ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Trabajo Fin de Grado

MODELADO GEO-QUÍMICO EN LA GESTIÓN DE POLVO DE ACERÍA

(Geo-chemical modeling in the management of electric arc furnace dust)

Para acceder al Titulo de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Lourdes Gutiérrez Pérez

ÍNDICE

RESUMEN

1. INTRODUCCION 1

1.1. Polvo de acería 1
1.2. Métodos de gestión de polvo de acería 2
1.3. Vertederos en el marco europeo 3
1.4. Ensayos de lixiviación y modelado geo-químico 6
1.5. Marco del proyecto 10
1.6. Objetivos 10

2. MÉTODO EXPERIMENTAL 11

2.1. Materiales y datos de partida 11
2.2. Modelado geo-químico 11

3. RESULTADOS

3.1. Procesos de gestión de polvo de acería y propiedades físico-químicas 15

3.2. Resultados de lixiviación de polvos de acería y polvos de acería gestionados 27

4. CONCLUSIONES 37

5. BIBLIOGRAFÍA 40

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1. Cantidad de polvo de acería generado y porcentajes de gestión (pág.3).

Tabla 2. Composición química de los polvos de acería generados en la fabricación de acero común y de aceros especiales (pág.16).

Tabla 3. Composición química escoria Waelz (pág.19).

Tabla 4. Composición química mayoritaria de polvo de acería en diferentes mezclas (pág.23).

Tabla 5. Composición química minoritaria polvo de acería en diferentes mezclas (pág.24).

Tabla 6. Composición del polvo de acería estabilizado (PA/E) (pág.26)

Tabla 7. Criterios de admisión de residuos en vertederos (pág.28).

Tabla 8. Fases con mejores resultados en el modelado geo-químico (pág.33).

Figura 1. Destino de los polvos de acería generados en las plantas de la UE (pág.3).

Figura 2. Distribución de los contaminantes al lixiviar (pág.7).

Figura 3. Presentación de los datos de lixiviación (pág.7).

Figura 4. Factores que controlan la lixiviación (pág.8).

Figura 5. Tipos de contaminantes en función del pH (pág.8).

Figura 6. Pantalla principal del software Visual Minteq (pág.12).

Figura 7. Pantalla selección de las diferentes fases sólidas posibles (pág.13).

Figura 8. Menú multiproblema-Visual Minteq (pág.13).

Figura 9. Pantalla de salida tras ser ejecutado el programa (pág.14).

Figura 10. Resultados de plomo en función del pH para los datos experimentales obtenidos de bibliografía (pág.28).

Figura 11. Resultados de cadmio en función del pH para los datos experimentales obtenidos de bibliografía (pág.30).

Figura 12. Resultados de cinc en función del pH para los datos experimentales obtenidos de bibliografía (pág.31).

Figura 13. Concentración del plomo a diferentes pH para las fases estudiadas a través del visual Minteq (pág.34).

Figura 14. Concentración del cadmio a diferentes pH para las fasesestudiadas a través del visual Minteq (pág.35).
Figura 15.Concentración del cinc a diferentes pH para las fases estudiadas a través del visual Minteq (pág.36).

RESUMEN

TÍTULO	**MODELADO GEO-QUÍMICO EN LA GESTIÓN DE POLVO DE ACERÍA**		
AUTOR	**Lourdes Gutiérrez Pérez**		
DIRECTOR/CODIRECTOR	**Alberto Coz Fernández**		
TITULACIÓN	*Grado en Ingeniería Química*	**FECHA**	16/09/2014

PALABRAS CLAVE/KEYWORDS

Polvo de acería, Gestión Ambiental, Lixiviación, Modelado Geo-químico

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA/SCOPE

La producción mundial de polvo de acería es muy elevada y este además está constituido por óxidos metálicos de composición variable que hacen necesario su tratamiento puesto que este residuo está catalogado como peligroso y tóxico debido a los lixiviados que solubilizan sus metales pesados. Por ello, en este trabajo se han estudiado cuales son las diferentes vías gestión para el polvo de acería, además se han estudiado la lixiviación de los contaminantes prioritarios en todo el rango de pH y se ha llevado a cabo un modelado geo-químico para conocer las fases y la especiación química. El modelado geo-químico se ha realizado a través del programa Visual Minteq.

RESULTADOS /RESULTS

Se han estudiado las formas de gestión de polvo de acería en función de los contaminantes a través de la composición total en óxidos y contaminantes minoritarios

Se ha estudiado la lixiviación de los elementos prioritarios en función del pH para las opciones de gestión seleccionadas. En la figura 1 se muestran los resultados principales para el caso del plomo.

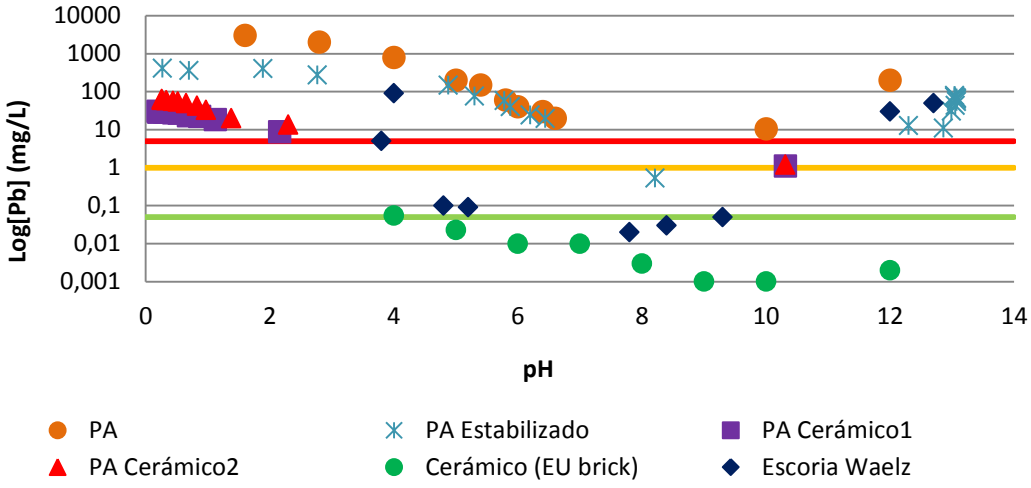


Figura 1. Resultados de plomo en función del pH para los datos experimentales obtenidos de bibliografía.

Se han estudiado las fases de los elementos prioritarios en las dos opciones más restrictivas (productos cerámicos y el material estabilizado).En la figura 2 se muestran las fases más significativas para el caso del plomo.

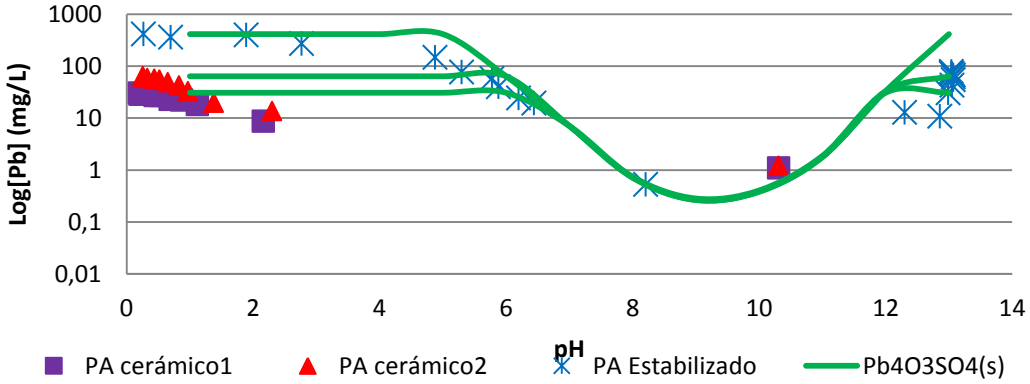


Figura 2. se observa la concentración del plomo a diferentes pH para las fases estudiadas a través del visual Minteq.

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

- Se han estudiado las formas de gestión de polvo de acería en función de los contaminantes: valorización del óxido de cinc, incorporación en matrices cerámicas y estabilización/solidificación para posterior vertido; estos son los métodos más utilizados y de ellos los que mayor concentración de contaminantes tiene la matriz sólida en cuanto a contenido son la incorporación en matrices cerámicas y la estabilización para vertido.
- Se han obtenido plomo, cadmio y cinc, como elementos prioritarios.
- En cuanto a la lixiviación del plomo, existe una mayor disponibilidad para el polvo de acería sin tratar seguido muy de cerca por el polvo de acería estabilizado. Fijándonos en la movilidad, es mayor en el caso del el polvo de acería incorporado en matrices cerámicas que para el polvo de acería estabilizado y el mejor método de gestión en cuanto a movilidad de este contaminante es la valorización de óxido de cinc.
- El cadmio al igual que sucedía para el plomo, la disponibilidad es muy superior para el caso del polvo de acería y el polvo de acería estabilizado respecto del polvo de acería introducido en una matriz cerámica. En cuanto a la movilidad, con los datos que disponemos, parece ser que no existe una gran diferencia entre ambas muestras.
- En el cinc, como en los casos anteriores, tanto la disponibilidad como la movilidad es mucho mayor para el caso del polvo de acería y polvo de acería estabilizado que en el caso del polvo de acería en matrices cerámicas. Como cabe esperar, el método que mejor resultado presenta es de nuevo la escoria Waelz.
- Las principales fases obtenidas para los metales prioritarios han sido las siguientes: sulfato de plomo, hidróxido de cadmio, sulfato de cadmio e hidróxido de cinc.

BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

- Barna. R, Bae. H.R, MeÂhu. J,Van der Sloot. H. (2000). Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag. Waste Management , 20, 115-124.
- Andrés. A, Díaz. M.C, Coz. A, Viguri. J, Irabien.A .(2004). Utilisation of waste materials in clay building bricks. REWAS 2004.
- Van der Sloot H. A., Van Zomeren A., Comans R., Hjelmar O. (2011). Harmonisation of leaching test methods in support of EU regulations controlling the beneficial use of industrial slag in construction. 2nd International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Abril 2011.
- Quijorna N., Coz A., Andrés A., Cheeseman C. (2012). Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks, Resources, Conservation and Recycling, 65, 1-10.

TÍTULO	**GEO-CHEMICAL MODELING IN THE MANAGEMENT OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST**		
AUTOR	**Lourdes Gutiérrez Pérez**		
DIRECTOR/CODIRECTOR	**Alberto Coz Fernández**		
TITULACIÓN	*Grado en Ingeniería Química*	**FECHA**	16/09/2014

PALABRAS CLAVE/KEYWORDS

Steel dust, Environmental Management, Leaching, Geo-chemical Modeling

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA/SCOPE

The world production of steel dust is very high and this is further composed of metallic oxides of variable composition that necessitate treatment since this residue is classified as dangerous and toxic leachate due to its solubilizing heavy metals. Therefore, in this work we have studied what are the different ways management for steel dust also been studied leaching of priority pollutants in the entire pH range and has conducted a geo-chemical modeling for phases and the chemical speciation. The geo-chemical modeling was performed through Visual Minteq program.

RESULTADOS /RESULTS

We have studied the ways of managing steel dust according to the contaminants through the total composition of oxides and contaminants minority.

We have studied the leaching of elements in the priority function of pH for selected management options. In Figure 1 we can see major results for the case of lead.

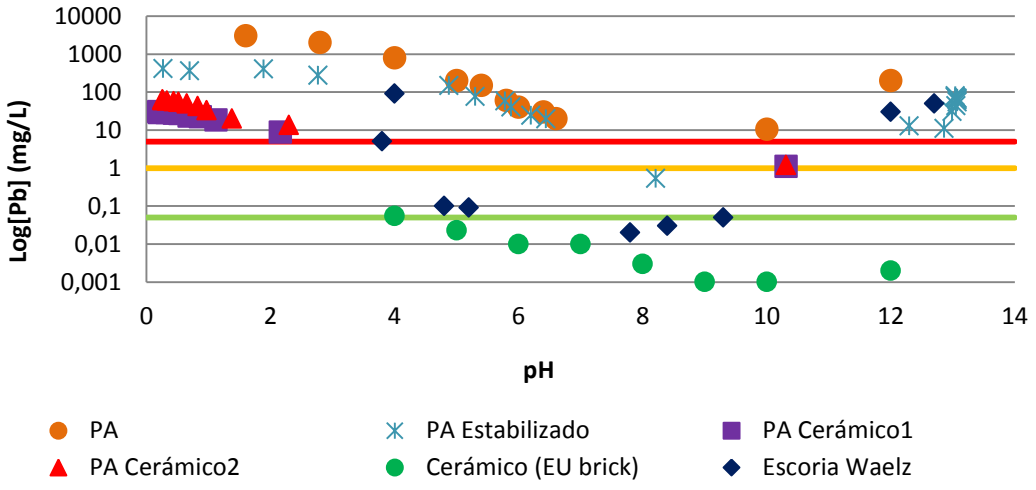


Figure 1. Results of lead as function of pH for the experimental data obtained from literature.

