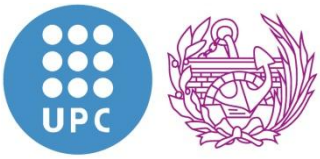


Escola Tècnica Superior d'Enginyers
de Camins, Canals i Ports de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

TESIS DE MASTER

Máster

Ingeniería Estructural y de la Construcción

Título

Estudio del impacto ambiental por lixiviación de la escoria de acería en capas granulares no ligadas
706-TFM-314

Autor

Karmele Otegi Aldai

Tutores

Enric Vázquez
Marilda Barra

Tutor externo

Diego Aponte

Intensificación

Construcción

Fecha

Junio 2012

ESTUDIO DEL IMPACTO AMBIENTAL POR LIXIVIACIÓN DE LA ESCORIA DE ACERÍA EN CAPAS GRANULARES NO LIGADAS

Autor

KARMELE OTEGI ALDAI

Tutores

ENRIC VÁZQUEZ

MARILDA BARRA

Tutor externo

DIEGO APONTE

Universidad Politécnica de Cataluña

Departamento Ingeniería de la Construcción

Barcelona, Junio 2012

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a Marilda Barra y Enric Vázquez, por la confianza depositada en mí, y otorgarme la oportunidad de realizar este trabajo junto a ellos.

A Diego Aponte por su inagotable entusiasmo, conocimiento y empeño, que me ha orientado en las bifurcaciones a lo largo de este camino.

A todo el grupo MCDS, sin ellos el trabajo no hubiera sido lo mismo.

También quiero agradecer a Carles Serrat y Joan Ramon Casas, por impulsarme a iniciar los estudios del Máster, además, por la colaboración y comprensión recibida por parte de ellos a lo largo de esta trayectoria.

RESUMEN

Este trabajo plantea la posibilidad de valorizar residuos procedentes de la industria siderúrgica, desde la perspectiva ambiental. En la actualidad es de gran utilidad el hecho de tener un marco legislativo como es la directiva relativa a residuos, Directiva 2008/98/CE (1), la cual ampara la posibilidad de valorizar las escorias y marca las directrices para que dejen de ser un residuo y pasen a ser materias primas nuevamente. Las ventajas de la valorización se pueden agrupar en tres grandes campos: (i) ahorro de recursos naturales no renovables y la energía necesaria en la extracción de los mismos; menor necesidad de espacios que sirvan de vertedero; (ii) el aspecto económico de los productores, los cuales tendrán un ahorro del canon de vertido, además de estar en disposición de comercializar el subproducto generado en paralelo a su producto principal, el acero; y, finalmente, (iii) asegurar a la sociedad que el uso de los residuos valorizados no generan un impacto negativo en el ambiente ni en la salud de las personas. Para lo cual es necesario tener en cuenta los procesos de lixiviación que se pueden presentar en distintos escenarios.

Con el objetivo de poder valorizar ambientalmente las escorias de acería de horno eléctrico y horno cuchara, llamadas escoria negra y blanca respectivamente, en capas granulares no ligadas en la construcción, este trabajo ha estudiado experimentalmente los procesos de lixiviación. Los ensayos se han realizado para las escorias negras y blancas, haciendo mayor énfasis en esta ultima. Las escorias blancas se han mezclado con áridos calizos y silíceos en una relación 30/70 en peso.

El comportamiento de lixiviación del material se ha realizado mediante los siguientes ensayos: (i) de conformidad, el cual da información que puede servir de control de emisión de elementos contaminantes; (ii) de percolación, que permite simular de la mejor manera el desempeño en el escenario especifico en el cual se utilizara el material, en nuestro caso una capa granular no ligada y, (iii) de dependencia de pH, que tiene en cuenta las condiciones que vienen impuestas por el entorno donde será utilizado el material.

Igualmente, antes de realizar los ensayos de lixiviación, se ha llevado a cabo una caracterización física, química y mineralógica de los materiales implicados. Así como se ha obtenido el contenido total de elementos potencialmente contaminantes en la composición de cada material.

A partir de los diferentes resultados, se advierte la posibilidad de valorizar las escorias de acería como material para capas granulares no ligadas. No obstante, siguen existiendo diferencias en cuanto al tipo de ensayo de lixiviación a utilizar para realizar la calificación del material en mención. Lo que plantea la necesidad de buscar una armonización entre las diferentes normativas que existen en la actualidad.

Palabras clave: Escoria de acería, valorización, impacto ambiental, lixiviación.

ABSTRACT

This investigation's purpose is to valorize wastes produced by the steel industry, from an environmental point of view. In present, the fact of having a legislative framework dealing with the subject is very useful. Directive 2008/98/CE (1) legislation supports the possibility of recovery slag and sets guidelines in order to turn the material from waste to raw material again. The advantages of recovering this kind of waste can be summed up in three main ideas: (i) minimization the use of non-renewable natural resources, the necessary amount of energy used for their extraction and of the needed space used as dumps; (ii) the economic aspects for producers, which will have savings on dumping taxes, apart from being allowed to commercialize a sub-product coming from their main business (steel production); finally, (iii) to assure to the society that the use of recovered wastes will not generate a negative impact to environment nor to human's health. For such purposes the leaching processes, which can arise in different scenarios, have to be taken into account.

In order to assess the recovery of electric arc furnace slag and ladle furnace slag, for their use in unbound granular layers for construction, the leaching processes have been experimentally studied. Laboratory tests have been done to slags, although making more emphasis on the ladle furnace one. Ladle furnace slags have been mixed with limestone and siliceous aggregates, using a weight expressed ratio of 30/70.

The characterization of the leaching behavior of the material has been performed by the use of the following tests: (i) compliance test, which retrieves useful information for the emissions control of contaminant elements; (ii) percolation test, that allows simulating, in the best possible way, the behavior of the material for a given scenario, which in our case corresponds to an unbound granular layer, and (iii) pH dependence leaching test (initial acid/base addition), which takes into account the surroundings conditions where the material will be used.

Likewise, before starting with the leaching tests, a physical, chemical and mineralogical characterization campaign has been performed. Also, the total amount of potentially contaminant elements for every material composition has been obtained.

From the different results obtained, the possibility of recovery of steel slags, for their use in unbound granular layers in construction, arises. However, there are still differences concerning the type of leaching test to use for the slags qualification. This last issue creates the need of looking for a harmonization between the actual different standards.

Keywords: Slag, recovery, environmental impact, leaching.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN 1
1. La sostenibilidad: aspectos ambientales + sociales + económicos 1
1.1. Aspectos ambientales de la valorización 1
1.2. Aspectos económicos de la valorización 1
1.3. Aspectos sociales de la valorización 1
2. El residuo 2
3. El papel de la legislación: directiva 2008/98/CE 2
4. El problema del residuo: la lixiviación 2
OBJETIVOS 5
1. Objetivo principal 5
2. Objetivos Específicos 5
ESTADO DEL CONOCIMIENTO 7
1. Escorias de acería 7
1.1. Origen y producción (escoria negra y escoria blanca) 7
1.1.1. Oxidación y formación de escoria espumosa 9
1.1.2. Desfosforación 9
1.1.3. Desoxidación 10
1.1.4. Desulfuración 11
1.1.5. Metalurgia de inclusiones 11
1.1.6. Tratamiento de escorias de acería 12
1.2. Propiedades químicas, físicas, y mecánicas 12
1.2.1. Composición química 12
1.2.2. Composición mineralógica 13
1.2.3. Propiedades físicas y mecánicas 14
1.3. Aplicaciones 15
1.3.1. Materia prima en la producción del acero 15
1.3.2. Morteros de albañilería 15
1.3.3. Hormigón con escoria blanca 16
1.3.4. Reutilización de la escoria blanca en el Horno de Arco Eléctrico: 17
1.3.5. Tratamiento de escoria blanca para reducir su impacto ambiental 17
1.3.6. Construcción de pistas forestales 18
2. Impacto ambiental de las escorias de acería 18
2.1. Generalidades 18
2.2. Lixiviación 20
2.2.1. Tipo de material 21
2.2.1.1. Monolítico 21
2.2.1.2. Granular 21
2.2.2. Mecanismos de lixiviación 21
2.2.2.1. Lavado 21
2.2.2.2. Difusión 21
2.2.2.3. Percolación 22
2.2.2.4. Disolución-Erosión 22
2.2.3. Factores de lixiviación 22
2.2.3.1. Factores químicos 22

2.2.3.2. Factores físicos que influyen en el transporte de constituyentes desde el producto a la fase acuosa 24
2.2.3.3. Factores del ambiente 26
2.2.4. Ensayos de lixiviación 28
2.2.4.1. De caracterización 30
2.2.4.1.1. Ensayos de dependencia de pH: 30
2.2.4.1.2. Ensayo de columna o percolación: 31
2.2.4.1.3. Ensayo de difusión o monolítico 31
2.2.4.2. De conformidad 32
2.2.4.3. De verificación 32
2.2.5. Metodología a seguir para realizar una declaración de impacto ambiental 32
2.2.6. Valores límite de lixiviación 34
2.2.6.1. Nivel de evaluación de base o análisis de riesgos 34
2.2.6.2. Nivel de evaluación ligado a la gestión o modelo de gestión 35
2.2.6.2.1. Cálculo del aporte al suelo, en un plazo de tiempo de 100 años, de contaminantes en las escorias: Cálculo de los valores de inmisión. 35
2.2.6.2.2. Cálculo del aporte de contaminantes para el cual el cambio en la composición del primer tramo de un suelo de referencia supera el porcentaje de cambio admisible: Cálculo valores máximos de inmisión: 37
2.2.6.2.3. Modelo para la extrapolación de los datos ambientales: nivel de evaluación ligado a la gestión o modelo de gestión. 37
3. Normativa y reglamentación 38
3.1. La directiva de los productos de la Construcción (CPD) 38
3.2. Reglamento para los productos de la construcción 39
3.3. La directiva de residuos 39
3.3.1. Admisión y vertido de residuos 40
3.3.2. Gestión, recuperación y correcta eliminación de los residuos 41
MATERIALES USADOS Y METODOLOGÍA 43
1. Generalidades 43
2. Descripción de la planta productora de escoria blanca de acería 43
3. Materiales 43
4. Procedimientos y ensayos 44
4.1. Obtención de muestras 44
4.2. Preparación de las condiciones específicas de tamaño de partícula 45
4.3. Caracterización básica 45
4.3.1. Ensayos Físicos 45
4.3.1.1. Ensayo de granulometría 45
4.3.1.2. Ensayo de densidad 46
4.3.2. Caracterización química, FRX 46
4.3.3. Caracterización mineralógica, DRX 46
4.4. Extracción de metales traza solubles con agua regia 46
4.5. Contenido total de cloruros 47
4.6. Sulfatos solubles en ácido 47
4.7. Proceso de lixiviación 47
4.7.1. Obtención de muestras de lixiviados 48
4.7.2. Ensayos de caracterización 48
4.7.2.1. Ensayo de percolación 48
4.7.2.1.1. Instrumentación 48

4.7.2.1.2. Preparación de columnas 48
4.7.2.1.3. Llenado de columnas 49
4.7.2.1.4. Recogida de fracciones de eluato 49
4.7.2.2. Ensayo de dependencia 51
4.7.2.2.1. Instrumentación 52
4.7.2.2.2. Preparación lixiviante 52
4.7.2.2.3. Adición de lixiviante 53
4.7.3. Ensayos de conformidad 53
4.7.3.1. Ensayo de conformidad 53
4.7.3.1.1. Instrumentación 54
4.7.3.1.2. Procedimiento 54
4.7.4. Descripción y caracterización química y física del lixiviado 54
4.7.4.1. ICP-MS 54
4.7.4.2. HPLC 54
4.7.4.3. Gravimetría 55
4.7.4.4. Potenciometria 55
4.7.4.5. Conductividad 55
4.7.4.6. Medición pH 56
RESULTADOS Y DISCUSIÓN 57
1. Generalidades 57
2. Caracterización Física 57
2.1. Ensayo de granulometría 57
2.2. Densidad 57
3. Caracterización química, FRX 58
4. Caracterización mineralógica, DRX 59
5. Extracción de metales traza solubles con agua regia 61
6. Proceso de lixiviación 63
6.1. Ensayos de conformidad 63
6.2. Ensayos de percolación 68
6.2.1. pH y Conducitividad 69
6.2.2. Concentración de elementos en los lixiviados 71
6.3. Ensayos de dependencia pH 78
6.3.1. Capacidad reguladora de pH 78
6.3.2. Concentración de elementos en los lixiviados 79
CONCLUSIONES 85
FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN 87
REFERENCIAS 89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Residuos de la producción del acero. Fuente: (10). 19
Tabla 2: Características de la serie EN 12457/1-4..... 32
Tabla 3: Elementos con cambio admisible en la composición del suelo superior al 1% 38
Tabla 4: Materiales utilizados en la campaña experimental..... 43
Tabla 5: Relación de ensayos de caracterización básica, materiales y nomenclatura de las diferentes muestras ensayadas. 45
Tabla 6: Relación de ensayos de lixiviación realizados sobre diferentes materiales; nomenclatura de las diferentes muestras ensayadas. 47
Tabla 7: Volumen de eluato de las diferentes fracciones..... 50
Tabla 8: Parámetros en función del tamaño máximo de partícula del ensayo de dependencia pH de la norma Method 1313 (45). *Fuente* (45). 51
Tabla 9: Cantidad y tiempo de contacto de los ensayos de dependencia pH realizados en el trabajo según material. 51
Tabla 10: Diferentes densidades de los materiales. 58
Tabla 11: Componentes detectados en porcentaje en el ensayo de FRX para cada material...... 58
Tabla 12: Componentes mineralógicos de Sauló, Caliza, Escoria blanca y negra. 59
Tabla 13: Cantidades en mg/kg de los constituyentes analizados en los diferentes materiales utilizados mediante el ensayo ataque por agua regía. 61
Tabla 14: Promedios de resultados, mg/kg, del ensayo EN-12457/4 para EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA, ENA; valores límite de lixiviación para escoria siderúrgica valorizable (Decreto 32/2009) y para residuos no peligrosos (Decisión 2003/33/CE)...... 64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Clasificación de escoria según procedencia. Fuente: (8) 7
Figura 2: Transformación de las fases C_2S. Fuente: (16) 13
Figura 3: Proceso de lixiviación; Fuente: Surface and Aqueous Geochemistry Group, Stanford, USA .. 20
Figura 4: Liberación de diferentes grupos de constituyentes en función de pH. Fuente (26)..... 23
Figura 5: Valores pH de algunos materiales de construcción. Diferencia entre los valores de composición total, potencialmente lixiviable y realmente lixiviado. Fuente: (26). 24
Figura 6: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación en material monolítico. 27
Figura 7: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación de material granular...... 28
Figura 8: Metodología a seguir para realizar una declaración del impacto ambiental. Fuente: (26) 33
Figura 9: Granulometría de la escoria blanca, negra, sauló y caliza..... 57
Figura 10: Comparación de la composición química por FRX..... 59
Figura 11: DRX de escoria blanca y escoria negra. 60
Figura 12: DRX de caliza y sauló. 61
Figura 13: Comparación de Sauló y Caliza; cantidad de elemento [mg/kg] vs elemento; ataque por agua regía 62
Figura 14: Comparación de Escoria blanca (EBA) y negra (ENA); cantidad de elemento [mg/kg] vs elemento; ataque por agua regía. 63
Figura 15: Contenido total [mg/kg] de cloruros y sulfatos en la escoria blanca y negra 63
Figura 16: mg/kg lixiviados de los elementos As, Cr, Mo y Pb en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con el límite para poder ser admisibles en vertederos inertes según en Decisión 2003/33/CE o poder valorizarlos según Decreto 32/2009 32/2009..... 65
Figura 17: mg/kg lixiviados de los elementos Ni, Se, Cd, Hg, Sb en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con el límite para poder ser admisibles en vertederos inertes según en Decisión 2003/33/CE o poder valorizarlos según Decreto 32/2009 32/2009..... 66
Figura 18: mg/kg lixiviados de los elementos Cu, Zn en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con el límite para poder ser admisibles en vertederos inertes según en Decisión 2003/33/CE o poder valorizarlos según Decreto 32/2009 32/2009..... 66
Figura 19: mg/kg lixiviados de Ba en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con los límites para poder ser admisibles en vertederos inertes o no peligrosos según en Decisión 2003/33/CE. 67
Figura 20: mg/kg lixiviados de los elementos Cl- y SO4-2 en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con el límite para poder ser admisibles en vertederos inertes según en Decisión 2003/33/CE o poder valorizarlos según Decreto 32/2009 32/2009..... 67
Figura 21: mg/kg lixiviados de F en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con el límite para poder ser admisibles en vertederos inertes según en Decisión 2003/33/CE o poder valorizarlos según Decreto 32/2009 32/2009...... 68
Figura 22: pH de los lixiviados de sauló, caliza y escoria negra de acería a lo largo del ensayo de percolación en función del tiempo..... 69
Figura 23: pH de los lixiviados de escoria blanca mezclada con material inerte, caliza y sauló respectivamente a lo largo del ensayo de percolación en función del tiempo..... 70
Figura 24: Conductividad de los lixiviados de sauló, caliza y escoria negra de acería a lo largo del ensayo de percolación en función del tiempo..... 70

Figura 25: Conductividad de los lixiviados de escoria blanca mezclada con material inerte, caliza y sauló respectivamente a lo largo del ensayo de percolación en función del tiempo..... 70
Figura 26: Concentraciones acumuladas de los elementos Ba, Zn y F- expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas..... 72
Figura 27: Concentraciones acumuladas de los elementos Mo y Pb expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas 73
Figura 28: Concentraciones acumuladas de los elementos Ni expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas 74
Figura 29: Concentraciones acumuladas de los elementos Cd y Sb expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas. 75
Figura 30: Concentraciones acumuladas de los elementos As, Cr y Cu expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas...... 76
Figura 31: Concentraciones acumuladas de los elementos Cl y SO_4^{-2} expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas. 77
Figura 32: variación pH en escoria blanca y escoria blanca (30% de peso total) con caliza y sauló en función de cantidad de HNO_3 (en mol) por kg de material seco...... 79
Figura 33: Concentraciones de los elementos Ba, Zn, Pb y Cu expresados en mg/kg de material seco de escoria blanca, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló respecto a los pH de los lixiviados Las concentraciones de los ensayos de percolación y conformidad representados según el pH del ensayo, en la leyenda –P y –D hacen referencia a los mismos respectivamente, -CT hace referencia al contenido total del elemento en el material correspondiente. 80
Figura 34: Concentraciones de los elementos Ni y Hg expresados en mg por kg de material seco de escoria blanca, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló respecto a los pH de los lixiviados extraídos según norma (29) *y* (45). *Las concentraciones de los ensayos de percolación y conformidad representados según el pH del ensayo, en la leyenda –P y –D hacen referencia a los mismos respectivamente.*..... 81
Figura 35: Concentraciones de Cl y SO_4^{-2} expresados en mg por kg de material seco de escoria blanca, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló respecto a los pH de los lixiviados extraídos según norma (29) *y* (45). *Las concentraciones de los ensayos de percolación y conformidad representados según el pH del ensayo, en la leyenda –P y –D hacen referencia a los mismos respectivamente.* 81
Figura 36: Concentraciones de As, Mo, Cr y Sb expresados en mg por kg de material seco de escoria blanca, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló respecto a los pH de los lixiviados extraídos según norma (29) *y* (45). *Las concentraciones de los ensayos de percolación y conformidad representados según el pH del ensayo, en la leyenda –P y –D hacen referencia a los mismos respectivamente.*..... 83

Capítulo 1
INTRODUCCIÓN

1. La sostenibilidad: aspectos ambientales + sociales + económicos

En la actualidad el aumento de la conciencia en las consideraciones ambientales y, más recientemente, el concepto de desarrollo sostenible han conducido a un aumento en la utilización de residuos sólidos industriales. Dentro de las industrias que generan estos residuos tienen un papel notorio las empresas metalúrgicas, debido al uso de los metales en el sector de la construcción, con un exponente de gran relevancia como es el acero.

La industria de la producción del acero genera como residuos, principalmente, escorias. Esta industria investiga continuamente las escorias de acería con el fin de obtener subproductos que puedan ser utilizados nuevamente. Esto quiere decir que asiduamente se busca la forma de valorizar las mismas. No obstante, en la actualidad existen vacíos en el conocimiento para dar una salida integral a estos residuos.

1.1. Aspectos ambientales de la valorización

La utilización de escorias en lugar de recursos naturales no sólo conlleva un ahorro de recursos naturales no renovables, y la energía necesaria en la extracción de tales minerales, sino que elimina el impacto negativo asociado al vertido indiscriminado de residuos, como son los efectos sobre la biodiversidad o la alteración del paisaje.

Como ejemplo, en el caso de fabricación de cemento, el uso de escoria de horno alto en lugar de Clinker reduce el proceso general de las emisiones de CO_2, como resultado de un ahorro de combustible y de prescindir la calcinación de la caliza.

1.2. Aspectos económicos de la valorización

EUROSLAG, the European Slag Association (2), y EUROFER, the European Steel Association (3), coinciden al determinar el estatus de la escoria, y solicitan mediante el documento "*Position Paper on the Status of ferreous Slag Complying with the Waste Framework Directive (Art 5/6) and the REACH regulation*" (4) considerar la escoria como un subproducto de la producción del acero.

Según las estadísticas publicadas por Euroslag (2), en el año 2010 la producción de escorias de acería ascendió a 21,8 millones de toneladas, el uso de las escorias de acería el mismo año fue de 22,3 millones de toneladas, de las cuales el 48% en la construcción de carreteras, 6% producción de cemento y 3% en la ingeniería hidráulica como aplicaciones de ingeniería civil, el restante en otros usos.

Así, desde el punto de vista económico para los productores de acero, la consideración de la escoria como subproducto en lugar de residuo conlleva, además del ahorro del canon de vertido, poder comercializar directamente la escoria, producto generado paralelamente junto al acero por motivos inherentes de la producción de este último.

1.3. Aspectos sociales de la valorización

Para que la valorización de las escorias sea sostenible se tienen que tener en cuenta los aspectos sociales que implica tal acción. Por este hecho, la utilización de este producto en

infraestructuras civiles, por un lado debe garantizar las cualidades requeridas a las mismas con medios convencionales o recursos naturales, además de asegurar que su uso no generará impactos adversos globales para el medio ambiente o la salud humana.

2. El residuo

Se denomina escoria a los materiales secundarios generados en los hornos de la cadena de producción metalúrgica. Las características de cada escoria dependen del proceso específico de la que se obtiene. En la literatura técnica es conocida por el nombre de escoria blanca de acería, escoria secundaria metalúrgica o escoria de horno cuchara, la escoria que se genera en el horno donde tiene lugar la fase de refinamiento del acero. En este trabajo se utilizará la denominación de escoria blanca (EBA). En esta fase de afino, el acero crudo proveniente de la fase de fusión es tratado a fin de lograr la composición química final requerida y temperatura adecuada para su posterior manipulación. Se aplican diferentes procesos con la finalidad de alcanzar los efectos deseados en el afino, en consecuencia pueden generarse diferentes tipos de escoria blanca.

3. El papel de la legislación: directiva 2008/98/CE

Durante más de 25 años, a pesar de la utilización generalizada de ciertos tipos de escoria (de horno alto, de horno básico a oxigeno, escoria negra) en la construcción, ha sido argumento constante de discusión si la escoria es un residuo o un subproducto. Todavía hoy, la situación relativa a la clasificación de escoria no es uniforme dentro de los estados miembros europeos. En diversos países, algunos de los tipos de escoria son considerados como subproductos, sin embargo en otros siguen teniendo estatus de residuos. En el caso de la escoria blanca de acería, en el ámbito español hay divergencia entre las comunidades respecto a sus posibles usos permitidos: las Comunidades Autónomas del País Vasco y Cantabria (5; 6), restringen su valorización a la producción de cemento, en cambio en Cataluña (7), no se hace la diferencia entre las escorias siderúrgicas, luego, las escorias de acería en general pueden ser aplicados en todos los usos permitidos.

Antes de la directiva marco sobre residuos, Directiva 2008/98/CE (1), no había ninguna definición de subproducto en la legislación europea. La publicación de la directiva ha permitido tener una definición clara de los criterios que caracterizan un subproducto, así como determinar los criterios por los que un material deja de ser considerado residuo y se convierte en producto útil.

Por otro lado, esta misma directiva, Directiva 2008/98/CE (1) establece la siguiente jerarquía a implantar por los estados miembros en su legislación y política de prevención y gestión de residuos: prevención, preparación para la reutilización, reciclado, otro tipo de valorización (p.ej. energética) y eliminación o vertido en última instancia.

4. El problema del residuo: la lixiviación

En este sentido, la utilización de la escoria en capas granulares no ligadas, el mayor impacto ambiental que pueda generar es debido al fenómeno de lixiviación. Se entiende por lixiviación el proceso de liberación de componentes de la fase sólida a la fase líquida cuando el material entra en contacto con algún líquido. En el escenario específico del uso de la escoria en capas granulares no ligadas, la escoria en contacto con agua (de lluvia,

superficial, subterránea, etc.) puede liberar contaminantes tóxicos y perjudiciales (Ba, Cr, Hg, F^-, etc.) para el medio ambiente y la salud humana hacía la fase acuosa. La finalidad de los diferentes ensayos de lixiviación es determinar las concentraciones de los contaminantes en los lixiviados, bajo los parámetros determinados por cada ensayo.

Capítulo 2
OBJETIVOS

1. Objetivo principal

Estudiar la viabilidad de valorizar la escoria de acería en aplicaciones de ingeniería civil, desde la perspectiva ambiental. Para ello se tendrán como base los ensayos de lixiviación, tales como el de conformidad, utilizado para el control del material; el de percolación para caracterizar el comportamiento de la aplicación dada al material; y finalmente, el ensayo de dependencia de pH que tiene en cuenta los factores impuestos por el entorno en el cual será utilizado el material.

2. Objetivos Específicos

Determinar las características físicas, químicas y mineralógicas de la escoria blanca y negra de acería, el sauló y la caliza.

Conocer las concentraciones totales de los elementos potencialmente peligrosos para el medio ambiente y la salud humana que se encuentran en la escoria blanca, la escoria negra, el sauló y la caliza.

Determinar las emisiones de los elementos liberados mediante el ensayo de lixiviación de conformidad, realizado a las escorias de acería y a la mezcla de éstas con áridos convencionales.

Determinar el comportamiento de los elementos liberados en el ensayo de lixiviación por percolación, realizado a las escorias de acería y a la mezcla de éstas con áridos convencionales.

Aplicar y analizar los resultados del ensayo de lixiviación de dependencia pH, realizado a la escoria blanca y a la mezcla de ésta con áridos convencionales. Este es un ensayo de poco recorrido en Europa y aún no aplicado en España.

Comparar los resultados de los diferentes ensayos de lixiviación realizados bajo los mismos parámetros.

Comparar los resultados de los ensayos de lixiviación con los límites planteados en el Decreto 32/2009, de 24 de febrero, sobre la valorización de escorias siderúrgicas (7).

Capítulo 3
ESTADO DEL CONOCIMIENTO

Este capítulo recoge el estado del conocimiento de los dos temas caso de estudio de esta tesina. Por un lado se recoge la información disponible en la literatura técnica sobre el material a estudiar, que es la escoria blanca de acería. Se hace hincapié en el origen y producción, por la influencia que pueden tener en las propiedades intrínsecas del material, se recopilan las propiedades del material estudiadas en trabajos anteriores, y el apartado acaba con una recopilación de aplicaciones que se le han encontrado o están en fase de investigación.

El otro gran tema de la tesina es evaluar ambientalmente el uso de la escoria blanca en la construcción. Teniendo en cuenta la importancia de la lixiviación en la evaluación ambiental del material, el capítulo continúa recopilando información relevante acerca de la lixiviación. Así se define el proceso de lixiviación y factores a tener en cuenta, los diferentes ensayos de lixiviación de laboratorio actualmente disponibles en normas estandarizadas, se da una pincelada sobre una metodología a seguir para realizar un impacto ambiental y el capítulo acaba explicando de qué forma se obtienen los valores límite de lixiviación para un material en un escenario específico.

1. Escorias de acería

1.1. Origen y producción (escoria negra y escoria blanca)

Escoria es el nombre que se le da a un subproducto obtenido en la producción metalúrgica, su procedencia varía dependiendo del proceso del que resulta extraída, así puede haber escorias de la producción metalúrgica del hierro, acero, níquel, manganeso, cromo, cobre, etc. En la construcción las escorias más utilizadas son las provenientes de la producción del hierro y del acero. Una posible clasificación simplificada de las mismas de acuerdo a su procedencia y proceso de enfriamiento es la que se muestra en la *Figura 1*.

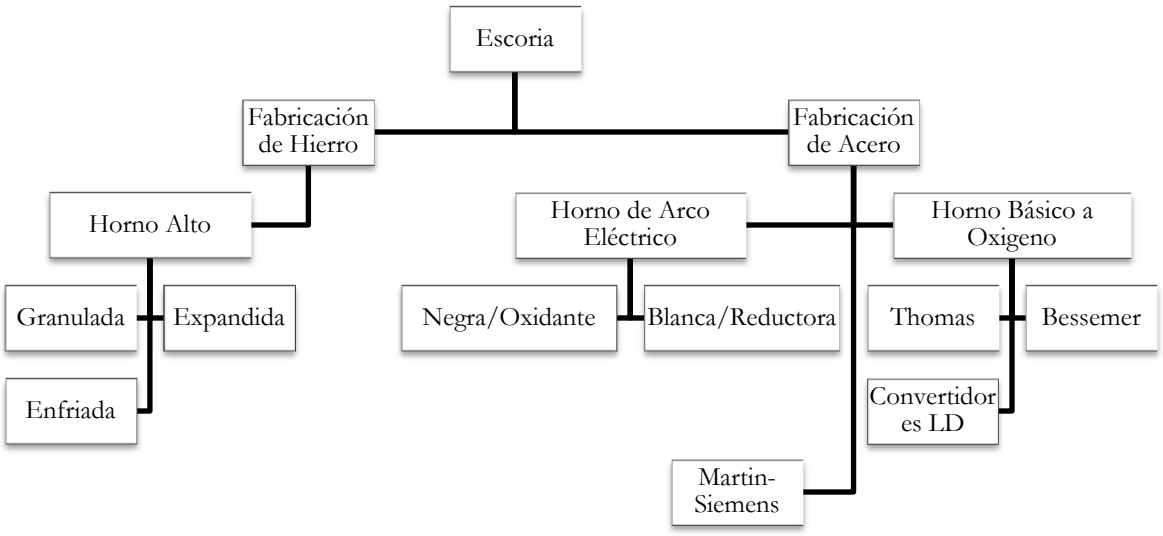


Figura 1: Clasificación de escoria según procedencia. Fuente: (8)

La escoria se consigue mediante la adición de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, silicatos, aluminatos, escorificantes, fluidificantes y fundentes en el proceso metalúrgico. Sus funciones son proteger al metal frente a la oxidación a alta temperatura, aislar térmicamente por lo cual mejora la eficiencia energética, actuar de fase receptora para la captación de inclusiones perjudiciales en la fase metálica y por último proteger el refractario contra ataques químicos. Su composición y características dependen del proceso de fabricación donde se hayan producido.

Desde el punto de vista químico-metalúrgico, todos los procesos de fabricación de acero se pueden clasificar en ácidos y básicos. Los procesos ácidos utilizan refractarios de sílice, y por las condiciones de trabajo del proceso hay que poder formar escorias que se saturen de sílice. Los procesos ácidos pueden utilizarse para eliminar carbono, manganeso y silicio; no son aptos para disminuir el contenido en fósforo y azufre, y por esto requieren el consumo de primeras materias seleccionadas, cuyo contenido en fósforo y azufre cumple las especificaciones del acero final que se desea obtener. Los procesos básicos utilizan refractarios de magnesita y dolomía en las partes del horno que están en contacto con el metal y escoria fundida. El proceso básico elimina, de manera tan eficaz como el proceso ácido, el carbono, manganeso y silicio, pero además eliminan el fósforo y apreciables contenidos de azufre. De aquí las grandes ventajas del proceso básico, por su gran flexibilidad para consumir diversas materias primas que contengan fósforo y azufre, y por los tipos y calidades de acero que se pueden obtener.

El acero básicamente está compuesto por hierro y carbono. Atendiendo a la composición, los aceros se pueden clasificar en dos clases fundamentales, los llamados aceros ordinarios o al carbono (comunes) y los aceros aleados o especiales. La diferencia de los mismos radica en que los especiales, además de contener las impurezas que contienen los ordinarios (carbono 0,1-0,8%, Si: 0,15-0,3% Mn: 0,3-0,7% P y S: <0,04%) pueden contener aleaciones que mejoren sus prestaciones específicas, como puede ser cromo, níquel, molibdeno, vanadio, wolframio, etc.

