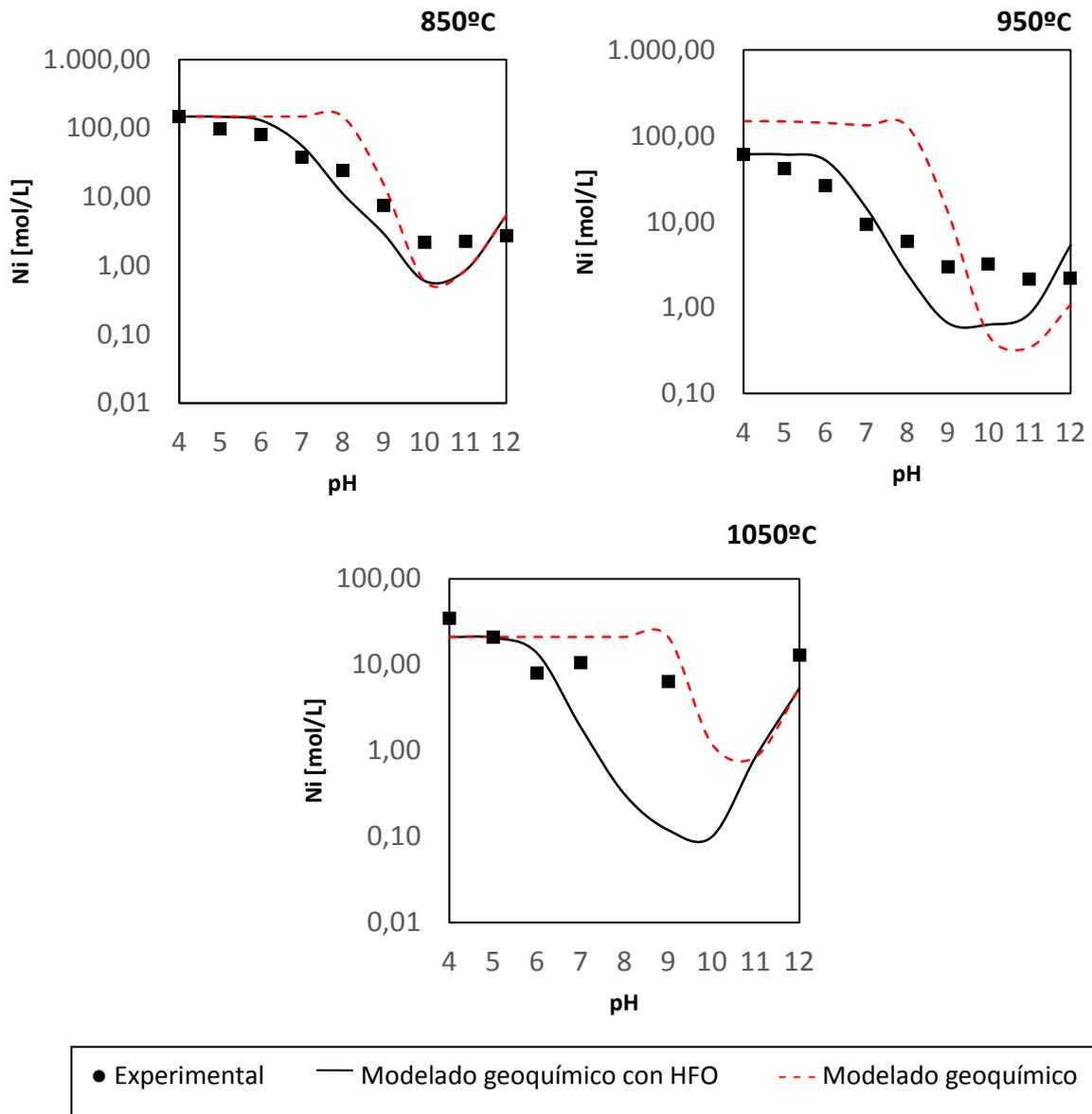


Figura 16. Concentraciones de lixiviación para el estudio del Ni a las tres temperaturas. Datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-).