We have studied the phases of the priority elements the two most restrictive options (ceramic products and stabilized material) .In Figure 2 the most significant in the case of lead phases are shown.

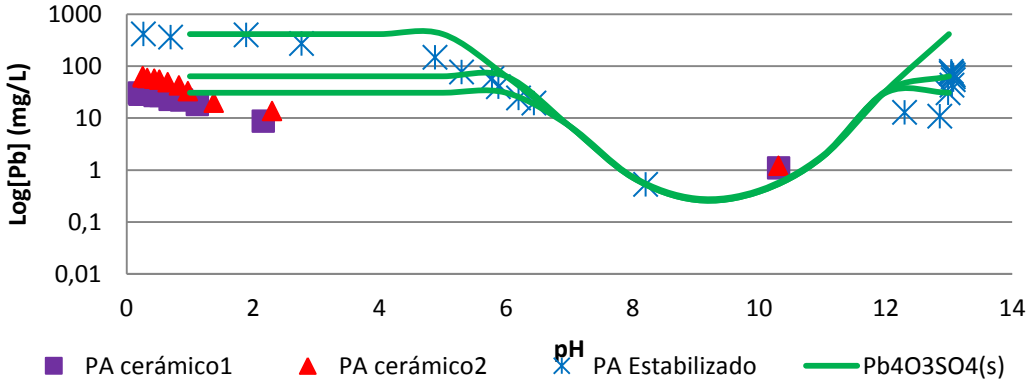


Figure 2: Lead concentration is observed at different pH for the phases studied through visual Minteq.

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

- We have studied the forms of management based steel dust pollutants: recovery of zinc oxide incorporation into ceramic matrices and stabilization / solidification to pour back; these are the methods used and the ones that have higher concentrations of pollutants the solid matrix in terms of content is the incorporation into ceramic matrix and stabilization for landfill.
- Have been obtained lead, cadmium and zinc, as priorities.
- As for the leaching of lead, there is a greater availability for the untreated steel dust followed closely by stabilized powder mill. It by looking at the mobility is higher in the case of the built-in ceramic matrix than for steel dust stabilized and the best method for mobility management of this pollutant is the recovery of zinc oxide dust mill.
- Cadmium as was the case for lead, availability is much higher in the case of steel dust and steel dust stabilized with respect to the steel dust introduced into a ceramic matrix. In terms of mobility, with the data available, it appears that there is a big difference between the two samples.
- In the zinc, as in previous cases, both the availability and mobility is much higher in the case of steel dust and steel dust stabilized in the case of steel dust in ceramic matrix. As expected, the method has better result is again the Waelz slag
- The main phases obtained for priority metals were as follows: lead sulfate, cadmium hydroxide, cadmium hydroxide and zinc sulfate.

BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

- Barna. R, Bae. H.R, MeÂhu. J,Van der Sloot. H. (2000). Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag. Waste Management , 20, 115-124.
- Andrés. A, Díaz. M.C, Coz. A, Viguri. J, Irabien.A .(2004). Utilisation of waste materials in clay building bricks. REWAS 2004.
- Van der Sloot H. A., Van Zomeren A., Comans R., Hjelmar O. (2011). Harmonisation of leaching test methods in support of EU regulations controlling the beneficial use of industrial slag in construction. 2nd International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Abril 2011.
- Quijorna N., Coz A., Andrés A., Cheeseman C. (2012). Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks, Resources, Conservation and Recycling, 65, 1-10.

INTRODUCCIÓN

1.1. POLVO DE ACERÍA

Producción y gestión de polvo de acería

El acero es un producto de gran importancia dentro de la unión europea con una producción de 177,4 millones de toneladas en 2011, alrededor del 11,6% de la producción mundial total de acero, la UE está el segundo fabricante líder en el mundo después de China (45,5 %), por delante de Japón (7,0%) y los EE.UU (5,6 %) (WSA, 2012). En España, el acero es uno de los grandes productos industriales en el norte del país, más de 100 acerías están focalizadas en esta zona y más del 1,5% del acero mundial es producido en España (ICEX, 2007; UNESID, 2011). El mercado del acero está totalmente globalizado, incluidos los precios. Sin embargo, debido al aumento de los costes de transporte y la necesidad de una estrecha relación técnica y de servicios con los clientes, los mercados regionales son el negocio principal de los productores de acero.

El **Polvo de Acería** es un conjunto de partículas sólidas que son recogidas en las instalaciones de filtración de los humos que se producen durante las operaciones de fusión de chatarra y soplado del caldo dentro del proceso de obtención del acero en horno de arco eléctrico, siendo aproximadamente un 2% de la cantidad del acero producido de esta forma (Salighoglu y Pinarli, 2008; Sebag et al., 2009). Además, más del 45% del acero total es producido a través de hornos de arco eléctrico (Salihoglu et al, 2007), aunque depende si son aceros comunes o especiales. Los aceros inoxidables se fabrican en horno eléctrico, sin embargo, el reciclado de polvos de acero inoxidable no es tan frecuente como el de acero común.

La cantidad y el tipo de las partículas emitidas por los hornos eléctricos dependen de muchas variables. Se estima que el 75% de todas las emisiones se produce en la primera mitad del proceso, oscilando la cantidad de polvo emitido entre 12 - 14 kg de polvo por Tm de acero. La generación mundial de polvos de acería de horno de arco eléctrico se estima del orden de 3,7 millones de toneladas por año y se espera que aumente su producción (Barreneche et al., 2013). Las plantas Europeas

generan entre 500.000 y 900.000 toneladas de polvo por año. Los mayores generadores son Italia (170.000 tm/año), Alemania (160.000 tm/año), Francia (140.000 tm/año) y España (115.000 tm/año). Del orden de 700.000-800.000 tm/año de polvos son generados en Estados Unidos de América, cuya producción aumenta cada año un 4-6% (Laforest y Duchense, 2006; ICEX, 2007; Salihoglu et al., 2007; Sebag et al., 2009).

1.2. MÉTODOS DE GESTIÓN DE POLVO DE ACERÍA

Existen diversos tipos de tratamientos y sistemas de gestión para el polvo de acería, tanto si se pretende disminuir su toxicidad hasta hacer viable su depósito como si se quiere reciclar o reutilizar. Las principales vías de gestión para este tipo de residuos son la valorización de óxido de cinc a través del proceso Waelz, los procesos de solidificación/estabilización o sólo estabilización como pretratamiento al vertido (Fernández-Olmo et al., 2007; Fernández Pereira et al., 2007; Laforest y Duchesne, 2007; Ruiz-Labrador et al., 2009) o la valorización en cementos (Hekal et al., 2013), asfaltos (Alsheyab y Khedaywi, 2013), cerámicos (Andrés et al., 2004) y materiales poliméricos para retención térmica y acústica (Barreneche et al., 2013). Por otro lado, a pesar del alto nivel de óxidos de hierro que contienen, el reciclado directo en alto horno o en horno de arco eléctrico prácticamente no se lleva a cabo debido a potenciales problemas operacionales.

En la figura 1 se muestra el destino de los polvos de acería generados en las plantas de la UE (Elías, 2009) y en la tabla 2 se presenta la cantidad de polvo de acería generada y el porcentaje del mismo que se procesa a través del método Waelz, así como las principales vías de gestión para el resto para diferentes países de la Unión Europea (EUROFER, 2010). Se puede ver como Dinamarca gestiona todo el polvo que genera y no deriva nada a vertedero, mientras que UK está en el extremo opuesto. También Austria, Suiza, Benelux y Alemania gestionan en torno al 80% del polvo generado mediante el proceso Waelz, depositando el resto en vertedero.

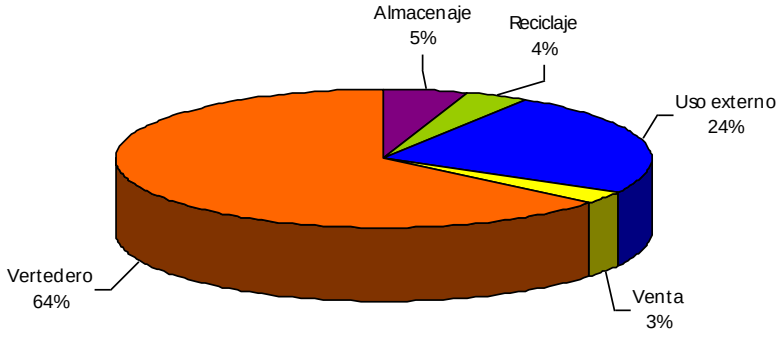


Figura 1. Destino de los polvos de acería generados en las plantas de la UE

Tabla 1. Cantidad de polvo de acería generado y porcentajes de gestión.

Estado	Cantidad (toneladas/año)	Proceso Waelz (%)	Gestión del resto
Austria y Suiza	30000	83	Vertedero
Benelux	65000	85	Vertedero
Dinamarca	12000	100	-
Francia	90000	33	Vertedero
Alemania	150000	70	Vertedero y relleno
Italia	180000	44	Vertedero y reciclado
Escandinavia	30000	33	Vertedero y reciclado
España y Portugal	120000	20	Vertedero
UK	65000	2	Vertedero
Total	**730000**	**45**	

1.3. VERTEDEROS EN EL MARCO EUROPEO

Si se considera como referencia el ámbito de la Unión Europea (UE), las últimas tendencias en la gestión de RP muestran un acercamiento gradual hacia posiciones que restringen la creación de vertederos a favor del reciclado y valorización y la aplicación de tecnologías de tratamiento más aceptables desde un punto de vista ambiental, adoptando disposiciones relativas al vertido, que incluyen severas

condiciones para la vigilancia de los terrenos ya clausurados. La aparición de la Directiva 1999/31/CE sobre vertederos, transpuesta en España por el Real Decreto 1481/2001, supuso un cambio cualitativo en la gestión de los vertederos en Europa. En el año 2007 existían 207 vertederos de residuos no peligrosos, 194 de residuos inertes y 14 de residuos peligrosos, pero conforme pasan los años se observa que se van reduciendo el número de vertederos (Elías, 2009); esta será la tendencia previsible a medida que los métodos de separación previa y reciclaje vayan siendo más eficaces económica, tecnológica y medioambientalmente.

Con respecto a la adecuación de los vertederos, el RD 1481/2001 estableció que las autoridades competentes deberían haber tomado las medidas necesarias para que, como muy tarde el 16 de julio de 2009, todos los vertederos a los que se les hubiese concedido autorización o estuvieran en funcionamiento a la entrada en vigor del presente Real Decreto, no continuaran operando, a menos que cumplieran los requisitos establecidos en el mismo. Sin embargo, en muchos países sigue existiendo un número considerable de vertederos ilegales y de vertederos que no cumplen con los requisitos establecidos en el RD 1481/2001. En España, como una medida para paliar esta situación, a finales de 2009 se aprobó el Real Decreto 1823/2009, que tiene como finalidad la concesión de subvenciones a determinadas Comunidades Autónomas con el objeto de promover el cumplimiento de la legislación de vertederos, incluyendo la clausura de vertederos ilegales y la captación de biogás en vertederos en funcionamiento. Por otro lado, el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2008-2015, prevé promover actuaciones de interés general, de carácter innovador y que se consideran prioritarias para fomentar cambios en la gestión de los residuos, señalando entre otras la captación y aprovechamiento de biogás en vertederos de RSU, la erradicación del vertido ilegal y la realización de proyectos de recogida selectiva y de reciclado.

Procedimiento de Admisión de Residuos en Vertederos

El procedimiento de admisión de residuos en vertederos viene recogido en el punto 1 del anexo de la Decisión del Consejo de 19 de diciembre de 2002, 2003/33/CE

(DOCE, 2003) por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CE (DOCE, 1999). Dicho procedimiento establece una jerarquía de tres niveles para la determinación del comportamiento de lixiviación, que a continuación se citan.

- **Ensayos de caracterización básica:** proporcionan información básica sobre el residuo para poder comprender el comportamiento del mismo en los vertederos. Evalúa los residuos respectos de los valores límite de admisión y se detectan las variables principales para las pruebas de conformidad y opciones para la simplificación de éstas mediante una reducción significativa del número de componentes que deben medirse. Si la caracterización básica de un residuo muestra que éste cumple los criterios para una clase de vertedero, el residuo se considerará admisible en esa clase de vertedero. En caso contrario, el residuo no será admisible en esa clase de vertedero.
- **Ensayos de conformidad:** la función de estos ensayos es comprobar periódicamente los flujos de residuos generados con regularidad. Sólo es necesario examinar, en este nivel, los parámetros críticos que determine la caracterización básica. El examen deberá demostrar que el residuo cumple los valores límite en lo que se refiere a los parámetros críticos. Las pruebas efectuadas para determinar la conformidad serán uno o varios ensayos de lixiviación. En la normativa de vertido (DOCE, 2003) se establecen los siguientes: uno de columna o percolación, prEN 14405, y dos de equilibrio, EN 12457/1-4.
- **Verificación in-situ:** se trata fundamentalmente de una inspección visual del residuo antes y después de su descarga en vertedero, examinando a su vez la documentación reglamentaria, comprobando que es el mismo residuo que ha sido sometido a la caracterización básica y a las pruebas de conformidad.