Dado que en los procesos de producción de acero llevados a cabo en los Hornos de Arco Eléctrico es factible controlar el contenido de las impurezas, así como permite la producción de aceros de las dos clases, las acerías han ido sustituyendo sus hornos por los Hornos de Arco Eléctrico.

El acero se puede obtener fundamentalmente a partir de dos materias primas, el arrabio, obtenido en horno alto por reducción del mineral de hierro con punto de fusión inferior a la del acero y hierro, y la chatarra de acero. La materia prima determina el proceso de producción o viceversa, esto es, partiendo de arrabio, lo usual es utilizar el convertidor de oxígeno, en cambio en los Hornos de Arco Eléctrico se puede obtener acero partiendo únicamente de chatarra. En el estado Español, el 80% de la producción de acero el año 2006 se realizó en Hornos de Arco Eléctrico, según fuentes de UNESID (9).

La producción del acero en Horno de Arco Eléctrico consta principalmente de dos fases, la etapa denominada metalurgia primaria o de fusión, y una segunda etapa llamada metalurgia secundaría o de afino.

En la primera fase de fusión se produce la fusión de las materias primas dando como resultado un acero líquido, cuya composición debe ser correctamente ajustada mediante el posterior afino, y la escoria denominada escoria negra u oxidante. Esta etapa engloba tres fases, la fase de oxidación, de desfosforación y la de formación de la escoria negra.

1.1.1. Oxidación y formación de escoria espumosa

Mediante la inclusión de oxígeno en el horno, debido al gran contenido de hierro presente en la chatarra, éste es el primero en oxidarse de acuerdo a la siguiente reacción química:

$$Fe + 1/2\ O2 \rightarrow FeO + 64.430\ cal \qquad [1]$$

A continuación, el óxido de hierro oxida al manganeso y silicio presentes en el acero líquido según las reacciones:

$$2\ FeO + Si \rightarrow SiO2 + 2\ Fe + 78.990\ cal \qquad [2]$$

$$FeO + Mn \rightarrow MnO + Fe + 32.290\ cal \qquad [3]$$

Los tres óxidos pasan a ser parte de la escoria que flota sobre el acero líquido. Cuando prácticamente todo el silicio y gran parte del manganeso se hayan oxidado, y hay suficiente óxido de hierro libre en la escoria se introduce carbón en forma de polvo, para reducir el óxido de hierro y recuperar el hierro de la escoria mediante la reacción:

$$FeO + C \rightarrow CO + Fe - 34.460\ cal \qquad [4]$$

El carbono también reacciona con el oxígeno presente de acuerdo a la reacción:

$$C + 1/2\ O2 \rightarrow CO + 29.970\ cal \qquad [5]$$

El monóxido de carbono desprendido en forma de gas produce lo que se denomina *hervido de baño*, lo cual es necesario para uniformizar la composición y temperatura del baño y facilitar la eliminación de otros gases. Además, cuando el CO pasa a través de la capa de escoria, se produce lo que se conoce como *escoria espumante* (10).

Para que el paso del carbono monóxido tenga efecto de espumante en la escoria, es preciso que la viscosidad de la escoria sea superior a 4 poise, si no las burbujas de CO atraviesa la capa de escorias sin realizar su función de espumante (10).

Ésta etapa de oxidación se acaba cuando la ebullición del líquido se calma, que es un indicador de que el carbono se ha oxidado completamente.

Posteriormente, por diferencia de densidades entre el acero líquido y la escoria negra, éstos son separados. El acero se vierte a la cuchara que seguirá el proceso de afino y la escoria es extraída para su enfriamiento.

1.1.2. Desfosforación

La presencia de fosforo en el acero frio es perjudicial porque provoca fragilidad del material, por lo tanto se debe eliminar la mayor parte posible del mismo presente en la materia prima. Este se consigue mediante las reacciones:

$$2P + 5FeO \rightarrow P2O5 + 5Fe + 46.900\ cal \qquad [6]$$

$$P2O5 + 4CaO \rightarrow (CaO)4\ P2O5 \qquad [7]$$

$$P2O5 + 3\ CaO \rightarrow (CaO)3\ P2O5 \qquad [8]$$

Los óxidos de fosforo pasan a formar parte de la composición de las escorias.

La fabricación de aceros ordinarios y especiales difiere principalmente en la etapa de afino, puesto que en los especiales hay que incorporar o excluir aleaciones metalúrgicas para conseguir que el acero final tenga las prestaciones requeridas. Esto no es totalmente cierto, porque en los aceros inoxidables todo el proceso es diferente puesto que se realiza en una atmosfera controlada de oxígeno para evitar la oxidación del cromo (en aceros inoxidables hasta un 24% puede ser cromo).

La etapa de afino de aceros al carbono engloba principalmente la etapa de desoxidación, desulfuración y metalurgia de inclusiones.

1.1.3. Desoxidación

Esta fase, en el proceso llevado a cabo en Horno de Arco Eléctrico comienza realmente en la primera fase de fusión; en el primer horno se hace parcialmente la reducción de FeO. Aun así el acero fundido procedente del proceso de fusión es vertido a la cuchara y el proceso propiamente de afino tiene lugar en el horno conocido como Horno Cuchara. El acero líquido está muy oxidado por lo que en el proceso de afino se procede a cubrirlo con una escoria fuertemente reductora (escoria blanca), formada normalmente por 3 partes de cal, una parte de espato-flúor (fluoruro de calcio) y una parte de coke o grafito. La escoria se agita continuamente con el soplado de gas inerte, normalmente argón, que se utiliza para homogeneizar la composición química del líquido fundido y la temperatura, evitar la oxidación secundaria del líquido fundido y facilitar el desplazamiento de las inclusiones metálicas hacia la escoria.

El líquido fundido tiende a oxidar la escoria, y ésta a desoxidar el líquido fundido. Esto se hace mediante la desoxidación por carburo cálcico (CaC_2), de acuerdo a las reacciones químicas:

$$CaO + 3\ C = CaC_2 + CO \qquad [9]$$

$$3\ FeO + CaC_2 = 3\ Fe + CaO + 2\ CO \qquad [10]$$

$$3\ MnO + CaC_2 = 3\ Mn + CaO + 2\ CO \qquad [11]$$

El punto de fusión del fluoruro de calcio es similar al del hierro, su función principal es disolver los óxidos.

El aporte de carbono a la escoria se hace por inclusión de carbón en forma de polvo, que es lo que mantiene la escoria con funciones reductoras.

La desoxidación definitiva del acero se consigue cuando se añaden ferroaleaciones de silicio y manganeso. Así se consigue formar en el baño metálico partículas líquidas, primero de óxido de manganeso (MnO) y luego de sílice (SiO_2), que tienen tendencia a cohesionarse entre sí dando lugar a partículas de gran tamaño que suben a la escoria.

El contenido en óxido de hierro de la escoria reductora al comienzo de la etapa de afino es del 6-12%, a los 10 minutos el contenido es del 2% y al cabo de unos 30 minutos se encuentra entre el 0,5-1%.

Esta fase se conoce como *calmar el acero* y se realiza con objeto de evitar la efervescencia del líquido fundido y el desprendimiento de gases, que puede dar lugar a porosidades durante el enfriamiento y solidificación del acero.

1.1.4. Desulfuración

La presencia de azufre en el acero líquido provoca fragilidad en caliente. Este hecho se debe a que forma con el hierro sulfuro de hierro además de un eutéctico cuyo punto de fusión es muy bajo (988ºC). El sulfuro y el eutéctico solidifican formando membranas que envuelven los cristales de hierro ya solidificados a temperaturas de 1.535ºC. El acero resultante si debe ser tratado a temperaturas comprendidas entre 1.000-1.300ºC (laminado en caliente, forjado, etc.) presenta fragilidad, apareciendo numerosas grietas durante el proceso. Este fenómeno se produce como consecuencia de la fusión del eutéctico y del sulfuro de hierro haciendo que los cristales de hierro pierdan cohesión.

La desulfuración se produce con el simple contacto del líquido fundido con la escoria reductora, en presencia de una cantidad suficiente de óxido de calcio y carbón según la siguiente reacción:

$$FeS + CaO + C \rightarrow Fe + CaS + CO \qquad [12]$$

$$MnS + CaO + C \rightarrow Mn + CaS + CO \qquad [13]$$

La desulfuración es más eficaz cuanto más básica sea la escoria y menor sea el contenido de óxido de hierro en la misma. La basicidad de la escoria se consigue mediante adición de óxidos de calcio y magnesio, los últimos ayudan en el proceso de desulfuración, protegen las paredes refractarias y mantienen fluidez alta del acero fundido a temperatura de tratamiento (1550-1620ºC) (11).

1.1.5. Metalurgia de inclusiones

Esta fase se realiza cuando las inclusiones no metálicas presentes en el acero son perjudiciales para la calidad del mismo, por lo que se procede a su ajuste. El control de la morfología de las inclusiones tendrá como objetivo el que las inclusiones que permanezcan en el acero sean compatibles con las propiedades mecánicas del mismo.

Los procesos de afino de aceros especiales, pueden contemplar fases de control de nitrógeno, hidrógeno, oxígeno, etc. Para ajustar la composición del acero en función de las especificaciones requeridas. En el caso de los aceros inoxidables, se hace también una descarburación con el fin de eliminar carbono.

Antes de colar el líquido fundido se vuelve a desescoriar, obteniendo así la escoria conocida como Escoria Blanca de Acería. El líquido fundido se cuela por la piquera, volcando el horno hacia la piquera situada enfrente de la puerta de desescoriado, para evitar que el líquido fundido arrastre algo de escoria.

1.1.6. Tratamiento de escorias de acería

Para garantizar la estabilidad volumétrica de las escorias en sus posteriores usos posibles, la industria del acero hace un tratamiento sobre las mismas. La base del tratamiento es fijar los óxidos de calcio y magnesio libres. Los métodos más usados son los siguientes (12):

- Separar la escoria según contenido de óxido de cal libre presente, por un lado se apila la escoria con alto contenido de cal y por otra la de bajo contenido, en Alemania se utiliza el límite de 4% de cal libre para tal discriminación. El contenido de cal libre se calcula por análisis de muestras de escoria extraídas del horno correspondiente mediante el método de etileno glicol o fórmulas estadísticas. Este método sólo es aplicable en caso de que en el proceso de producción del acero no se utiliza dolomita y el contenido de óxido de magnesio es bajo (12).
- Dejando que la escoria se solidifique por meteorización. Esto es, la escoria fundida es apilada a la intemperie durante cierto tiempo para transformar la cal libre en hidróxido de cal (portlandita). Incluso en algunos casos la escoria se rocía con agua o se sumerge en piscinas con chorros de agua para acelerar el proceso de hidratación de CaO y/o MgO y evitar la dispersión de polvo. Las desventajas de este método son el tiempo y espacio requerido, además de que se obtiene una escoria de grano más fino lo que dificulta su posterior aplicación como material de construcción.
- Tratamiento de escoria en diferentes botes, separado de la cadena de producción del acero, de ésta manera el proceso de acero no se alarga, ni la calidad del acero es influenciada por el tratamiento de la escoria. El tratamiento que se le hace de forma separa se basa en añadir oxigeno y arena seca a la escoria fundida, ésta inyección genera calor adicional para mantener la escoria en fase líquida y disolver la arena. El ratio CaO/SiO_2 disminuye y la cal libre se disuelve y queda fijada químicamente. El porcentaje de cal libre en peso de la escoria tratada mediante este tratamiento es inferior a 1%, y se supone que el comportamiento de MgO es similar a la de la cal libre (12).

1.2. Propiedades químicas, físicas, y mecánicas

Como se ha mencionado en el apartado "Origen y producción", la escoria blanca de acería se produce en las últimas etapas de afino del proceso de fabricación del acero. Sus características vienen determinadas por el concreto afino llevado acabo y posterior enfriamiento. Su composición y estructura química difiere según su origen, con mayor sensibilidad que las escorias de altos hornos o negras. Esto es, la composición y estructura de la misma variará si hay cambios en el proceso de fabricación, incluso si se trata del mismo productor. Si además añadimos el hecho de que el proceso de meteorización produce considerables cambios, la exposición atmosférica de las pilas de escoria se debe tener en cuenta a la hora de caracterizar la misma (13).

1.2.1. Composición química

En general en la escoria blanca de acería más del 60% de su peso está compuesto por óxidos de calcio y magnesio. El óxido de calcio es necesario para mantener la basicidad de la escoria, mientras que el óxido de magnesio se añade con el fin de proteger las paredes refractarias del horno cuchara. Los óxidos ácidos presentes son los correspondientes a los

óxidos de silicio y aluminio, cuya concentración conjunta en general es inferior al 40% del peso total. En la escoria blanca el ratio CaO/SiO2 ronda alrededor de 2 (14). En menor medida están los óxidos alcalinos, de hierro, de manganeso y de titanio, los sulfuros (del proceso de desulfuración), fluoruro de calcio y otros (13; 15; 16).

1.2.2. Composición mineralógica

Los silicatos de calcio (con o sin pequeñas cantidades de aluminio o magnesio) bajo sus varias formas alotrópicas (diopside, merwinite, wollastonite, larnite, bredigite, ingesonite o olivine de calcio) son los mayores compuestos en la estructura cristalina de la escoria reductora. Otras significantes fases son la portlandita $Ca(OH)_2$, periclase MgO y componentes menores (jasmundite, fluorite, brucite, óxidos de hierro y aluminio). De acuerdo al contenido de aluminio en la composición química de las escorias blancas, los aluminatos (spinel, mayenite o aluminato tricálcico) también están presentes en su composición mineralógica (13).

El silicato bicálcico experimenta una transición de fase sólida alotrópica desde la fase β a la fase γ, que ocurre cuando la temperatura baja a 500ºC. El C_2S puede estar presente en la escoria blanca en diferentes fases: α, α_H', α, β y γ. La fase α-C_2S es estable a muy altas temperaturas, durante el enfriamiento de la escoria cambia a β-C_2S a 630ºC, entonces se transforma a γ-C_2S a temperaturas inferiores a 500ªC. La transformación de β a γ viene acompañada de un incremento de volumen del orden entre 10% (16) y 12% (11), y como resultado provoca la rotura de la matriz en polvo debido a la diferencia en la estructura cristalina y densidad (16; 14).

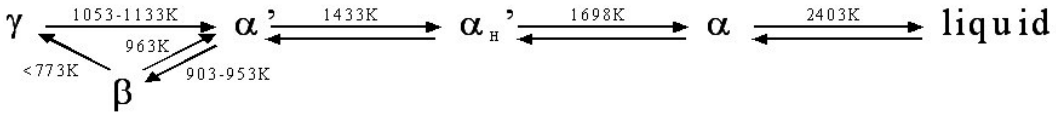


Figura 2: Transformación de las fases C_2S. Fuente: (16)

Las formas anhídridas de silicatos de calcio y aluminatos, son potencialmente reactivos con agua, incluso la cal, libre e hidratada, y la periclase (MgO) pueden reaccionar con el agua y carbono dióxido, CO_2. Así, el silicato bicálcico puede desarrollar características hidráulicas bajo condiciones favorables de temperatura, humedad y catálisis, donde las exigencias para la reacción son bajas y es de esperar que larnite, bredigite, ingesonite o olivine de calcio reaccionen con agua de forma natural. Por otro lado, los aluminatos de calcio reaccionan con el agua en condiciones de temperatura ambiente dando lugar a aluminatos hidratados a poco tiempo de ser expuestos al agua. La hidratación de los diferentes aluminatos de calcio es muy rápida, sobre todo la de mayanite ($C_{12}A_7$), y se forman los hidratados tales como C_2AH_8, C_4AH_{13}, CAH_{10} y C_3AH_6. Entre los productos hidratados de los aluminatos de calcio, sólo C_3AH_6 es termodinámicamente estable, con lo que los demás hidratados se convierten a C_3AH_6. Los productos hidratados de aluminatos de calcio proveen a la escoria el desarrollo de resistencia mecánica, pudiendo ser ésta baja o moderada. La conversión de los mismos al producto final hidratado C_3AH_6 afecta negativamente a la resistencia del material (17).

Los componentes óxidos libres de calcio y magnesio (portlandita, periclase) pueden tener lugar los procesos de hidratación y carbonatación. Así de la cal libre por hidratación primero se obtiene portlandita y posteriormente por carbonatación se obtienen las formas calcite y vaterite ($CaCO_3$). La transformación de cal libre a portlandita supone incremento de volumen, sin embargo la carbonatación no provoca grandes variaciones volumétricas. La hidratación lenta y carbonatación de MgO sí que ocasiona grandes cambios volumétricos (13).

Reacciones de hidratación de la forma anhídrida óxido de calcio y magnesio

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad [14]$$

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \qquad [15]$$

Reacción de carbonatación de portlandita

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \qquad [16]$$

1.2.3. Propiedades físicas y mecánicas

La inspección organoléptica de la escoria blanca permite afirmar que se trata de una material de color blanquecino, granular, polvorienta y que se disgrega al tocarla. Su gran contenido de finos se debe al ya mencionado efecto de pulverización que sufre el material al enfriarse, debido a la transformación alotrópica del silicato bicálcico, de la fase β a la fase γ.

La densidad aparente calculada en el volumétrico Le Chatelier oscila alrededor de 2,65kgr/m3 (18).

Los análisis granulométricos dan como resultado la prevalencia de la fracción de tamaño 50-60μm, estando todo el material entre los tamaños de 2 y 200 μm (18).

Superficie específica ensayada con el permeámetro de Blaine bajo las especificaciones de la norma ASTM C 204 "Standard test method for fineness of portland cement by air permeability" oscila alrededor de 2064cm2/gr (18). Este valor está cerca de los típicos obtenidos para los cementos Portland: 2500-4000 cm2/gr.

Debido a los procesos de hidratación y carbonatación de los diferentes compuestos presentes en la escoria blanca, ésta sufre variaciones volumétricas, que en cuantía vendrán determinadas por la cantidad óxidos libres en la misma. El incremento de volumen principalmente tiene lugar en las primeras horas desde la extracción del horno (18). El primer periodo de expansión (0-20 h) es apreciable y se debe a la hidratación de la cal, el segundo periodo de expansión y menos pronunciado 20-140 h se debe a la hidratación más lenta de la periclase (18).

Las escorias blancas, tal como se ha comentado contienen minerales cementantes tales como C_3S, βC_2S, etc. que le confieren propiedades cementantes a la escoria. Esta propiedad cementante aumenta con la finura. El hecho de que la cantidad de los mismos es inferior al 40% en peso, hace que la característica cementante bajo condiciones normales de hidratación sea débil (14).

De acuerdo con los resultados de resistencia obtenidos en el estudio de Daniel Adolfsson y otros (17), se determina que la escoria blanca tiene una resistencia inicial alta y después disminuye. Este hecho está en coherencia con la conversión de los productos hidratados de los aluminatos de calcio ya mencionada. Así, en morteros prismáticos 4x4x16 fabricados con relación arena/escoria 3:1 y relación agua/escoria 0,5, se obtiene una resistencia a compresión inicial de 33,1 Mpa a dos días, 34,9 Mpa a 7días y baja a 21,9 Mpa a 28 días. La formación de C_2AH_8 y C_4AH_{19} es muy rápida y aportan resistencia a compresión inicial alta, pero al ser termodinámicamente inestables sufren una conversión a C_3AH_6 junto a una perdida de resistencia.

1.3. Aplicaciones

1.3.1. Materia prima en la producción del acero

El DECRETO 34/2003 (5), de 18 de febrero, por el que se regula la valorización y posterior utilización de escorias procedentes de la fabricación de acero en hornos de arco eléctrico, en el ámbito de la Comunidad Autónoma del País Vasco, el único uso admisible asignado en a la escoria blanca valorizada es utilizarla como materia prima objeto de una transformación posterior en la fabricación de cemento. En la comunidad de Cantabria, Decreto 104/2006 (6), de 19 de octubre, de valorización de escorias en la Comunidad Autónoma de Cantabria, también coinciden en éste único uso permitido. En Cataluña, el DECRETO 32/2009 (7), de 24 de febrero, sobre la valorización de escorias siderúrgicas, no hace distinción de las diferentes escorias siderúrgicas en lo que respecta al uso admisible de las mismas.

1.3.2. Morteros de albañilería

Hay varios estudios (19; 20) realizados sobre la sustitución parcial o total del cemento y/o la arena por escorias de acería en los morteros.

El estudio realizado por Manso, Juan M. y otros, (19), se centra en la comparación de propiedades físicas y aspectos de durabilidad entre los morteros convencionales y aquellos con una sustitución de cemento y la fracción fina de arena por la escoria blanca. El porcentaje en peso de la escoria blanca en los morteros frescos está alrededor del 22%, cuando la proporción del cemento es 9%. Los parámetros de los morteros analizados en dicho trabajo son:

Propiedades físicas: densidad (aparente y real), porosidad, resistencia a compresión (7, 28, 90, 180 días), permeabilidad al vapor y absorción de agua.

Durabilidad: Se hace una evaluación de la resistencia a compresión, estabilidad volumétrica, variación de masa y apariencia externa de las pastas bajo las siguientes adversas condiciones de entorno:

- Ciclos de hielo-deshielo.
- Ciclos de mojado-secado
- Exposición a sulfatos de sodio
- Envejecimiento acelerado en aguas marinas
- Exposición a dióxido de sulfuro gaseoso

- Exposición a niebla salina

En lo que respecta a las propiedades físicas, el estudio concluye que la densidad aparente y real de los morteros con escoria blanca es superior a los convencionales. Tanto es así que los resultados obtenidos de inclusión de aire en morteros frescos, inferior en las pastas fabricadas con escoria, están en concordancia con los resultados de densidad. La resistencia a compresión inicial (a 7 y 28 días) los morteros con escoria son ligeramente inferiores (5 y 15,89 Mpa frente a los 5,05 y 17 Mpa), en cambio la resistencia a largo término (90, 180 días) es superior. Este hecho se explica por la lenta hidratación de los componentes con propiedades cementantes de la escoria blanca. Los resultados de la porosidad, micro y macro, son relevantes en cuanto a la distribución del tamaño de poro. En morteros con escoria blanca la micro-porosidad (5μm a 170μm) es levemente superior, en cambio la macro-porosidad decrece, debido a mayor cantidad de fracción más fina presente en las pastas inhabilita la creación de macro-burbujas de aire. En coherencia con estos resultados de porosidad, se tiene que los morteros con escoria blanca tienen mayor coeficiente de absorción de agua y su permeabilidad a vapor de agua es inferior. En morteros con escoria blanca la red capilar es superior, pero la presencia de escoria blanca cierra esta red lo que dificulta el paso de vapor a través de ella.

Por otro lado, en aspectos de durabilidad el trabajo concluye que la presencia de escoria blanca en morteros es favorable. Ante ciclos de hielo-deshielo no hay diferencias importantes respecto los morteros convencionales. Después de estados de mojado-secado, la resistencia aumenta debido a las cualidades hidráulicas lentas de la escoria, esto justifica también que el peso aumente. En referencia a exposiciones de los morteros a entornos con sulfatos, los resultados verifican que los morteros con escoria blanca apenas sufren alteraciones. Los ensayos de envejecimiento acelerado en agua de mar muestran que los morteros con escoria blanca sufren una ligera expansión, 0,16-0,24mm/m, aumento de peso (de nuevo debido a las propiedades hidráulicas de la escoria) y la resistencia a compresión aumenta. En presencia de SO_2, los morteros con escoria pierden resistencia a compresión, en cambio los convencionales mejoran.

El estudio concluye que la utilización de la escoria blanca en morteros de albañilería es viable, cumple todos los requisitos estándares, y otra diferencia destacable es que la variación volumétrica que sufre es expansiva, contra las contracciones que sufren los tradicionales.

1.3.3. Hormigón con escoria blanca

Moosberg-Bustnes, H. (21) ha realizado un estudio sobre la viabilidad del uso de diferentes escorias de acería en el hormigón. Así, el trabajo expuesto en la conferencia (21) recoge las investigaciones del uso de la fracción fina de la escoria desintegrada procedente de la fabricación de acero inoxidable (AOD) como árido de fracción fina en el hormigón, junto a los efectos de la molienda húmeda realizado sobre AOD y escoria de Horno de Arco Eléctrico (EAF) para usar como árido fino en el hormigón y por último estudia el tratamiento de fusión más granulación de la escoria blanca, AOD y EAF para utilizarlos como aditivo en el hormigón.

En éste último trabajo la escoria blanca es fundida y posteriormente se procede a solidificarla rápidamente en forma granulada mediante agua. Este tratamiento hace que la estructura cristalina de la escoria blanca pase a ser casi completamente amorfa, salvo una pequeña porción correspondiente al óxido de magnesio de fase cristalina. La medición calorimétrica muestra que la escoria sin tratar retarda severamente el desarrollo de calor en la hidratación del hormigón, en cambio la escoria tratada se convierte altamente reactiva. El máximo calor desarrollado es ligeramente inferior a los producidos por el cemento. El trabajo concluye que para la activación y compatibilidad de la escoria blanca como aditivo del hormigón el tratamiento de fusión-granulación es positiva.

1.3.4. Reutilización de la escoria blanca en el Horno de Arco Eléctrico:

Otros estudios, entre ellos el trabajo realizado por Cavallotti, P.L. y otros, (16), se centran en reutilizar la escoria blanca obtenida en la etapa de afino e injertarla en el Horno de Arco Eléctrico, en la que se hace la primera fase de fusión del acero. Durante el trabajo se ha observado una significante y favorable variación de la espuma de escoria negra. Las ventajas de ésta reutilización vienen a ser la reducción de cantidad de material a ser depositado en vertederos, bajar los costes de los flujos del Horno de Arco Eléctrico y mejora de la escoria espumosa (16). La espumosidad de la escoria viene determinada por la viscosidad efectiva de la escoria, que a su vez viene condicionada por la fracción sólida presente en la escoria. En éste trabajo se desarrolló un modelo termodinámico para calcular la fracción sólida y la viscosidad de la escoria basándose en la teoría cuasi-química propuesta por Pelton y Blander. El modelo desarrollado fue evaluado mediante la comparación del mismo con los resultados experimentales realizados por las técnicas SEM-EDS.

Según el trabajo citado (16), la inclusión de escoria blanca en el Horno de Arco Eléctrico tienen las siguientes consecuencias: Desde el punto de vista químico, crece la cantidad de CaO y MgO ya presentes en la escoria negra, favoreciendo la saturación de los mismos en la escoria. Este exceso promueve la formación de óxidos complejos, que actúan como moduladores de la escoria espumosa. En escorias sin inyección de escoria blanca, la microestructura es dendrítica, debido al rápido enfriamiento óxidos de hierro presentes en gran cantidad, en cambio con la inyección de escoria blanca, el contenido de FeO_x decrece y se forman unos núcleos donde son absorbidas las burbujas de CO y óxidos complejos. Otra conclusión a la que se llego en este trabajo es que disminuye el ruido en la producción del acero en Horno de Arco Eléctrico con la inyección de escoria blanca.

1.3.5. Tratamiento de escoria blanca para reducir su impacto ambiental

El trabajo desarrollado por Branca, T.A. y otros, (11), se centra en la adición de materiales vítreos a la escoria blanca que evitan la formación de silicatos de calcio, tales como Na, B y P. Los materiales añadidos tienen una composición vítrea (silicato de sodio con B_2O_3) y provocan un cambio en la composición y morfología de la escoria blanca otorgándole una fase no cristalina a la misma. El estudio determina que con una adición de material vítreo del orden de 2,86% en peso de escoria, la presencia de polvo en el material se reduce a un 5% del volumen total y cuanto más rápida sea el proceso de enfriamiento más efectiva es la técnica.

1.3.6. Construcción de pistas forestales

Es bien conocida la aplicación de las escorias negras de acería como material en la construcción de carreteras, tanto en sub-bases, bases o capas de rodadura. La utilización de la escoria blanca en este tipo de aplicaciones ha sido penalizada por su gran cantidad de finos. En el trabajo desarrollado por Ansorena J. y otros, (22) se contempla la posibilidad de valorización de la mezcla de ambas escorias, que son ampliamente utilizadas para la construcción de pistas forestales, ya que presentan unas propiedades muy ventajosas respecto de las que posee cada tipo de escoria empleada individualmente.

Afirman que los dos tipos de escorias presentan una composición y propiedades totalmente diferentes, pero que se complementan de forma muy satisfactoria cuando se emplean como mezcla, tanto desde el punto de vista técnico como medioambiental. La escoria blanca, al hidratarse realiza una función cementante, lo que hace que la capa de rodadura construida con una mezcla de escoria negra y blanca adquiera unas propiedades, en términos de resistencia mecánica y de impermeabilidad, que la hacen adecuada para satisfacer las necesidades del sector forestal. Desde el punto de vista ambiental destacan la protección adicional que proporciona la elevada basicidad de la escoria blanca, equivalente a una auténtica inertización, semejante a la adición de cal y cemento a los polvos de acería. De todos modos hay una liberación de metales pesados desde la escoria al suelo, aunque dicho aporte de metales no supone ninguna afección para los ecosistemas, ya que queda contrarrestado al estar dichos metales en forma de compuestos estables (silicatos y óxidos, fundamentalmente), que presentan bajos índices de solubilidad en agua y por la elevada basicidad de la escoria blanca, que impide la solubilidad de los metales y, en consecuencia, su lixiviación y afección a la biomasa microbiana del suelo, la absorción por las plantas y el arrastre a las aguas superficiales y subterráneas es admisible.

2. Impacto ambiental de las escorias de acería

2.1. Generalidades

Las últimas décadas la protección ambiental se ha convertido en uno de los aspectos claves a tener en cuenta para la industria siderúrgica Europea. Todos los años se producen alrededor de 80 millones de toneladas de residuos, de los cuales 80% son escorias, polvo y lodos, que pueden ser valorizados como materia prima o productos nuevos. La siderurgia Europea está comprometida con el ahorro de recursos naturales y la prevención de residuos a través de un enfoque sostenible sobre los subproductos y residuos producidos, minimizando la cantidad de residuos e incrementando el reciclaje interno, que a su vez conllevan a menor impacto ambiental y genera ganancia (11).

Las mejoras del sector en aspectos ambientales no sólo están ligadas a la legislación restrictiva actual, sino cave destacar que hay una conciencia generalizada de que alta productividad y ganancia no está en contradicción con la protección ambiental, que como consecuencia tienen mayor aceptación y una percepción más positiva por parte de la comunidad hacía la industria (11).

Los residuos generados como consecuencia del proceso productivo del acero son los siguientes según el Libro blanco de IHOBE (10):

Gases: Generados como consecuencia de los procesos de fusión y afino (NO_X, SO_2, CO_2, etc.). Los gases son depurados, normalmente, en instalaciones de filtración por vía seca que retienen las partículas arrastradas con los gases. Los gases una vez depurados son emitidos a la atmósfera, mientras que las partículas retenidas en los sistemas de filtración por vía seca, conocidas como polvos de acería, son almacenadas para su posterior gestión.

Sólidos: Entre los que se pueden distinguir las escorias (escorias negras procedentes del proceso de fusión y escorias blancas procedentes del proceso de afino), los refractarios procedentes de la rotura del refractario o de la reconstrucción y reparaciones del horno y los electrodos como consecuencia de la degradación o rotura de los mismos.

La generación de residuos por tonelada de acero fabricado es la siguiente:

Tabla 1: Residuos de la producción del acero. Fuente: (10).

Residuo	Cantidad [kg]
Escoria Negra	110-150
Escoria Blanca	20-30
Polvo de Acería	18-28
Refractarios	4-10
Electrodos	1,3-2

Aguas residuales: Aguas utilizadas tanto en el proceso de producción del acero (para refrigerar los paneles y bóveda del horno de arco eléctrico y los gases de escape del 4º agujero del horno) como en el posterior enfriamiento de la escoria.

Polvo: Además de los residuos mencionados, cabe destacar el polvo generado durante el enfriamiento de la escoria blanca debido al efecto de pulverización por el alto contenido de silicato bicálcico, C_2S. La formación de polvo comienza inmediatamente después de salir del horno cuchara y es un proceso continuo. El proceso de formación de polvo, se puede decir que es la etapa de solidificación de la escoria y su duración depende del tratamiento realizado sobre la escoria. En caso enfriamiento en cubetas durante las primeras 24 horas y posterior vertido sobre suelo se puede decir que este proceso se alarga 24 horas, que es cuando la temperatura media de escoria está rondando los 40ºC (11).

Vapor: La cal libre presente en la escoria expuesto a la intemperie o en contacto con agua se hidrata según una reacción exotérmica que conduce a un aumento de temperatura a 75ºC. De está forma se genera vapor que contiene partículas de polvo y se dispersa por la atmosfera (11).