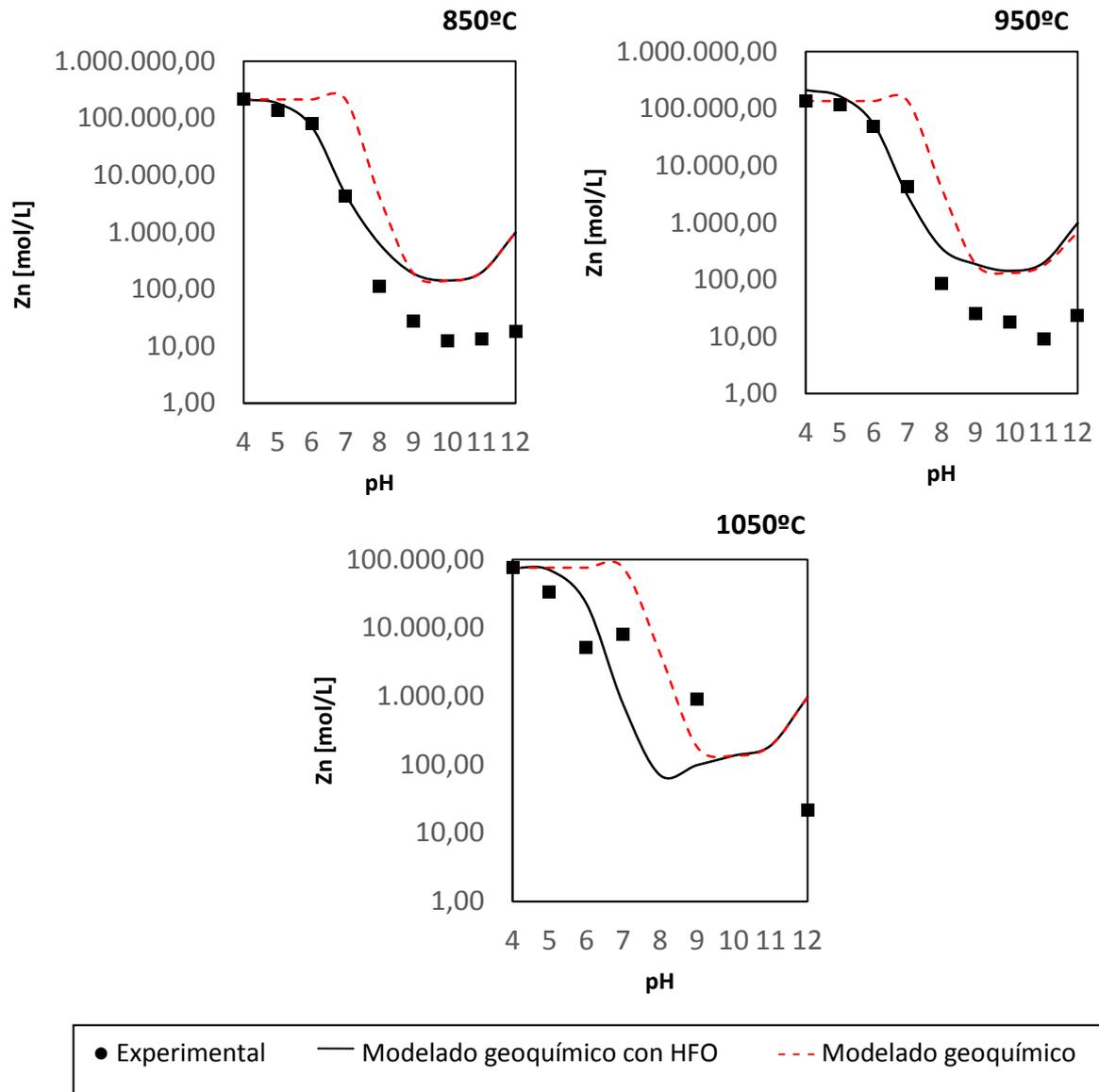


Figura 17. Concentraciones de lixiviación para el estudio del Zn a las tres temperaturas. Datos experimentales (puntos), modelado geoquímico (- - -), y modelado geoquímico con adsorción de Fe y Al (-).

CONCLUSIONES

La propuesta de incorporar escoria Waelz como material alternativo a materiales cerámicos, conlleva unos estudios exhaustivos para predecir la movilidad de contaminantes presentes y su comportamiento en diferentes escenarios. Para ello un estudio de la incidencia del pH sobre la lixiviación mediante la aplicación del ensayo de dependencia de pH y un estudio geoquímico, usando el programa Visual Minteq, que permite conocer las fases acuosas presentes durante la lixiviación y el comportamiento del mismo a diferentes pH, consiguiendo así, una predicción del comportamiento de la muestra en diferentes escenarios.