Los criterios de admisión de residuos son establecidos en la Decisión 2003/33/CE (DOCE, 2003) para tres tipos de vertederos, vertederos para residuos peligrosos; vertederos para residuos no peligrosos; y vertederos para residuos inertes, pero no propone criterios para la admisión de residuos solidificados/ estabilizados o sólo estabilizados. Se interpreta que este tipo de residuos deberían deponerse en

vertedero de residuos no peligrosos, pero de momento no está regulado, ya que a la Unión Europea en su momento le resultó imposible establecer valores debido a la falta de información que relacione la eliminación de residuos S/E en monovertederos con el impacto medioambiental para un nivel dado de cumplimiento.

En este sentido, la Comisión Europea decide que es necesario obtener más información antes de establecer criterios para este tipo de vertederos, por lo que durante este tiempo los Estados Miembros son los encargados de llevar a cabo los controles reguladores para la deposición de residuos S/E. Actualmente existen numerosos estudios acerca de este tema para responder a la demanda de conocimiento sobre el comportamiento de residuos S/E en un vertedero que reúna las características de "sostenibilidad", es decir las emisiones deben reunir los estándares de calidad aceptable para que los reciba el medio (Dijkstra et al., 2006a).

1.4 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN Y MODELADO GEO-QUÍMICO

La **lixiviación** es el proceso por el cual contaminantes orgánicos o inorgánicos, son liberados de una fase sólida a una fase acuosa. Para tomar decisiones respecto al uso, tratamiento y/o vertido de residuos y subproductos industriales, residuos de la construcción y materiales secundarios se necesitan referencias objetivas, y a ser posible numéricas de los impactos ambientales que las distintas alternativas generan. Los ensayos de lixiviación pueden contribuir decisivamente en este aspecto. En general, el contenido total de un contaminante no es lo decisivo sino su capacidad de ser incorporado a las aguas, es decir la lixiviación. Cuando el residuo sólido considerado entra en contacto con el agua, algunos de sus constituyentes se disolverán parcial o totalmente en ella creándose un extracto o lixiviado.

La figura 2 ilustra las diferencias entre los conceptos de concentración total de un componente, cantidad potencialmente lixiviable de ese componente, y la cantidad realmente lixiviable, es decir, la "movilidad".

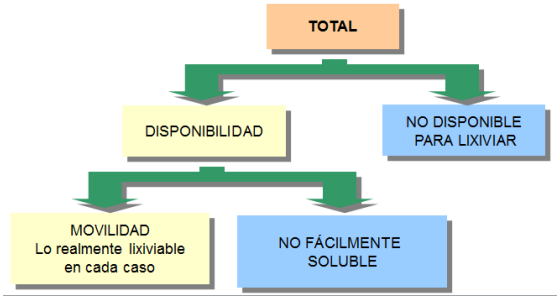


Figura 2. Distribución de los contaminantes al lixiviar

A continuación, en la figura 3 podemos observar un ejemplo de cómo se presentan los datos de lixiviación, de esta forma se entiende bien la diferencia entre solubilidad (constante con la relación L/S en mg/L) y disponibilidad (constante en mg/kg). En el caso de la disponibilidad, ésta es constante y no varía para os diferentes valores de pH, mientras que por el contrario en el caso de la solubilidad depende del pH y de la cantidad de líquido en la muestra.

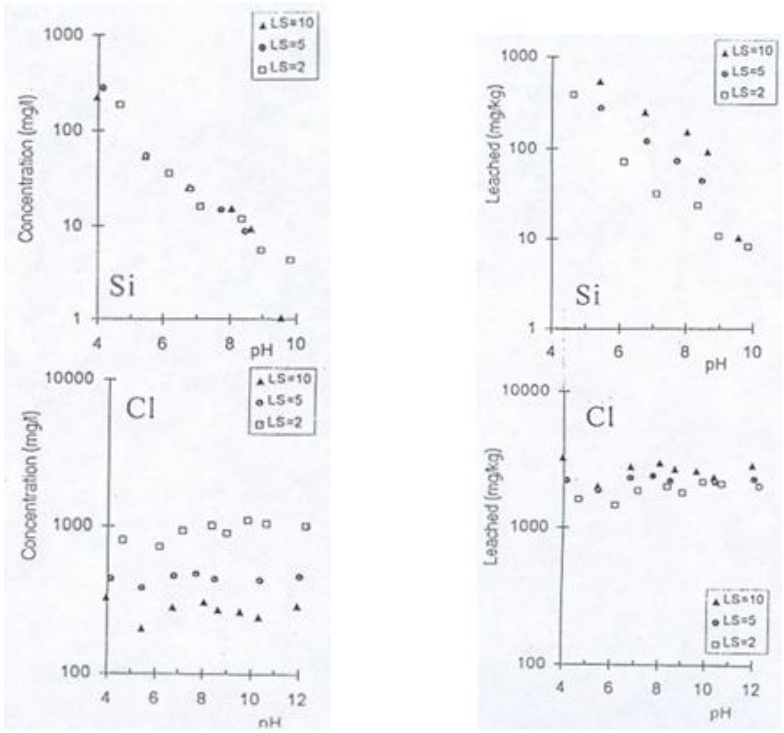


Figura 3. Presentación de los datos de lixiviación (Van der Sloot et al., 1997).

Los factores más influyentes en el fenómeno de lixiviación pueden ser físicos (propiedades de las partículas, flujo a través, grado de saturación, cambios físicos en

los materiales por envejecimiento/mineralización, equilibrio local) o químicos (pH, complejación, potencial re-dox o procesos de precipitación o sorción).

Dentro de los factores físicos y químicos, el pH es el que más influye, fundamentalmente en el caso de metales. Sin embargo, el resto de factores pueden alterar esta influencia, tal y como se observa en la figura 4. En la figura 5 podemos ver como se clasifica el comportamiento del contaminante en función de la curva que se forma al representar la concentración en mg/L frente al pH.

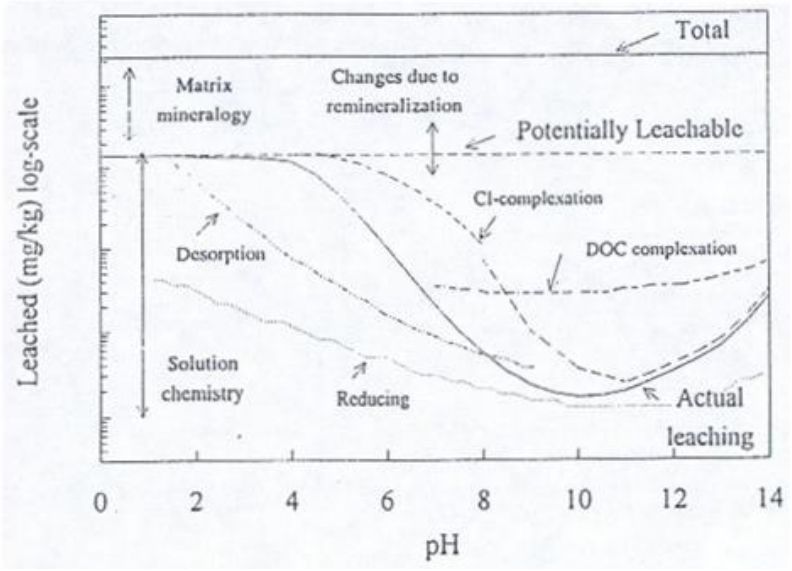


Figura 4. Factores que controlan la lixiviación (Van der Sloot et al., 1997).

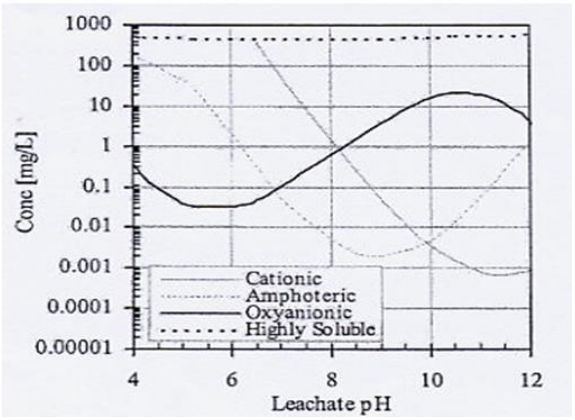


Figura 5. Tipos de contaminantes en función del pH (Van der Sloot et al., 1997).

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 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. Los principales fenómenos químicos son los siguientes (Cornelis, 2008):

- Reacciones de solubilidad: ej) $Pb(OH)_{2(s)} \leftrightarrow Pb^{+2} + 2OH^-$
- Reacciones de hidrólisis: ej) $Cr^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_2^+ + H^+$
- Reacciones de asociación iónica: ej) $Cd^{2+} + Cl^- \leftrightarrow CdCl^+$
- Reacciones de intercambio iónico: ej) $Ca - X + Mg^{2+} \leftrightarrow Mg - X + Ca^{2+}$
- Reacciones Redox: ej) $4FeS + 9O_2 + 4H^+ \leftrightarrow 4Fe^{3+} + 4SO_4^{2-} + 2H_2O$
- Reacciones de adsorción química: ej) $-SOH + AsO_4^{3-} = -SOAsO_4^{2-} + H^+$

Además, en el modelo geo-químico se tienen en cuenta la entalpía de las reacciones con el objeto 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.

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 interface muy fácil de utilizar, bajo Windows, con una gran 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).

El modelado geo-químico es una herramienta muy utilizada en la lixiviación de residuos, suelos y sedimentos (Coz et al., 2004b; Dijkstra et al., 2006a; van der Sloot et al., 2007; Qu et al., 2008; Karamalidis y Voudrias, 2009; Peyronnard et al., 2009a y b; Payán et al., 2012a y b; van der Sloot y Kosson, 2012). Con el objetivo de llevar a cabo

un buen modelado del comportamiento de lixiviación, deben conocerse los siguientes datos: concentración total y/o disponibilidad de los principales elementos y compuestos de interés en la matriz; información mineralógica de las principales fases de la matriz; estudio exhaustivo del comportamiento de lixiviación en función de los príncipales factores (pH, potencial redox o grado de carbonatación).

1.5. MARCO DEL PROYECTO

La producción mundial de polvo de acería es muy elevada y este además está constituido por óxidos metálicos de composición variable que hacen necesario su tratamiento puesto que este residuo está catalogado como peligroso y tóxico debido a los lixiviados que solubilizan sus metales pesados. Por ello vamos a estudiar cuales son las diferentes vías gestión para el polvo de acería, realizando un modelado geoquímico y estudiando el comportamiento de lixiviación de los elementos prioritarios.
Es importante conocer la influencia del pH en un amplio rango de pH asegurando así el comportamiento geoquímico de unas fases concretas.

1.6. OBJETIVOS

El presente proyecto tiene como objetivo el estudio de la lixiviación de los principales componentes peligrosos del residuo en sus diversas formas de gestión. Para su estudio se realiza un modelado geoquímico usando el programa Visual Minteq, el cual nos permite conocer las fases acuosas presentes durante la lixiviación y el comportamiento del mismo a diferentes pH, consiguiendo así una predicción del comportamiento del residuo en las diferentes líneas de gestión. Para abordar estos objetivos se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Comparación de las diferentes formas de gestión de polvo de acería.
- Comparación del comportamiento de los metales prioritarios en las diferentes formas de gestión mediante los resultados de lixiviación en función del pH.
- Identificar las fases más importantes que forman los elementos a estudio en función de la gestión.

MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES Y DATOS DE PARTIDA

En general los polvos de acería están compuestos por tres grupos de partículas: partículas producidas por separación mecánica de la escoria, inclusiones no metálicas generadas por la expulsión de gotas de metal líquido hacia la atmósfera del horno y partículas de metales volátiles. Es en este último tipo de partículas en las que vamos a centrar nuestro estudio, concretamente en los elementos Zn, Pb y Cd (Fernandez-Olmo et al, 2007; Barna et al, 2000).

Nuestros resultados experimentales de partida son:

1. **Polvo de acería**, sin ser sometido a ningún tipo de tratamiento. Este material se obtuvo de la empresa ubicada en el Norte de España dedicadas a la producción de acero Global Steel Wire.
2. **Polvo de acería estabilizado**, el residuo ha sido estabilizado a través de un proceso industrial utilizando aglomerantes hidráulicos, tanto de carácter comercial como residual, antes de ser depositado en un vertedero. Las muestras de partida han sido facilitadas por una empresa de gestión de residuos situada en Cantabria. Desconocemos la composición de la materia residual (Fernández-Olmo et al., 2007; Ruiz, 2013).
3. **Polvo de acería en matriz cerámica**, en este caso el residuo está ya valorizado. Este material está destinado a la fabricación de ladrillos caravista (Cerámica de Cabezón S.A.).
4. **Escoria Wealz** procedente del reciclaje y recuperación del zinc y plomo (Barna et al., 2000).