Las escorias de acería están clasificadas en el Catálogo Europeo de Residuos, CER, con los códigos 10 02 01 Residuos de tratamiento de escorias y 10 02 02 Escorias no tratadas, como residuo no especial. Pertenecen al capitulo 10 Residuos de procesos térmicos bajo el

cual se clasifican dentro del subcapítulo de 10 02 Residuos de la industria del hierro y del acero.

Está comúnmente aceptado el hecho de que desde el punto de vista medioambiental y por lo que se refiere a los productos de la construcción, la mayor amenaza está constituida por la potencial emisión de contaminantes desde los materiales hacia los suelos, aguas superficiales y aguas subterráneas. Tal como se menciona en la página web www.leaching.net (23). A continuación, el estudio de adentra en lo referente a este punto, esto es a describir la lixiviación, los factores que afectan en la misma, y herramientas de medición.

2.2. Lixiviación

Lixiviación es el proceso por el cual contaminantes inorgánicos-orgánicos o radionucleidos son liberados (total o parcialmente) desde la fase sólida a la fase acuosa debido a la disolución del mineral, a procesos de adsorción/desorción o procesos complejos afectados por el pH, potencial redox, materia orgánica disuelta y actividad biológica (micro). El proceso en sí es universal, cualquier material expuesto al contacto con el agua desprende los componentes de su superficie o su interior, dependiendo de la porosidad del material considerado (23).

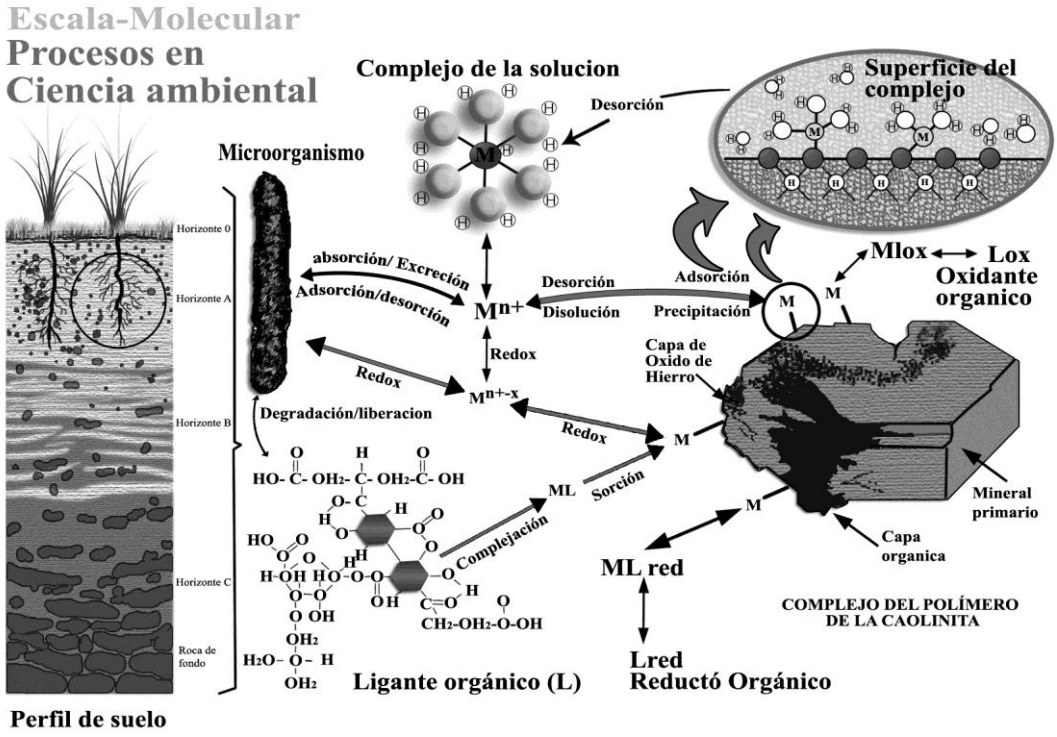


Figura 3: Proceso de lixiviación; Fuente: Surface and Aqueous Geochemistry Group, Stanford, USA

Los materiales de construcción pueden contener componentes tóxicos solubles, y al ser aplicados en el exterior, el agua de lluvia, el agua superficial o las aguas subterráneas pueden provocar lixiviados con concentraciones de componentes tóxicos elevados, ocasionando una potencial amenaza al medio ambiente (24).

2.2.1. Tipo de material

En términos del comportamiento frente a la lixiviación, debemos distinguir dos tipos de productos (24):

2.2.1.1. Monolítico

El "The building materials decree" de los Países Bajos define como material monolítico o consolidado, aquel cuya menor unidad volumétrica tiene como mínimo 50 cm3 y tiene una forma fija y durable en condiciones normales (25). Se considera consolidado estable aquel en que la pérdida de finos en el ensayo de difusión (NEN 7345) no es superior a 30 g/m2, en caso de hormigones a 28 días se tolera hasta una perdida de 1500 g/m2, y a los 91 días 500g/m2 (25). Consolidado no durable sería aquel que pierde el monolitismo por acción del medio.

2.2.1.2. Granular

Se considera un material no consolidado o granular aquel que está formado por granos sueltos, la mayoría de partículas de tamaño inferior a 40 mm, sin forma fija permanente o duradera. La superficie considerada es muy grande en relación al volumen. En algunos casos, un material granular puede estar compactado o cubierto con otro material adicional de baja permeabilidad, de tal forma que el comportamiento del material granular se asemeja más al de un monolítico.

2.2.2. Mecanismos de lixiviación

La lixiviación implica la liberación y transporte de los componentes solubles de un material, por lo tanto los mecanismos de lixiviación estarán íntimamente ligados a los mecanismos de transporte que presente el material. Los mecanismos de transporte del líquido en el interior de un material monolítico están relacionados con la naturaleza y distribución de poros. Se conocen tres grandes mecanismos de transporte: difusión, permeabilidad y penetración causada (por ejemplo por presión hidráulica). De esta forma, los mecanismos de lixiviación que se dan en un material dependen de la zona de contacto entre el material sólido y líquido.

2.2.2.1. Lavado

Las partículas de la superficie del material en contacto con un líquido en circulación son disueltas y arrastradas o transportadas por el mismo líquido. No hay límite para la saturación de dicha disolución por renovación constante del líquido. El lavado es rápido. Si la superficie carece de poros, el caso del vidrio, el lavado es el único mecanismo de lixiviación a considerar (25).

2.2.2.2. Difusión

Tiene lugar en caso que el líquido o vapor penetra en el interior del material mediante su red porosa, abierta al exterior, y hay disolución de componentes del interior del material. En este tipo de fenómeno de transporte, el sentido de circulación del líquido tiene lugar por gradiente de concentraciones, de mayor a menor concentración, con tendencia al equilibrio. La fuerza motriz será la diferencia de concentraciones entre el líquido de los poros y la que fluye libremente. De esta forma pueden presentarse altas concentraciones en los lixiviados y reducirse fuertemente la velocidad de disolución, luego lixiviación.

En los materiales granulares, al ser la longitud de los poros corta, el mecanismo de difusión carece de importancia. En cambio en materiales monolíticos con longitud de poros considerable y expuesto a la infiltración del líquido es el mecanismo a tener en cuenta. Es un proceso lento (25).

2.2.2.3. Percolación

Después de infiltrarse el agua en el material, ésta se mueve a través o rodeando las partículas del material por diferencia de presiones, arrastrando o disolviendo sustancias a su paso. Este movimiento puede ocurrir a nivel interno de la matriz, y está íntimamente ligado al grado de porosidad del material y longitud de los mismos. Los materiales granulares suelen presentar éste mecanismo de lixiviación.

2.2.2.4. Disolución-Erosión

Si el material considerado consta mayoritariamente de compuestos solubles, la matriz del material no frenará la entrada, ni la salida del líquido lixiviante, y el proceso será muy rápido y continuará hasta el total desmoronamiento. La erosión superficial favorecerá la constante renovación de la superficie de ataque (25).

2.2.3. Factores de lixiviación

Se puede decir que el comportamiento frente a la lixiviación de todos los tipos de materiales, está relacionado con factores críticos que afectan a la lixiviación. Estos factores están relacionados con parámetros intrínsecos al material, bien físicos como químicos, y a parámetros ligados al ambiente que lo rodea. Así, para poder predecir el comportamiento de lixiviación de un material en un escenario concreto, se deben conocer los procesos y factores influentes en la lixiviación.

A groso modo se pueden englobar en dos grandes categorías los procesos causantes de la liberación de constituyentes del sólido hacía la fase acuosa, por un lado procesos químicos (disolución de minerales, adsorción/desorción, disponibilidad) y por otro los procesos físicos de transporte (advección, lavado de superficie, y difusión) (26). En la práctica la combinación de algún proceso químico y/o físico es el motivo de la lixiviación en un material. A continuación se describen éstos procesos y los factores que afectan a cada tipo de proceso general:

2.2.3.1. Factores químicos

- Mecanismos básicos químicos: Tres diferentes mecanismos químicos pueden dominar la liberación de contaminantes: disolución de un mineral (solubilidad), por procesos de adsorción/desorción o por la disponibilidad (contenido total) del constituyente en el producto.
- pH: El valor de pH, tanto del material como de su entorno, es un factor crucial a tener en cuenta en el comportamiento de lixiviación. El valor de pH del fluido del entorno del material determina la máxima concentración en agua de cada constituyente a ese concreto valor de pH, y cada material tiene su propia curva de liberación dependiente del valor de pH del entorno. Las diferentes curvas de liberación son muy similares y sistemáticas para diferentes grupos de elementos, sólo el valor absoluto varía entre diferentes materiales (26). Esto implica que el

mecanismo de disolución de minerales es igual en todos los materiales, aunque por la relativa importancia de otros factores intrínsecos al material la solubilidad de elementos puede variar entre materiales.

La gran importancia de pH en la liberación se debe a que la disolución de la mayoría de minerales y la adsorción son procesos pH dependientes.

La siguiente figura muestra las curvas de liberación de diferentes grupos de constituyentes en función de pH. Se ha diferenciado cationes, aniones y sales por sus diferencias químicas, que muestran distinto patrón de comportamiento frente a lixiviación.

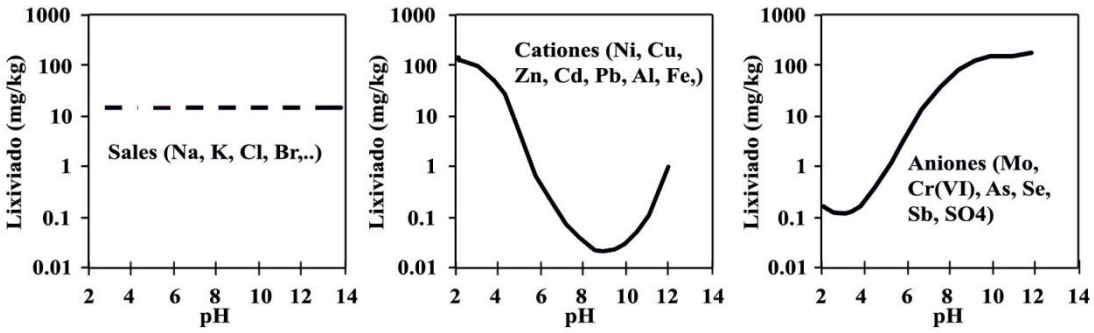


Figura 4: Liberación de diferentes grupos de constituyentes en función de pH. Fuente (26).

- Forma química del constituyente en el producto: la forma química en la que se encuentra el constituyente determina su comportamiento de lixiviación, así los contaminantes pueden estar oxidados o reducidos (p.ej. el cromo puede estar presente en forma de CrO_4^{-2} o Cr^{+3}).

  Los metales pesados tienden a unirse con sustancias húmicas naturales presentes en aguas naturales, suelos y materiales naturales de construcción (madera) formando complejos. Las formas complejas de metales pesados son altamente solubles y esto hace que sean liberados mucho más rápido que aquellos en forma no-compleja.
- Composición total del producto: En la mayoría de elementos, la cantidad de cada elemento en la composición total del producto, mg de un elemento por cada kg de producto, tiene una influencia limitada. Las sales solubles constituyen la excepción a esta afirmación, puesto que la cantidad máxima lixiviada de las mismas a lo largo del tiempo suele ser muy similar a la cantidad total presente en el producto. La causa de liberación de los otros elementos suele estar principalmente motivado por mecanismos geoquímicos y factores físicos y rara vez las concentraciones en los lixiviados alcanzan el contenido total presente en el producto. La siguiente *Figura 5* muestra los tres niveles a tener en cuenta cuando se estudia la lixiviación de una especie. Por una parte, está la concentración total de la especie en el material. Por otra parte, la fracción movilizable. La diferencia entre la concentración total y la fracción movilizable debe atribuirse a la fracción de la especie en cuestión que se encuentra inmovilizada por la matriz mineralógica del material. Finalmente, hay que considerar cuál será la fracción realmente lixiviada en un escenario determinado, esto es bajo unas condiciones específicas.

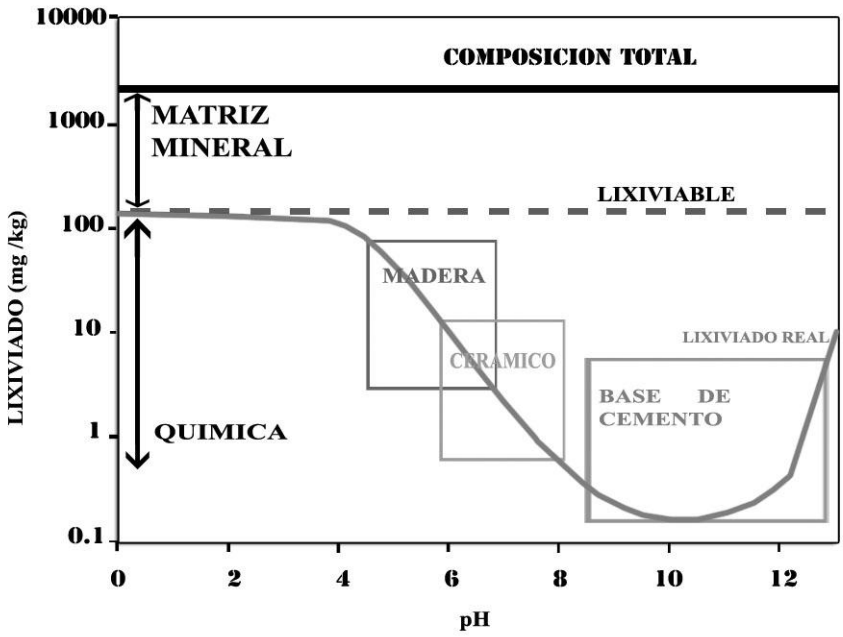


Figura 5: Valores pH de algunos materiales de construcción. Diferencia entre los valores de composición total, potencialmente lixiviable y realmente lixiviado. Fuente: (26).

- Redox: El estado de oxidación/reducción del material o su ambiente influencia la forma química de un contaminante. Para metales pesados, la oxidación de un material inicialmente reducido favorece la cantidad del lixiviado, mientras que un estado de reducción tendrá un efecto contrario.
- Capacidad de Buffer ácido-básico. Resistencia a cambio de pH. Esta propiedad en un material determina como evoluciona el pH a lo largo de un periodo bajo influencias de factores externos.
- Materia orgánica y DOC: La materia orgánica, sólida o disuelta, o las sustancia húmicas (llamadas también "*DOC: disolved organic carbon*") está formada por moléculas complejas que tienen una elevada afinidad a enlazar los metales pesados. Así la presencia de DOC puede aumentar las magnitudes de concentraciones en los lixiviados en órdenes de magnitud.
- Composición de la fase acuosa y fuerza iónica. Generalmente la presencia de sales en el producto o el entorno incrementa la lixiviación de contaminantes. Las formas complejas de lo metales también favorecen la liberación, así como metales complejos con cloruros o carbonatos.
- Temperatura. Un aumento de temperatura conduce a mayor solubilidad, aumento de reacciones químicas e incremento de transporte por difusión.

2.2.3.2. Factores físicos que influyen en el transporte de constituyentes desde el producto a la fase acuosa

- Mecanismos básicos de transporte: Aparte de los procesos químicos, los procesos físicos de transporte determinan la trasferencia de constituyentes desde el material a la fase acuosa, como ya se ha mencionado en la introducción. Hay que mencionar tres mecanismos básicos de transporte físicos:

  - Advección: Este proceso se debe al movimiento del fluido. Luego un elemento químico presente en el agua será pasivamente llevado por este movimiento advectivo de masas.
  - Difusión: Es el trasporte del constituyente debido únicamente al movimiento de moléculas en ausencia de flujo. En este segundo tipo de proceso, el elemento químico se mueve desde un lugar donde su concentración es relativamente alta hacia otro donde es menor, por efecto de un movimiento aleatorio de las moléculas (difusión molecular), de un movimiento aleatorio del aire o agua que acarrea al elemento químico (difusión turbulenta) o por una combinación de ambos.
  - Lavado: Es similar a la advección, es usado para definir el lavado inicial de materiales solubles en la superficie del producto.

- Tamaño de partícula: Para materiales granulares, el tamaño de partícula determina la distancia que un contaminante debe recorrer desde el centro de la partícula a la fase acuosa. La reacción y el trasporte es más rápida en materiales granulares con tamaño de partícula pequeña.
- Porosidad. El transporte de agua es más fácil en medios con alta porosidad, así generalmente una alta porosidad en el material (granular, monolítico) conduce a mayores liberaciones de constituyentes.
- Permeabilidad: La permeabilidad o conductividad hidráulica determina cómo de fácil el agua entra en el producto, y consecuentemente la facilidad con la que los contaminantes son liberados a lo largo del tiempo. El agua tiende a rodear y no a penetrar en los materiales con baja permeabilidad, es por esto que en materiales de baja permeabilidad la percolación o lavado es el mecanismo de transporte predominante.
- Tortuosidad: En materiales monolíticos, donde la liberación de contaminantes viene controlada por procesos de difusión, el factor específico que determina el grado de difusión es la tortuosidad. La tortuosidad se define como el ratio entre la distancia real que recorre un constituyente al ser transportado internamente y la distancia lineal recta entre dichos puntos. Materiales con una estructura porosa interna en forma de canalización presentan valores de tortuosidad altos, que hace que la liberación de contaminantes sea baja.
- Forma y tamaño monolítico: La cantidad de sustancia lixiviada desde un producto por difusión depende principalmente del tamaño y geometría del producto. Estos factores están directamente vinculados con la área superficial expuesta del producto, así la superficie especifica es un parámetro de gran relevancia para la difusión. El procedimiento de difusión es más rápido en los materiales con mayor superficie específica.

  La simulación del proceso de difusión se basa principalmente en materiales monolíticos, lo suficientemente gruesos como para mantener en su centro los niveles de las concentraciones de las sustancias disponibles constantes. Tan pronto como en el núcleo de la muestra el nivel de disponibilidad disminuye, aparecen en los resultados efectos derivados del "agotamiento". Para productos finos o

altamente porosos esto puede aparecer muy pronto, a veces incluso en las pruebas en sí.

- Sensibilidad a la erosión: En materiales monolíticos la erosión/abrasión física tiene un efecto positivo en la liberación debido a dos factores. Primero, la erosión puede conducir a mayor área superficial. En segundo lugar, debido a la erosión, nueva superficie "fresca" es expuesta, que conduce a mayor gradiente de concentraciones de contaminantes y así a mayor liberación de los mismos. Por ejemplo, en Suecia fue investigado que sólo el transporte y la colocación de todo tipo de agregados en una base de carretera puede conducir a más que duplicar la superficie activa de los agregados debido a la formación de finos en el manejo (26).
- Intrusión de sales. Por ejemplo la intrusión de cloruro en estructuras de hormigón armado conducirá la oxidación del armado, incrementando el volumen del mismo, lo que hace fisurar el hormigón, incrementando el área superficial y consecuentemente facilitando la liberación o lixiviación.

2.2.3.3. Factores del ambiente

Algunos factores externos al material son importantes en el comportamiento de lixiviación bajo condiciones de campo. Muchos de ellos hacen referencia a la cantidad de agua a la que el material es expuesto durante un intervalo de tiempo, como es la velocidad de flujo, o la aparición de rutas de flujo en materiales granulares. Estos factores externos son parámetros dependientes del escenario donde se vaya a utilizar el material. A continuación se mencionan los factores a tener en cuenta:

- Tiempo: es un factor importante a tener en cuenta para la cantidad liberada. En primer lugar, a la hora de predecir el comportamiento de lixiviación de un material, hay que definir bien la vida útil o el tiempo que va a transcurrir bajo el escenario concreto. Además hay que estimar los diferentes mecanismos de lixiviación que van a tener lugar a lo largo del tiempo. Y por último, hay que tener en cuenta el envejecimiento del material y/o cambios de las condiciones ambientales a lo largo del tiempo. La carbonatación en el material produce como resultado una caída de pH, una reespeciación y cambios en la superficie de adsorción (24). La acidificación supone también una disminución del pH del material debido a las reacciones con ácidos minerales u orgánicos. La oxidación o reducción pueden causar cambios de estados de oxidación (ej. De Cr^{6+} a Cr^{3+}), reespeciación (ej. precipitación de sulfuros) y cambios en las superficies de adsorción (ej. Fe^{3+} a Fe^{2+}) (24). El envejecimiento del material puede ocasionar capas superficiales con efectos de sellado, pero también puede ocasionar fisuración, con lo que el área de contacto entre material y lixiviante aumenta.

  Los ensayos de lixiviación deben de ser capaces de proveer una visión de la lixiviación a corto y largo plazo, además de dar información para la interpolación o extrapolación de los resultados a periodos de lixiviación diferentes a los estipulados en los ensayos (23).
- Especificaciones geotécnicas de la aplicación

- Hidrología del entorno. El régimen del medio lixiviante, contacto del material con líquido estancado o en circulación con la superficie del material o penetración a través del material debido a un gradiente de presión.
- Ciclos de humedad-secado
- Degradación de sustancias orgánicas en el material, o la degradación del material debido a la influencia de la luz.

En las *Figura 6* y *Figura 7* se muestran de forma generalizada los factores que influyen en la lixiviación en cada tipo de material, monolítico y granular respectivamente.

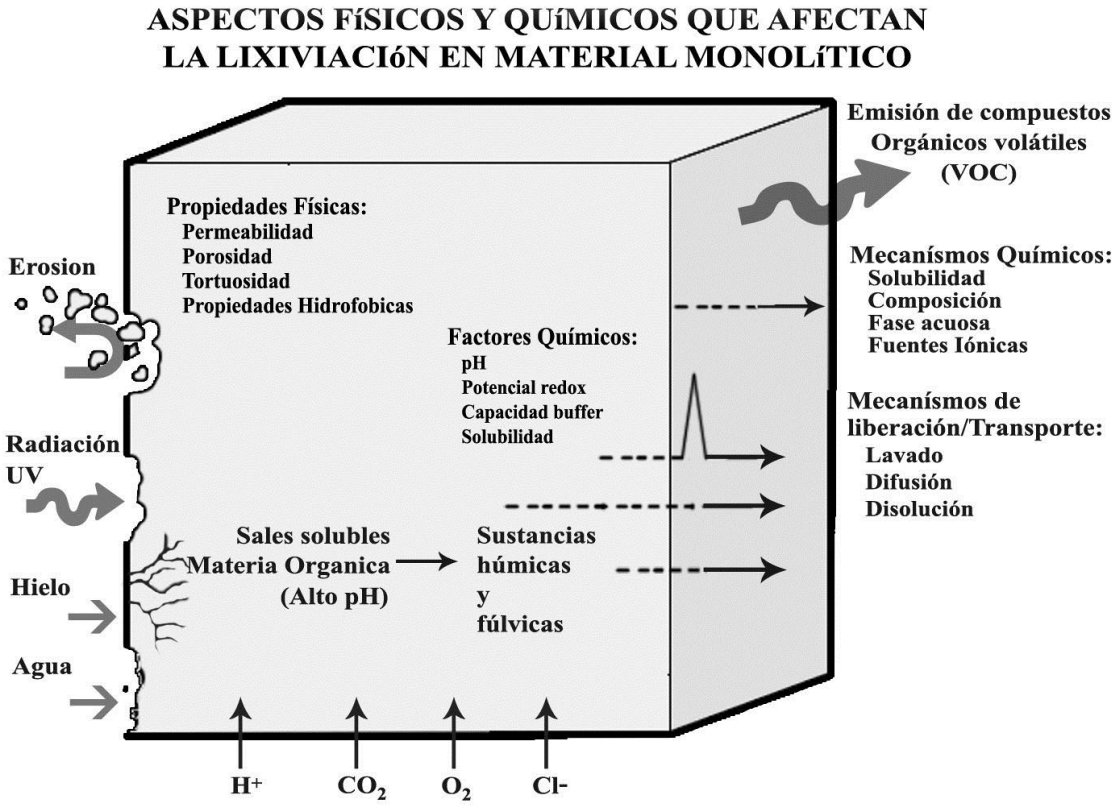


Figura 6: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación en material monolítico.

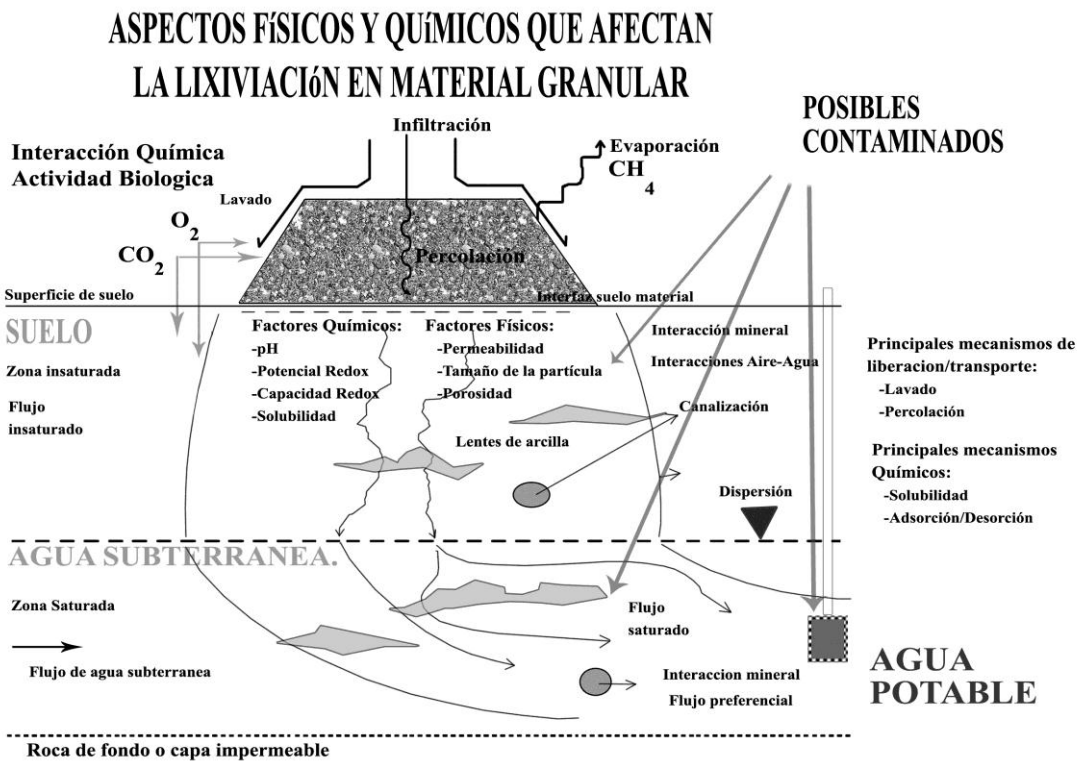


Figura 7: Factores físicos y químicos que influyen en la lixiviación de material granular.

2.2.4. Ensayos de lixiviación

La necesidad de evaluar el impacto ambiental que supone la gestión de un material o residuo, requiere de métodos eficaces que cuantifiquen el impacto ambiental real a corto y largo plazo, en cada fase a lo largo de la vida útil del material. En referencia al impacto ambiental provocado por la lixiviación, al no ser viable la medición continua de los lixiviados a escala real, los resultados de ensayos de lixiviación deben proveer suficiente información del verdadero impacto que supone la utilización del material en cada escenario específico.

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, hay diferentes mecanismos que controlan la lixiviación en cada tipo de material, además de los factores que influyen en la misma. . La finalidad de los ensayos de lixiviación es simular el proceso de lixiviación, de un determinado material bajo condiciones específicas a lo largo del tiempo. Los ensayos de lixiviación para alcanzar su objetivo deben considerar todos los parámetros que afectan. Como la variabilidad de los parámetros a tener en cuenta es muy amplia, los actuales ensayos de lixiviación tienen en cuenta los más relevantes, como son:

- pH de lixiviación, que es combinación del pH del lixiviante y la capacidad neutralizadora del material.
- Tamaño de partícula o área expuesta al contacto con el lixiviante. El trabajo de Zandi M y otros (27) deja constancia de la necesidad de mayor precisión en la definición de la preparación de la muestra en los ensayos EN 12457-2 (28). En el trabajo mencionado (27) se comprobó mediante la realización de este ensayo para

el mismo material en dos diferentes laboratorios, que los resultados de las concentraciones de elementos contaminantes en los lixiviados diferían entre los dos laboratorios, tal es así que uno de los laboratorios lo clasificaba como inerte, en cambio el otro lo clasificaba como peligroso. El trabajo concluye en que la diferencia en la distribución del tamaño de partícula en la muestra es la causa de la diferencia en resultados. En el laboratorio que clasificaba el material como inerte, se había discriminado la parte fina (20%; < 500 μm) de la muestra original.

- Composición del lixiviante.
- Relación entre el volumen de lixiviante y la masa de material (L/S, expresada normalmente en l/kg).
- Tiempo de contacto entre el líquido y el sólido.

Por otro lado, el modo de operación puede ser en continuo (el líquido fluye constantemente a través del sólido o del recipiente que lo contiene) o en discontinuo (batch, el líquido y el sólido permanecen en contacto un tiempo determinado en un sistema cerrado).

Asimismo, la relación líquido/sólido final se puede alcanzar en una o varias etapas, siendo en este caso la cantidad lixiviada total la suma acumulativa de la cantidad lixiviada en cada una de las etapas.

Dependiendo de los parámetros y del modo de operación, los ensayos se pueden clasificar en dos categorías:

- Ensayos en los que se alcanza la condición de equilibrio químico. Miden la lixiviación asociada a unas condiciones químicas específicas.
- Ensayos en los que no se alcanza la condición de equilibrio. En este caso la velocidad de transferencia de masa domina la lixiviación. Ésta depende de las características químicas y físicas intrínsecas del material.

Es fundamental destacar que las concentraciones determinadas en un lixiviado que se ha obtenido mediante un ensayo de lixiviación, en general no se pueden relacionar directamente con el impacto que dicho material, pero estos resultados junto a otros estudios deben proporcionar información suficiente para adoptar decisiones respecto a su uso en una escala temporal. La extrapolación de los resultados obtenidos en un ensayo de lixiviación a un escenario específico o a una escala temporal determinada se realiza mediante la aplicación de modelos hidrogeológicos más o menos complejos.

Para mayor eficiencia, se jerarquizan los ensayos de lixiviación por tipología de material (monolítico, granular), para así clasificar los ensayos como de caracterización del material, de conformidad, y de verificación "in-situ". De esta forma, una combinación de test de caracterización del comportamiento del material, junto a otros más simples de conformidad para verificar el cumplimiento de requisitos regulados en función del escenario de aplicación o con propósitos de control de calidad, proveen suficiente información del comportamiento del material y además disminuye el número y la complejidad de los ensayos a realizar en cada material específico (26).

2.2.4.1. De caracterización

El objetivo de este tipo de ensayos es la caracterización básica del comportamiento de lixiviación del material. Los datos obtenidos permiten la identificación de los mecanismos dominantes y la determinación del rango esperado de lixiviación en aplicaciones específicas. Esto posibilita la definición de categorías de materiales en los que los mecanismos que controlan la lixiviación son comunes. La información de los resultados puede ser utilizado para:

- Juzgar si un material cumple con los criterios del escenario de aplicación.
- Da una visión de los mecanismos de liberación en una variedad de condiciones y escenarios de aplicación.
- Se puede llegar a caracterizar la potencial variabilidad de los valores obtenidos, por repetición de los ensayos. El conocimiento de los factores químicos y físicos propios del material que afectan a la liberación de contaminantes pueden orientar en la causa de la dispersión de los resultados en este tipo de ensayos, y ésto es clave para los productores del material en cuestión.
- Caracterizar el rango (máximo y mínimo) esperado de liberación bajo condiciones de específicas de aplicación.
- Caracterización del material con proposiciones de mejora de calidad. Los ensayos de caracterización interpretados teniendo en cuenta los mecanismos de liberación, pueden dar a conocer cual es la propiedad del material que puede ser alterada o mejorada para alcanzar los objetivos de mejora.
- Caracterizar la relación existente entre este tipo de ensayos y los ensayos de conformidad.