Los resultados del ensayo de dependencia de pH de las muestras cerámicas cocidas a diferentes temperaturas muestran que todos los elementos estudiados, As, Ba, Cu, Ni y Zn, salvo para el Cr y Mo, su lixiviación disminuye a medida que aumenta la temperatura de cocción, y su movilidad es menor a valores de pH ácidos que básicos. Por tener estos elementos un comportamiento diferente del resto, al Cr y Mo se les considera elementos críticos para este tipo de matrices.

Los resultados de los modelos geoquímicos muestran que el comportamiento de lixiviación dependiente del pH predicho por Visual MINTEQ utilizando datos obtenidos del ensayo de lixiviación de dependencia pH está de acuerdo con el resultado experimental. La movilización de Cr y Mo es debida principalmente a la formación de cromatos y molibdatos solubles que ocurren durante la cocción. Para Cu, Ni y Zn, tanto la reacción de disolución/precipitación y la reacción de adsorción en la superficie se producirá en los procesos de lixiviación siendo zincita, tenorita y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ los sólidos que controlan la solubilidad del Cu, Ni y Zn, respectivamente. La adsorción de Cu, Ni y Zn en las superficies de hierro (HFO) es relevante a pH por debajo de 8, pero a valores de pH más altos la presencia de otras fases minerales tales como silicatos o espinelas que incorporan metales, no consideradas habitualmente en los modelos pueden ser responsables de las diferencias entre los valores predichos y experimentales. La lixiviación As y Ba es controlada principalmente por la adsorción en HFO en todo el rango de pH. El uso de modelos de especiación ayuda a predecir el comportamiento y para entender el mecanismo de lixiviación. Como era de esperar por el elevado contenido de hierro en la escoria Waelz, los complejos de hierro-sobre la superficie de

los minerales (HFO) pueden desempeñar un papel importante en la inmovilización de metales en este tipo de matriz.

BIBLIOGRAFIA

ACCHAR W., RULFF B.M., SEGADÃES A.M. (2009). Effect of the incorporation of a spent catalyst reject from the petroleum industry in clay products, *Applied Clay Science*, 42, 657-660.

CEN/TS 14429: *Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Influence of pH on leaching with initial acid/base addition*, CEN, Brussels, Belgium (2005).

CORNELIS, G., 2008. *Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid waste*, Ph. D. Thesis, Katholieke Universiteit Leuven.

CORNELIS, G., JOHNSON, C.A., VAN GERVEN, T., VANDECASTEELE, C., 2008. *Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes*. *Applied Geochemistry*, 23, 5, 955-976.

CORONADO, M. [et al]. 2014. Geochemical speciation of trace pollutants in ceramics containing Waelz slag as alternative resource. *En: 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation: Rio de Janeiro – Brasil, 25, 26, 27 y 28 agosto*.

COZ, A., ANDRÉS, A., SORIANO, S., IRABIEN, A. 2004b. *Environmental behaviour of stabilised foundry sludge*. *Journal of Hazardous Materials*, 109, 95-104.

DIJKSTRA, J., MEUSSEN, J., COMANS, R., 2004. *Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study*. *Environmental Science Technology*, 38, 4390-4395.

FERNÁNDEZ-OLMO, I., LASA, C., IRABIEN, A., 2007. *Modeling of zinc solubility in stabilized/solidified electric arc furnace dust*. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 720–724.

HALIM, C.E., SHORT, S.A., SCOTT, J.A., AMAL, R., LOW, G., 2005. *Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC*. Journal of Hazardous Materials, 125, 45-61.

KOSSON, D.S., VAN DER SLOOT, H.A., SANCHEZ, F., GARRABRANTS, A.C., 2002. *An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials*, Environmental Engineering Science, 19, 3, 159-204.

PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J., 2005. PHREEQC (Version 2.12.5.669) – *a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey.

QUIJORNA KYBURZ, N. 2013. *Incorporación de escoria Waelz al sector cerámico: ejemplo práctico de ecología industrial*. A. ANDRES PAYAN, director. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.

QU, X., HE, P.-J., SHAO, L.-M., LEE, D.-J., 2008. *Heavy metals mobility in full-scale bioreactor landfill: Initial stage*. Chemosphere, 70, 769–777.

RUIZ LABRADOR, B. 2013. *Estudio del comportamiento ambiental de residuos metálicos estabilizados mediante un sistema integral de ensayos de lixiviación*. A. COZ FERNANDEZ, A. ANDRES PAYAN, directores. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.

VAN DER SLOOT, H.A., KOSSON, D.S., 2012. *Use of characterisation leaching tests and associated modelling tools in assessing the hazardous nature of wastes*. Journal of Hazardous Materials 207–208 (2012) 36–43.