2.2. MODELADO GEO-QUÍMICO.

El software seleccionado para realizar el modelado geo-químico es el ***Visual MINTEQ 3.0*** (Gustafsson, 2010). Este es un modelo geoquímico de equilibrio termodinámico, el cual es capaz de calcular el equilibrio de especiación química en medios acuosos, particionamiento de la fase gaseosa, estados de saturación de la fase

sólida, precipitación y disolución de metales. El programa cuenta con una base de datos, la cual contiene un conjunto de componentes predefinidos que van desde iones libres, neutros y complejos cargados. Las reacciones para determinar la especiación se basan en las constantes de equilibrio K de la base de datos del programa para de esta manera calcula la especiación de iones, solubilidad y sólidos precipitados. Mayores detalles en la teoría del método y el procedimiento de modelación se pueden encontrar en el manual de usuario del programa (Allison et al. 1999; Gustafsson, 2010). El Visual MINTEQ es una herramienta de fácil manejo con respecto al resto de software y contiene una base de datos muy amplia en el caso del lixiviado de residuos, por lo que es una herramienta muy utilizada en bibliografía (http://vminteq.lwr.kth.se/).

Pasos a llevar a cabo para obtener los datos del modelado geo-químico

En la pantalla inicial del programa (figura 6) se seleccionan las unidades de concentración que nos interesan y las condiciones de temperatura y pH. En nuestro caso vamos a estudiar el comportamiento para un rango de pH de 1 a 13 y a temperatura ambiente.

Figura 6. Pantalla principal del software Visual Minteq.

Una vez definidas las condiciones de trabajo, se seleccionan las fases minerales a analizar (matriz sólida) y la cantidad correspondiente a cada especie (figura 7).

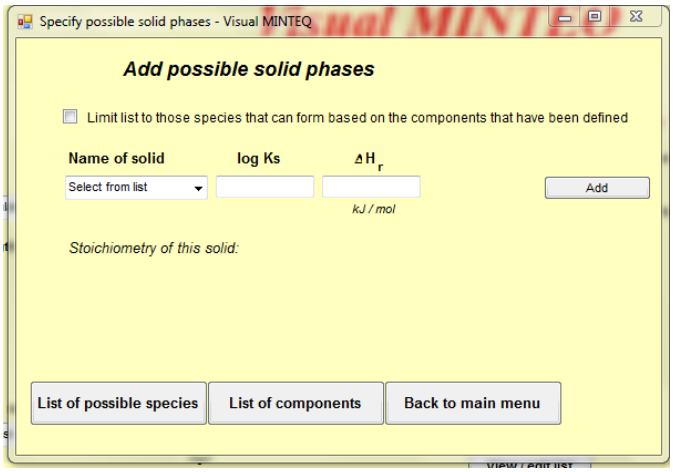


Figura 7. Pantalla selección de las diferentes fases sólidas posibles.

Introducimos el valor máximo de los datos experimentales (CNA) de cada especie y a continuación elegimos las características para construir el modelo con las variables que se quieren estudiar, el rango de valores y los resultados que se quieren obtener en el menú mutiproblema (figura 8).

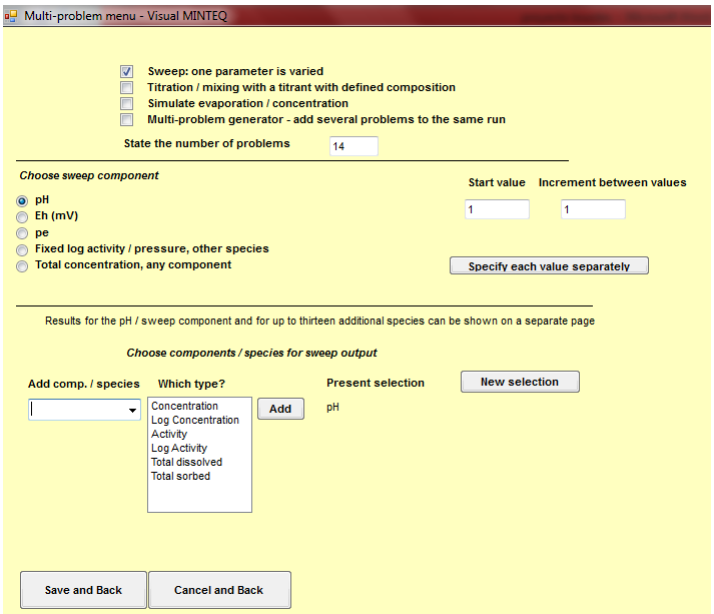


Figura 8. Menú multiproblema-Visual Minteq

Alcanzado este punto se ejecuta el programa y se abrirá una pantalla (figura 9), la cual muestra los resultados deseados (concentración disuelta en función del pH). Todos los resultados son fácilmente exportables a una planilla Excel.

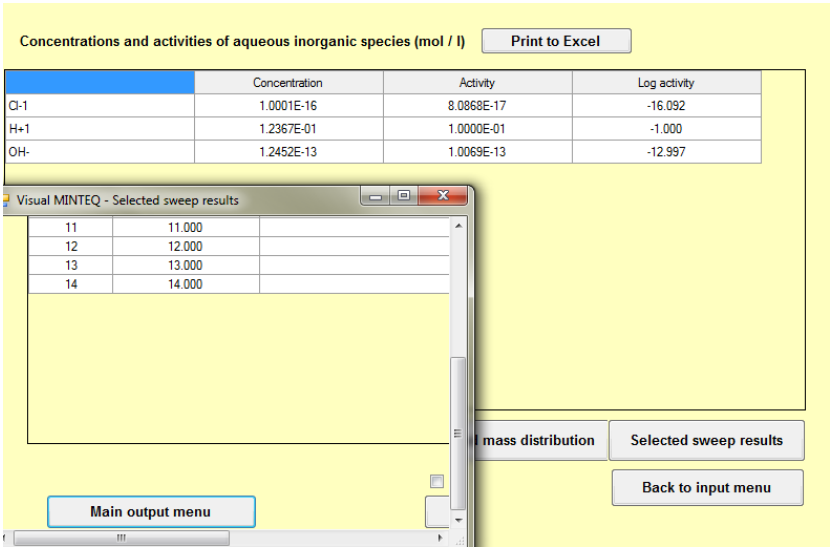


Figura 9. Pantalla de salida tras ser ejecutado el programa.

RESULTADOS

3.1. PROCESOS DE GESTIÓN DE POLVO DE ACERÍA Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.

En primer lugar se ha estudiado la composición del polvo de acería generado en una fábrica de acero común, cuyos datos están recogidos en la tabla 2, para a continuación poder comparar con los diferentes métodos de gestión seleccionados en el proyecto.

La composición química del polvo de acería ha sido estudiada por numerosos autores. Los polvos de acería son en su mayoría 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 como cromo, plomo, cinc, cadmio y níquel (Fuessle y Taylor, 2004; Laforest y Duchense, 2006; Salighoglu y Pinarli, 2008b; Maslehuddin et al., 2011; Cubukcuoglu y Ouki, 2012; Barreneche et al., 2013; Hekal et al., 2013). 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, en global se pueden distinguir dos tipos de polvo; los generados en la fabricación de aceros especiales (PE), donde la chatarra sufre una clasificación previa y la adición de diferentes aleaciones en función del tipo de acero a fabricar; y polvos procedentes 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.

Las propiedades físicas (granulometría) y la composición química (cantidades significativas de Pb, Cd o Zn) le confieren a los polvos de acería unas características especiales que pueden hacer de ellos graves agentes de contaminación ambiental (Barreneche et al., 2013) mediante algunos de los siguientes mecanismos: (i) arrastre y dispersión de partículas por el viento, procedente de los almacenamientos de las industrias productoras, durante el transporte o en los vertederos; (ii) arrastre y dispersión física de partículas por la lluvia; (iii) lixiviación de los componentes por agua de lluvia con la consiguiente contaminación de cauces de agua superficial y subterránea; (iv) lixiviación generalizada en los ríos cuando se produce un episodio de

contaminación ácida en los mismos; o (v) corrimientos y desplomos de vertederos sobre cauces de agua (Zamorano, 2012).

Tabla 2. Composición química de los polvos de acería generados en la fabricación de acero común y de aceros especiales (Elías, 2009).

Componente	**Alto contenido en carbón (PC)**	**Bajo contenido en carbón (PE)**
Fe_{tot}	25 – 50	30 – 40
SiO_2	1,5 – 5	7 – 10
CaO	4 – 15	5 – 17
Al_2O_3	0,3 – 0,7	1 – 4
MgO	1 – 5	2 – 5
P_2O_5	0,2 – 0,6	0,01 – 0,1
MnO	2,5 – 5,5	3 – 6
Cr_2O_3	0,2 – 1	10 – 20
Na_2O	1,5 – 1,9	n/a
K_2O	1,2 – 1,5	n/a
Zn	10 – 35	2 – 10
Pb	0,8 – 6	0,5 – 2
Cd	0,02 – 0,1	0,01 – 0,08
Cu	0,15 – 0,4	0,01 – 0,3
Ni	0,02 – 0,04	2 – 4
V	0,02 – 0,05	0,1 – 0,3
Co	0,001 – 0,002	n/a
As	0,003 – 0,08	n/a
Hg	0,0001 – 0,001	n/a
Cl	1,5 – 4	n/a
F	0,02 – 0,9	0,01 – 0,05
S	0,5 – 1	0,1 – 0,3
C	0,5 – 2	0,5 – 1
Basicidad	2,0 – 6,5	n/a
Humedad	6 – 16	n/a

Este potencial de contaminación condujo a que en EEUU y en la mayoría de los países Europeos, los polvos de acería fuesen considerados en la pasada década como residuos tóxicos y peligrosos, basándose en sus respectivas normativas vigentes, haciendo necesario el control de su deposición en vertederos especiales o el envío a plantas de tratamiento (Alsheyab y Khedaywi, 2013). Actualmente en el marco legislativo Europeo están considerados como residuos peligrosos de acuerdo a la lista europea de residuos con el código 10 02 07*, residuos sólidos, del tratamiento de gases, que contienen sustancias peligrosas (BOE, 2002) y dentro del marco español, en la Ley de Residuos y Suelos Contaminados 22/2011 está considerado con la siguiente codificación: Q9 // D9 // S25 // C18/7 // H13/5 // A212 // B3110 (Miguel León, 2003). En EEUU están clasificados por las agencias de control medioambientales como residuos peligrosos de Clase I, Código K061, siendo el Pb, Cd y Cr (VI) las especies consideradas más peligrosas, mientras que el Zn debido a su cantidad, relativamente grande, es el compuesto más valioso (Elías, 2009).

Valorización del óxido de cinc

Es uno de los métodos de gestión de polvo de acería más satisfactorios desde el punto de vista ambiental, ya que una extraído el cinc y el plomo, permite el reciclado de la matriz en la industria del acero.

Todos los procedimientos pirometalúrgicos propuestos contemplan una fusión reductora que conduce a la obtención de una escoria, mientras que el cinc y plomo se volatiliza y generalmente se recogen como óxidos en forma de vapor. El producto obtenido, se destina para venta directa o introducirlo en procesos de refinado posteriores. La mayoría de estas instalaciones están basadas en tecnología de horno rotatorio Waelz, las cuales para ser viables técnica y económicamente trabajan a gran escala y por lo tanto los polvos deben ser recogidos de numerosas fuentes y transportados a plantas de procesado relativamente grandes, y sobre todo, se requiere, que los polvos tengan alto contenido de zinc (> 15%) y plomo. Esta es la razón principal por la que este tipo de procesos no pueden ser utilizados para tratar todos los polvos de acería generados en hornos de arco eléctrico.

El denominado proceso de Waelz es el proceso más usado actualmente para el tratamiento de polvos de acería que se han de someter al citado proceso hidrometalúrgico o pirometalúrgico. Dicho proceso se centra en la concentración de óxido de zinc de los polvos hasta obtener un nuevo óxido de zinc que se denomina óxido de Waelz.

En la tabla 3 se recoge la composición química de esta escoria (Barna et al, 2000). El óxido de Waelz contiene 54-56% de Zinc y, de hecho, es una mezcla consistente en óxido de zinc, óxido de plomo, otros óxidos de metales volátiles y, que, sobre todo, incluye la mayor parte del cloro y del flúor presente en los polvos, así como cualquier polvo de < 1 mm arrastrado por los gases de salida del horno. Este proceso se lleva a cabo en un horno rotativo inclinado en el que entra una mezcla de polvos y coque fino así como, si es necesario, aditivos tales como óxido de calcio y arena para conseguir el movimiento rotativo. Mediante la adición de una contracorriente de aire se generan reacciones de combustión - reducción - oxidación a una temperatura de 1250º C.