A partir del trabajo de armonización desarrollado por el Comité Técnico de caracterización de residuos de la Unión Europea (CEN/TC 292), se establecen tres tipos de ensayos de caracterización:

2.2.4.1.1. Ensayos de dependencia de pH:

La prueba consiste en obtener paralelos lixiviados de un material con una relación L/S de 10 l/kg durante 48 horas en una serie de valores predefinidos de pH. El rango de valores de pH a abarcar está comprendido entre 4 y 12 ambos inclusive y la diferencia entre dos valores de pH consecutivos no puede sobre pasar de 1,5. Existen dos modos de operación para estos ensayos, con adición inicial de ácido o base (CEN/TS 14429:2005 (29)), o con control continuo del pH (CEN/TS 14997 (30)).

Al ser el pH uno de los parámetros más influyentes en la lixiviación, estos ensayos son fundamentales para la comprensión del comportamiento químico del contaminante. Son de aplicación en cualquier tipo de material. La información puede utilizarse para:

- Identificación de la sensibilidad de la lixiviación a pequeños cambios de pH.
- Proporciona información en condiciones de pH impuestas por influencias externas.
- Base para la comparación de las pruebas internacionales de lixiviación.
- Base para la modelización de especiación geoquímica.

- Proporciona información sobre capacidad de neutralización de ácido/base.
- Comparación mutua de diferentes materiales para evaluar similitudes en el comportamiento de lixiviación.
- Reconocimiento de factores de control en la liberación.

2.2.4.1.2. Ensayo de columna o percolación:

En este ensayo un flujo ascendente se hace pasar a través de un material granular (tamaño de partícula<4mm) compactado en una columna de dimensiones fijadas. La lixiviación se lleva a cabo con agua desionizada a su pH natural (entre 5 y 7,5) de manera que el material impone su pH a la solución lixiviada. Se recogen siete fracciones de eluato hasta una L/S total acumulativa de 10 l/kg. Las relaciones de L/S de los diferentes lixiviados son: dos a 0,1 l/kg, una de 0,3 l/kg, 0,5 l/kg, 1 l/kg, 3 l/kg y 5 l/kg. El ensayo es practicable en muchos materiales granulares, con excepción de aquellos con baja permeabilidad, como pueden ser los suelos arcillosos o sedimentaciones. El ensayo estandarizado en Europa es CEN/TS 14405 (31). La información obtenida permite:

- Identificación del control de solubilidad frente al lavado.
- Indicación de las concentraciones en el agua de los poros del material, dato de interés para los lixiviados de campo de baja relación L/S.
- Equilibrio local establecido muy rápidamente
- Base para la modelización de especiación geoquímica
- Permite la comparación con datos de campo y con lisímetros, siempre y cuando las relaciones de L/S de las diferentes fracciones se puedan obtener en tales mediciones.
- Posibilita la proyección del comportamiento a largo plazo.

2.2.4.1.3. Ensayo de difusión o monolítico

En la prueba un material monolítico es sometido a lixiviación en un tanque cerrado para evaluar el área superficial relacionada con la liberación. El agua desmineralizada del lixiviante se renueva después de 8 horas y 1, 2, 4, 9, 16, 36, 64 días. La relación entre lixiviante y el volumen del material (L/V) es de 5. El ensayo estandarizado en Europa es el CEN/TC 292/WG6-NWIP Tank leach test. Es de aplicación en materiales monolíticos de construcción. Existe una versión de este ensayo, The Compacted Granular Leach Test (CGLT), para materiales granulares con comportamiento monolítico bajo escenario de estudio, como pueden ser los suelos arcillosos o sedimentaciones. Los resultados se expresan en mg/m2. Las ventajas de este tipo de ensayos son:

- Relevante para los materiales con carácter monolítico (materiales duraderos) o materiales que se comportan como monolito (suelo de baja permeabilidad y de los sedimentos).
- Identificación de la solubilidad en comparación con la lixiviación dinámica posible.
- Aislamiento de los efectos del lavado de la superficie.
- La cuantificación de los parámetros intrínsecos de liberación.
- Establece las bases para la modelización reactiva y del transporte.

- Es posible la proyección del comportamiento a largo plazo.

2.2.4.2. De conformidad

Los ensayos de cumplimiento tienen la finalidad de comprobar si un material (aún) cumple con las regulaciones o con el comportamiento de un material o un grupo de materiales de referencia. Este tipo de ensayos se caracteriza por su simplicidad y rapidez, lo cual implica ventajas prácticas y financieras. Una vez que el comportamiento de liberación del material ha sido evaluado por los ensayos de caracterización, es suficiente comprobar que el material aún sigue cumpliendo este comportamiento mediante este tipo de test.

Entre ellos destacan los pertenecientes a la serie EN 12457/1-4 (28), Granular waste compliance leaching test. En estos ensayos el material granular se expone a un lixiviante, agua desionizada sin ajuste de pH, durante un periodo de tiempo necesario (24 h) para establecer el equilibrio. Los parámetros fijados para los diferentes ensayos de la serie se recogen en la siguiente *Tabla 2*:

Tabla 2: Características de la serie EN 12457/1-4.

Ensayo	Peso muestra [g]	Tamaño partícula [mm]	L/S [l/kg]	Tiempo de contacto
EN 12457 -1	175	<4	2	24h
EN 12457 -2	90	<4	10	24h
EN 12457 -3	175	<4	2/8	6h+18h
EN 12457 -4	90	<10	10	24h

Existe una versión reducida en tiempo del ensayo CEN/TC 292/WG2 Monolith compliance leaching test (3 días), para realizar las pruebas de control de cumplimiento en materiales con comportamiento monolítico.

2.2.4.3. De verificación

Este tipo de ensayos tiene el propósito de determinar de forma rápida si el material cumple con el comportamiento determinado o esperado definido con anterioridad en el escenario concreto de aplicación. Estos tipos de ensayo sólo pueden dar una impresión en algunos puntos específicos.

2.2.5. Metodología a seguir para realizar una declaración de impacto ambiental

Los riesgos medioambientales derivados de la liberación de constituyentes desde el material se pueden resumir en dos pasos. Por un lado está la liberación en sí, depende de la "fuente", que es función de reacciones químicas y procesos de transporte, y por otro lado el impacto en el escenario específico, el transporte de constituyentes hacia el receptor. Un marco de trabajo completo a la hora de hacer la evaluación ambiental de un material en un escenario concreto, debe contemplar ambos aspectos según indicaciones de los autores del

trabajo "*Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials a material based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials*" (26).

La *Figura 8* presenta la metodología para evaluar las implicaciones medioambientales derivadas de la utilización del material en diversos escenarios, de acuerdo a la norma ENV 12920 para residuos, pero que puede ser aplicada también a los materiales de la construcción (24; 26).

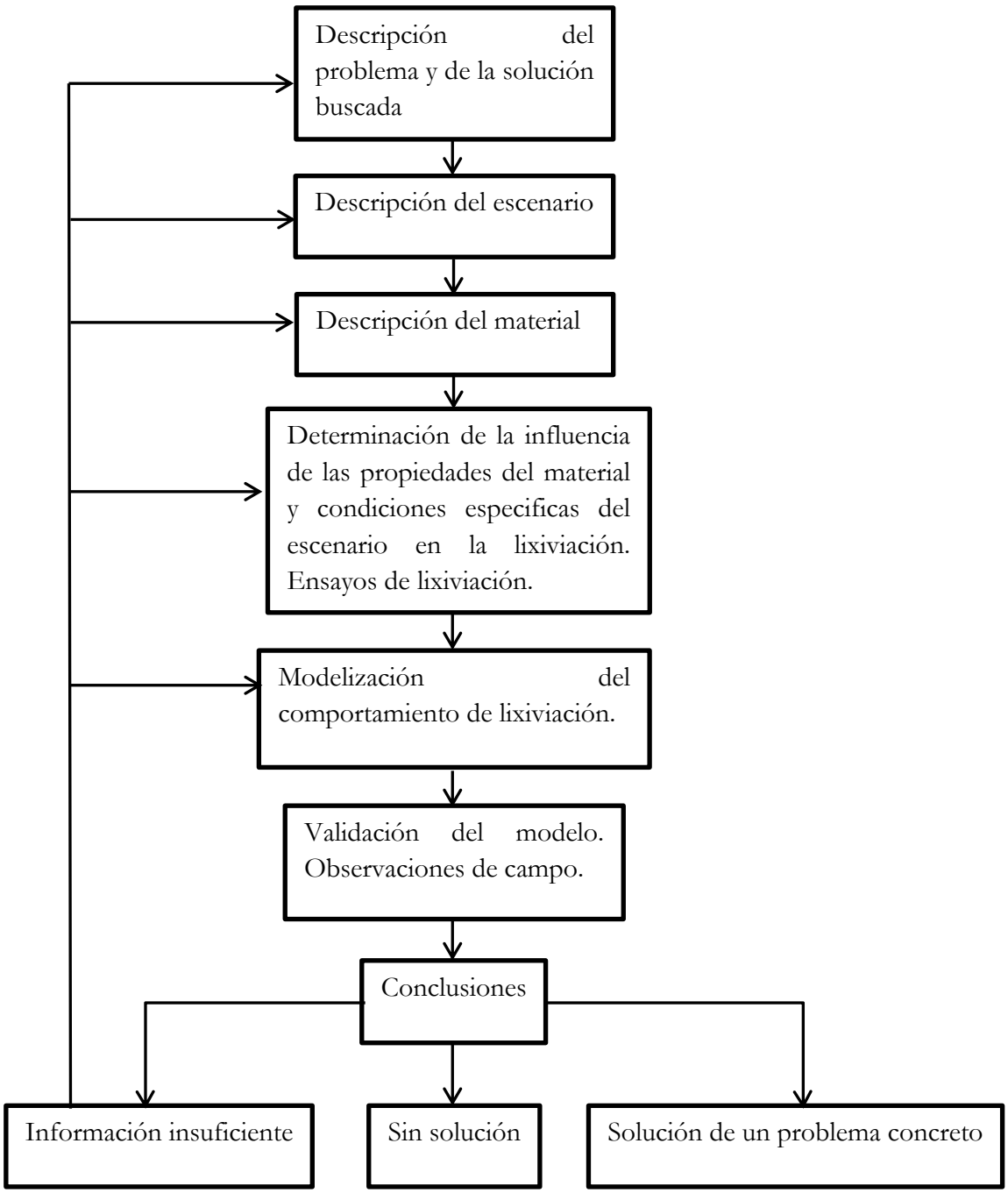


Figura 8: Metodología a seguir para realizar una declaración del impacto ambiental. Fuente: (26)

Esta metodología una vez que están las principales cuestiones y soluciones deseadas definidas claramente, procede a la descripción técnica de la aplicación. Por un lado, descripción de la fuente, propiedades geotécnicas, físicas y químicas del material, y por otro

lado el escenario, entorno medioambiental y clima, para definir los impactos posibles. El paso siguiente debería determinar el flujo de contaminantes en los lixiviados desde el material bajo el escenario de utilización con las condiciones climáticas específicas en función del tiempo. En este punto, es necesaria la realización de ensayos de caracterización, conformidad y/o verificación in-situ. Para determinar qué ensayos, es primordial el previo estudio del material y escenario.

Una vez conocidos los resultados de los ensayos de laboratorio, es necesario extrapolarlos a condiciones reales. Para ello, es necesario establecer relaciones entre las concentraciones de contaminantes en el entorno medioambiental con resultados de ensayos de lixiviación realizados en el laboratorio. La modelización del comportamiento de lixiviación debe permitir la extrapolación de los resultados de laboratorio a una escala real de condiciones y de tiempo, de tal forma que tenga en cuenta la evolución del material y escenario, y diferentes factores (del material y externos) que influyen en la lixiviación. Así, la modelización, debe tener en cuenta los efectos de cambios químicos y físicos en el medioambiente (ej. Incremento de materia orgánica, contacto con agua de mar, ciclos de mojado-secado), efectos derivados de cinética química (disolución lenta de minerales), efectos del sellado del material (derivado de la carbonatación). La modelización realizada, se debería validar con lisímetros u observaciones de campo en la medida posible.

2.2.6. Valores límite de lixiviación

Con el fin de poder utilizar todo residuo como posible material sustituto de otro obtenido de la naturaleza, además de su idoneidad técnica hay que evaluar las afecciones ambientales que supone la específica aplicación. De esta forma, en función de la aplicación destinada para el residuo los criterios ambientales a cumplir pueden variar. Estos requisitos ambientales a verificar son determinados por la legislación vigente en el lugar de producción de la escoria.

Según el Libro Blanco de IHOBE (10), en la CAPV la metodología seguida para determinar la viabilidad ambiental de las escorias de acería está dividida en dos fases:

2.2.6.1. Nivel de evaluación de base o análisis de riesgos

Se trata de realizar un estudio completo de las características del residuo, que permita conocer el comportamiento de las escorias a largo plazo y establece las condiciones de su uso.

Las aplicaciones de la escorias de acería comprendidas en ésta fase son aquellas donde la utilización de las escorias de acería se realiza de tal forma que con el tiempo dicho residuo va a ser considerado como si de un suelo se tratase. En estos casos es necesario determinar composición química y compararla con los valores de referencia para los suelos en la CAPV (composición natural de los suelos), valores descritos en la Propuesta del Plan Director para la protección del suelo en la CAPV. Este análisis comparativo se realiza siguiendo la "extracción en agua regia" según la norma ISO/DIS 11466 (32), de tal forma que si los resultados muestran que la composición de las escorias no sobrepasa estos valores de referencia, se considera que el residuo puede ser utilizado como si de un suelo se tratase, y por consiguiente no sería preciso ahondar en el estudio del comportamiento del residuo a largo plazo.

Esta metodología aplicada a las distintas escorias de acería de CAPV discrimina su uso en aquellos casos que a largo plazo las escorias se constituyan en suelo, así como pistas forestales, caminos rurales, rellenos, etc…

2.2.6.2. Nivel de evaluación ligado a la gestión o modelo de gestión

Este nivel de evaluación está ligado con aquellas aplicaciones de escorias que constan de una vida útil determinada y no van a formar parte de la composición del suelo, esto es implica la retirada y posterior gestión de los mismos una vez que finalice el uso al que han sido destinados. La metodología seguida está basada en el decreto Holandés "The building materials decree".

Bajo esta metodología se evalúa el impacto ambiental del uso de las escorias de acería como material granular (capa de rodadura, explanadas, bases y sub-bases de carretera) y se deben realizar los siguientes pasos:

2.2.6.2.1. Cálculo del aporte al suelo, en un plazo de tiempo de 100 años, de contaminantes en las escorias: Cálculo de los valores de inmisión.

El modelo matemático que se sigue para el cálculo de los valores de inmisión partiendo de los valores de emisión de las escorias es el siguiente:

$$I_{Escorias} = E_{Escorias} \times d_{Escorias} \times h_{Capa} \qquad \text{Ec. 1}$$

$I_{Escorias}$: es el aporte al suelo de contaminantes presentes en la escoria (inmisión), en mg/m2.

$E_{Escorias}$: es la cantidad de contaminantes que se liberan de las escorias en el plazo de tiempo dado (emisión), mg/kg.

$d_{Escorias}$: es la densidad aparente de las escorias, en kg/m3

h_{Capa}: es la altura de la capa de escorias depositada en contacto con el suelo, en m.

Para el cálculo de los valores de inmisión partiendo de la ecuación detalla, es necesario conocer los valores de emisión del material durante 100 años. Dado que es inviable la determinación exacta de estos valores mediante el análisis continuo del lixiviado generado durante 100 años en condiciones reales, se procede a determinar los ensayos de lixiviación de laboratorio a realizar y posterior adecuación de los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio mediante modelos matemáticos de simulación del comportamiento real del residuo.

En los casos de utilización de las escorias de acería como material granular, el ensayo de lixiviación que más se aproxima a las condiciones reales es el ensayo de percolación o de columna, Ensayo CEN/TS 14405 (31), diseñado para materiales granulares con el objetivo de determinar la lixiviación en rango de relaciones líquido/sólido (L/S) comprendidas entre 0,1 y 10 l/kg.

Una vez definido el ensayo a realizar, tal como se ha comentado se deben realizar ajustes en aquellos parámetros que el ensayo fija y difieren de la realidad. Uno de estos parámetros es la relación L/S, que se calcula mediante la ecuación:

$$L/S_{real}=Inf \times A / d_{Escorias} \times h_{Capa} \qquad \text{Ec. 2}$$

Inf.: es el valor de infiltración, es decir, cantidad de agua que pasa al año a través del material depositado, en mm/año

A: es el número de años para los que se desea conocer la relación líquido/sólido acumulada, en años

$d_{Escorias}$: es la densidad aparente de las escorias, en kg/m3

h_{Capa}: es la altura de la capa de escorias depositada sobre el suelo, en m

Por otro lado se define una función de ajuste del ensayo de columna, f, que permite relacionar los resultados obtenidos en el ensayo de laboratorio para la relación líquido sólido de diez y la relación real entre líquido y sólido, L/S_{real}.

$$f_{L/S} = f(L/S_{real})/f(10) \qquad \text{Ec. 3}$$

Con este factor de corrección, partiendo de los resultados del ensayo de columna con relación L/S igual a diez se estiman los valores de emisión para la relación L/S_{real} según la relación:

$$E_{L/Sreal;columna}=E_{L/S=10;columna} \times f_{L/S} \qquad \text{Ec. 4}$$

Además de la función de ajuste para la relación líquido sólido, se deben definir otras funciones de ajuste que corrijan los resultados de los ensayos realizados en el laboratorio bajo condiciones diferentes a la realidad. De esta forma se define el factor dependiente de pH como sigue:

$$f_{PH}=\text{Resultado}_{PH=8,5}/\text{Resultado}_{PH=11M} \qquad \text{Ec. 5}$$

$\text{Resultado}_{PH=8,5}$: es el resultado del ensayo de pH estático, realizado a pH=8,5, en mg/kg

$\text{Resultado}_{PH=11}$: es el resultado del ensayo de pH estático, realizado a pH=11, en mg/kg

Este factor tiene en cuenta las reacciones de carbonatación a las que se ven sometidas las escorias como consecuencia del contacto con el oxigeno y dióxido de carbono del aire, y de la reactividad química de las escorias frente a estos compuestos.

Y por último se define el factor dependiente de las condiciones de oxidación como sigue:

$$f_{oxid.} = \text{Disponibilidad}_{oxid.}/\text{Disponibilidad}_{no\ oxid.} \qquad \text{Ec. 6}$$

$\text{Disponibilidad}_{oxid.}$: es el resultado del ensayo de disponibilidad, EN 12457, realizado en condiciones oxidativas, en mg/kg

$\text{Disponibilidad}_{no\ oxid.}$: es el resultado del ensayo de disponibilidad realizado en condiciones no oxidativas, en mg/kg.

Aplicando los factores de corrección, se estima la emisión de las escorias en un tiempo de 100 años como sigue:

$$E_{Escorias}= E_{L/S=10;columna} \times f_{L/S} \times f_{PH} \times f_{oxid} \qquad \text{Ec. 7}$$

Con este valor se procede al cálculo de la inmisión mediante la ecuación inicial.

El valor de inmisión calculado de esta forma no tiene en cuenta la inmisión que produciría la utilización de un suelo natural como material granular, por lo que se procede a restar este aporte a la inmisión de las escorias. Para ello, se siguen los mismos pasos (ensayo de columna, funciones de ajuste de la relación líquido sólido, factores de corrección y fórmula de cálculo) sobre un material granular natural, salvo que no se aplican los factores de corrección f_{PH} y $f_{oxid.}$, debido a que los materiales ensayados forman parte de un suelo natural cuya formación conlleva miles de años y su composición química es lo suficientemente estable como para que las reacciones de carbonatación y oxidación carezcan de importancia en los ensayos de lixiviación.

Con todo lo explicado la ecuación que determina el aporte de las escorias al suelo en un tiempo de 100 años es la siguiente:

$$I=(E_{L/S=10;columna} \times f_{L/S} \times f_{PH} \times f_{oxid} \times d_{Escorias} - E_{L/S=10;columna} \times f_{L/S} \times d_{Suelos}) \times h_{CapaM} \quad \text{Ec. 8}$$

2.2.6.2.2. Cálculo del aporte de contaminantes para el cual el cambio en la composición del primer tramo de un suelo de referencia supera el porcentaje de cambio admisible: Cálculo valores máximos de inmisión:

Los valores límite de inmisión se calculan atendiendo la definición base del criterio, es decir, se considera como límite aquella inmisión o aporte que produce un cambio admisible (1%) en la composición del primer metro de un suelo de referencia, según la fórmula:

$$I_{máx}=\% \times V_{ref} \times d_{suelo} \times h_{prot.}$$

%: es el cambio admisible, en %

V_{ref}: es el valor de referencia para los suelos, en mg/kg

d_{suelo}: es la densidad del suelo, en kg/m3

$h_{prot.}$: es la altura de suelo a proteger, en m

Los valores de inmisión calculados por el procedimiento descrito en el apartado anterior se veden contrastar con estos valores límite para verificar la viabilidad ambiental de la aplicación.

2.2.6.2.3. Modelo para la extrapolación de los datos ambientales: nivel de evaluación ligado a la gestión o modelo de gestión.

La realización del estudio ambiental descrito anteriormente resulta excesivamente larga y costosa, por lo que se desarrolla un modelo de gestión más ágil y sencilla basándose en la anterior.

En primer lugar se modifica el tipo de ensayo de lixiviación a realizar, se fija el ensayo de disponibilidad, EN 12457 (1-4), y se determina la correlación existente entre el ensayo de columna y éste último como sigue:

$$E_{EN\ 12457} = k \times E_{col} \qquad \text{Ec. 9}$$

Aplicando esta correlación, se procede al cálculo de los valores de inmisión de las escorias y a la comparación de los resultados con los máximos permitidos.

Por otro lado, si se fija el porcentaje admisible de variación de la composición del suelo en 100 años en 1%, las escorias ensayadas muestran que elementos como el bario, cromo, molibdeno, vanadio, flúor y sulfatos superan el porcentaje admitido, por lo que quedaría penalizado su uso. Para maximizar el uso de las escorias, se realiza una valoración del riesgo que supondría para la salud humana y el medio ambiente, si se permitiesen aumentar el cambio admisible (1%) para aquellos elementos que superan de forma generalizada el criterio de 1%. Dicha valoración concluye en aceptar con reservas cambios en la composición del suelo superiores al 1% para dichos elementos, tal como se indica en la *Tabla 3*:

Tabla 3: Elementos con cambio admisible en la composición del suelo superior al 1%

Elemento	Cambio [%]
Bario	70
Molibdeno	300
Vanadio	12
Flúor	6
Sulfatos	5

3. Normativa y reglamentación

3.1. La directiva de los productos de la Construcción (CPD)

Si nos centramos en el tema de estudio de los materiales de construcción, el punto de referencia normativo es la Directiva de Productos de la Construcción (CPD) (33). Esta normativa afecta no sólo a los fabricantes de los materiales de construcción, sino también a todos los agentes que intervienen en el proceso constructivo (arquitectos, ingenieros, aparejadores, constructores...). Es indispensable comentar que la directiva está limitada en la vida en servicio de los materiales, y no a las etapas posteriores.

Con esta Directiva se pretendió eliminar aquellas dificultades técnicas que imposibilitaban la libre circulación de los productos, armonizando de esta forma una serie de características y ensayos divergentes entre los diferentes estados de la Unión Europea

El 21 de diciembre de 1988 se aprueba la Directiva 89/106/CEE (33) relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados Miembros sobre los productos de construcción. Tres meses más tarde, el 11 de febrero de 1989, fue publicada.

A los efectos de la presente Directiva se entiende por producto de construcción como: "cualquier producto fabricado para su incorporación con carácter permanente a las obras de construcción, incluyendo tanto las de edificación como las de ingeniería civil".

Los productos de construcción únicamente se podrán comercializar si son idóneos para el uso al que se destinan. Para ello deberán cumplir una serie de requisitos esenciales para

cumplir su finalidad prevista, lo cual conduce a que los productos deberán garantizar, con su marcado CE, que una vez incorporados a las obras, éstas los satisfacen. Estos requisitos se concretan en la CPD en seis Documentos Interpretativos, de los cuales el tercero hace referencia al tema de esta tesina:

Higiene, salud y medioambiente: No deben suponer una amenaza para la higiene y la salud de los ocupantes o vecinos, ante determinadas circunstancias:

- Las fugas de gas tóxico.
- La emisión de radiaciones peligrosas.
- La contaminación del agua o del suelo.
- Los problemas de evacuación de aguas, de humos o de residuos.
- La presencia de humedad.

Una vez establecidos estos documentos interpretativos que forman parte de la Directiva, se desarrollan los requisitos esenciales en forma de especificaciones técnicas, que en este caso pueden ser de dos formas:

- Normas armonizadas europeas realizadas por Comités Técnicos del CEN con arreglo a mandatos de la Comisión Europea.
- Documentos de Idoneidad Técnica Europea (DITE) que valoran la adecuación de un producto para su uso.

3.2. Reglamento para los productos de la construcción

Como se ha comentado anteriormente, el objetivo de la Directiva de Productos de la Construcción 89/106/CEE es garantizar la libre circulación y utilización de los productos de construcción en el mercado interior.

En octubre de 2005, la Comisión lanzó un programa permanente de simplificación y mejora de la legislación existente. La simplificación de la Directiva de Productos de la Construcción 86/106/CE es una de las iniciativas de esta estrategia. Para ello se ha recurrido a la realización de un Reglamento para Productos de Construcción CPR (REGULATION (EU) No 305/2011 OF THE of 9 March 2011 laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106/EEC (34)), el cual se publicó el 4 de Abril del 2011 anulará y sustituirá a la Directiva 89/106/CEE en Julio de 2013.

3.3. La directiva de residuos

Hasta los años ochenta los residuos se eliminaban de forma incontrolada en cualquier rincón de nuestra geografía. A día de hoy, existe una legislación que hace especial hincapié, por un lado, en la necesidad de que los Estados miembros de la Unión Europea adopten medidas preventivas que minimicen la generación de residuos y, por otro, en la regulación de la eliminación de los mismos, debiéndose procurar el máximo aprovechamiento de los residuos, así como la minimización de su impacto final sobre el medio.

En vista del aumento cuantitativo de residuos en los distintos países de la Unión Europea, desde la Comisión de la Unión Europea se desarrollan distintas directivas en relación a la

elaboración de medidas preventivas que minimicen la generación de residuos, a la vez que se regula su eliminación. Estas Directivas han ido evolucionando y cambiando conjuntamente con la transformación y progreso de los modos de vida de los distintos países.

Si nos centramos en las directivas vigentes en relación a los residuos de productos de construcción, éstas se dividen en dos tipos de normativas. Las primeras establecen unos requisitos técnicos estrictos para los residuos y los vertidos con el objeto de prevenir o reducir los efectos ambientales negativos del vertido de residuos. Las segundas constituyen un marco normativo para la gestión, recuperación y correcta eliminación de los residuos.

3.3.1. Admisión y vertido de residuos

Actualmente existen dos normativas que hacen referencia a la admisión y vertido de residuos. Por un lado la Directiva 2008/98/CE (1) del parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos que deroga la Directiva 1999/31/CEE (35) del Consejo de 26 de abril 1999 relativa al vertido de residuos. La directiva vigente, Directiva 2008/98/CE (1), no hace mención sobre modificación de los criterios y procedimientos de la directiva que sustituye. La directiva Europea, ha sido incorporada en la legislación estatal Española mediante la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados (36). Por otro lado, la Decisión 2003/33/CE (37) del Consejo de 19 de diciembre de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE (35).

La Directiva 2008/98/CE (1) tiene por objeto prevenir o reducir los efectos ambientales negativos del vertido de residuos, y en particular por lo que respecta a las aguas de superficie, las aguas subterráneas, el suelo, el aire y la salud humana. Enumera las distintas categorías de residuos (residuos municipales, peligrosos, no peligrosos, inertes) y se aplica a todos los vertederos, definidos como emplazamientos de eliminación de los residuos mediante el depósito de los residuos en la superficie o bajo tierra.

La Decisión del Consejo de Europa 2003/33/CE (37) establece de los criterios y procedimientos de admisión de residuos en vertederos. Por medio de esta normativa se establecen los límites a los que han de ajustarse determinadas sustancias que deben ser analizadas tanto en el lixiviado como en el propio residuo, y que son relevantes a efectos de la gestión en vertedero. La normativa instaura procedimientos de operación, entre los que se incluyen:

- Caracterización básica del residuo, en la que se deberán realizar una serie de pruebas para conocer su composición, grado de homogeneidad, comportamiento de la lixiviación, etc.
- Pruebas de conformidad en las que se comprueba, en los flujos regulares del residuo, si el residuo vertido se ajusta a los resultados de la caracterización básica y cumple los criterios de admisión pertinentes.
- Inspección visual antes y después de su descarga, a fin de comprobar que el residuo es el mismo sometido a caracterización básica y a las pruebas de conformidad.

- Examen de la documentación reglamentaria donde figura descrito el residuo.

En el apartado 3 de la Decisión del Consejo de Europa 2003/33/CE (37) se fijan como ensayos de lixiviación los siguientes:

- prEN 14405 Prueba de comportamiento de lixiviación: ensayo de percolación del flujo ascendente (ensayo de percolación del flujo ascendente para componentes inorgánicos).
- EN 12457/1-4 Lixiviación: prueba de conformidad de lixiviación de los materiales granulares residuales
    - Parte 1: L/S = 2 l/kg, tamaño de las partículas <4 mm
    - Parte 2: L/S = 10 l/kg, tamaño de las partículas <4 mm
    - Parte 3: L/S = 2 y 8 l/kg, tamaño de las partículas <4 mm
    - Parte 4: L/S = 10 l/kg, tamaño de las partículas < 10 mm

Aunque en este apartado no se haga mención al ensayo de dependencia pH, a la hora de caracterizar el material, permite utilizar el ensayo de dependencia pH para caracterizar el material.

3.3.2. Gestión, recuperación y correcta eliminación de los residuos

En este caso coexisten dos directivas, la Directiva 91/689/CEE (38) del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a los residuos peligrosos, y la Directiva 2006/12/CE (39) del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de abril de 2006 relativa a los residuos. La primera de ellas establece disposiciones para los residuos peligrosos. Estas disposiciones complementan la Directiva 2006/12/CE (39) que introduce un marco para la gestión de los residuos.

Capítulo 4
MATERIALES USADOS Y METODOLOGÍA

1. Generalidades

Debido a la tipología experimental de este trabajo, el apartado empírico juega un papel esencial en el desarrollo del mismo y es, en este capítulo, donde se detallan los materiales y la metodología que se ha llevado a cabo.

Antes de realizar los ensayos propios de lixiviación se han caracterizado los materiales física, química y mineralógicamente. Por la influencia que tienen estos aspectos (distribución granulométrica, fase de los componentes, etc.) en la lixiviación.

Entre los ensayos estandarizados de lixiviación, se ha optado por aquellos cuyos resultados aportan información para el alcance de los objetivos: información de emisiones de los lixiviados, comportamiento del material en el escenario especifico de capa granular no ligada e influencia del entorno sobre la lixiviación del material.

2. Descripción de la planta productora de escoria blanca de acería

Las escorias estudiadas proceden de la siderurgia de horno eléctrico de la empresa "CELSA, Compañía Española de Aceros Laminados, S.L.", situada en el Polígono Industrial San Vicente – Castellbisbal (Barcelona-España).

La instalación consta de un horno eléctrico de fusión con revestimiento básico (dolomía), un horno cuchara y una colada continua. El horno de fusión tiene diámetro de 6,5 m y capacidad de 125 t de acero líquido, 20 a 25 t de acero remanente más una cantidad de escoria variable alrededor de 13 % en peso del total. La producción anual de acero es de 2.400.000 toneladas, que generan alrededor de 400.000 toneladas (18 % en peso) de escoria.

3. Materiales

La campaña experimental realizada en la tesina, se diseño de forma que permitiera alcanzar los objetivos de la misma. Por un lado la finalidad de este trabajo es evaluar la posibilidad de utilizar la escoria blanca en diferentes capas granulares de carreteras. Al ser técnicamente inviable la utilización de la escoria blanca como único componente, debido a su distribución de tamaño de partícula pues presenta un alto contenido de finos. Por lo cual, se ha estimado oportuno evaluar la mezcla de escoria blanca con otro material convencional que aporte aquellas fracciones de tamaños de las que carece la escoria blanca. Como materiales adicionales se han utilizado el Sauló y la Caliza. Se han estudiado las dos mezclas, para comparar el comportamiento ambiental por lixiviación que puede tener la escoria blanca en un entorno ácido (Sauló) y otro básico (Caliza).

Los diferentes materiales utilizados a lo largo de toda la campaña experimental se recogen en la *Tabla 4*.

Tabla 4: Materiales utilizados en la campaña experimental

Material	Nomenclatura

Escoria blanca	EBA
Escoria negra	ENA
Sauló	SA
Caliza	CA
Inerte	IN
Escoria blanca + Sauló	EBA + SA
Escoria blanca + Caliza	EBA + CA
Escoria blanca + Inerte	EBA + IN

La escoria blanca de acería es un material polvoriento, con gran cantidad de finos, más del 80% del material tiene un tamaño de partícula inferior a 2 mm. Para poder realizar el ensayo de columna (31), esto es, simular la percolación como mecanismo de transporte del líquido a través de la escoria blanca en la columna, se ha mezclado la escoria blanca con material inerte que aporte las fracciones de tamaño de partícula más grande. De esta forma, se consigue que la mezcla tenga una distribución tamaño de partícula donde el flujo ascendente del agua puede trascurrir a través del mismo.

En lo referente al material inerte, se han utilizado esferas de polipropileno de alta densidad, con una tamaño promedio de 3 mm de diámetro.

4. Procedimientos y ensayos

Los ensayos han sido realizados en los laboratorios (B1-004 y B1-S1) de materiales de construcción, del departamento de Ingeniería de la Construcción de la UPC, en el Campus Nord.

4.1. Obtención de muestras

Una vez diseñada la campaña experimental, se ha calculado la cantidad de material total que se requiere para la ejecución de la misma, partiendo de las conocidas cantidades necesarias para cada ensayo.

Las mezclas de materiales, escoria blanca con sauló y caliza respectivamente, se han obtenido mezclando 30% en peso de escoria blanca con 70% en peso de sauló y caliza. La mezcla de escoria blanca con material inerte, no se ha realizado por peso, sino por volumen. Conociendo la densidad aparente de la escoria blanca, se ha mantenido constante la cantidad de escoria blanca en la mezcla, y se ha añadido el material inerte necesario para obtener el volumen requerido.

No todo el material se ha podido ensayar en las condiciones originales, y se han tenido que manipular ciertas características, como la distribución granulométrica como se explica a continuación.

Los materiales se muestrearon según la norma UNE-EN 932-1 (40), de los cuales se obtuvieron muestras representativas por técnicas de reducción de muestras.

La reducción de muestras se basa en dividir una muestra inicial, tantas veces como sea necesario para obtener la masa deseada en un ensayo determinado. Esta división debe hacerse en divisiones teóricamente iguales. Los equipos empleados en este procedimiento fueron el divisor rotativo de 8 muestras, y los cuarteadores manuales de áridos para tamaños menores a 31,5 mm y para áridos menores a 10 mm.

4.2. Preparación de las condiciones específicas de tamaño de partícula

Debido a la influencia de la distribución de tamaños en los ensayos de lixiviación, en las mezclas de escoria blanca, sauló y caliza se igualo la granulometría de la caliza y el sauló. Para realizar esta igualación se mezclaron dos fracciones de material calizo, uno predominantemente arena y otro en forma de gravilla, siendo los porcentajes del 85% y 15% en peso, respectivamente. De esta forma se obtiene una caliza con distribución granulométrica muy similar a la del sauló.

4.3. Caracterización básica

La *Tabla 5* recoge los ensayos de caracterización básica realizados sobre los diferentes materiales en la campaña experimental.

Tabla 5: Relación de ensayos de caracterización básica, materiales y nomenclatura de las diferentes muestras ensayadas.

Ensayo\Material	Escoria blanca	Sauló	Caliza	Escoria negra
Granulometría	EBA-G	SA-G	CA-G	ENA-G
Densidad aparente	EBA-DA	SA-DA	CA-DA	ENA-DA
Densidad seca		SA-DS	CA-DS	ENA-DS
Densidad SSS		SA-DSS	CA-DSS	ENA-DSS
FRX	EBA-FRX	SA-FRX	CA-FRX	ENA-FRX
DRX	EBA-DRX	SA-DRX	CA-DRX	ENA-DRX
Ataque por agua regía	EBA-AAR	SA-AAR	CA-AAR	ENA-AAR
Contenido total de cloruros	EBA-CC	SA-CC	CA-CC	ENA-CC
Contenido total de sulfatos solubles	EBA-CS	SA-CS	CA-CS	ENA-CS

4.3.1. Ensayos Físicos

4.3.1.1. Ensayo de granulometría

Este ensayo se ha realizado con objeto de conocer la distribución de tamaños de partícula de cada material. La granulometría se realiza según la norma ENE-EN 933-1 (41), por duplicado. Para este ensayo se preparan tamices con mallas de tamaño nominal (mm); 40, 31.5, 25, 20, 16, 10, 8, 4, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.063 y un fondo donde se acumula el resto,

y los cuales se colocan en orden descendente. Después se pone la muestra y se realiza el ensayo. Para ello se utiliza una tamizadora automática. Una vez ha acabado el ensayo, se pesa cada fracción por separado, y a partir de estos pesos se hacen los cálculos.

4.3.1.2. Ensayo de densidad

Las normas seguidas para obtener las diferentes densidades de los materiales han sido las normas UNE-EN 1097-3 (42) y UNE-EN 1097-6 (43).

En el caso de la escoria blanca, se ha calculado la densidad aparente siguiendo las indicaciones del Anexo A: MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE DEL FILLER EN QUEROSENO de la norma UNE-EN 1097-3 (42).

4.3.2. Caracterización química, FRX

El conocimiento de los componentes químicos de los residuos es necesario para identificar por un lado los posibles componentes peligrosos para el medio ambiente y la salud humana y por otro para explicar el comportamiento del residuo en su posible aplicación.

Para la determinación de la composición química se ha recurrido a la Técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Para lo cual es necesario que la muestra sea triturada, tamizada por la malla 0,063 mm, y calcinada durante 1 hora a 1000ºC.

El equipo de fluorescencia utilizado ha sido el espectrofotómetro de marca *Philips PW 2400*.

4.3.3. Caracterización mineralógica, DRX

Los elementos que han sido identificados en la composición química pueden estar distribuidos en la matriz formando compuestos cristalinos o pueden estar formando compuestos amorfos.

La importancia de detectar el contenido de materia amorfa está en que ésta tiende a reordenarse, lo que les confiere la propiedad de reactividad: hidráulica si el material reacciona con el agua, reactividad puzolánica si reacciona con el hidróxido de calcio.

La composición mineralógica se determinó a partir de la muestra con un tamaño de partícula inferior a 0.063mm y un difractómetro de rayos X: *ANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1* powder diffractometer in *Bragg-Brentano* $\theta/2\theta$ geometry of 240 millimetres of radius Cu $K\alpha_1$ radiation (λ = 1.5406 Å), la cual se realizó en los servicios científico-técnicos de la UB.

La identificación de los componentes cristalinos se ha realizado con el banco de datos de difracción de polvo ICDD (International Center for Diffraction Date, Powder Diffraction File Search Manual, 1998) y con el software X'Pert HighScore 2,0.

4.4. Extracción de metales traza solubles con agua regia

La finalidad de realizar este ensayo sobre los materiales originales, sin mezclarlos, es conocer el total de los diferentes elementos contaminantes en el material. De esta forma, poder evaluar los valores obtenidos en los análisis de los lixiviados. Las cantidades

obtenidas mostraran, por lo tanto, las cantidades máximas que podrían ser liberadas en los diferentes ensayos de lixiviación. Para poder evaluar las concentraciones en los lixiviados con éstos, la unidad a utilizar es mg/kg, y para tal fin en éste ensayo se puede utilizar la relación L/S igual a 100 ml/3 g.

Los ensayos han sido realizados según la norma ISO/CD 11466 (32), por duplicado para cada material.

4.5. Contenido total de cloruros

Para el cálculo del contenido total de cloruros en los materiales, se ha utilizado la técnica de potenciómetro.

Consiste en atacar la muestra con ácido nítrico y calor. Se filtra la disolución y se diluye para la valorización de las concentraciones de cloruros. Esto se hace mediante un titrador, se analiza potenciométricamente la disolución. El reactivo que se utiliza es el nitrato de plata.

Los resultados se dan en porcentaje de cloruros sobre peso de la muestra.

4.6. Sulfatos solubles en ácido

El contenido total de sulfatos solubles en los diferentes materiales se ha obtenido mediante según norma EN-1744-1:2010 (44). La técnica utilizada es conocida por el nombre Gravimetría.

El procedimiento consiste en disolver la muestra con agua destilada y en medio ácido (ácido clorhídrico concentrado 40 ml), se calienta moderadamente para facilitar la disolución de los iones. A posteriori se filtra la disolución y se hace precipitar los iones de sulfato con cloruro de bario (la única sal de bario insoluble en medio ácido es el sulfato de bario). Se filtrar con papel sin cenizas y se calcina.

El contenido de iones sulfato se expresa como porcentaje en masa de árido.

4.7. Proceso de lixiviación

La *Tabla 6* recoge los ensayos de lixiviación realizados de los diferentes materiales. En la misma tabla se muestra la nomenclatura que se utilizará para referirse a los mismos. Todos los ensayos han sido realizados por triplicado.

Se han realizado ensayos de percolación y dependencia pH entre las comprendidas como caracterización del material, y el ensayo de disponibilidad o EN-12457/4 de conformidad.

Tabla 6: Relación de ensayos de lixiviación realizados sobre diferentes materiales; nomenclatura de las diferentes muestras ensayadas.

Material/ Ensayo	Escoria blanca	Sauló	Caliza	Escoria negra	Inerte	EBA+SA	EBA+CA	EBA+IN
Percolación		SA_P	CA_P	ENA_P		EBA+SA_P	EBA+CA_P	EBA+IN_P
Dependencia pH	EBA_DpH					EBA+SA_DpH	EBA+CA_DpH	
EN-12457/4	EBA_D	SA_D	CA_D	ENA_D	IN_D	EBA+SA_D	EBA+CA_D	

4.7.1. Obtención de muestras de lixiviados

Los lixiviados se han obtenido siguiendo los procedimientos de cada ensayo en concreto.

En todos los ensayos de lixiviación el material se coloca en contacto con un líquido en una relación líquido sólido, L/S, fijado por el ensayo en concreto. La cantidad de muestra y lixiviante a utilizar son función del contenido humedad del material y el valor del parámetro L/S. En este trabajo L/S tiene un valor constante igual a 10 (en el ensayo de percolación se obtiene esta relación de líquido sólido al final del proceso, por acumulación de las diferentes fracciones); Para determinar el porcentaje de residuo seco en la muestra se sigue el mismo procedimiento en todos los ensayos. El procedimiento consiste en pesar una fracción de muestra (unos 100 g), poner el material en la estufa a 105 ºC durante el tiempo necesario para que pierda toda la humedad, entonces se deja enfriar en un desecador y se vuelve a pesar.

El cálculo del % residuo seco (Wdr, en %) en la muestra sería:

$$Wdr = Ms * 100 / Mh \qquad [1]$$

Donde

Wdr:= % de residuo seco.

Ms:= peso material seco

Mh:= peso material húmedo

A continuación se explica cada ensayo de lixiviación por separado.

4.7.2. Ensayos de caracterización

4.7.2.1. Ensayo de percolación

Éste ensayo se realiza según la norma *CEN/TS 14405:2004* (31).

4.7.2.1.1. Instrumentación

El material necesario para llevar a cabo el ensayo consiste en una bomba peristáltica monitorizada con un PC, que genera un flujo de agua contante que pasa por las columnas. Las columnas son lo elementos que contienen las muestras. También son necesarios recipientes plásticos, unos utilizados para abastecer con agua destilada el sistema, y otros son para la recolección del líquido lixiviante de las fracciones pertinentes. Finalmente, El ensayo se debe realizar a temperatura de 20 ± 5 ºC.

4.7.2.1.2. Preparación de columnas

Para poder confirmar que las columnas están en condiciones optimas antes de empezar el ensayo, se llevan a cabo dos ensayos en blanco. Estos consisten en, primero, lavar bien la columna, incluyendo las secciones inferior, superior, filtros y recipientes con ácido nítrico y agua. Seguidamente, rellenar las columnas con agua desionizada y dejar que se equilibre durante dos días, luego se retira el agua desionizada recogiendo unos 100 ml para su posterior análisis. Posteriormente se repite el proceso anterior para obtener el segundo

blanco (igual que el primero). Si el control de pH y de conductividad es el correcto para el segundo blanco, es decir, que el pH del agua antes y después del equilibrio no difiere en más de 0,3 unidades, se procede a iniciar el ensayo. El segundo blanco se envía a ICP-MS, ya que interesa que el segundo (y último) blanco nos confirme que las columnas están limpias.

4.7.2.1.3. Llenado de columnas

Se pesa la columna seca (Cs, en kg), incluyendo las secciones inferior, superior y filtros.

Se llena la columna con la muestra hasta una altura de 30 ± 5 cm en, al menos, 5 capas consecutivas de 5 a 7 cm cada una, comprimiendo con un pistón con un peso de 125 g. y se golpea 3 veces cada capa.

Se coloca la parte superior de la columna, se debe poner un filtro y verificar que quede espacio libre, sólo un milímetro, puesto que se puede presentar expansión de la muestra.

La columna llena se pesa (Cll, en kg), y se determina la masa seca (Mo, en kg) de muestra que hemos introducido en cada columna como sigue:

$Mo = P*(Wdr)/100$ [2]

P = peso de la columna llena – peso de la columna seca.

Wdr =% de residuo seco.

4.7.2.1.4. Recogida de fracciones de eluato

Las bombas se conectan a las columnas con tubos capilares, a través de ellos circula el agua destilada que entra en cada columna por la parte baja y sale por la parte superior, es decir, de forma ascendente.

Primero se satura la columna más la muestra de material con agua destilada utilizando la bomba, seguido se apaga y se deja durante tres días para que se equilibre el sistema.

Después del periodo de equilibrio se vuelve a encender la bomba seleccionando un flujo tal que la velocidad lineal sea de 15 ± 2 cm/día. La velocidad de flujo se calcula de acuerdo con:

$$Ø = V_L * \pi * d^2 * 0.0104 \quad [3]$$

Donde:

Ø = velocidad de flujo del lixiviante (ml/h)

V_L= velocidad lineal del lixiviante a través de la columna vacía (cm/día), en éste caso es igual a 15 cm/día.

d = diámetro de la columna (cm), que en este caso son de 5 cm.

Así pues, la velocidad de flujo en este caso es de 12,25 ml/h, la cual se redondea a 13 ml/h. Seguido se conectan los capilares de salida a un recipiente de 100 ml y se recolectan 15 ml,

con el cual se mide el pH y la conductividad del eluato. Esta cantidad de líquido se guarda. Este procedimiento se repite y se toman 15 ml nuevamente. Si los valores de pH medidos de la primera y la segunda porción de eluato no se desvían en más de 0,5 unidades, se puede continuar el ensayo combinando las dos porciones iniciales. Si la desviación es de más de 0,5 unidades se deja estabilizar el sistema un día más y se vuelve a recoger 15 ml y se compara su pH con los últimos 15 ml. Ésta debe juntarse a la primera fracción de eluato, que en total tendrá un volumen de 0.1*Mo, siguiendo la *Tabla 7*.

Cada fracción de eluato debe ser filtrada por un filtro de 0.45 micras.

Después de la primera fracción, se recolectará la segunda, y así sucesivamente hasta siete, el ensayo finaliza cuando la relación L/S acumulado sea igual a 10.

Tabla 7: Volumen de eluato de las diferentes fracciones

Fracción	Volumen fracción	Relación L/S acumulada
1	$(0,1+0,02)*M_0$	0,1+0,02
2	$(0,1+0,02)*M_0$	0,2+0,04
3	$(0,3+0,05)*M_0$	0,5+0,09
4	$(0,5+0,1)*M_0$	1+0,19
5	$(1+0,2)*M_0$	2+0,39
6	$(3+0,2)*M_0$	5+0,59
7	$(5+0,2)*M_0$	10+0,79

Las fracciones de lixiviado se guardan en dos botes de 100 ml cada uno y bien etiquetados, uno será para el análisis de ICP-MS (acidificado con 1 ml de HNO_3, para obtener una concentración del ≈1%) y el otro para medir el pH y la Conductividad y hacer el análisis con el HPLC. Los dos se conservan en la nevera hasta el momento de su correspondiente análisis.

Una vez realizados los análisis, se calculan las cantidades liberadas en las fracciones de eluatos de cada componente según la siguiente ecuación,

$$Ui = (Vi*Ci)/M_0 \qquad [4]$$

Donde:

i = índice de la fracción del eluato; 1,…,7

Ui = cantidad liberada de un componente por cantidad de muestra en la fracción de eluato i, expresada en mg/kg de material seco.

Vi = volumen de la fracción de eluato, i, expresado en litros (l).

Ci = concentración del componente determinado en la fracción del eluato i (mg/l).

Mo = Masa seca de la fracción de muestra en la columna expresada en kg.

4.7.2.2. Ensayo de dependencia

Este ensayo se ha llevado a cabo siguiendo las indicaciones de la norma Europea de lixiviación, CEN/TS 14429 (29) ensayo de dependencia pH junto a la norma Method 1313 de EEUU (45).

El ensayo definido por el CEN, (29), fija el tamaño de partícula inferior a 1 mm en un 95% en peso de la muestra, con o sin trituración o molienda previa. Los materiales a ensayar con este método, EBA, EBA+SA y EBA+CA, no cumplen el requerimiento de tamaño de partícula y en este punto se ha decidido seguir las indicaciones planteadas en la norma de la EPA. El ensayo de la EPA plantea que se debe aumentar la cantidad mínima de masa seca y el tiempo de contacto entre material y lixiviante si el tamaño de partícula aumenta, según la *Tabla 8*:

Tabla 8: Parámetros en función del tamaño máximo de partícula del ensayo de dependencia pH de la norma Method 1313 (45). *Fuente* (45).

Tamaño de partícula (85% menor que)[mm]	Mínima masa seca [g-dry]	Tiempo de contacto [h]
0,3	20±0,02	24±2
2	40±0,03	48±2
5	80±0,02	72±2

El ensayo desarrollado por el comité CEN, (29), determina la cantidad mínima de masa seca de muestra en 60 g.

Teniendo como premisa ensayar las muestras en las mismas condiciones iniciales en las que se realizaron los otros ensayos de lixiviación, para, en caso que fuera posible, poder correlacionar los resultados obtenidos, se ha optado por hacer las extracciones de lixiviados de los materiales estudiados bajo los siguientes parámetros, *Tabla 9*:

Tabla 9: Cantidad y tiempo de contacto de los ensayos de dependencia pH realizados en el trabajo según material.

Material	Mínima masa seca [g-seco]	Tiempo de contacto [h]
EBA	60±6	48±2
EBA+SA	80±8	72±2
EBA+CA	80±8	72±2

El ensayo trata en obtener al menos 8 lixiviados con valores de pH comprendidos entre 4 y 12, ambos inclusive, esto es un lixiviado con pH mayor a doce y otro inferior a cuatro, y la diferencia entre dos valores de pH consecutivos debe ser inferior a 1,5 unidades pH. Además se debe obtener uno de los lixiviados con agua destilada, o lo que es lo mismo con pH natural del material. Después se realiza la determinación de las concentraciones de los elementos liberados por las técnicas de ICP-MS y HPLC sobre los lixiviados.

4.7.2.2.1. Instrumentación

El equipo necesario consiste en un gira-botellas, en el que se introduce la muestra con el lixiviante en un recipiente plástico. También se necesita una balanza granataria, una bomba de vacío, un embudo Büchner de porcelana, botellas de PEHD de 2 l, Kitasato de 1 l y papel de filtro para análisis cualitativo de 10 cm de diámetro y poro de 43-38 μm.

4.7.2.2.2. Preparación lixiviante

Primero se determina la cantidad de acido o base que se requiere para alcanzar el pH objetivo en cada lixiviado. Para ello, la puesta en marcha del ensayo con escoria blanca se ha basado en la información disponible en los planteamientos del ensayo de la EPA (45), y en las posteriores replicas del ensayo preliminar. Teniendo en cuenta que la relación líquido sólido, L/S, es igual a 10 ± 0,2 se tiene:

$V=10xMd$ [5]

Donde:

V:= Volumen total de líquido en el ensayo (ml)

Md:= masa seca de la muestra (g)

Para calcular la cantidad de lixiviante teniendo en cuenta la cantidad de muestra y la humedad de la misma:

$V_L=V-(100/Wdr - 1) \times Md$ [6]

Donde:

V:= Volumen total de líquido en el test (ml)

Md:= Masa seca de la muestra (g)

Wdr:=Porcentaje de material seco (%)

V_L:=Volumen de lixiviante (ml)

Preparación del lixiviante añadiendo el ácido:

$V_L=V_{de\ min}+V_A$ [7]

$V_A=AxM_d/C_A$ [8]

Donde

V_L:=Volumen de lixiviante preparado (ml)

$V_{de\ min}$:=Volumen de agua desmineralizada (ml)

V_A:= Volumen de ácido (ml)

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

M_d:= Masa seca de la muestra (g)

C_A:= Concentración del ácido (mol/l)

La preparación para el ambiente básico es el mismo proceso, salvo que en lugar de agregar ácido se añade una solución básica, la cual puede ser hidróxido de sodio.

4.7.2.2.3. Adición de lixiviante

El ensayo se realiza a una temperatura de 20 ºC ± 5 ºC.

Una vez se tiene la muestra a ensayar pesada dentro del bote, se procede a agregar el lixiviante. Se añade el líquido en tres partes. Se añade el primer tercio del lixiviante y se colocan las botellas en el agitador por un periodo de media hora. Se para la máquina, se dejan reposar las botellas de cinco a quince minutos y se procede a medir el pH. Después se añade el segundo tercio del lixiviante y se dejan girando en la máquina por hora y media. A las dos horas desde el inicio del proceso, se vuelve a medir el pH y se le añade el resto del lixiviante.

El resto del tiempo de duración del ensayo, las botellas están en la máquina giratoria. Cuatro horas antes de finalizar, se vuelve a tomar el pH y este resultado se compara con el pH medido al final del procedimiento. Si la diferencia entre estas dos últimas mediciones de pH es inferior a 0,3 unidades de pH, significa que se ha alcanzado la condición de equilibrio.

Después de verificar el equilibrio los lixiviados se dejan reposar hasta que los sólidos suspendidos se asienten (15 ± 5 min.) y se filtran mediante la bomba de vacío a través de un filtro de 0,45 μm.

El líquido filtrado se guarda en dos botes de 100 ml cada uno, uno utilizado para hacer el análisis con el HPLC y el otro para el análisis de ICP-MS. Todos se conservan en la nevera.

4.7.3. Ensayos de conformidad

4.7.3.1. Ensayo de conformidad

Éste ensayo se realiza según la norma UNE-EN 12457/4 (28): ensayo en una etapa con una proporción líquido a sólido de 10 l/kg para materiales con el tamaño de partícula por debajo de 4 mm (con o sin reducción) y 10 mm respectivamente.

Los ensayos se hacen por triplicado para cada material (excepto para el material inerte que sólo se ha realizado una réplica). También se hace un blanco para todas las muestras,

puesto que todas las muestran están en las mismas condiciones de contaminación al realizar todas al mismo momento.

4.7.3.1.1. Instrumentación

El equipo necesario para la realización de este ensayo consiste en un gira-botellas, en el que se introduce un bote plástico con la muestra más el agua destilada. También se utiliza una balanza de precisión, una bomba de vacío, un embudo Büchner de porcelana, botellas de PEHD de 2l, Kitasato de 1 l y papel de filtro para análisis cualitativo de 10 cm de diámetro y poro de 43-38 μm.

4.7.3.1.2. Procedimiento

La relación líquido solido entre lixiviante y material, L/S, es de 10, y el tiempo de contacto de 24 horas. El material se pesa en un papel tarado, hasta conseguir 90 g de la muestra. Aparte, en el recipiente plástico se pesan 900 g de agua destilada (que son 0.900 l) y se agregan los 90g de muestra. Entonces se cierra la botella y se agita. Luego se coloca en el gira-botellas, y finalmente se dejan girando durante 24 horas.

Una vez pasadas las 24 h, se deja reposar hasta que los sólidos suspendidos se asienten (15 ± 5 min.) y se filtran mediante la bomba de vacío.

El filtrado se guarda en dos botes de 100 ml, uno será para medir el pH y la Conductividad y para el análisis con el HPLC y el otro para el análisis de ICP-MS (acidificado con 1 ml de HNO_3, concentración de 1%). Todos se conservan en la nevera.

4.7.4. Descripción y caracterización química y física del lixiviado

4.7.4.1. ICP-MS

La espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica de análisis elemental que se complementa con la técnica de absorción atómica y se pueden llegar a conseguir límites de detección muy bajos. Esta técnica se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Los iones positivos generados en este proceso se separan en función de la relación masa-carga y, finalmente, son detectados y contados con un sistema multiplicador de iones. Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del ultravioleta visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad.

Equipo utilizado fue un Espectrómetro de ICP-MS PerkinElmer, modelo Elan-6000.

Los elementos que se miden con este análisis son los contenidos de bario, arsénico, cromo, cobre, molibdeno, níquel, plomo, selenio, zinc, cadmio, mercurio y antimonio.

4.7.4.2. HPLC

La cromatografía líquida de alta presión, o *High performance liquid chromatography* (HPLC), es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las substancias analizadas y una fase estacionaria.

En la cromatografía de intercambio iónico, la retención se basa en la atracción electrostática entre los iones en solución y las cargas inmovilizadas en la fase estacionaria. Los iones de la misma carga son excluidos mientras que los de carga opuesta son retenidos por la columna. El equipo utilizado en este trabajo ha sido un Cromatógrafo de intercambio iónico Metrohm, modelo IC Compact 761.

Los elementos que se miden con este análisis son los contenidos de iones fluoruro, cloruro y sulfato. Los resultados obtenidos se dan en unidades de mg/l.

Las muestras de lixiviados que se le han realizado en el ensayo de dependencia de pH, según las normas CEN/TS 14405 (29) y Method 1313 (45), no se han analizado por medio de la técnica de cromatografía iónica. Se han utilizado técnicas de gravimetría, para determinar los sulfatos y de potenciometria para los cloruros. La necesidad de este cambio de técnica analítica ha sido la barrera física que plantea la cromatografía con respecto al rango de concentraciones de cada ion. Al ser el ensayo una dependencia de pH y ésta haberse realizado con ácido nítrico, la concentración de nitratos en los lixiviados era muy superior al orden de concentración de los aniones buscados. En consecuencia, el pico de nitratos se solapaba en los tiempos de retención de tanto los cloruros como de los sulfatos. La opción de diluir las muestras no ha sido válida ya que el orden de concentración de los aniones era bajo, en comparación con el orden de concentración de los nitratos, extrapolando la concentración fuera de la recta de calibrado, con lo se obtenía un dato poco fiable.

4.7.4.3. Gravimetría

Las concentraciones de sulfatos en los lixiviados del ensayo de dependencia pH se han obtenido por el método de laboratorio según norma EN-1744-1:2001 (44).

El método consiste en primer lugar obtener los iones en una disolución de la muestra, en el caso de los lixiviados esto ya se tiene, se acidifican las muestras con ácido clorhídrico y se procede a provocar la precipitación de los iones de sulfato con cloruro de bario. Se filtran con papel sin cenizas y se calcina.

4.7.4.4. Potenciometria

El procedimiento consiste en atacar la muestra con ácido nítrico y calor para alcanzar la disociación iónica. Por la cantidad de ácido nítrico en las muestras, sólo aquellos lixiviados con bajos contenidos de acido han sido acidificados. La valoración de las concentraciones de cloruros en las diluciones filtradas, se ha realizado con ayuda de un titrador. El reactivo utilizado ha sido el nitrato de plata.

4.7.4.5. Conductividad

La conductividad es la capacidad de una disolución de conducir la corriente eléctrica. La conductividad es una medida de la concentración iónica total que tiene una disolución. En general, la medida de la conductividad es una manera rápida y sencilla de determinar la fuerza iónica de una disolución. Para la determinación de ésta se ha utilizado un Conductímetro marca Crison.

4.7.4.6. Medición pH

El término pH fue introducido por Sörensen en 1909, quien lo describió como la medida del grado de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa y se define como el logaritmo negativo en base 10 de la concentración de iones H^+.

$pH = -\log [H^+]$

Que algo se perciba como ácido o alcalino depende de la cantidad d protones (H^+) que tenga. En otras palabras, una elevada concentración de protones significa un pH muy ácido y una baja concentración de protones representa un pH alcalino o básico. Un pH neutro es el que tiene la misma concentración de H^+ y de OH^-, y corresponde al pH 7. Para la determinación de esta propiedad se ha utilizado un pH-metro marca Crison.

Capítulo 5
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Generalidades

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados en la campaña experimental, por un lado los correspondientes a la caracterización básica de los materiales utilizados en el trabajo, y a continuación los resultados referentes a los ensayos de lixiviación.

2. Caracterización Física

2.1. Ensayo de granulometría

La *Figura 9* muestra la distribución granulometrica de cada uno de los materiales utilizados.

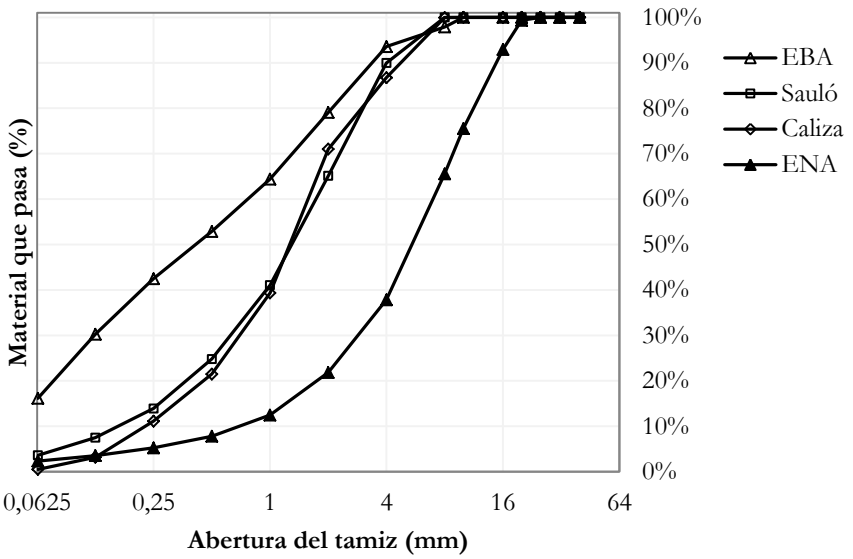


Figura 9: Granulometría de la escoria blanca, negra, sauló y caliza

En las curvas granulométricas representadas en la *Figura 9* se puede apreciar la similitud de los materiales Caliza y Sauló. Cabe señalar que la caliza se obtuvo como mezcla de arena y gravilla calcárea, con una proporción de 85% y 15% respectivamente. Como se menciono anteriormente esto se da con el objetivo de igualar las granulometrías del sauló y caliza, debido a la influencia que tiene la superficie específica en el fenómeno de lixiviación.

2.2. Densidad

En la *Tabla 10* se recogen las diferentes densidades de los materiales caso de estudio. Señalar que la densidad del sauló es parecida a la de la caliza. Pero, ambas inferiores a la densidad de la escoria negra y blanca.

Tabla 10: Diferentes densidades de los materiales.

Densidad [kg/m3]	EBA	SA	CA	ENA
Densidad aparente de partículas	2,82	2,72	2,73	3,87
Densidad de partículas tras secado en estufa		2,62	2,63	3,54
Densidad de partículas saturadas con la superficie seca		2,66	2,67	3,62

3. Caracterización química, FRX

Los resultados obtenidos en el ensayo de Fluorescencia de Rayos X (FRX) de los diferentes materiales se recogen en la *Tabla 11*.

Tabla 11: Componentes detectados en porcentaje en el ensayo de FRX para cada material.