Desde un punto de vista ambiental y especialmente en los países más desarrollados los procesos de tratamiento de polvos de acería comúnmente usadas persiguen principalmente la recuperación de 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 en estos países. Cuando la chatarra galvanizada es usada en hornos de arco eléctrico la mayoría de cinc procedente de la chatarra galvanizada termina en el polvo y gases debido a su baja solubilidad en el acero y escoria fundida, y especialmente porque la presión de vapor del cinc es mayor que la presión de vapor del hierro a las temperaturas de fabricación del acero. El cinc vapor sale del horno junto a otros gases o compuestos particulados generando durante las reacciones de fabricación de acero, ZnO y $ZnFe_2O_4$ (ferrita de zinc). El problema es que el cinc no sale solo, otros elementos se evaporan y son recogidos en los sistemas de depuración de gases, como se ha indicado anteriormente, originando los citados polvos de acería (Elías, 2009). Otro método de tratamiento es la valorización por vía pirometalúrgica o hidrometalúrgica o híbrido de ambos. El objetivo

de tratamiento es extraer metales no férreos como cinc y plomo para permitir el reciclado de la matriz en la industria del acero y evitar la deposición de los mismos.

Tabla 3. Composición química escoria Waelz.

Componentes mayoritario (% masa)	**M1**	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**
Al_2O_3	7.07	3.82	4.80	2.30	2.66
CaO	7.58	15.3	7.70	13.10	23.50
Cr_2O_3	0.23	0.12	0.13	0.06	0.53
Fe	17.20	24.90	23.20	23.30	6.21
FeO	6.62	3.47	6.75	21.50	39.70
K_2O	0.29	0.11	0.22	0.23	0.23
MgO	4.55	2.52	3.00	2.50	3.85
MnO	2.46	3.00	2.50	3.30	4.94
Na_2O	0.41	0.39	0.51	0.42	0.92
SiO_2	31.40	37.30	26.90	6.00	7.77
As	0.0141	0.0141	0.089	0.0400	0.0107
Cd	0.0007	0.0011	0.0002	0.0015	0.0015
Cu	0.49	0.32	0.40	0.29	0.32
Pb	1.07	0.36	1.55	1.60	4.22
Zn	2.38	0.24	3.77	3.20	0.35
S	2.03	0.75	0.80	0.97	1.12
C	5.33	2.12	7.60	8.70	5.85
Bi	0.39	0.48	0.40	2.60	3.52

Un inventario de los diferentes procesos existentes para el tratamiento de polvos de acería muestra que la mayoría de los procesos existentes están en fase de desarrollo o demostración, debido a ineficacias metalúrgicas y económicas, y solo unas pocas han dado lugar a procesos implantados comercialmente.

Mientras que los procesos pirometalúrgicos encaran los problemas, como el alto consumo de energía y la generación de residuos sin valor, a pesar de obtener un

alto rendimiento en la extracción de metales no férreos, los procesos hidrometalúrgicos suponen todavía una promesa para el futuro, a pesar de la enorme investigación realizada en este campo. Aunque este tipo de procesos podrían ofrecer una alternativa interesante para el reciclado del cinc, por presentar costes más bajos, siempre que la disolución del hierro sea controlada y la extracción del plomo o lixiviación de la ferrosita sea viable. Por consiguiente encontrar un proceso sostenible, económicamente y medioambientalmente, supone actualmente el mayor reto. La elección del proceso va a depender básicamente de las características del polvo, tamaño de partícula, número de elementos valorizables y de las fases mineralógicas, ya que indican la cantidad de constituyentes lixiviables. Por lo tanto una caracterización detallada se convierte en una herramienta fundamental para definir la estrategia de reciclaje más apropiada.

Incorporación en matrices cerámicas

Otra de las opciones es la incorporación en matrices cerámicas. La cerámica es una de las actividades más antiguas llevadas a cabo por el hombre. Esta industria ha ido evolucionando durante los siglos y hoy en día constituye una actividad industrial de primera magnitud en España. A pesar de su carácter artesanal este sector va acompañado de la más moderna tecnología *(Rincón, 2001).*

Por otro lado la gestión sostenible de residuos está basada en la jerarquía: reducir, reutilizar y recuperar.

La industria cerámica es una de las mayores consumidoras de recursos naturales debido al elevado volumen de materiales procesados (Acchar et al., 2009).
El número de empresas cerámicas ha ido descendiendo a lo largo de estos años, sin embargo la producción ha ido aumentando, sobre todo a partir de 1994, donde se produjo un significativo aumento hasta el año 2007.
Entre 2007-2012, se puede observar una tendencia a la baja en la producción de productos cerámicos que ha llevado a un descenso no sólo en el número de empleados sino en el número de empresas cerámicas. Esto hace, que a pesar de que el sector

cerámico sea un sector tradicional, reacio a realizar cambios en el proceso o en el producto, la situación actual de crisis, que sitúa los datos en los peores de los últimos treinta años, potencie y fomente la innovación en el sector; es decir, una forma nueva de actuar para obtener y generar valor, ya que la forma tradicional de proceder no produce los resultados anteriores.

El término ladrillo engloba un amplio número de productos basados en matrices arcillosas, que requieren una preparación, moldeo, secado y finalmente cocción en horno. A medida que la temperatura aumenta, se producen cambios tanto en la textura como en la mineralogía del material cerámico.

Trabajos de investigación llevados a cabo a lo largo de las dos últimas décadas han demostrado que la industria cerámica puede incorporar diferentes tipos de ***residuos industriales***, de carácter orgánico e inorgánico, sin producir detrimento de las propiedades finales del producto cerámico. Los estudios realizados están basados en el comportamiento tecnológico de formulaciones arcilla-residuo a diferentes temperaturas, con objeto de valorar la viabilidad técnica de la utilización de residuos concretos en la fabricación de productos de arcilla cocida. Las ventajas que presentan los residuos orgánicos frente a los inorgánicos es que generalmente los primeros son más baratos que los segundos y además aportan mayor poder calorífico durante la cocción. Sin embargo, las emisiones de dióxido de carbono son el principal inconveniente de los compuestos orgánicos porógenos. Los compuestos de naturaleza inorgánica, sin contenido en carbonatos, producen menos emisiones de dióxido de carbono, pero pueden requerir una mayor cantidad de agua de moldeo a la pasta cerámica para alcanzar la misma plasticidad (Magãlhaes et al., 2004).

El objetivo de la incorporación de ***flujos de materia orgánica*** en el material cerámico es la producción de materiales de construcción aligerados, debido a la formación de poros durante la cocción (Demir, 2008 y 2006). En la fabricación de ladrillos ligeros se ha empleado materiales combustibles que tienen la capacidad de formar un sistema poroso mientras se controle la temperatura de cocción, la cantidad de poros y el tamaño de partícula.

La adición de ***materiales residuales inorgánicos*** con contenidos metálicos a la matriz cerámica puede favorecer la formación de la fase líquida que, reduce la porosidad de la pieza cerámica y puede incorporar los componentes a la matriz (Little et al., 2008). Materiales residuales como residuos con alto contenido en boro (Chistogerou et al.,2009; Abali et al., 2007; Kavas, 2006; Uslu y Arol, 2004), o como escorias de la industria metalúrgica (Bantsis et al., 2011; Karamanova et al., 2011; Furlani et al., 2010; El-Mahllawy , 2008; Ozdemir et al., 2007; Jonker et al., 2005; Oliveira et al., 2004; Shih et al., 2004) aportan a la mezcla cerámica su capacidad como ***material fundente***, aumentando la cantidad de fase amorfa y alcanzando un aceptable grado de sinterización a una menor temperatura.

La utilización de residuos industriales, urbanos y agrícolas como materias primas secundarias en la industria de la construcción cumple todos los objetivos simultáneamente, además se ha observado que la incorporación de residuos en la fabricación de ladrillos tiene muchos efectos positivos en el proceso de fabricación y calidad del ladrillo.

La composición de los minerales arcillosos así como el proceso de producción de materiales cerámicos hacen de éste un método adecuado para la valorización de determinados materiales residuales. La procedencia y la composición del mismo influye directamente la proporción de material asimilable en el proceso.

De entre todo el abanico de materiales de construcción existentes, los basados en la ceramización y la vitrificación son lo suficientemente versátiles para permitir la incorporación de residuos o subproductos sin la necesidad de realizar cambios significativos en el proceso de producción, así como diferencias en las propiedades finales del producto cocido. Durante el proceso térmico, los componentes peligrosos pueden ser estabilizados debido a la descomposición de la materia orgánica, a la inmovilización de metales pesados en la matriz y a la transformación de componentes químicos complejos en materiales útiles potencialmente comercializables (Lin, 2006; Pinatti et al., 2006; Basegio et al., 2002).

Durante el proceso de cocción los materiales sufren una serie de modificaciones físicas y químicas que se traducen en variación de dimensiones, densidad, porosidad, propiedades mecánicas y composiciones de fase. En análisis rutinarios se determinan sólo los parámetros menos complejos: la variación dimensional, a través de la contracción, la variación de peso, la variación de porosidad, la variación de densidad, la absorción de agua y las resistencias a la flexión y/o la comprensión.

Podemos afirmar que un ladrillo con buenas características comerciales en un medio inerte puede incluir hasta un 20% de polvo de acería sin suponer un riesgo medioambiental. (Dominguez y Ullmann, 1996). Por este motivo vamos a estudiar el comportamiento de lixiviación del polvo de acería en matrices cerámicas, cuya composición se recoge en las tablas 4 y 5.

Tabla 4. Composición química mayoritaria de polvo de acería en diferentes mezclas.

Óxidos mayoritarios	PA	Arcilla	M1	M2	M3	M4	M5
SiO2	4.18	63.58	60.47	55.69	51.10	45.51	36.87
Al2O3	0.98	17.16	16.11	14.66	13.45	11.94	9.71
Fe2O3	33.36	6.06	9.88	12.19	15.06	18.72	20.59
K2O	1.40	3.08	3.04	2.96	2.87	2.85	2.64
CaO	6.71	0.57	1.55	2.15	2.68	3.48	3.89
MgO	2.38	0.97	1.22	1.34	1.49	1.69	1.74
Na2O	1.88	0.63	0.80	0.91	1.09	1.23	1.25
TiO2	0.094	0.85	0.797	0.733	0.675	0.605	0.498
MnO	2.42	0.072	0.362	0.562	0.783	1.072	1.255
P2O5	0.97	0.12	0.14	0.16	0.17	0.19	0.19
LOI	11.33	6.03	<0.01	0.28	0.20	0.29	0.48

Tabla 5. Composición química minoritaria polvo de acería en diferentes mezclas.

Elemento		PA	Arcilla	M1	M2	M3	M4	M5
Zn	259,000	162	2,010	14,200	40,800	99,000	159,000
Mn	15,100	1,040	1,030	2,120	3,810	7,040	10,300
Ba	477	599	721	719	691	697	639
Pb	23,000	24.2	676	2,150	2,070	2,850	4,690
Zr	23.0	236	224	210	191	173	138
Cr	2,040	33.60	118	271	529	948	1,460
Sr	128	100	114	118	118	126	122
V	53.00	107	101	98	101	92	82
Cu	2,030	22.10	40.60	216	471	806	1,170
Ce	7.64	52.20	29.10	28.00	24.40	26.00	28.70
Sn	382	0.67	14.90	11.60	16.10	32.60	25.20
La	0.6	23.50	13.80	13.50	11.30	12.20	13.50
Nd	1.85	25.40	13.20	13.10	10.80	12.20	12.90
Cd	260	0.25	4.77	18.80	25.00	34.60	54.90
As	39.50	20.30	11.60	10.00	14.60	8.00	11.90
Ni	150	32.40	8.20	23.80	45.00	78.60	108
Ga	58.80	5.11	4.45	10.20	17.50	33.10	47.60
Li	20.50	17.20	3.70	11.10	12.60	13.90	17.70
Rb	53.7	28.60	3.00	5.50	5.50	13.30	23.40
Sb	136	0.14	2.59	3.50	7.16	12.20	3.79
Mo	35.10	1.10	2.15	2.81	2.43	0.85	0.87
W	32.80	<0.10	1.20	0.50	0.70	1.20	0.70
Ag	63.40	<0.002	0.50	1.46	2.44	6.930	12.60
Bi	67.0	1.23	0.20	0.43	0.79	3.63	7.50
Se	38.70	0.50	<0.10	0.50	3.10	7.70	11.70

Polvo de acería estabilizado

A pesar de que la vía más satisfactoria desde el punto de vista ambiental es la valorización del óxido de cinc, la vía más utilizada sigue siendo la deposición en vertederos de residuos peligrosos después de un tratamiento de solidificación/estabilización. Estas tecnologías, también denominadas tecnologías de inertización, están basadas en un conjunto de operaciones fisico-quimicas que, mediante la utilización de aglomerantes y aditivos, reducen la movilidad y toxicidad de los contaminantes contenidos en los residuos (Conner, 1990; Conner and Hoeffner, 1998), generando un producto final que puede ser reutilizado o cuya deposición es admisible en depósitos de seguridad (Coz, 2001; Chacón, 2002; Chen et al., 2009; Coz et al., 2009; Stegemann y Zhou, 2009; Song et al, 2013; Voglar y Lestan, 2013). Estas tecnologías son de aplicación especialmente con residuos de carácter metálico, dando lugar a numerosas plantas de tratamiento industrial (Ruiz, 1998; Gómez, 2000; Viguri et al., 2001; Spence y Shi, 2005). Los aglomerantes más utilizados en el caso de utilizar este tipo de tecnologías para el polvo de acería, son aglomerante hidráulicos, estimándose el coste de tratamiento en aproximadamente 180 € por tonelada de polvo (Maslehuddin et al., 2011). Además, es muy probable que los costes en el vertido aumenten considerablemente en los próximos años debidos a nuevos criterios y legislaciones para su envío a vertederos sostenibles. En la UE sobre dos tercios de los polvos generados son depuestos en vertederos (Maslehuddin et al., 2011).