	EBA	SAULO	CALIZA	ENA
PPC	8,27%	2,99%	43,02%	0,00%
MgO	7,02%	1,62%	0,60%	3,02%
Al_2O_3	6,29%	15,69%	0,54%	8,82%
SiO_2	17,13%	62,92%	1,18%	12,61%
SO_3	9,04%	0,37%	2,71%	1,84%
CaO	46,22%	5,49%	51,73%	24,29%
Fe_2O_3	3,62%	3,91%	0,19%	40,49%
SrO	0,11%	0,05%	0,04%	0,08%
Na_2O	0,67%	3,53%	0,00%	0,00%
TiO_2	0,47%	0,53%	0,00%	0,58%
MnO	0,78%	0,10%	0,00%	4,74%
ZrO_2	0,03%	0,02%	0,00%	0,03%
PtO_2	0,08%	0,00%	0,00%	0,30%
Cl	0,26%	0,00%	0,00%	0,00%
P_2O_5	0,00%	0,21%	0,00%	0,36%
K_2O	0,00%	2,56%	0,00%	0,00%
Cr_2O_3	0,00%	0,00%	0,00%	2,10%
ZnO	0,00%	0,00%	0,00%	0,28%
SeO_2	0,00%	0,00%	0,00%	0,02%
BaO	0,00%	0,00%	0,00%	0,45%

Respecto a la pérdida por calcinación (PPC), el material que da lugar a una mayor pérdida es la caliza, esto es debido a su contenido en calcita. Como se observa la caliza está compuesta principalmente por óxidos de calcio. En cambio el sauló presenta alto contenido de sílice y en menor medida alúmina. La escoria blanca se puede decir que el 50% son óxidos de calcio, los óxidos de sílice y alúmina no llegan a sumar 25%, y hay óxidos de hierro y magnesio. La composición química de la escoria blanca está de acuerdo a la caracterización química general que se conoce en la literatura técnica, como ya se ha mencionado en el capítulo del estado del conocimiento. La escoria negra, no presenta perdida por calcinación alguna, es la muestra más heterogénea químicamente, donde los

componentes químicos mayoritarios son el óxido de hierro, oxido de calcio y sílice, igualmente están presentes alúmina, magnesio, bario y cromo.

A continuación se muestran los resultados en forma gráfica en la *Figura 10*.

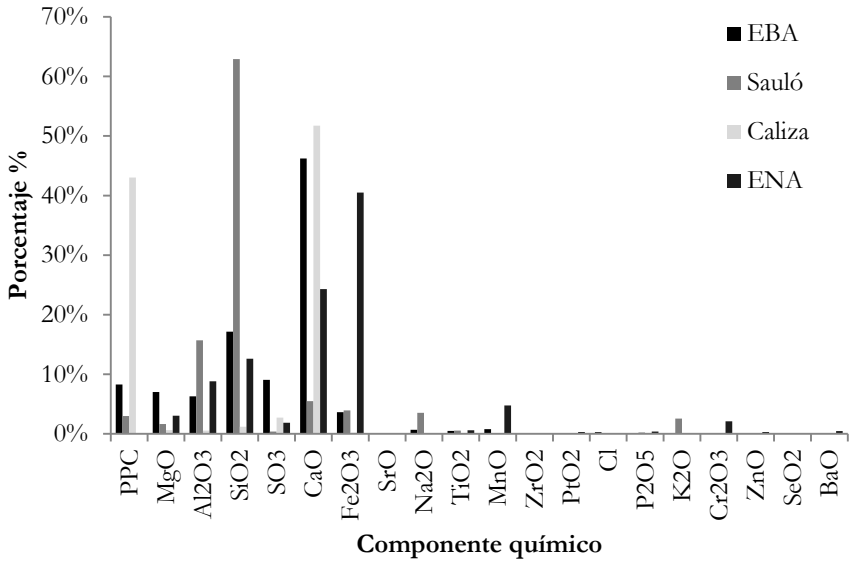


Figura 10: Comparación de la composición química por FRX

4. Caracterización mineralógica, DRX

En la *Tabla 12* se recogen los compuestos mineralógicos de los materiales analizados.

Tabla 12: Componentes mineralógicos de Sauló, Caliza, Escoria blanca y negra.

Material	Componente	Formulación química
SA-DRX	Quartz, …	SiO_2
	Albite, Calcian, …	(Na, Ca)
	Microcline, …	$KAlSi_3O_8$
	Annite	$KFe_3AlSi_3O_{10}$
CA-DRX	Calcite	$CaCO_3$
EBA-DRX	Calcium Silicate	Ca_2SiO_4
	Periclase	MgO
	Hatrurite	Ca_3SiO_5
	Portlandite	$Ca(OH)_2$
	Brucite	$Mg(OH)_2$
	Anhydrite	$Ca(SO_4)$
	Hematite	Fe_2O_3
	Monohydrocalcite	$CaCO_3(H_2O)$
ENA-DRX	Calcite	$CaCO_3$
	Gehenetite	$Ca_2(Al(AlSi)O_7)$
	Magnetite	Fe_3O_4
	Hematite	FeO_3
	Wuestite	FeO

En los resultados se puede observar que el sauló contiene cuarzo mayoritariamente, por lo que se considera mineralógicamente acido, además de la presencia del silicio en diferentes componentes. En cuanto a la caliza decir que el único componente que resalta sobre los demás es la calcita.

Los componentes mineralógicos detectados en las muestras de escoria blanca están de acuerdo a lo que se conoce de la misma en la literatura. Tal como se ha mencionado en el capítulo del estado del conocimiento, está compuesto por silicatos de calcio, en diferentes formas. Están presentes también la portlandita y brucita. Se han detectado también aluminatos pero en una proporción menor.

La *Figura 11* y *Figura 12* muestran los difractogramas de rayos X de los materiales analizados.

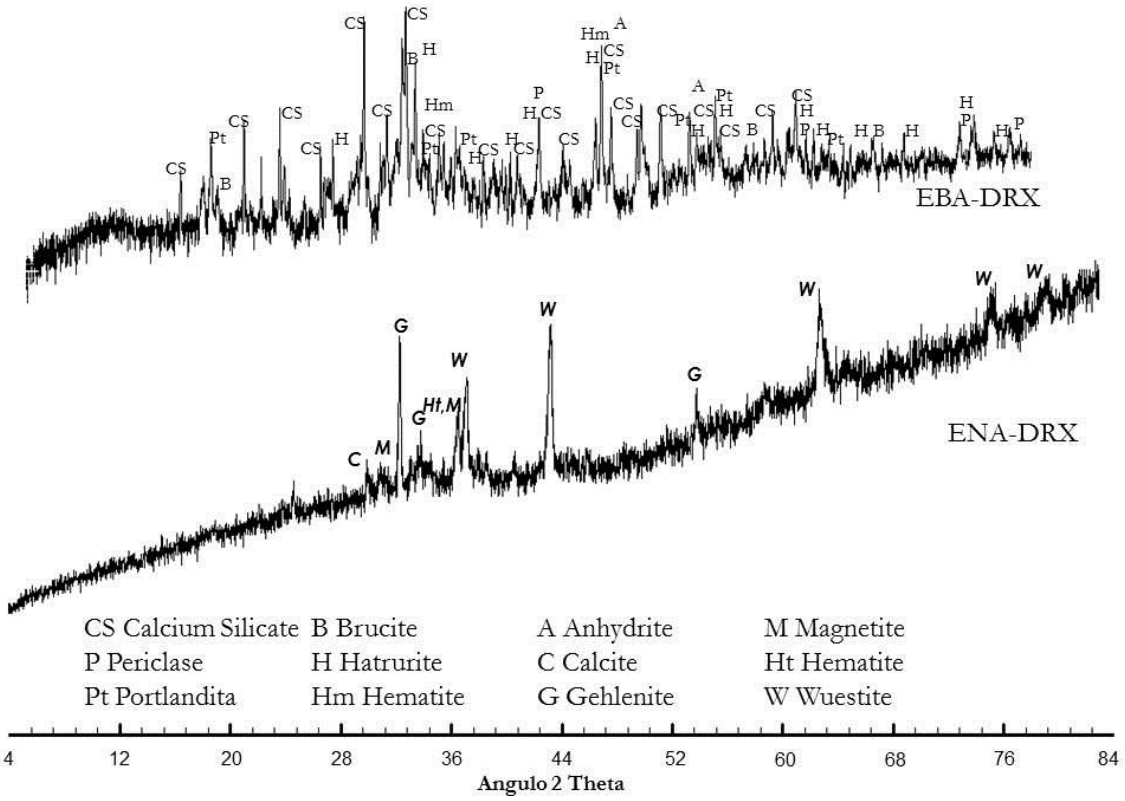


Figura 11: DRX de escoria blanca y escoria negra.

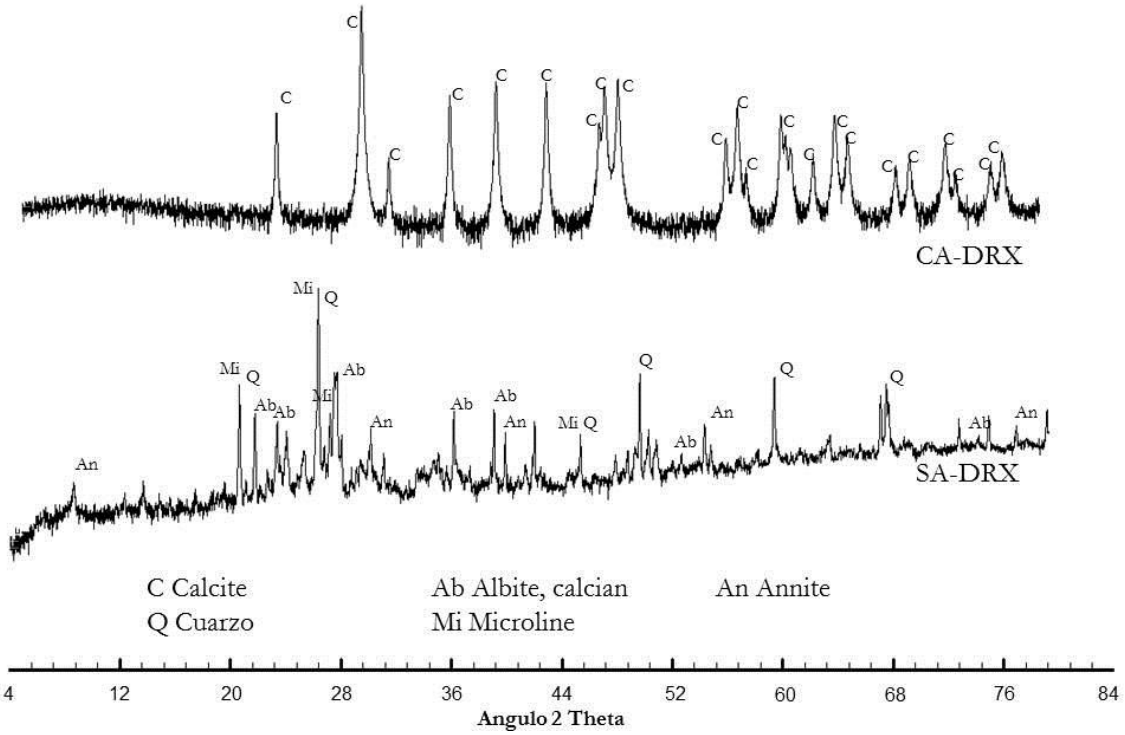


Figura 12: DRX de caliza y sauló.

5. Extracción de metales traza solubles con agua regia

Los resultados de extracción total de los diversos elementos presentes en los materiales se ha logra mediante un ataque con agua regia. La *Tabla 13* recoge las cantidades de cada elemento en mg/kg para cada material, junto a la desviación estándar y coeficiente de variación de los resultados.

Tabla 13: Cantidades en mg/kg de los constituyentes analizados en los diferentes materiales utilizados mediante el ensayo ataque por agua regía.

[mg/kg]		Cu	Pb	Ni	Cr	Ba	Zn	Cd	Mo	Hg	Sb	Se	As
SA	PM	8,87	4,61	0,00	10,25	92,05	36,50	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	6,77
	DE	1,28	0,62	0,00	2,81	14,75	6,39	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	2,82
	CV %	14,45	13,54	0,00	27,39	16,02	17,51	0,00	17,79	0,00	0,00	0,00	41,70
CA	PM	0,00	0,69	0,00	3,63	0,00	0,00	0,15	0,25	0,00	0,00	0,00	31,16
	DE	0,00	0,10	0,00	0,52	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	8,08
	CV %	0,00	14,66	0,00	14,44	0,00	0,00	4,75	2,39	0,00	0,00	0,00	25,94
EBA	PM	60,65	6,33	15,99	112,12	453,34	131,91	0,11	2,67	0,00	2,02	0,00	25,90
	DE	4,44	0,43	0,25	5,59	33,57	8,66	0,01	0,19	0,00	0,03	0,00	3,75
	CV %	7,32	6,80	1,56	4,99	7,41	6,56	8,40	6,95	0,00	1,66	0,00	14,47
ENA	PM	170,90	35,21	26,43	2457,79	1317,36	1511,46	0,89	16,29	0,26	1,83	0,00	18,36
	DE	30,60	7,65	6,96	422,70	234,41	274,07	0,17	2,73	0,02	0,25	0,00	0,20
	CV %	17,90	21,73	26,32	17,20	17,79	18,13	18,84	16,76	6,89	13,82	0,00	1,07

A continuación se comparan gráficamente los elementos contaminantes para el sauló y la caliza en la *Figura 13* y la comparación de las dos escorias de acería, blanca y negra, en la *Figura 14*.

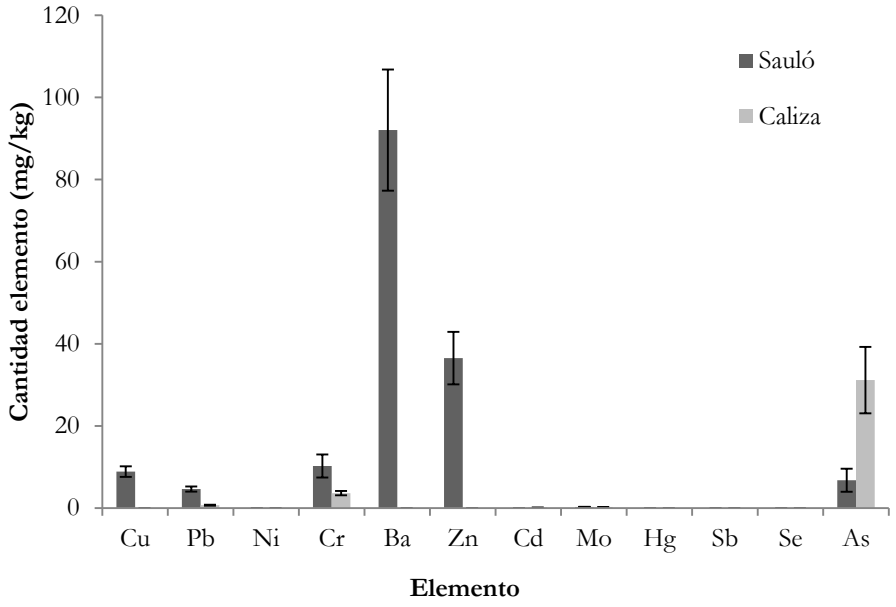


Figura 13: Comparación de Sauló y Caliza; cantidad de elemento [mg/kg] vs elemento; ataque por agua regía

Se puede observar, a partir de los resultados del ensayo de ataque por agua regía, que el sauló y la caliza presentan bajos contenidos de metales en su composición total; en el caso del sauló las cantidades más altas son de bario (92,05 mg/kg) y cinc (36,50 mg/kg); en la caliza el contenido de arsénico es el más alto (31,16 mg/kg). Debido a lo comentado, cabe esperar que las concentraciones elementos tóxicos elementos en los lixiviados de estos materiales individualmente sean bajos.

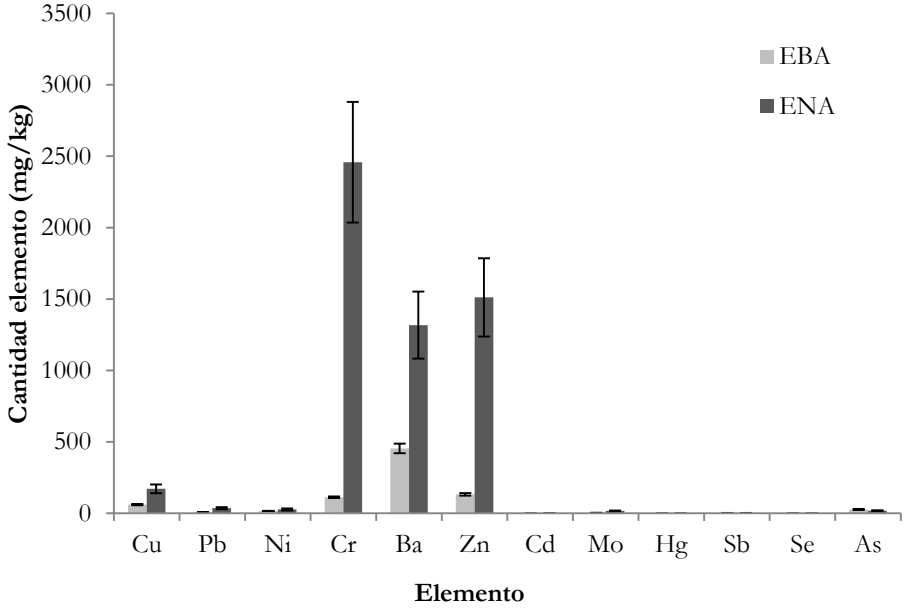


Figura 14: Comparación de Escoria blanca (EBA) y negra (ENA); cantidad de elemento [mg/kg] vs elemento; ataque por agua regía.

En la *Figura 14* se muestran los contenidos de metales en la escoria blanca y negra los cuales son superiores a los obtenidos en el sauló y la caliza. Comentar que los niveles de los metales analizados, en la escoria negra son significativamente superiores a los de la escoria blanca, salvo en el caso de Selenio y Arsénico que en ambos casos son muy bajos. Los metales mayoritarios presentes en la composición de ambos materiales son Bario, Cinc, Cromo y Cobre.

La *Figura 15* muestra los contenidos totales de iones cloruro y sulfato en la escoria blanca y negra. El contenido de sulfatos en la escoria negra, como en la caliza y sauló es nulo, en cambio en la escoria blanca asciende a más de 16 g/kg. En cuanto al contenido de cloruros, es también la escoria blanca con mayor contenido de los mismos entre todos, alrededor de 2 g/kg. En la caliza y sauló los contenidos de cloruros estaban por debajo del límite de detección de la técnica potenciómetro.

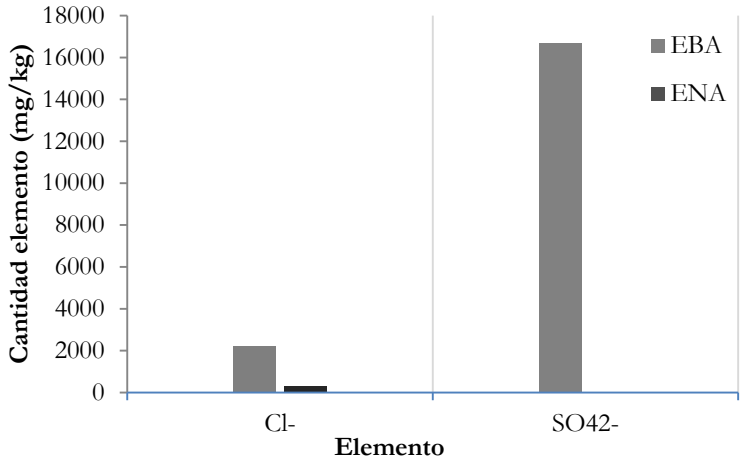


Figura 15: Contenido total [mg/kg] de cloruros y sulfatos en la escoria blanca y negra

6. Proceso de lixiviación

A continuación se muestran los resultados de los ensayos de lixiviación realizados. Van a ser presentados agrupando los resultados de cada tipo de ensayo; en el caso del ensayo de conformidad, las concentraciones de cada elemento en los lixiviados serán comparados con los límites impuestos por legislación, esto es, por Decisión 2003/33/CE (37) y DECRETO 32/2009 (7). Junto los resultados del ensayo de dependencia pH, se mostrarán tanto los resultados del ensayo de conformidad y percolación, con la finalidad de comparar.

6.1. Ensayos de conformidad

En lo que sigue, se mostrarán los resultados obtenidos del ensayo EN-12457/4 en los diferentes materiales. Los ensayos han sido realizados por triplicado para cada material, aun así para facilitar la lectura y compresión del trabajo se procede a mostrar los promedios de los resultados.

La *Tabla 14* recoge los resultados de los ensayos de conformidad realizados sobre los diferentes materiales, expresados en mg de elemento liberado por kg seco de material.

Además se muestran los límites de lixiviación para residuos admisibles en vertederos para residuos inertes y no peligrosos. Estos límites se determinan en *Decisión 2003/33/CE del Consejo de 19 de diciembre de 2002* (37), tal como se ha mencionado en el capítulo del estado del conocimiento en el apartado de normativa. Señalar, que los límites de lixiviación establecidos para cada sustancia (excepto fluoruros) para el ensayo de conformidad, para poder considerarlo como residuo admisible en vertedero para materiales inertes coinciden con los límites establecidos por el *Decreto 32/2009, de 24 de febrero, sobre la valorización de escorias siderúrgicas,* en el *Anexo II Parámetros y valores límite de lixiviación para declarar una escoria siderúrgica como valorizable por su uso como árido en obra civil* (7).

Tabla 14: Promedios de resultados, mg/kg, del ensayo EN-12457/4 para EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA, ENA; valores límite de lixiviación para escoria siderúrgica valorizable (Decreto 32/2009) y para residuos no peligrosos (Decisión 2003/33/CE).

Elemento [mg/kg]	**EBA**	**EBA+SA**	**EBA+CA**	**SA**	**CA**	**ENA**	**Límite 32/2009**	**Límite No peligroso**
Ba	34,67	14,01	24,34	4,58	0,00	4,11	20	100
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,5	2
Cr	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,33	0,5	10
Cu	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,12	2,0	50
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,5	10
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,4	10
Pb	0,03	0,01	0,02	0,28	0,00	0,17	0,5	10
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,1	0,5
Zn	0,17	0,05	0,10	1,68	0,08	5,17	4	50
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	1
Hg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,2
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06	0,7
Cl^-	386,91	56,60	106,09	7,13	5,00	100,07	800	15000
F^-	16,96	4,71	14,80	5,20	5,00	3,89	18	150
SO_4^{2-}	29,61	20,39	6,48	17,02	23,14	240,81	1000	20000

A continuación se muestran los resultados de forma gráfica, comparando los diferentes materiales por elementos, agrupando aquellos elementos con límites de lixiviación similares, bien para ser admisibles en vertederos como material inerte o no peligroso.

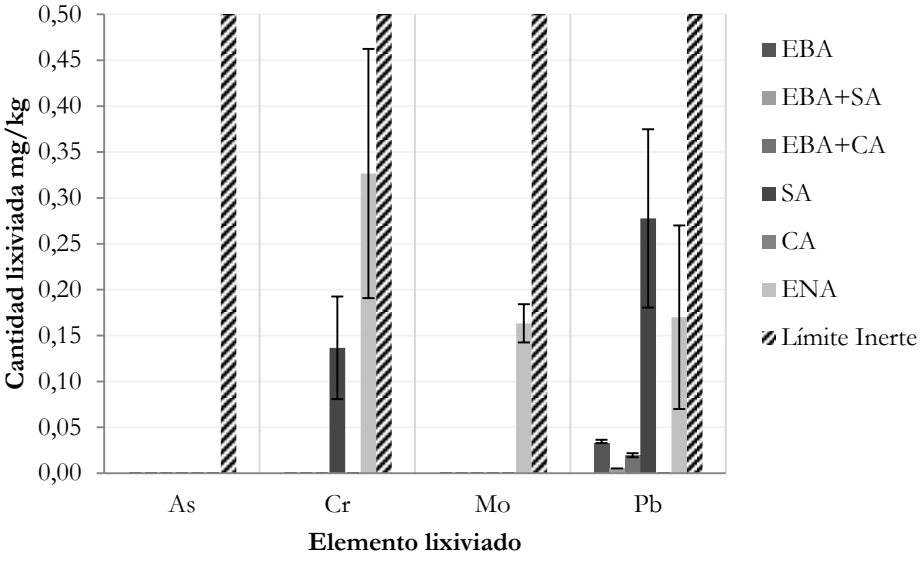


Figura 16: mg/kg lixiviados de los elementos As, Cr, Mo y Pb en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con el límite para poder ser admisibles en vertederos inertes según en Decisión 2003/33/CE o poder valorizarlos según Decreto 32/2009 32/2009.

En el caso de As, Cr, Mo y Pb las concentraciones en lixiviados de todos los materiales están por debajo de los límites para poder ser valorizables, *Figura 16*. El material que más Cr libera es la escoria negra, que está de acuerdo con los resultados obtenidos en el ensayo de fluorescencia.

En el caso de los elementos níquel, selenio, cadmio, mercurio y antimonio las cantidades liberadas son nulas o despreciables, como se puede apreciar en la *Figura 17*. En los ensayos de ataque por agua regía realizados ya se observó que los niveles obtenidos eran muy bajos o nulos en todos los materiales, como es el caso de selenio.

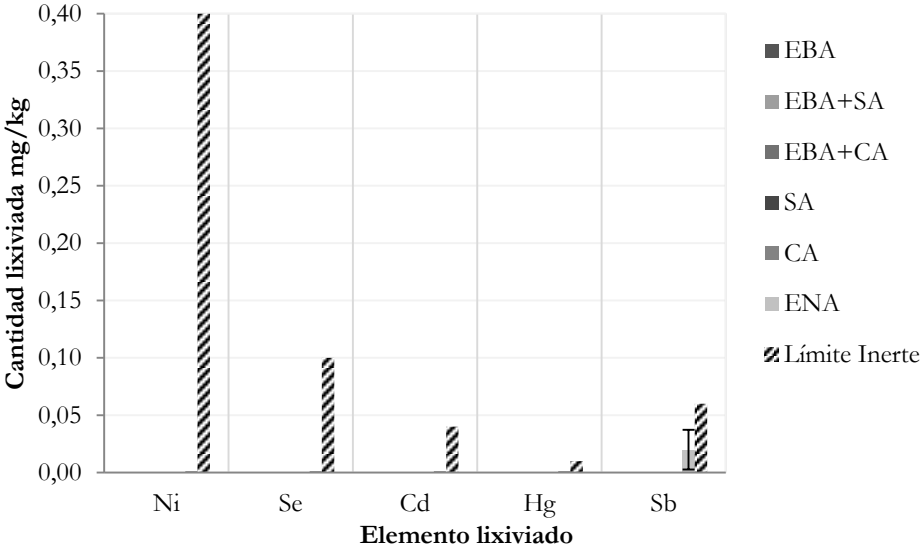


Figura 17: mg/kg lixiviados de los elementos Ni, Se, Cd, Hg, Sb en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con el límite para poder ser admisibles en vertederos inertes según en Decisión 2003/33/CE o poder valorizarlos según Decreto 32/2009 32/2009.

La *Figura 18*, muestra los resultados de las cantidades lixiviadas de los elementos cobre y cinc. El cobre está por debajo del límite de poder considerar el material inerte en todos los casos. El cinc en la escoria negra, 5,17 mg/kg, supera el límite de 4 mg/kg, para poder ser valorizado para uso en obra civil. No obstante, se puede observar que hay una gran variación en los valores obtenidos, situación que se puede presentar por la propia heterogeneidad del material.

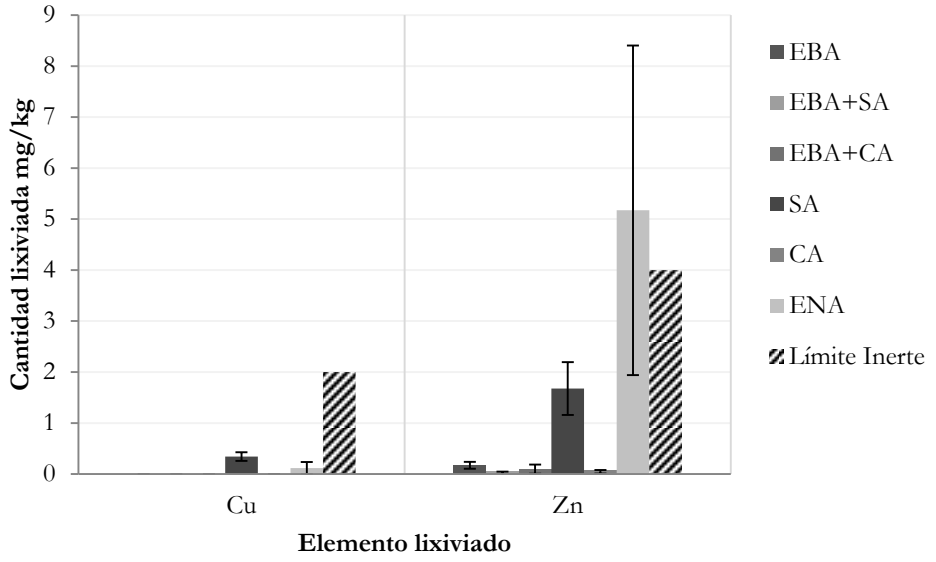


Figura 18: mg/kg lixiviados de los elementos Cu, Zn en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con el límite para poder ser admisibles en vertederos inertes según en Decisión 2003/33/CE o poder valorizarlos según Decreto 32/2009 32/2009.

En la *Figura 19* se muestra los niveles de concentración del Bario en los lixiviados de los diferentes materiales ensayados. Se puede observar que la cantidad de Bario liberada en el Sauló es superior a la liberada por la Caliza, que es nula; Sin embargo en la mezcla de escoria blanca con caliza (30% de escoria en peso total de la mezcla) es superior la cantidad de Bario liberada a la que se presenta en la mezcla de escoria con Sauló en la misma proporción. Esto puede ser debido a que la sílice presente en el Sauló genera una retención de Bario. El trabajo de Juan Manuel García-Ruiz y otros, (46), describe la precipitación de carbonatos de bario o estroncio en entornos alcalinos ricos en sílice, dando lugar a unos agregados cristalinos que han sido bautizados con el nombre de biomorfos de sílice/carbonato. Estos agregados son materiales totalmente inorgánicos formados por una fase amorfa de sílice íntimamente entrelazada con una fase de carbonato.

Cabe resaltar que la concentración de este constituyente en los lixiviados de escoria blanca y de la mezcla de escoria blanca con caliza es superior a la permitida para poder ser el material valorizable, es decir tratarlo como material inerte. Por lo tanto, en la *Figura 19* también se muestra el límite del Bario para materiales no peligrosos.

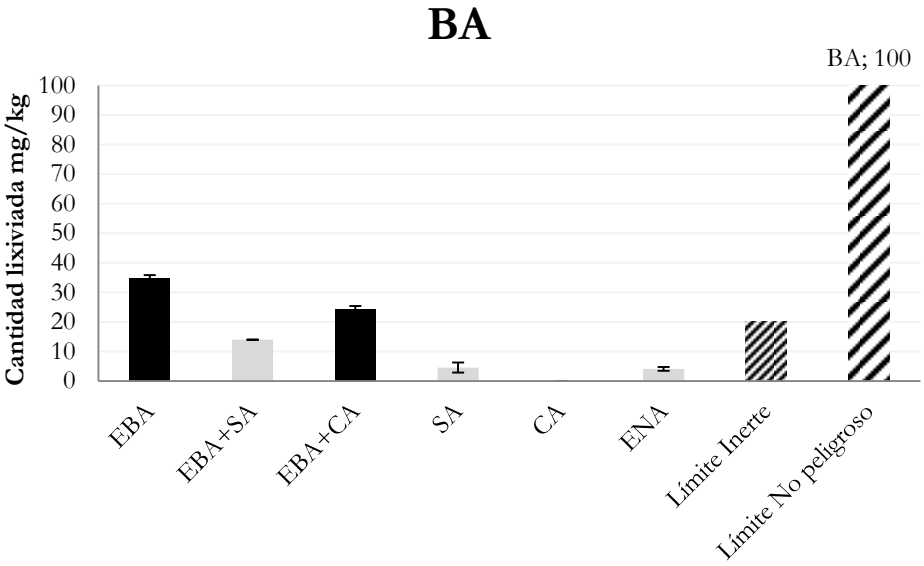


Figura 19: mg/kg lixiviados de Ba en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con los límites para poder ser admisibles en vertederos inertes o no peligrosos según en Decisión 2003/33/CE.

La *Figura 20* presenta las concentraciones de Cl^- y SO_4^{-2} en los lixiviados en todos los materiales estudiados, los cuales están por debajo de los límites para considerarlos inertes. Comentar que igual que en el caso del Bario, las concentraciones de cloruros de la mezcla de escoria blanca y caliza son superiores que los de la mezcla de escoria blanca con sauló, aunque las cantidades liberadas de cloruros por la caliza están por debajo de la del sauló. Este efecto se invierte en el caso de los sulfatos, donde la cantidad liberada por la caliza es superior a la liberada por el sauló, y la mezcla de escoria blanca con sauló libera más sulfatos que la mezcla con caliza.