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 aglomerante 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. En la Unión Europea dos tercios de los polvos generados son depuestos en vertederos (Connery Hoeffner, 1998; Coz et al, 2009; Maslehuddin et al.,2011).

Tabla 6. Composición del polvo de acería estabilizado (PA/E).

Componente (% masa)	**M1**	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**Media**
SiO_2	4,81	6,65	3,36	2,75	6,03	4,72
Al_2O_3	1,06	1,30	0,79	0,79	1,23	1,03
Fe_2O_3	34,47	21,46	34,93	18,93	26,91	27,34
MnO	2,58	1,64	2,17	1,14	1,80	1,87
CaO	7,92	5,68	6,46	23,69	8,96	10,54
Na_2O	1,47	1,58	1,74	0,72	1,64	1,43
K_2O	0,99	1,39	1,23	0,54	1,23	1,08
TiO_2	0,09	0,11	0,06	0,05	0,11	0,08
P_2O_5	0,26	0,21	0,19	0,12	0,22	0,20
Na	0,44	0,51	0,56	0,24	0,48	0,45
Mg	1,30	1,05	0,99	0,62	0,79	0,95
Al	0,36	0,45	0,28	0,16	0,39	0,33
P	0,01	0,06	0,02	0,01	0,01	0,02
S	1,30	1,44	0,45	2,12	0,77	1,22
K	0,76	0,96	0,87	0,43	0,79	0,76
Ca	4,58	3,35	3,83	7,50	6,23	5,10
Ti	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Fe	14,70	13,60	16,10	5,24	10,50	12,03
LOI	19,85	30,05	17,75	16,64	17,33	20,32

3.2. RESULTADOS DE LIXIVIACIÓN DE POLVOS DE ACERÍA Y POLVOS DE ACERÍA GESTIONADOS

En este apartado del proyecto se han comparado los resultados de lixiviación del polvo de acería así como de las diferentes formas de gestión del mismo para poder decidir desde el punto de vista ambiental cuáles han sido los más satisfactorios y después realizar el modelado geo-químico. Para ello, nos hemos basado en los ensayos de dependencia de pH o neutralización ácida por darnos información de todo el espectro de pHs. Por otro lado, nos hemos basado en los tres contaminantes más estudiados, Pb, Cd y Zn (Fernandez-Olmo et al, 2007; Barna et al, 2000)

Resultados de plomo

En la figura 10 se muestran los resultados de plomo en función del pH. Además de los resultados de los diferentes materiales, se han representado los límites de vertido de acuerdo a la normativa Europea (LI: límite para vertederos de residuos inertes; LNP: límite para vertederos de residuos no peligrosos; LP: límite para vertederos de residuos peligrosos). En la tabla 7 se muestran los límites de vertido de acuerdo a la normativa. Con el obejto de comparar los resultados con el ensayo de lixiviación, se han seleccionado los límites a relación L/S 10, que coincide con la relación L/S del ensayo.

Tabla 7. Criterios de admisión de residuos en vertederos

	INERTES (mg/L)			NO PELIGROSOS (mg/L)			PELIGROSOS (mg/L)		
	L/S = 2	L/S = 10	Co	L/S = 2	L/S = 10	Co	L/S = 2	L/S = 10	Co
As	0,05	0,05	0,06	0,2	0,2	0,3	3	2,5	3
Ba	3,5	2	4	15	10	20	50	30	60
Cd	0,015	0,004	0,02	0,3	0,1	0,3	1,5	0,5	1,7
Cr	0,1	0,05	0,1	2	1	2,5	12,5	7	15
Cu	0,45	0,2	0,6	12,5	5	30	25	10	60

Hg	0,0015	0,001	0,002	0,025	0,02	0,03	0,25	0,2	0,3
Mo	0,15	0,05	0,2	2,5	1	3,5	10	3	10
Ni	0,1	0,04	0,12	2,5	1	3	10	4	12
Pb	0,1	0,05	0,15	2,5	1	3	12,5	5	15
Sb	0,01	0,006	0,1	0,1	0,07	0,15	1	0,5	1
Se	0,03	0,01	0,04	0,15	0,05	0,2	2	0,7	3
Zn	1	0,4	1,2	12,5	5	15	45	20	60

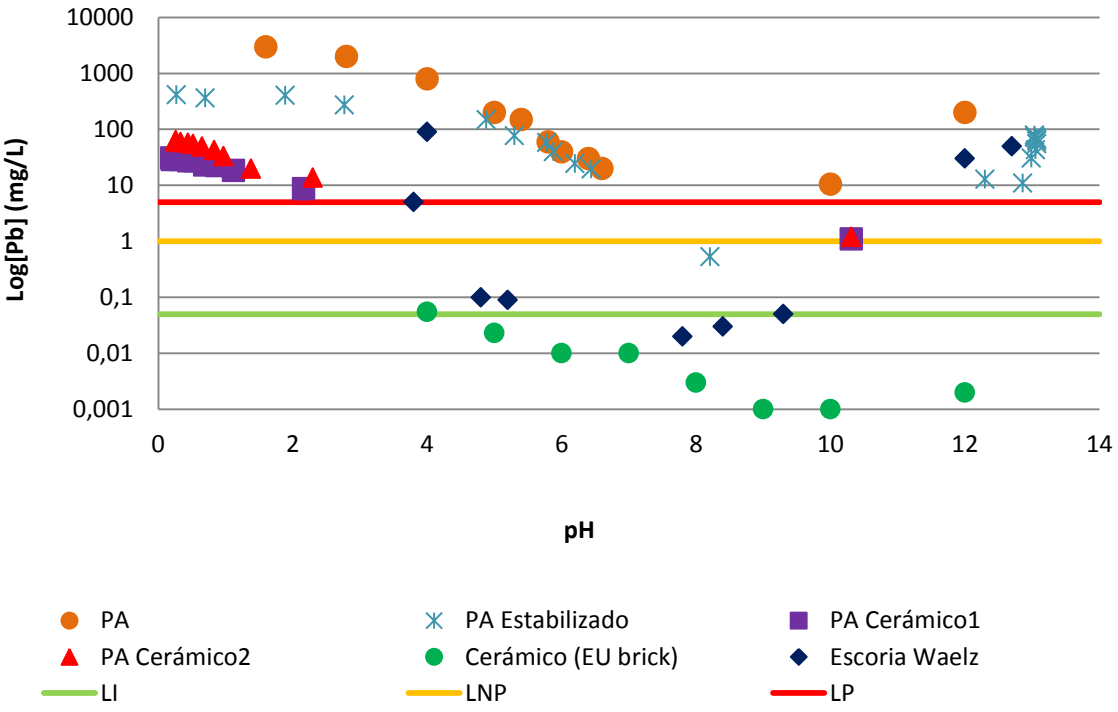


Figura 10. Resultados de plomo en función del pH para los datos experimentales obtenidos de bibliografía.

En el caso del plomo, se observa que existe una mayor disponibilidad de este elemento en el polvo de acería sin tratar seguido de cerca por el polvo de acería que ha sido estabilizado. Como era de esperar, en el caso del material cerámico (EU brick) la concentración del Pb es inferior al resto, considerándose en todo el rango de pH un residuo inerte.

En cuanto a la movilidad, con los valores que disponemos parece que es superior para el caso del cerámico que para el polvo de acería estabilizado. De todos los polvos de acería tratados el que menos movilidad presenta es la escoria Waelz.

Teniendo en cuenta los valores límites de residuos en vertederos representados en la figura 10, la concentración de plomo supera el límite de residuo peligroso en el caso del polvo de acería estabilizado, tanto a valores de pH ácidos como básicos; y en el polvo de acería valorizado en material cerámico (PA cerámico 1 y PA cerámico 2) en valores ácidos. Mientras que estos mismos a un pH entre 7 y 10, se consideran residuos inertes. La escoria Waelz se puede considerar inerte para todos los valores de pH estudiados. En el caso de cerámico comercial (EU brick) es inerte para todos los valores.

Resultados de cadmio

En la figura 11 se muestran los resultados de cadmio en función del pH. Además de los resultados de los diferentes materiales, se han representado los límites de vertido de acuerdo a la normativa Europea (LI: límite para vertederos de residuos inertes; LNP: límite para vertederos de residuos no peligrosos; LP: límite para vertederos de residuos peligrosos).

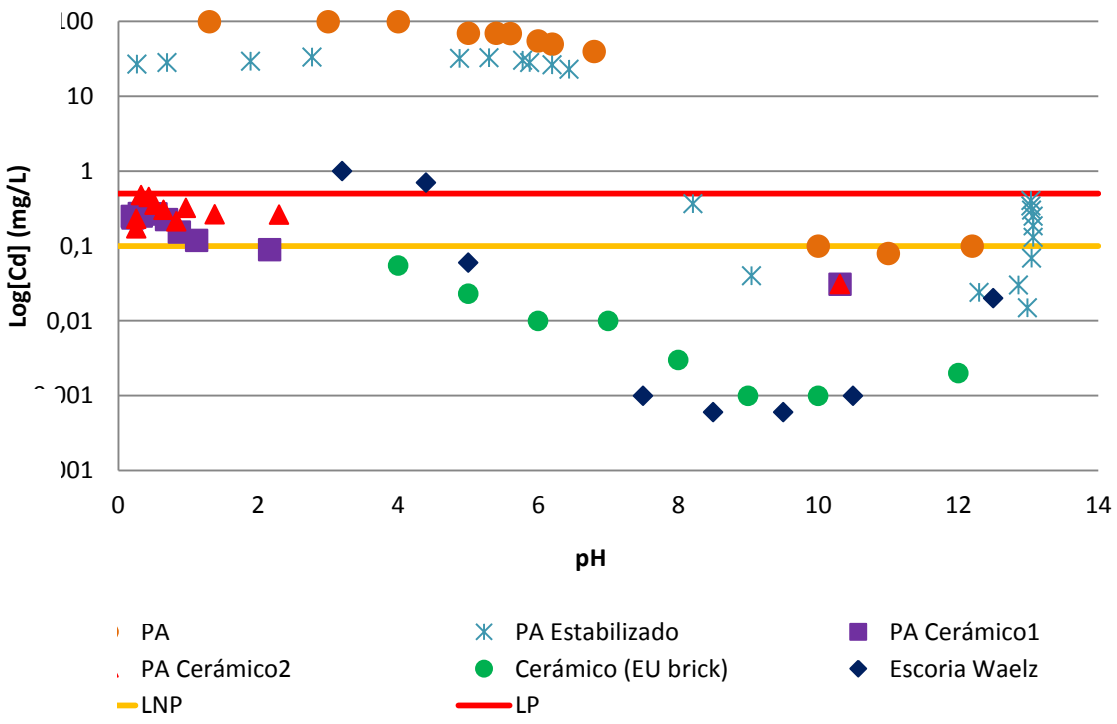


Figura 11. Resultados de cadmio en función del pH para los datos experimentales obtenidos de bibliografía.

En este gráfico se observan los diferentes valores de cadmio a diferentes pH y podemos llegar a la conclusión, que para este tipo de elemento la disponibilidad es muy superior para el caso del polvo de acería y el polvo de acería estabilizado respecto del polvo de acería introducido en una matriz cerámica.

En cuanto a la movilidad, con los datos que disponemos, parece ser que no existe una gran diferencia entre ambas muestras.

Como se observa en la figura 11 en ninguno de los caso el residuo puede considerarse inerte y nos movemos entre residuo peligroso a pH ácido y residuo no peligroso a pH básico tanto para el polvo de acería estabilizado como el valorizado en material cerámico.

Resultados de cinc

En la figura 12 se muestran los resultados de cinc en función del pH. Además de los resultados de los diferentes materiales, se han representado los límites de vertido de acuerdo a la normativa Europea (LI: límite para vertederos de residuos inertes; LNP: límite para vertederos de residuos no peligrosos; LP: límite para vertederos de residuos peligrosos).

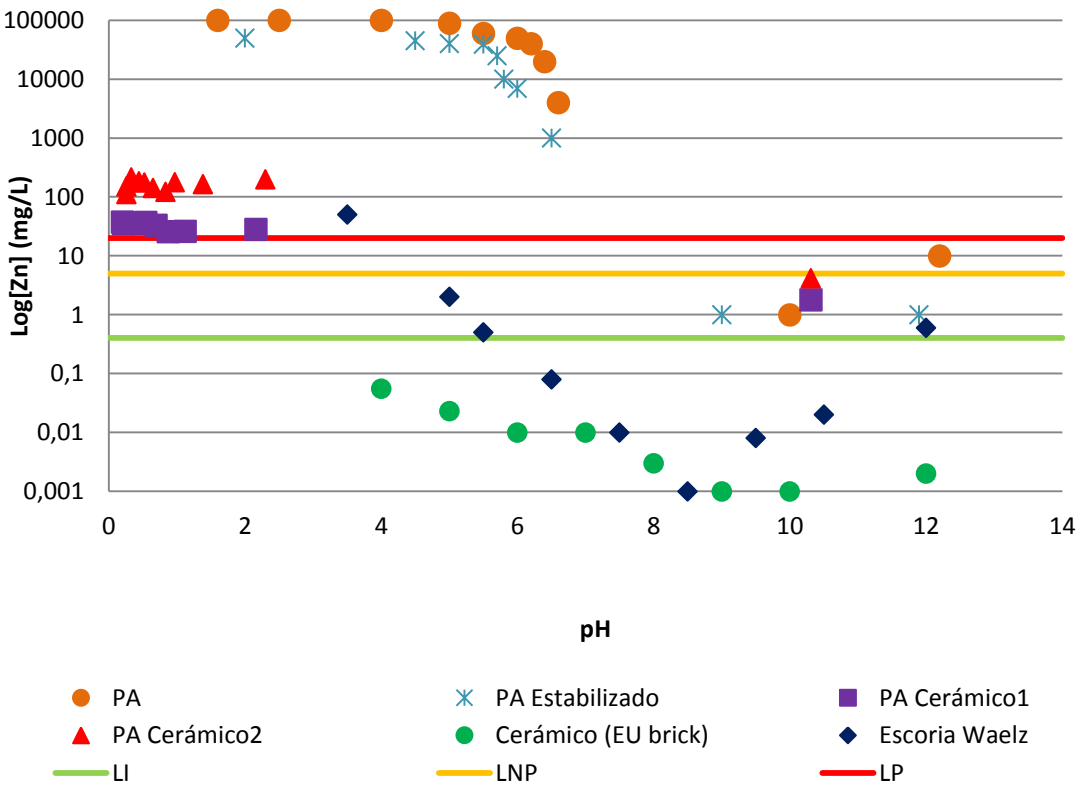


Figura 12. Resultados de cinc en función del pH para los datos experimentales obtenidos de bibliografía.

En el estudio de lixiviación para el caso del cinc, podemos observar que como en los casos anteriores, tanto la disponibilidad como la movilidad es mucho mayor para el caso del polvo de acería y polvo de acería estabilizado que en el caso del polvo de acería en matrices cerámicas (PA cerámico 1 y 2), de a escoria Waelz y que para el

cerámico comercial (EU brick). En este caso la inertización casi no influye en el contenido de cinc.

Como se aprecia en la figura 12, a pH menor que cuatro la concentración de cinc es muy elevada y el residuo supera el valor límite de residuo peligroso para todas las muestras de polvo de acería. Sin embargo a valores básicos el residuo se considera no peligroso en el caso del polvo de acería,del polvo de acería estabilizado y el polvo de acería en matrices cerámicas. En el caso de la escoria Waelz, este residuo es considerado inerte.

Por último, para el caso del cerámico comercial, se considera inerte para todos los valores salvo a pH inferior a seis, donde es un residuo no peligroso.

3.3. RESULTADOS DE MODELADO GEO-QUÍMICO

Se han comparado los resultados experimentales con los resultados del modelado geo-químico. Dado que las dos formas de gestión que mayores problemas generan en el vertido son los procesos cerámicos y los procesos de estabilización/solidificación, se ha decidido realizar la comparación en ambos casos.

A la hora de llevar a cabo el modelado geo-químico se han estudiado una gran cantidad de fases minerales: $Pb(OH)_2$, cerrusita, hidrocerrusita, $Pb_4O_3SO_4$, $Pb_3O_2SO_4$, $Pb2O(OH)_2$, Pb_2OCO_3, $Pb_3O_2CO_3$, PbO:0,3$H_2$0, $Zn(OH)_2$ (am), $Zn(OH)_2$ (beta), $Zn(OH)_2$ (delta), $Zn(OH)_2$ (épsilon), $Zn(OH)_2$ (gamma),hidrozincita, zincita, Cd metal (alpha), $Cd(OH)_2$.

En la tabla 8 se muestran las fases que han dado mejores resultados respecto a los experimentales para cada uno de los metales.

En todos los casos, las fases mayoritarias son óxidos, hidróxidos y carbonatos para Cd, Pb y Zn.

Tabla 8. Fases con mejores resultados en el modelado geo-químico.

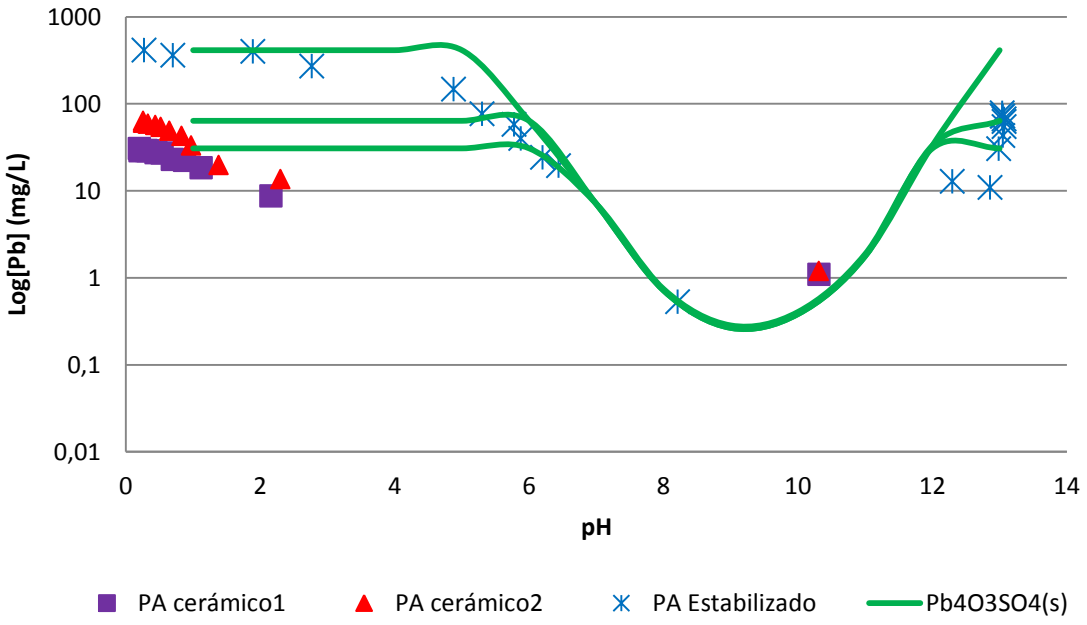
Fases minerales para el Pb	**Fases minerales para el Cd**	**Fases minerales para el Zn**
$Pb_4O_3SO_4$	$Cd(OH)_2$	$Zn(OH)_2$ (am)
$Pb_3O_2SO_4$		$Zn(OH)_2$ (beta)
		$Zn(OH)_2$ (delta)

A continuación se comparan los resultados obtenidos a partir del modelado con el Visual Minteq con los resultados de lixiviación para los productos cerámicos y el material estabilizado, referidos a los compuestos Pb, Cd y Zn.

Resultados de plomo

En la figura 13 se presentan los resultados de plomo. La mejor fase en este caso ha sido $Pb_4O_3SO_4$. Dado que los resultados de disponibilidad dependen del material con el que se han llevado a cabo los resultados de lixiviación, se han añadido los resultados de disponibilidad para cada uno de ellos (a la izquierda de la gráfica).

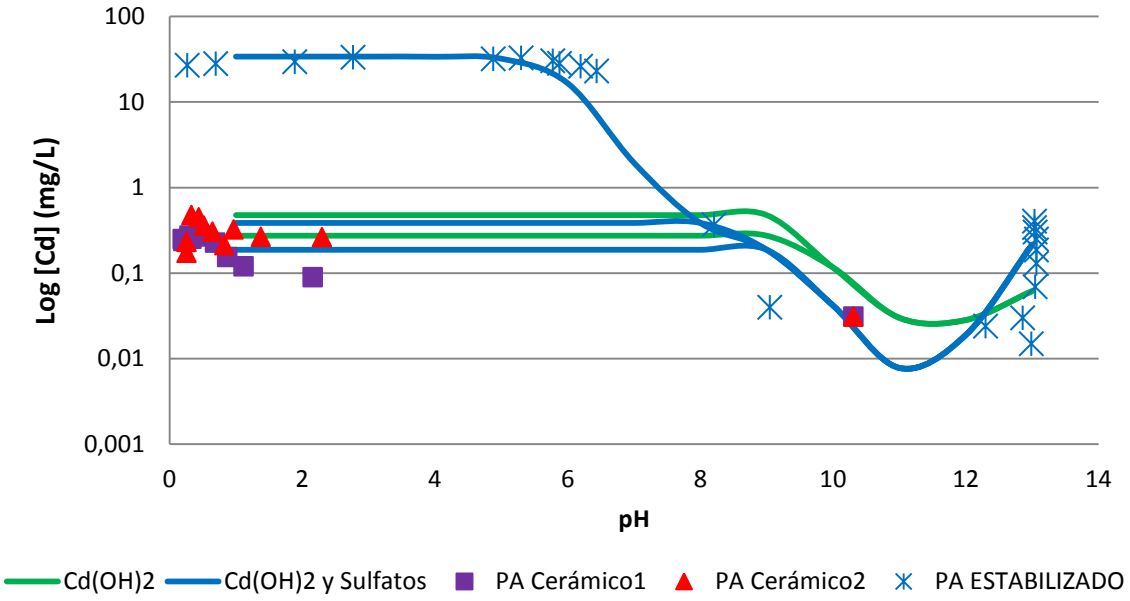
Ambas matrices y formas de gestión (cerámico y estabilizado) se pueden modelar con esta fase. Sin embargo, algunos resultados a pHs bajos en el caso de materiales cerámicos se observa una pequeña diferencia entre el modelo y los resultados experimentales.



En la figura 13 se observa la concentración del plomo a diferentes pH para las fases estudiadas a través del visual Minteq.

Resultados de cadmio

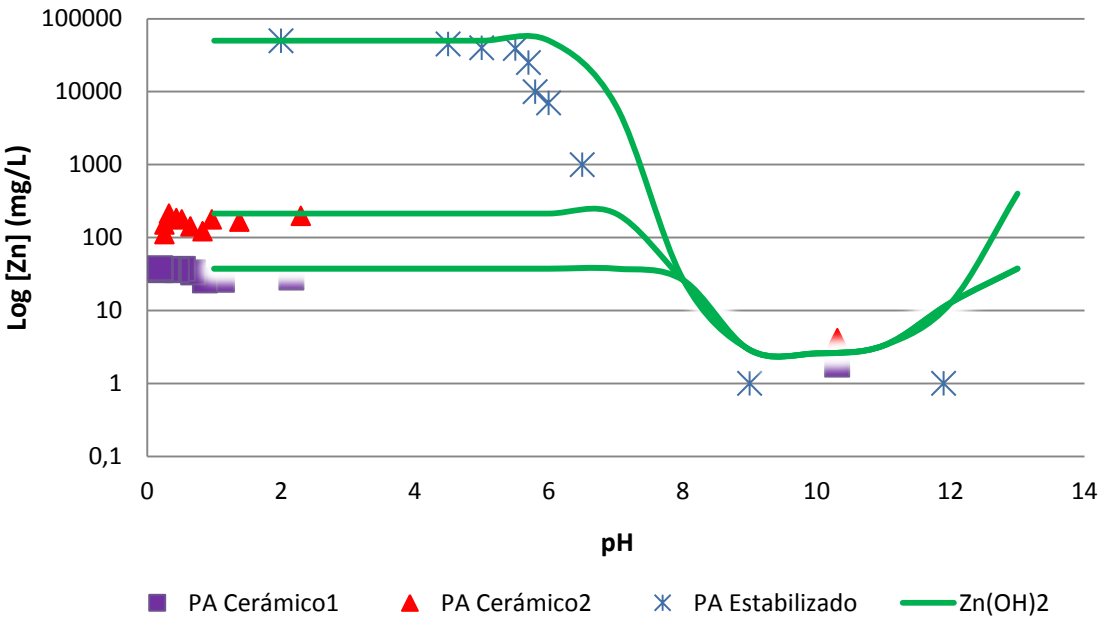
En la figura 14 se presentan los resultados de cadmio. En este caso, los mejores resultados se han obtenido añadiendo no sólo el hidróxido de cadmio sino también los sulfatos. Sin embargo, con el objetivo de estudiar la comparación con sólo hidróxido, se han añadido los resultados del modelado con esta única fase (en verde): Los resultados con sulfatos consiguen una menor movilidad de este contaminante, por lo que se recomienda que se añadan fases que contengan sulfato. De nuevo los resultados de disponibilidad dependen del material con el que se han llevado a cabo los resultados de lixiviación, se han añadido los resultados de disponibilidad para cada uno de ellos (a la izquierda de la gráfica).