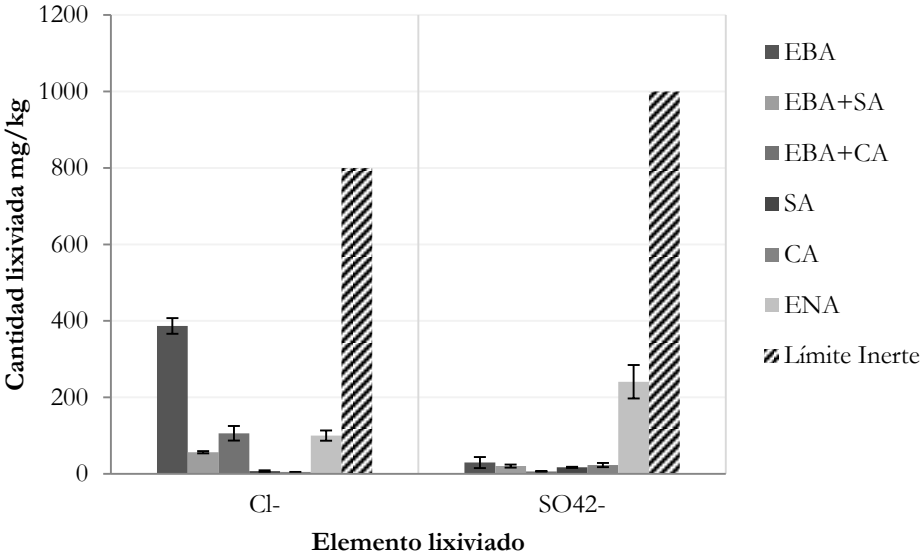


Figura 20: mg/kg lixiviados de los elementos Cl- y SO4-2 en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con el límite para poder ser admisibles en vertederos inertes según en Decisión 2003/33/CE o poder valorizarlos según Decreto 32/2009 32/2009.

La *Figura 21* recoge las concentraciones de fluoruros en los lixiviados, éstas son inferiores al límite impuesto para poder ser valorizables, 18 mg/kg. Las mayores cantidades liberadas se dan en la escoria blanca, superiores a 16 mg/kg.

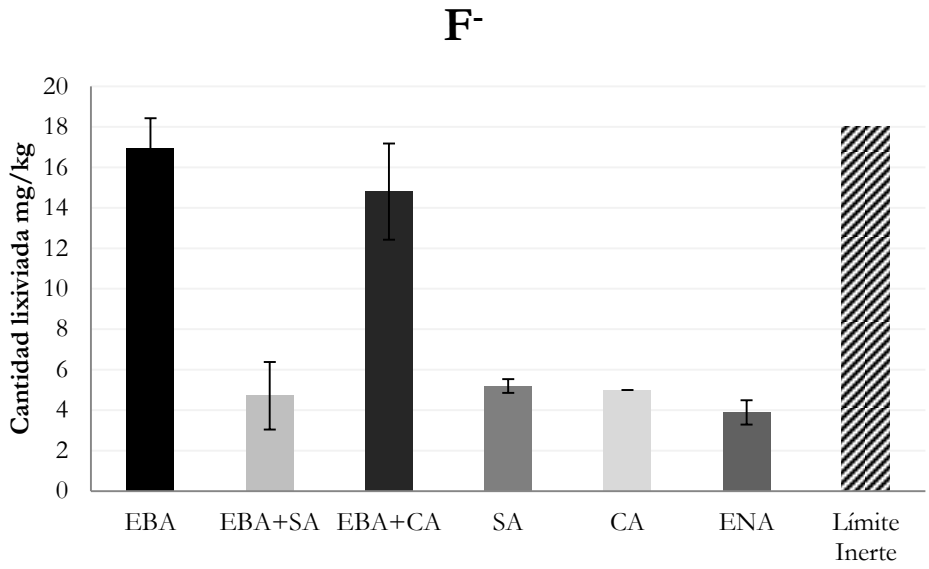


Figura 21: mg/kg lixiviados de F- en EBA, EBA+SA, EBA+CA, SA, CA y ENA, comparados con el límite para poder ser admisibles en vertederos inertes según en Decisión 2003/33/CE o poder valorizarlos según Decreto 32/2009 32/2009.

Por los resultados obtenidos, se concluye que de acuerdo a la normativa actual, tanto la que hace referencia a los residuos, la *Decisión 2003/33/CE del Consejo de 19 de diciembre de 2002* (37) *y* el decreto de referencia para la valorización de escorias siderúrgicas, *Decreto 32/2009 32/2009* (7)*,* la escoria de acería se clasifica como material no inerte y no peligroso. En el caso de la escoria blanca, es debido a la cantidad de bario liberada que no puede ser valorizada desde el punto de vista ambiental, y debería ser depositada en vertederos preparados para materiales no peligrosos; en caso de la escoria negra es el cinc quien sobrepasa el límite.

6.2. Ensayos de percolación

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos en los ensayos de percolación realizados según la norma CEN/TS 14405 (31) sobre los diferentes materiales. Los ensayos han sido realizados por triplicado para cada material, aun así para facilitar la lectura y compresión del trabajo se procede a mostrar los promedios de los resultados.

Por otro lado, los resultados se mostrarán agrupando por un lado los materiales sauló (SA), caliza (CA) y escoria negra (ENA) y por otro lado los materiales mezclados, esto es, escoria blanca con sauló, caliza y material inerte en las proporciones señaladas en el capítulo de materiales y metodología.

En las figuras de los resultados de sauló, caliza y escoria negra para cada elemento, las líneas horizontales representan el resultado obtenido en el ensayo de ataque por agua regía (32). Esto es, las líneas horizontales representan el contenido total de cada elemento en la

composición del material, representados con el mismo icono de la leyenda para cada material.

6.2.1. pH y Conducitividad

Las siguientes gráficas recogen las variaciones de pH y conductividad de los lixiviados de los materiales ensayados a lo largo de todo el proceso del ensayo de percolación. Las mediciones de pH y conductividad se hacen en el momento recoger las diferentes fracciones. En estas gráficas se puede observar la duración de cada ensayo, puesto que los valores están representados en función del tiempo.

La *Figura 22* y *Figura 23* recogen las variaciones del pH. Desde el punto de vista del valor de pH, todos los materiales son básicos y las dos escorias presentan los valores de pH más altos, por encima de 12.

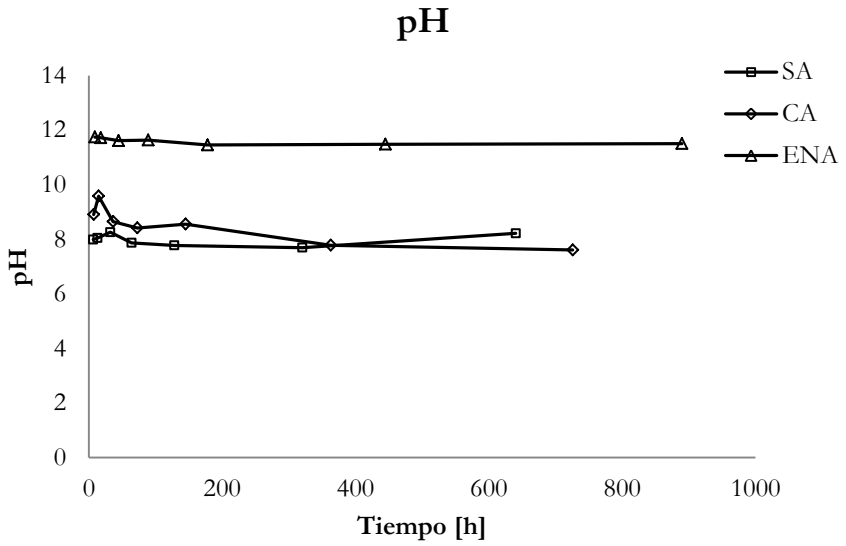


Figura 22: pH de los lixiviados de sauló, caliza y escoria negra de acería a lo largo del ensayo de percolación en función del tiempo

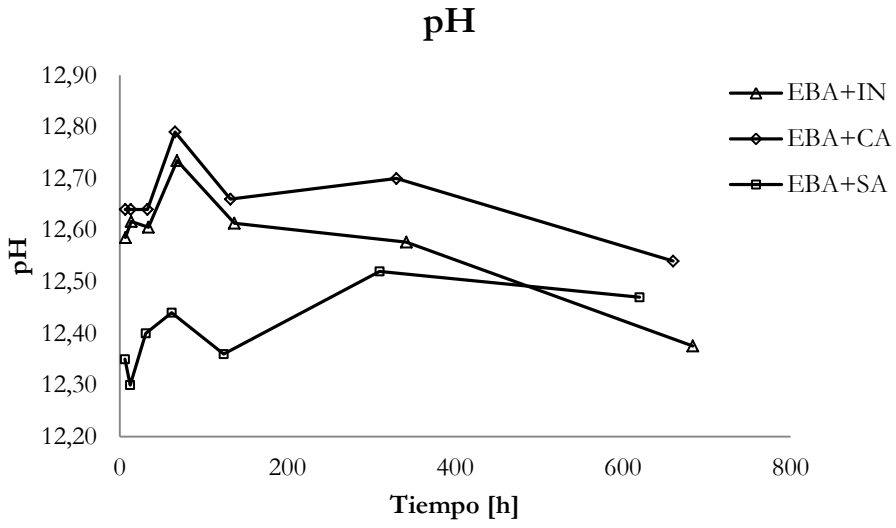


Figura 23: pH de los lixiviados de escoria blanca mezclada con material inerte, caliza y sauló respectivamente a lo largo del ensayo de percolación en función del tiempo

Cabe señalar que en el sauló y la escoria negra el valor de pH se mantiene casi uniforme, mientras los lixiviados en la caliza tienden a disminuir ligeramente. La cuarta fracción de las mezclas con escoria blanca tiene un máximo, que en el caso de escoria blanca con sauló es local, puesto que la tendencia en el tiempo de esta mezcla es aumentar, en cambio las otras dos mezclas sufren una disminución del valor del pH.

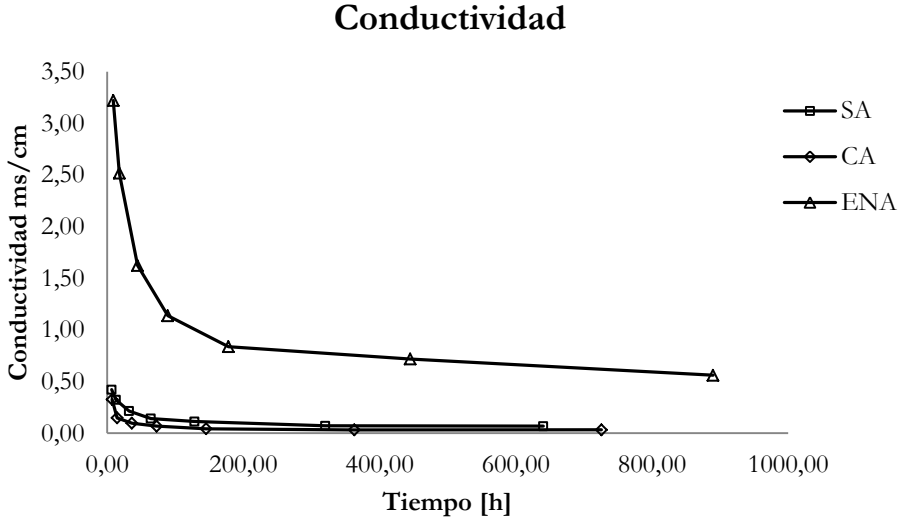


Figura 24: Conductividad de los lixiviados de sauló, caliza y escoria negra de acería a lo largo del ensayo de percolación en función del tiempo

En las figuras *Figura 24* y *Figura 25* se puede observar cómo en todos los materiales la conductividad baja y alcanza una asíntota. La escoria negra y escoria blanca con caliza son las que mayor conductividad presentan.

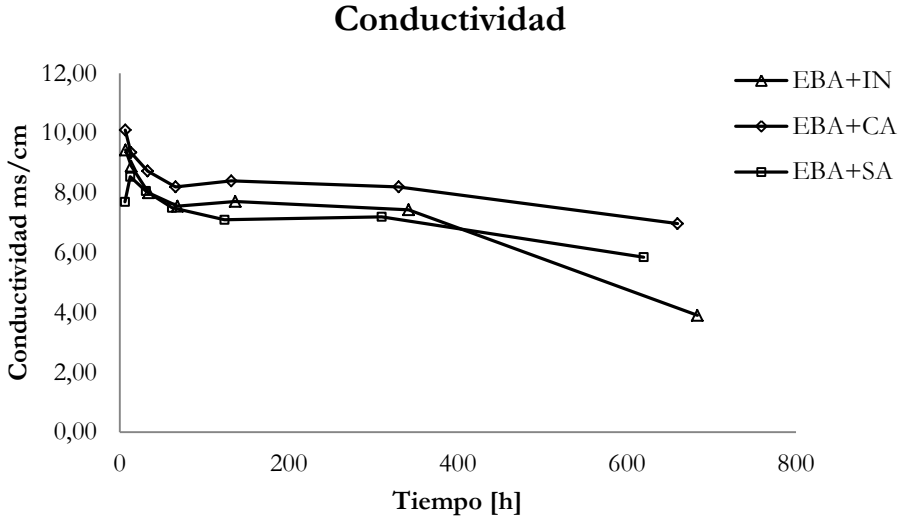


Figura 25: Conductividad de los lixiviados de escoria blanca mezclada con material inerte, caliza y sauló respectivamente a lo largo del ensayo de percolación en función del tiempo

6.2.2. Concentración de elementos en los lixiviados

Los ensayos de percolación llevados a cabo en la campaña experimental se han realizado según la norma CEN/TS 14405 (31). Dicha norma indica que los resultados pueden ser expresados de tres formas diferentes:

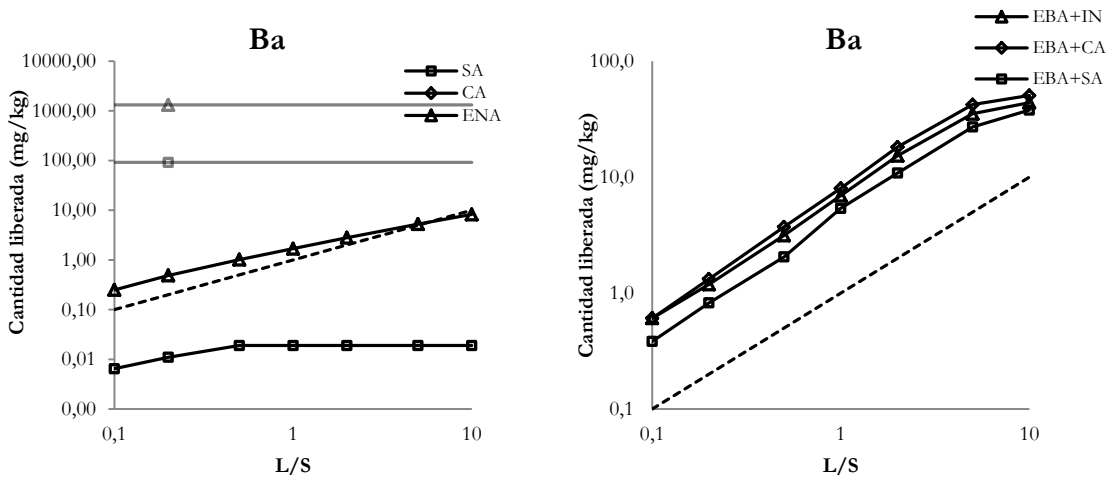
- Concentración de cada elemento por fracción, en mg/l.
- Cantidad liberada de cada componente por cada fracción, en mg/kg de masa seca.
- Liberación acumulada de cantidades liberadas en cada fracción, en mg/kg de masa seca.

Se ha optado por expresar los resultados acumulados, debido a que, por un lado, permite la comparación de los resultados con los obtenidos en el ensayo de dependencia pH y conformidad y, por otro, que de ésta forma se alcanza la relación L/S igual a 10, la misma que en los otros ensayos.

En este aspecto, indicar que para la mezclas con escoria blanca, incluso con inerte, en la relación líquido sólido, L/S, se ha considerado el peso total del material ensayado, en consecuencia, los resultados vendrán en mg/kg de material ensayado. Esto es, la masa considerada de la mezcla de escoria blanca con material inerte es la total.

Según van der Sloot y otros (26), los mecanismos de liberación de los constituyentes en este tipo de ensayo son la solubilidad (disolución de constituyente) y el lavado. En el caso de que la liberación del elemento se mantenga mínimamente constante en todas las fracciones, lo que conlleva a una curva de liberación acumulada con pendiente 1:1, el mecanismo de liberación que prevalece sobre las demás es la solubilidad. En cambio, si la liberación del elemento en las primeras fracciones del ensayo es muy superior a las posteriores, que conduce a una pendiente acumulada inferior de 1:1, el mecanismo de liberación es debido al lavado (26).

Por los motivos expuestos en el párrafo anterior, las siguientes gráficas muestran las concentraciones acumuladas a lo largo del ensayo de percolación de cada elemento en los lixiviados de cada material. Ambos ejes de los gráficos están representados en escala logarítmica base 10. Tal representación de los ejes es para poder comparar las pendientes de concentraciones acumuladas con la pendiente 1:1, la cual ha sido representada por una recta discontinua en las figuras.



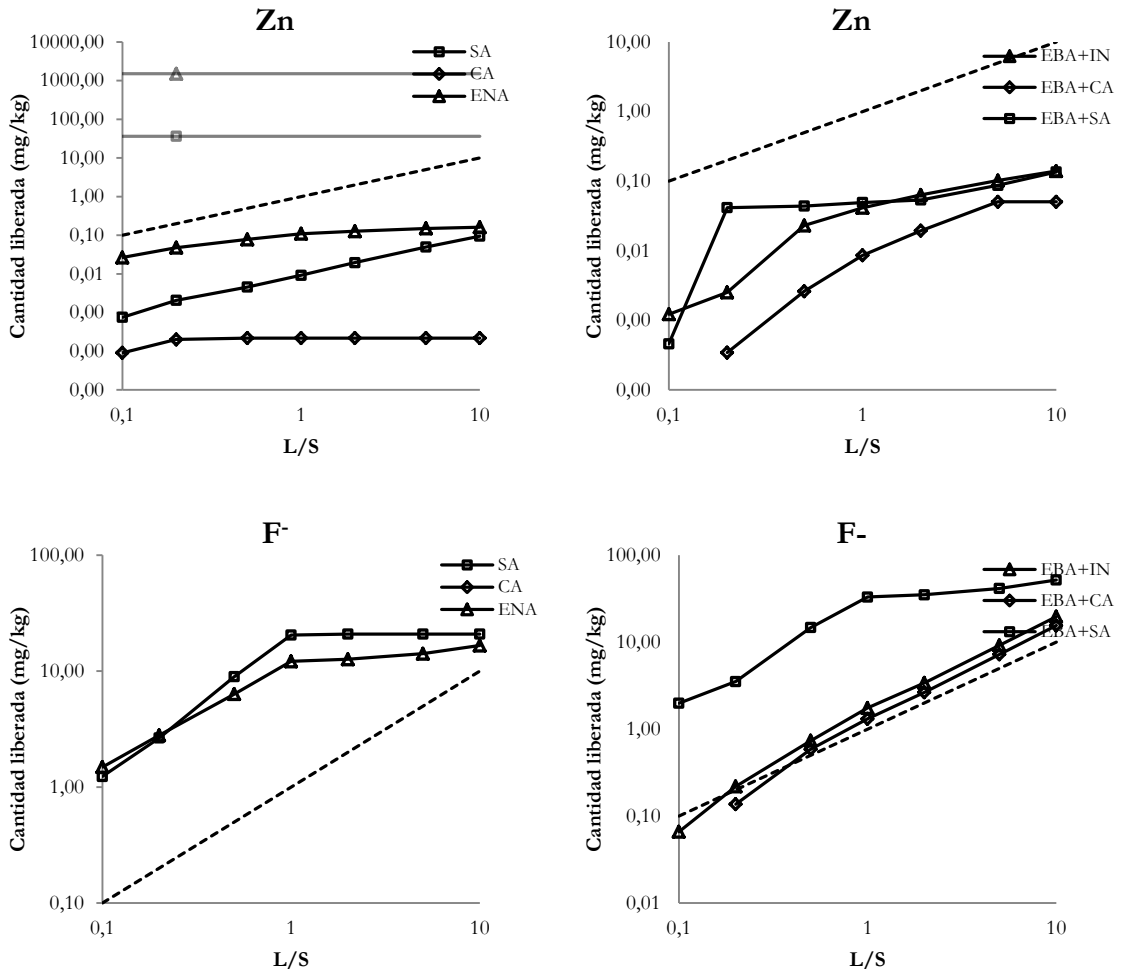


Figura 26: Concentraciones acumuladas de los elementos Ba, Zn y F- expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas

Teniendo en cuenta la pendiente de la curva de liberaciones acumuladas, para los elementos Ba, Zn y F^- el mecanismo de liberación que prima es el de disolución en las escorias y las mezclas con escoria blanca. En el caso del sauló no es tan obvio este fenómeno, mientras en el cinc prevalece la solubilidad, en el caso del bario y los fluoruros el mecanismo de liberación es por lavado y disolución. Esto se explica por ser su curva de liberación en las cuatro primeras fracciones paralela a la función identidad, y a partir de esa fracción no hay incremento en la cantidad liberada. Esta forma de la curva de liberación acumulada, de acuerdo con lo citado en el libro Harmonization of leaching/Extraction text (47) referente a los mecanismos de liberación, se identifica con el lavado y disolución de la especie. Estos comportamientos se pueden observar en la *Figura 26*.

Por otro lado, en el caso del Ba, *Figura 26*, tal como se ha comentado en los resultados de los ensayos de conformidad, la mezcla de escoria blanca con caliza libera más bario que escoria blanca con sauló, incluso más que la mezcla con material inerte, aunque la caliza por si sola no libera Bario.

En la *Figura 27* se pueden observar las concentraciones acumuladas de molibdeno y plomo. El comportamiento del Mo en la escoria blanca, al igual que el Pb en la escoria negra, escoria blanca con caliza y escoria blanca con inerte se asemejan a la pendiente de la función identidad, con lo cual se puede decir que el mecanismo que controla la lixiviación es la disolución.

La liberación de molibdeno en la escoria negra, *Figura 27*, se semeja al patrón de liberación definido por van der Sloot y otros (47) como "disponibilidad reducida". Las concentraciones en las últimas fracciones del ensayo disminuyen respecto a las primeras. Los autores argumentan este comportamiento por la formación lenta del mineral o debido a reacciones de adsorción.

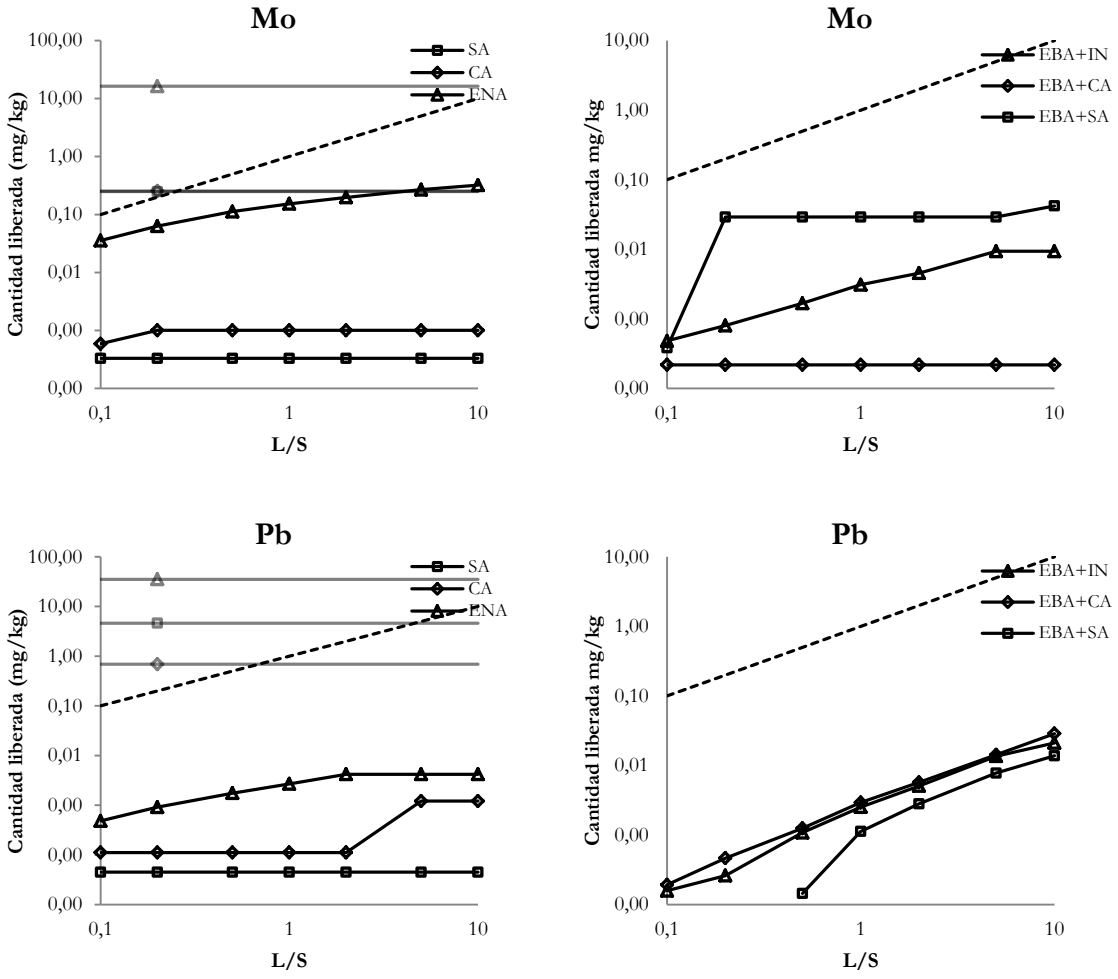


Figura 27: Concentraciones acumuladas de los elementos Mo y Pb expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas

En el caso del níquel, las concentraciones son muy bajas, incluso nulas en algunos materiales, *Figura 28*. Se da el fenómeno de que sólo hay liberación del elemento en una única fracción, como en el caso de la fracción 4 de la escoria blanca más sauló.

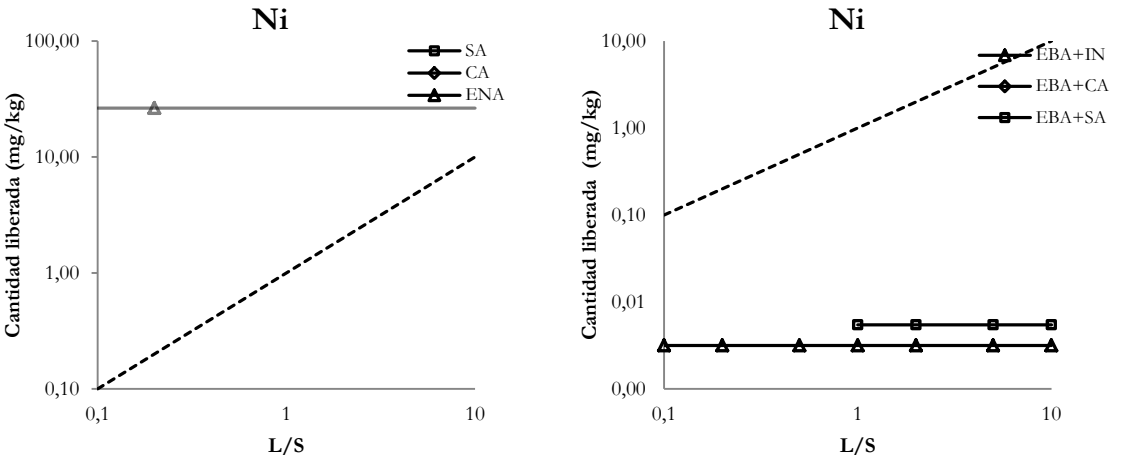
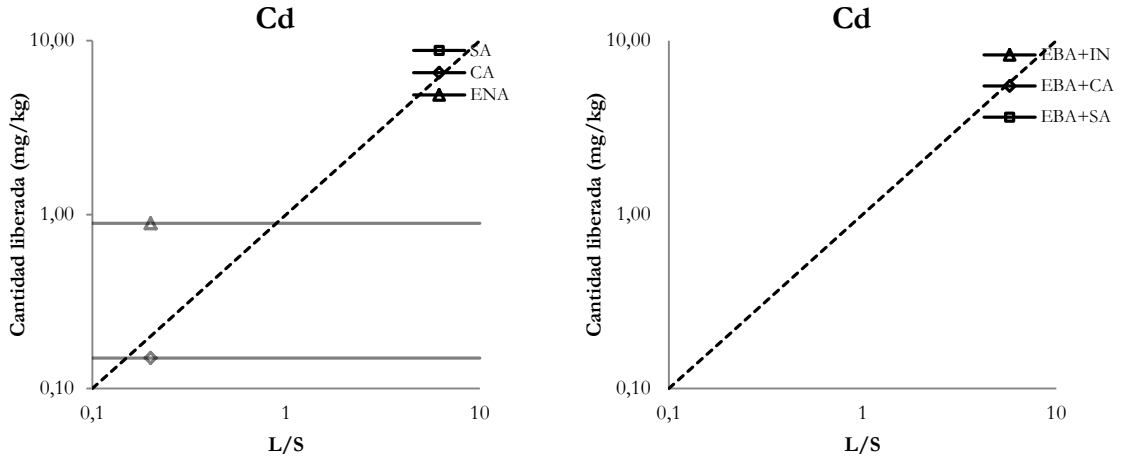


Figura 28: Concentraciones acumuladas de los elementos Ni expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas

La liberación observada anteriormente puede tener relación con el comportamiento del pH en el transcurso del ensayo. La mezcla de escoria blanca con sauló en la fracción 4 generó un máximo local en el pH, *Figura 23*, lo que puede estar en concordancia con la aparición del catión Ni en el lixiviado.

En la *Figura 29* se muestran las concentraciones acumuladas del cadmio y el antimonio en los lixiviados. Como se puede observar, las cantidades liberadas son nulas.



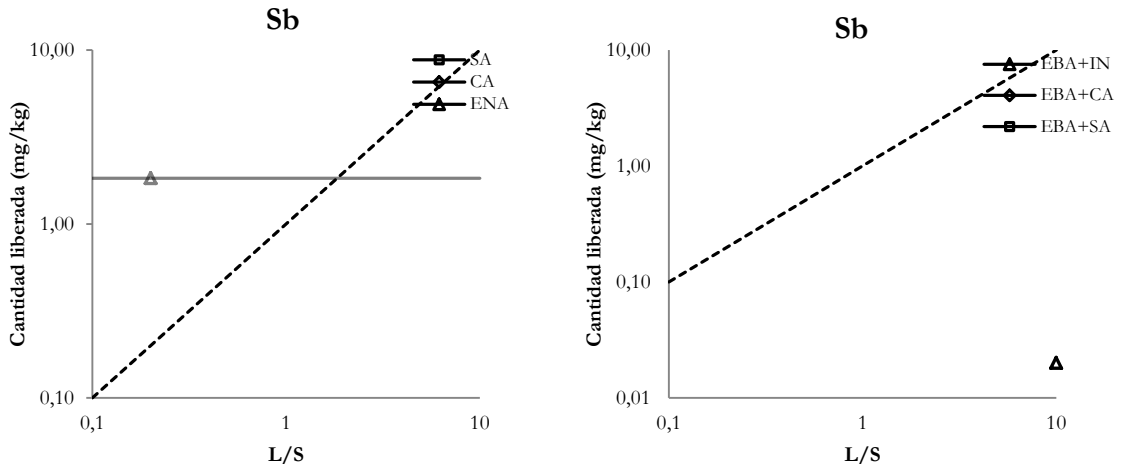
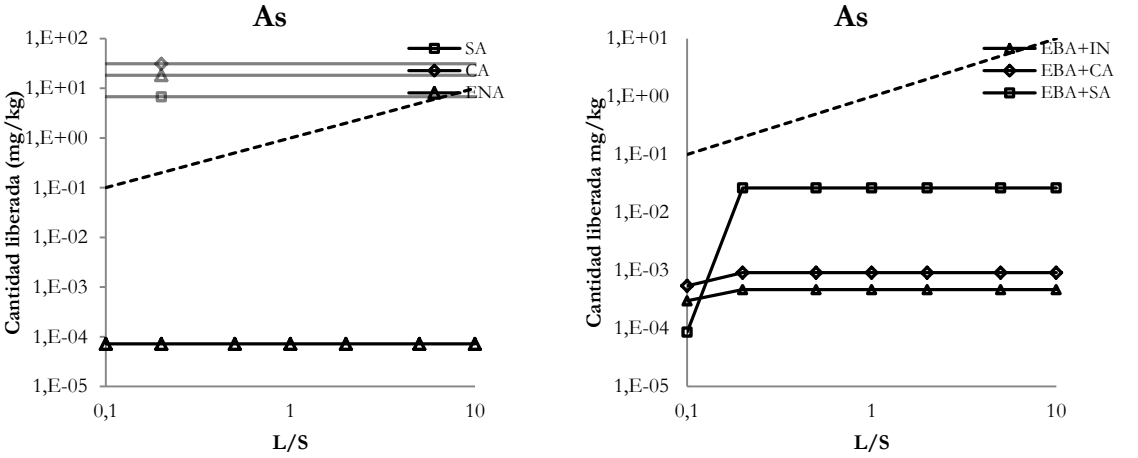


Figura 29: Concentraciones acumuladas de los elementos Cd y Sb expresados en mg/ kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas.