En la figura 14 se observa la concentración del cadmio a diferentes pH para las fases estudiadas a través del visual Minteq.

Resultados de cinc

En la figura 15 se presentan los resultados de cinc. En este caso, los mejores resultados se han obtenido con hidróxido de cinc. De nuevo los resultados de disponibilidad dependen del material con el que se han llevado a cabo los resultados de lixiviación, se han añadido los resultados de disponibilidad para cada uno de ellos (a la izquierda de la gráfica).



En la figura 15 se observa la concentración del cinc a diferentes pH para las fases estudiadas a través del visual Minteq.

Como se observa en la figura 15, podemos aproximar los datos experimentales al modelo del hidróxido de cinc, el cual podemos verlo para diferentes valores de disponibilidad.

CONCLUSIONES

- Se han estudiado las formas de gestión de polvo de acería en función de los contaminantes: valorización del óxido de cinc, incorporación en matrices cerámicas y estabilización/solidificación para posterior vertido; estos son los métodos más utilizados y de ellos los que mayor concentración de contaminantes tiene la matriz sólida en cuanto a contenido son la incorporación en matrices cerámicas y la estabilización para vertido.

- Se han obtenido plomo, cadmio y cinc, como elementos prioritarios.

- Se ha estudiado la lixiviación de los elementos prioritarios en función del pH para las opciones de gestión seleccionadas.

    - En el caso del **plomo** existe una mayor disponibilidad para el polvo de acería sin tratar seguido muy de cerca por el polvo de acería estabilizado.

      Fijándonos en la movilidad podemos decir, que esta es superior para el polvo de acería incorporado en matrices cerámicas que para el polvo de acería estabilizado.

      El mejor método de gestión en cuanto a movilidad se refiere es la valorización de óxido de cinc, ya que la escoria Waelz es la que presente los valores más bajos, tal y como cabría esperar.

      En cuanto a la deposición en vertedero, fijándonos en los valores límite, podemos afirmar que el plomo se considera un residuo peligroso en el caso del polvo de acería estabilizado en un rango amplio de pHs y en el polvo de acería valorizado en material cerámico, únicamente para valores ácidos.En el caso de la escoria Waelz, se puede considerar inerte para todos los valores de pH estudiados.

- En el **cadmio**, al igual que sucedía para el plomo, la disponibilidad es muy superior para el caso del polvo de acería y el polvo de acería estabilizado respecto del polvo de acería introducido en una matriz cerámica.

  En cuanto a la movilidad, con los datos que disponemos, parece ser que no existe una gran diferencia entre ambas muestras.

  A la hora de clasificar este tipo de residuo, en ninguna ocasión puede considerarse inerte, siempre nos movemos entre residuo peligroso o no peligroso tanto para el polvo de acería estabilizado como el valorizado en material cerámico.

- En el **cinc**, como en los casos anteriores, tanto la disponibilidad como la movilidad es mucho mayor para el caso del polvo de acería y polvo de acería estabilizado que en el caso del polvo de acería en matrices cerámicas. Como cabe esperar, el método que mejor resultado presenta es de nuevo la escoria Waelz.

  Este tipo de residuo se clasifica como residuo peligroso para todas las muestras de polvo de acería a pH menor que cuatro; sin embargo, a valores básicos el residuo puede considerarse no peligroso en el caso del polvo de acería, del polvo de acería estabilizado y el polvo de acería en matrices cerámicas. En el caso de la escoria Waelz, este residuo es considerado inerte.

- Se han estudiado las fases de los elementos prioritarios en las dos opciones más restrictivas (productos cerámicos y el material estabilizado).

  - En el **plomo** la mejor fase ha sido $Pb_4O_3SO_4$. Ambas matrices y formas de gestión se pueden modelar con esta fase. Algunos resultados a pHs bajos en el caso de materiales cerámicos se observa una pequeña diferencia entre el modelo y los valores experimentales.

- En el **cadmio** los mejores resultados se han obtenido añadiendo no sólo el hidróxido de cadmio sino también los sulfatos. Los resultados con los sulfatos presentan una menor movilidad por lo que se recomienda que se añadan fases que contengan sulfato.

- En el **cinc** los mejores resultados se han obtenido con hidróxido de cinc. De nuevo los resultados de disponibilidad dependen del material con el que se han llevado a cabo los resultados de lixiviación.

BIBLIOGRAFÍA

- Barna. R, Bae. H.R, MeÂhu. J,Van der Sloot. H. (2000). Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag. Waste Management , 20, 115-124.

- Andrés. A, Díaz. M.C, Coz. A, Viguri. J, Irabien.A .(2004). Utilisation of waste materials in clay building bricks. REWAS 2004.

- Benito, Y., Ruiz, M., Cosmen, P., Merino, J.L., 2001. Study of leaches obtained from the disposal of fly ash from PFBC and AFBC processes. Chemical Engineering Journal, 84,167-171.

- Bernhard, R., Verkleij, J.A.C., Nelissen, H.J.M., Vink, J.P.M., 2005. Plant - specific responses to zinc contamination in a semi-field lysimeter and on hydroponics. Environmental Pollution, 138, 100-108.

- Caracciolo, A.B., Giuliano, G., Grenni, P., Guzzella, L., Pozzoni, F., Bottoni, P., Fava, L.,Crobe, A., Orrù, M., Funari, E., 2005. Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. Environmental Pollution, 134, 525-534.

- Chaurand, P., Rose, J., Domas, J., Bottero, J., 2006. Speciation of Cr and V within BOF steel slag reused in road construction. Journal of Geochemical Exploration, 88, 10-14.

- Cuyk, S. V., Siegrist, R., Logan, A., Masson, S., Fischer, E., Figueroa, L., 2001. Hydraulic and purification behaviors and their interactions during wastewater treatment in soil infiltration systems. Water Research, 35, 953-964.

- Delay, M., Larger, T., Schulz, H. D., Frimmel, F.H., 2007. Comparison of leaching test todetermine and quantify the release of inorganic contaminants in demolition waste. Waste Management, 27(2), 248-55.

- Drillia, P., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 2005. Panagiota Drillia, Katerina Stamatelatou, Gerasimos Lyberatos. Chemosphere, 60, 1034-1044.

- Gau, S., Jeng, W., 1998. Influence of ligands on metals leachability from landfilling bottom ashes. Journa oh Hazardous Materials, 58, 59-71.

- Hill, A.R., Dawson, A.R., Mundi, M., 2001. Utilisation of aggregate materials in road construction and bulk fill. Resources, Conservation and Recycling, 32, 305-320.

- Hyks, J., Astrup, T., Christensen, T.H., 2009. Evaluation of field-scale emissions from utilization of MSWI air-pollutioncontrol residues stabilized with Fe SO4.. Proceedings of the WASCON Congress. Lyon, Francia.

- Jambeck, J.R., Townsend, T., Solo-Gabriele, H., 2006. Leaching of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood in a simulated monofill and its potential impacts to landfill leachate. Journal of Hazardous Materials, 135, 21-31.

- Kinman, R.L.; Nutini, D.L.; Walsh, J.J.; Vogt, W.G.; Stamm, J.; Rickabaugh, J., 1987. Gas enhancement techniques in landfill simulators. Waste Management and Research, 5, 13-25.Anexo 1 261

- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice., C., 2007. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. Envionmental Pollution, 145, 365-373.

- Lo, H,M., Liao, Y.L., 2007. The metal-leaching and acid-neutralizing capacity of MSW incinerator ash co-disposed with MSW in landfill sites. Journal of Hazardous Materials,142, 512-519.

- Maurice, C., Lidelöw, S., 2009. Assessment of redox-sensitive element mobility Discrepancy between laboratory and field data. Proceedings of the WASCON Congress. Lyon, Francia.

- Michalzik, B., Ilgen, G., Hertel, F., Hanstsch, S., Bilitewski, B., 2007. Emissions of organometal compounds via the leachate and gas pathway from two differently pre-treated municipal waste materials-A landfill reactor study. Waste Management, 27, 497-509.

- Schroll, R., Dörfler, U., Scheunert, I., 1999. Volatilization and mineralization of 14Clabelledpesticides on lysimeter surfaces. Chemosphere, 39, 595-602.

- Shimaoka, T.; Hanashima, M., 1996. Behavior of stabilized fly ashes in solid waste landfills. Waste Management, 16, 545-554.

- Stegemann, J.A.; Schneider, J.; Baetz, B.W.; Murphy, K.L., 1995. Lysimeter washing of MSW incinerator bottom ash. Waste Management and Research, 13, 149-165.

- Suer, P., Bendz, D., Wik, O., Toomväli, C., 2009. Ageing under field conditions – Some results from a long-term lysimeter study. Proceedings of the WASCON Congress. Lyon,Francia.

- Tränkler, J., Visvanathan, C., Kuruparan, P., Tubtimthai, O., 2005. Influence of tropical seasonal variations on ladfill leachate characteristics - Results from lysimeter studies. Waste Management, 25, 1013-1020.

- Tresselt, K.; Miehlich, G.; Groengroeft, A.; Melchior, S.; 1998. Harbour sludge as barrier material in landfill cover systems. Water, Science and Technology, 37, 307-313.

- Youcai, Z., Luochun, W., Renhua, H., Dimin, X., Guowei, G., 2002. A comparison of refuse attenuation in laboratory and field scale lysimeters. Waste Management, 22, 29-335.

- Quijorna N., Coz A., Andrés A., Cheeseman C. (2012). Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks, Resources, Conservation and Recycling, 65, 1-10.

- Quijorna N., San Miguel G., Andrés A. (2011). Incorporation of Waelz slag into commercial ceramic bricks: A practical example of Industrial Ecology, *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 50, 5806-5814.

- Quijorna N., Galán B., Coz A., Andrés A. (2010). Optimization of technological and environmental properties of ceramic products from ferric slag/molding sands mixtures. *3rd International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization*, Mayo 2010, Beijing, China.

- Quina M.J., Bordado J.C., Quinta-Ferreira R.M. (2008). Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview, *Waste Management,* 28, 2097-2121.
- Reich J., Pasel C., Herbell J-D., Luckas M. (2002). Effect of limestone addition and sintering on heavy metal leaching from hazardous waste incineration slag, *Waste Management*, 22, 3, 315-326

- Resoba Z.P., Nernet. Polezn. Iskop. Giperbazitov. 1973,154.Romero M., Andrés A., Alonso R., Viguri J., Rincón J, Ma. (2008). Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments, *Ceramics International*, 34, 8, 1917-1924.

- Romero M., Andrés A., Alonso R., Viguri J., Rincón J.Ma. (2008). Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments, Ceramics International, 34-8, 1917-1924.

- Romero M., Andrés A., Alonso R., Viguri J., Rincón J.Ma. (2009). Phase evolution and microstructural characterization of sintered ceramic bodies from contaminated marine sediments, Journal of the European Ceramic Society, 29-1, 15-22.

- Van der Sloot H. A., Van Zomeren A., Comans R., Hjelmar O. (2011). Harmonisation of leaching test methods in support of EU regulations controlling the beneficial use of industrial slag in construction. 2nd International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Abril 2011.

- Van der Sloot H. A. (2002). Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment, Waste Management, 22, 181-186.

- Van der Sloot H.A., Heasman L., Quevauviller Ph. (1997). Harmonization of leaching/extraction tests. Ed. Elsevier Science. ISBN 0-444-82808-7.

- Vegas I., Ibañez J. A., San José J. T., Urzelai A. (2008). Construction demolition wastes, Waelz slag and MSWI bottom ash: A comparative technical analysis as material for road construction, Waste management, 28, 565-574.

- Vrom (Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment) (1999) Building Materials Decree. www.vrom.nl/37609.

- Weng C.H., Lin D.F., Chiang P.C. (2003). Utilization of sludge as brick materials, Advances in environmental research, 7, 679-685.

- Xu G. R., Zou J. L., Li G. B. (2008) Stabilization of heavy metals in ceramsite made with sewage sludge, Journal of Hazardous Materials, 152, 1, 56.