La *Figura 30* expresa las concentraciones acumuladas de arsénico, cromo y cobre. El valor más alto determinado es el de cobre en los lixiviados de escoria con sauló, 0,20 mg/kg. En el caso del cromo hay que mencionar que son las escorias, negra y blanca, las que liberan el elemento. En el caso del arsénico, las mezclas de escoria blanca con sauló y caliza liberan mayor cantidad que la escoria con material inerte. El mecanismo de liberación es por lavado para el arsénico, siendo las dos primeras fracciones las que lo presentan en la solución.

El sauló contiene cobre según ensayo de ataque por agua regía, pero no lixivia. La liberación del cobre en la mezclas con escoria en forma es similar a la de arsénico, es de aplicación el comentario que las mezclas liberan más que la escoria blanca por si sola. En cuantía la liberación del cobre está por encima del arsénico en un orden en todos los casos.



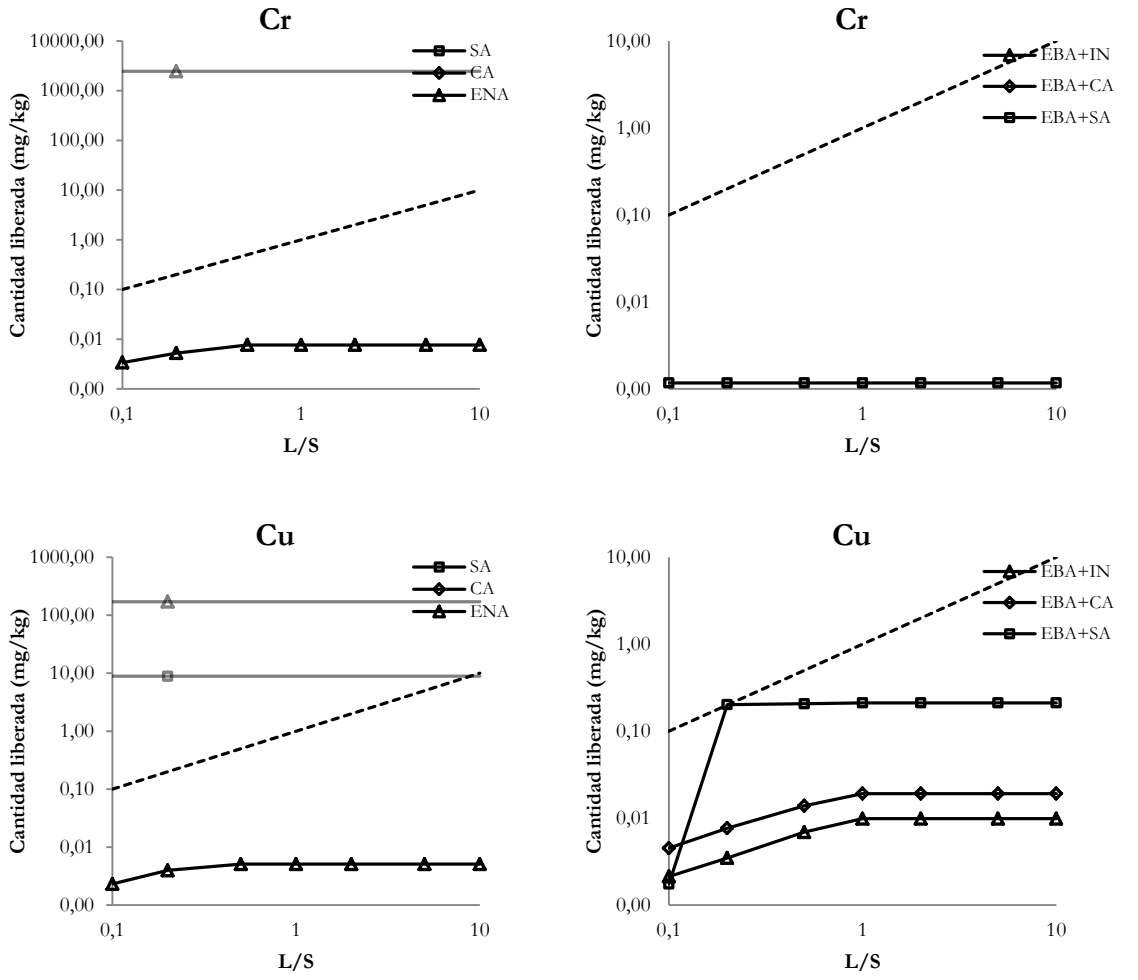


Figura 30: Concentraciones acumuladas de los elementos As, Cr y Cu expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas.

Figura 31 recoge los acumulados de lixiviación de los cloruros y sulfatos en los diferentes materiales. La escoria negra y la mezcla de escoria blanca y sauló son los materiales que mayor cantidad de cloruros liberan, 2437,64 mg/kg y 2752,41 mg/kg, respectivamente. En todos los materiales la liberación de cloruros es inicial y rápida, de acuerdo con la literatura (47), esto es, un proceso por lavado. En el caso de los sulfatos, cabe destacar que el acumulado de la cantidad liberada de este elemento en el sauló, 246,54 mg/kg, se reduce a menos de la mitad al mezclarlo en una proporción de 70% de sauló en peso total con la escoria blanca.

Por otro lado, indicar que el contenido total de sulfatos en el sauló, la caliza y la escoria negra, obtenido según norma EN-1744-1:2001 (44) era nulo. La diferencia de resultados ha podido ser debido a diferencia de técnica de medición. De todos modos, este comportamiento no es raro, debido a que los tres materiales, el sauló, la caliza y escoria negra contienen azufre, y es posible, que éste estuviera antes de someter el material al ensayo de lixiviación en forma reducida (p. ej. Pirita), y luego lixivie sulfatos porque el azufre se ha oxidado.

La forma cóncava que presenta la curva de concentraciones acumuladas de sulfatos de la escoria blanca mezclada con material inerte, *Figura 31*, es indicativa de que la liberación es según el libro citado Harmonization of leaching/Extraction text (47).

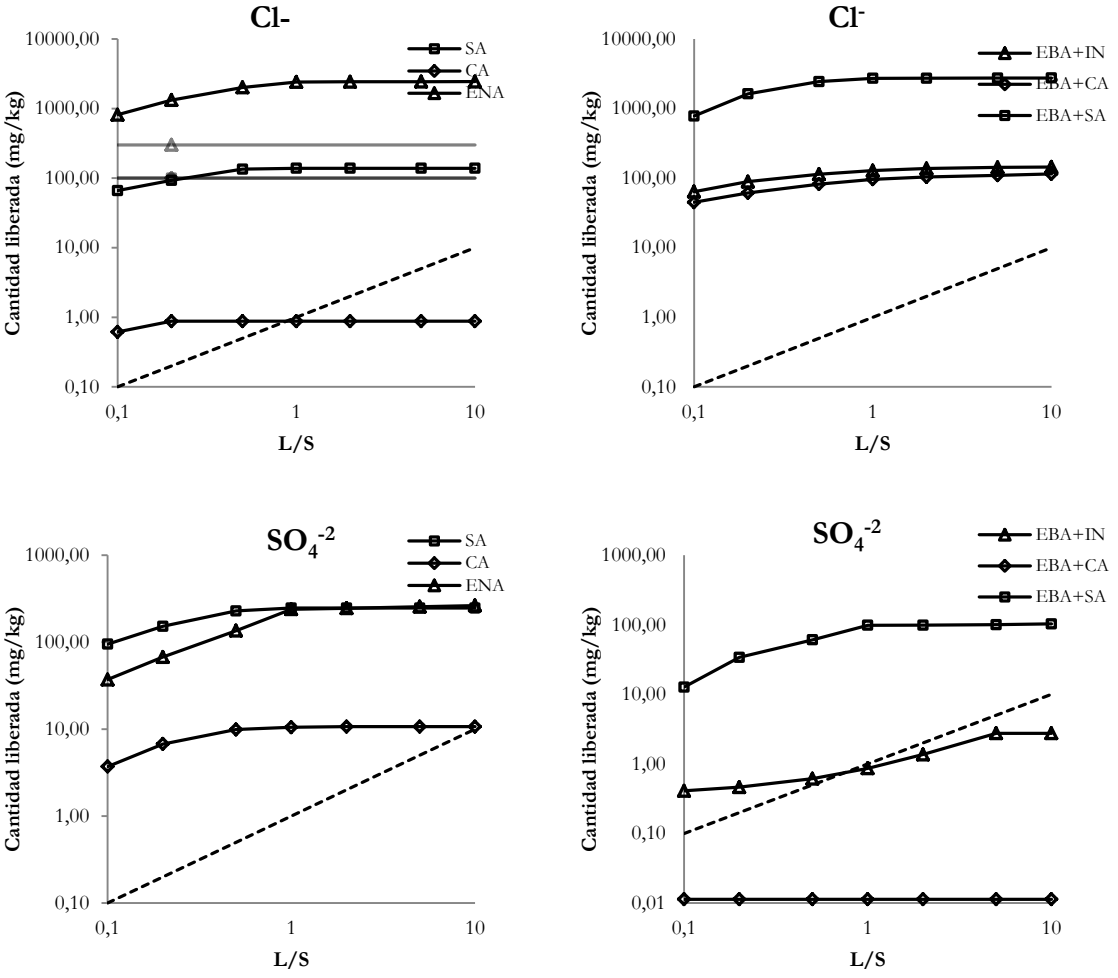


Figura 31: Concentraciones acumuladas de los elementos Cl^- y SO_4^{-2} expresados en mg/kg de material seco de los materiales sauló, caliza, escoria negra, escoria blanca con material inerte, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló; 30% en peso total de escoria blanca en las mezclas.

La legislación vigente en referencia a criterios y procedimientos de admisión de residuos en vertederos DECISION 2003/33/CEN (37), establece los límites de lixiviación de cada elemento en función del tipo del vertedero. Permite realizar tal comparación con las concentraciones de contaminantes obtenidas bien por el ensayo de conformidad o por las resultantes de la primera fracción del ensayo de percolación. En los resultados de los ensayos de conformidad ya se ha comentado que los límites, del ensayo de conformidad, para que un material sea admitido como material inerte coinciden, a excepción de los fluoruros, con los límites del Decreto 32/2009 (7), el cual establece los criterios para que la escoria siderúrgica sea valorizable. Pero el decreto no considera la posibilidad del ensayo de percolación.

En relación al párrafo anterior, con los resultados obtenidos en el ensayo de conformidad para los materiales escoria blanca, escoria blanca con caliza y escoria negra, estos materiales quedaban penalizados de la posibilidad de ser valorizables, por su comportamiento de lixiviación de bario en los dos primeros y cinc en el caso de la escoria negra, según (7).

Comparando las concentraciones del cinc de la fracción 1 de percolación en la escoria negra con el correspondiente límite determinado por la normativa de residuos (37), la escoria negra resulta admisible en vertedero inerte. La concentración límite de cinc para la primera fracción de percolación la establece en 1,2 mg/l el documento regulador de vertederos, (37), la escoria negra libera 0,2665 mg/l. En el caso del Ba, el límite es 4 mg/l, que es inferior a la obtenida en la primera fracción en la escoria blanca con material inerte y caliza. Luego según estas restricciones de vertido, la escoria blanca no se puede verter en vertederos para materiales considerados inertes.

6.3. Ensayos de dependencia pH

En lo que sigue, se mostrarán los resultados obtenidos en los ensayos de dependencia pH, realizados según las normas CEN/TS 14429 (29) y Method 1313 de la EPA (45), sobre la escoria blanca y ésta mezclada con caliza y sauló respectivamente. Los dos métodos dan las directrices para obtener lixiviados con pH determinados, de tal forma que las diferentes extracciones deben abarcar el rango de pH desde 12 hasta 4, ambos incluidos. La diferencia de pH entre dos extracciones consecutivas debe ser inferior a 1,5 unidades de pH según norma europea CEN/TS 14429 (29) o 2 unidades de pH en el caso del Method 1313, EPA, (45). Señalar que esta condición no se ha podido llevar a cabo en el caso de la escoria blanca con caliza, por las dificultades presentadas en la ejecución del ensayo, las cuales se explican más adelante. Para la mezcla en mención, se han obtenido lixiviados consecutivos con pH igual a 9,13 y el siguiente con 6,85. Además no se ha podido bajar el valor del pH por debajo de 4,82.

Para la visualización de los resultados se mostraran las concentraciones de cada elemento en mg/kg contra los pH de los lixiviados. Además se añaden las concentraciones obtenidas en los ensayos de conformidad y percolación respecto a sus correspondientes pH. Comentar que el material utilizado en el ensayo de percolación (31), comparable con la escoria blanca en los otros dos ensayos de lixiviación, ha sido la escoria blanca mezclada con material inerte.

6.3.1. Capacidad reguladora de pH

El ensayo de dependencia pH, al tener que alcanzar valores de pH determinados mediante la adición de un ácido o una base, provee información de la capacidad del material para neutralizar un ácido o una base. En el caso de los materiales ensayados bajo este método, la escoria blanca y ésta mezclada con caliza y sauló, el valor de pH inicial, o neutro, estaba por encima de 12. Por lo tanto, la adición para bajar el pH ha sido ácida, específicamente se ha utilizado ácido nítrico con una concentración de 6 mol/l.

La *Figura 32*, muestra la cantidad de acido nítrico consumido en el ensayo para alcanzar cada pH objetivo. Es una estimación de la capacidad reguladora de pH de la escoria blanca, y ésta mezclada con caliza y sauló.

De la *Figura 32* se deduce que la escoria blanca al ser mezclada con sauló disminuye su capacidad neutralizadora del acido. La capacidad reguladora de pH de la caliza y el sauló mezclados con escoria blanca son similares en un entorno básico, a valores de pH superiores a 7. En cambio en entornos ácidos la caliza se impone en la reducción, y la cantidad de ácido requerida para acidificar la escoria con caliza aumenta significativamente. Este hecho ha sido la causa por lo cual no se han obtenido valores de pH por debajo de 4,82 en el ensayo.

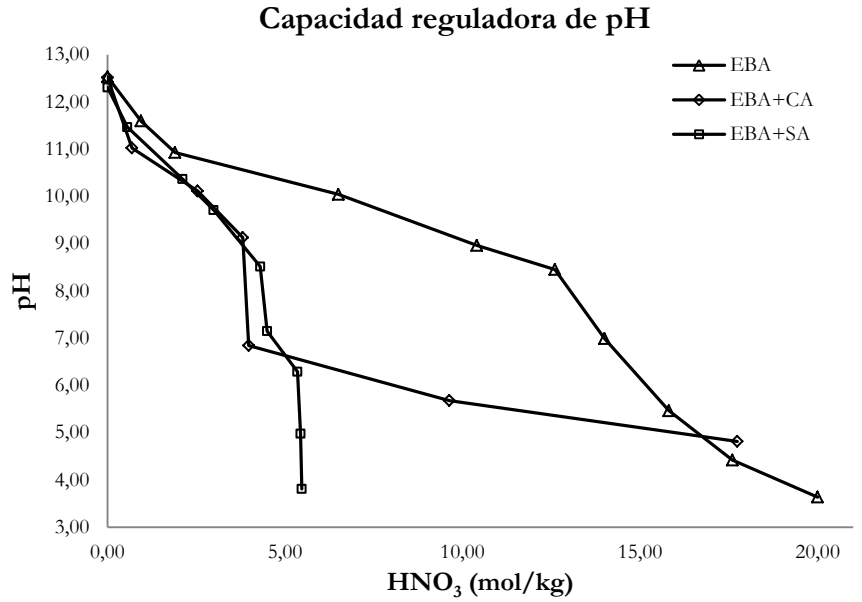


Figura 32: variación pH en escoria blanca y escoria blanca (30% de peso total) con caliza y sauló en función de cantidad de HNO_3 (en mol) por kg de material seco.

El comportamiento de la mezcla de escoria blanca con caliza puede plantearse de la siguiente forma: en la caracterización mineralógica de la caliza se ha mostrado que el compuesto principal es $CaCO_3$, si ésta se pone en un medio acido, según la reacción química $CaCO_3+H_2NO_3=>CO_2+Ca(NO_3)_2+H_2O$ [17], el resultado de la adición del acido nítrico queda reducida respecto al efecto de acidificación, puesto que los carbonatos neutralizan la reacción, dando como resultado nitratos de calcio.

6.3.2. Concentración de elementos en los lixiviados

A continuación se muestran las concentraciones de cada elemento en los lixiviados de la escoria blanca, escoria blanca con caliza y sauló.

La *Figura 33* recoge las concentraciones de bario, cinc, plomo y cobre. En los cuatro elementos, según aumenta la acidez del lixiviante las concentraciones de los elementos incrementa. Aun así, la variación en el caso de bario, plomo y cobre es de un orden de magnitud, mientras en el caso del cinc ésta es del orden de dos. En general, las cantidades liberadas de bario y cinc son similares. Es de resaltar que la mayor cantidad de bario liberada corresponde a la escoria blanca mezclada con caliza, y se presenta en el pH más bajo, 4,82. La liberación de Ba respecto al pH en el caso de escoria blanca y escoria blanca con caliza, tiende a aumentar a medida que el pH se vuelve más acido. En el caso de la escoria blanca con sauló tiende a uniformizarse.

Por otro lado, en el caso del Bario en los tres materiales, hay que señalar que la cantidad liberada en el ensayo de dependencia pH, sin adición de acido, la concentración es casi el doble de lo que se ha obtenido en el ensayo de conformidad. En el ensayo de dependencia de pH el tiempo de agitación del material es de 72 (mezclas con escoria blanca) o 48 horas, mientras en el ensayo de conformidad el tiempo es de 24 horas. Esta diferencia puede generar una liberación mayor del Ba en el primer ensayo.

En el caso del cinc, las concentraciones más altas se dan en los lixiviados más ácidos de la escoria blanca y ésta mezclada con caliza.

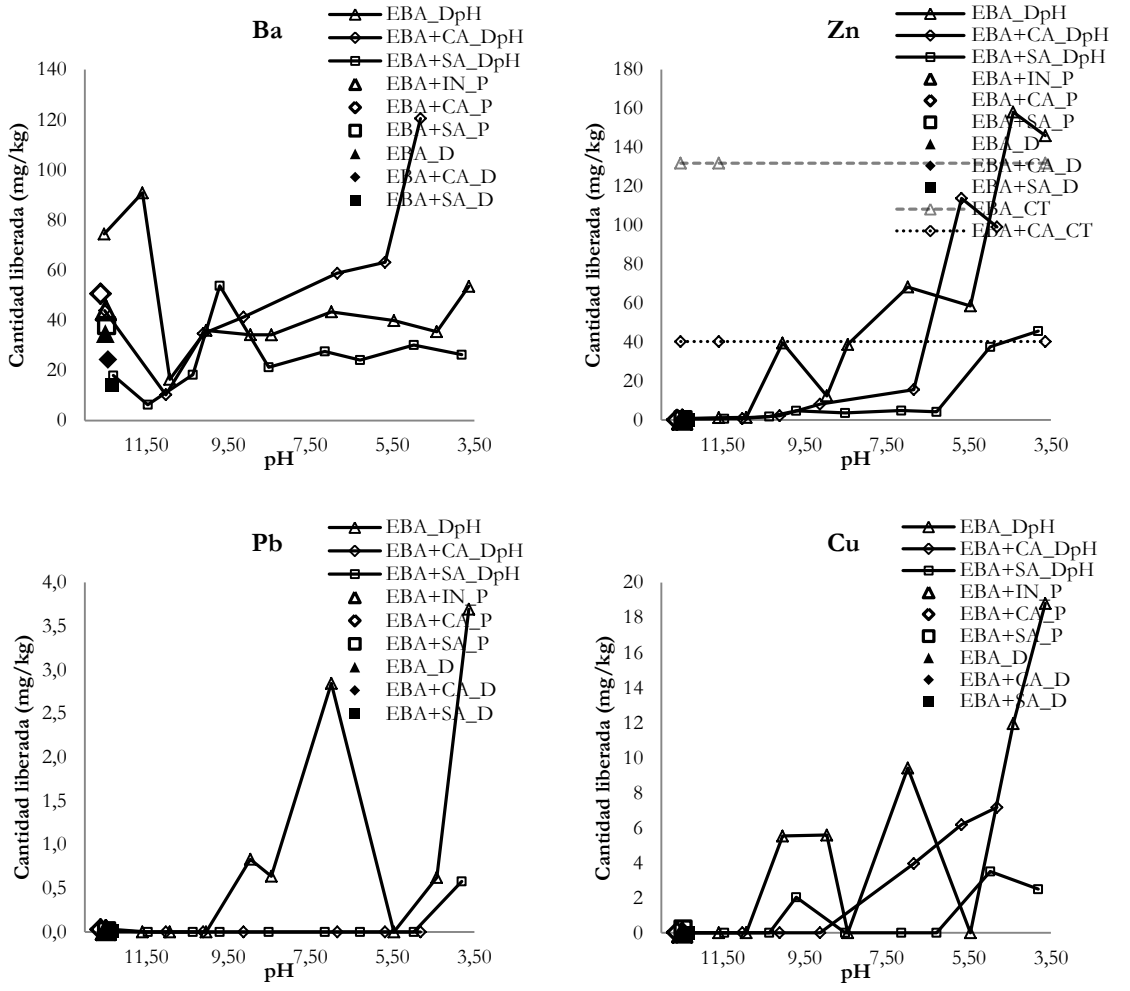


Figura 33: Concentraciones de los elementos Ba, Zn, Pb y Cu expresados en mg/kg de material seco de escoria blanca, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló respecto a los pH de los lixiviados Las concentraciones de los ensayos de percolación y conformidad representados según el pH del ensayo, en la leyenda –P y –D hacen referencia a los mismos respectivamente, -CT hace referencia al contenido total del elemento en el material correspondiente.

Las concentraciones de plomo y cobre en función de la acidez del medio no presentan un comportamiento uniforme, *Figura 33*. Las cantidades determinadas son bajas y, se presentan algunos puntos de inflexión en las curvas que pueden ser debidas a la heterogeneidad del material, la muestra es diferente en cada valor de pH ensayado

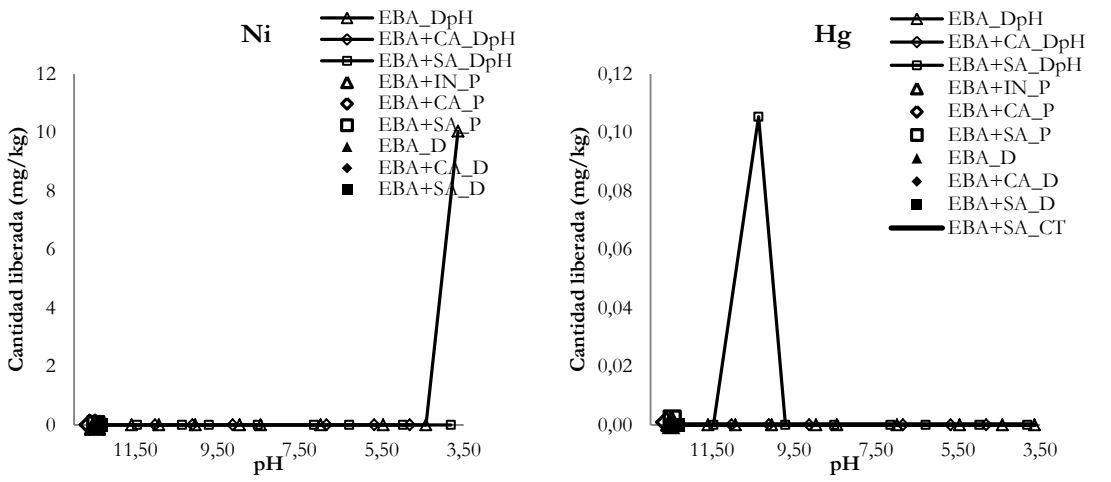


Figura 34: Concentraciones de los elementos Ni y Hg expresados en mg por kg de material seco de escoria blanca, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló respecto a los pH de los lixiviados extraídos según norma (29) *y* (45). *Las concentraciones de los ensayos de percolación y conformidad representados según el pH del ensayo, en la leyenda –P y –D hacen referencia a los mismos respectivamente.*

En la *Figura 34* se reflejan los resultados de níquel y mercurio en el ensayo de dependencia pH. En los dos casos se presenta un pico parcial de liberación. En el caso del níquel se da en la escoria blanca con alto contenido de acido. Mientras en el caso del mercurio se da en la mezcla de escoria con sauló, con una liberación de 0,11 mg/kg y con un pH igual a 10,37. Este valor de concentración es poco fiable, debido a que está muy cerca del límite de detección del equipo ICP-MS para este elemento.

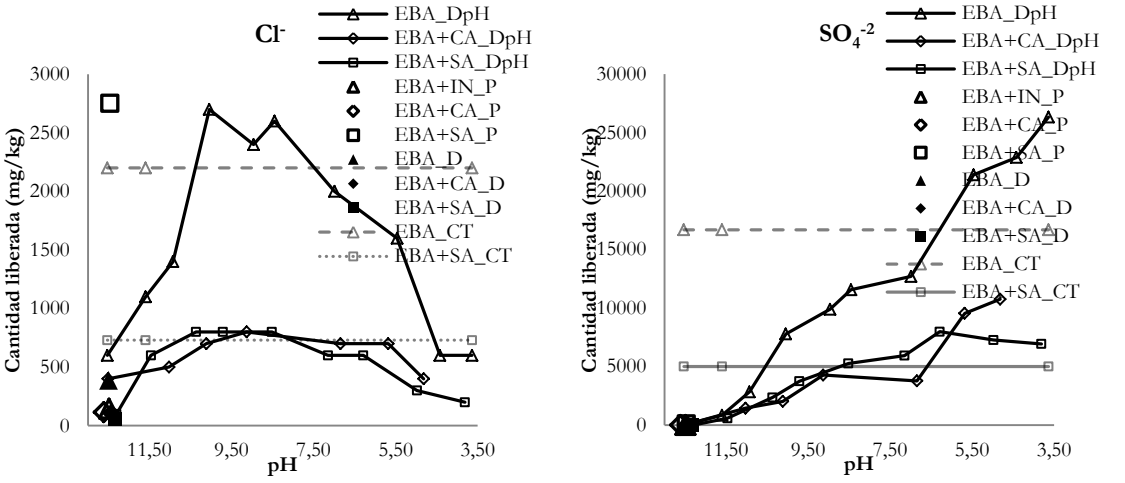


Figura 35: Concentraciones de Cl- y SO_4^{-2} expresados en mg por kg de material seco de escoria blanca, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló respecto a los pH de los lixiviados extraídos según norma (29) *y* (45). *Las concentraciones de los ensayos de percolación y conformidad representados según el pH del ensayo, en la leyenda –P y –D hacen referencia a los mismos respectivamente.*

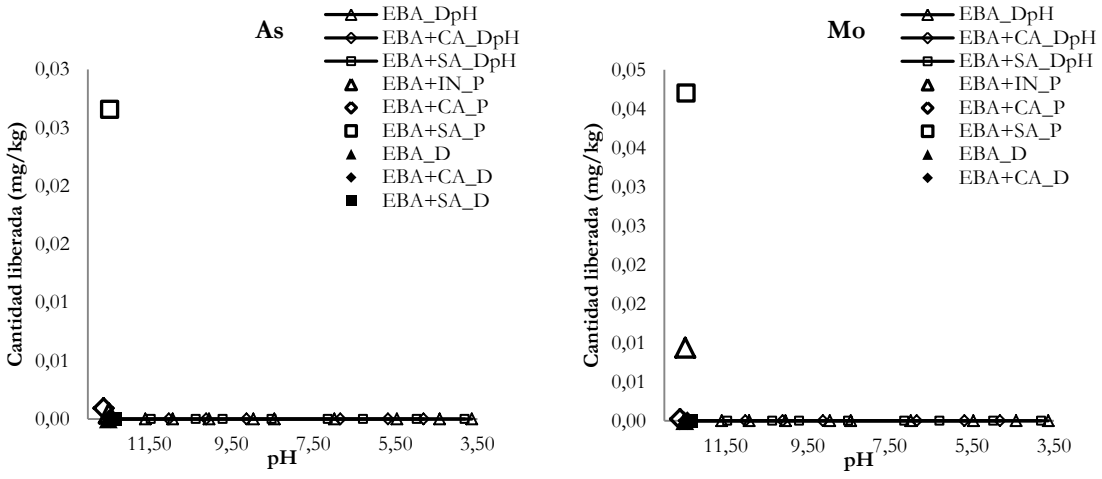
La liberación de cloruros se da en menor proporción en valores altos y bajos de pH, mientras a valores medios de pH hay un incremento de la liberación de los mismos, como se puede observar en *Figura 35*. El material que más cloruro libera es la escoria blanca. Ésta mezclada con caliza y sauló libera menos, y en ambas mezclas las cantidades son similares.

Las cantidades de cloruros en los ensayos de percolación y conformidad están por debajo de las obtenidas en el ensayo de dependencia pH en el lixiviado neutro, para la escoria blanca y escoria blanca con caliza. En el caso de la escoria blanca, a una relación L/S igual a 10 en el ensayo de percolación, la cantidad obtenida es 37% del obtenido en el ensayo de conformidad, 144,92 mg/kg y 386,91 mg/kg respectivamente. Cabe recordar que, en el ensayo de percolación, la escoria se ha mezclado con material inerte, luego la diferencia de concentración de cloruros en los lixiviados de cada ensayo es proporcional a la diferencia en cantidad de escoria blanca efectiva en los dos ensayos.

Respecto a la mezcla de escoria blanca con sauló, hay que señalar que la cantidad de cloruros obtenida en el ensayo de percolación es superior a la obtenida en el ensayo de dependencia pH en condiciones neutras, incluso para todos los valores de acidez de los lixiviados.

En los tres materiales la cantidad liberada está por encima del contenido total de cloruros detectado en la composición de los materiales, pero está dentro del margen de error del método, 0,1% (los resultados de este método se expresan en porcentaje en peso de muestra). En los tres casos, en valores de pH donde más liberación de cloruros hay, se da el hecho que todo el contenido de cloruros es lixiviado.

En la *Figura 35* también se han incluido las concentraciones de sulfato en los lixiviados. En todos los materiales, la tendencia es incrementar la cantidad de sulfatos en los lixiviados con relación a la acidez de los mismos. La cantidad liberada es muy superior en los casos de pH más bajos, del orden de 4 órdenes de magnitud. La mayor liberación de sulfatos se registra en la escoria blanca.



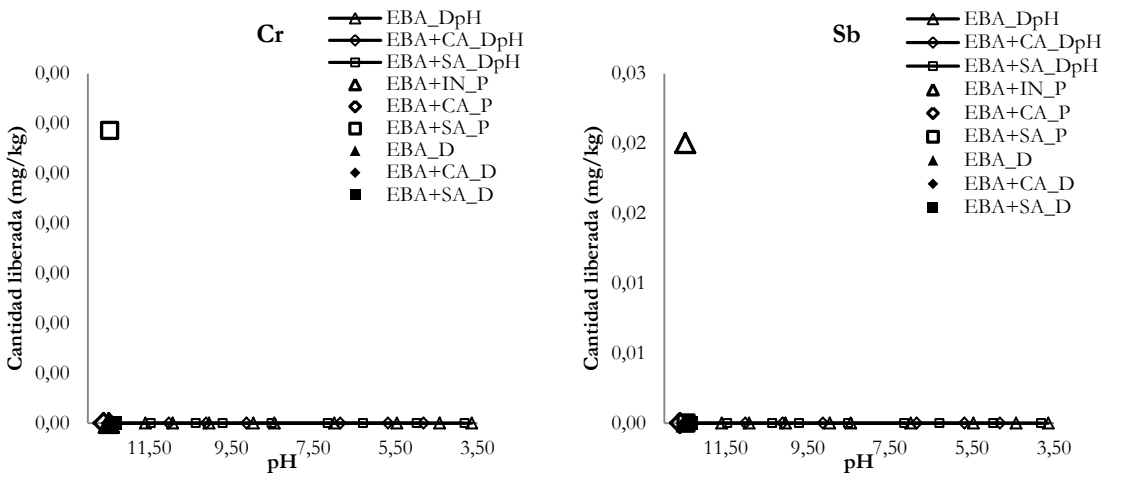


Figura 36: Concentraciones de As, Mo, Cr y Sb expresados en mg por kg de material seco de escoria blanca, escoria blanca con caliza y escoria blanca con sauló respecto a los pH de los lixiviados extraídos según norma (29) *y* (45). *Las concentraciones de los ensayos de percolación y conformidad representados según el pH del ensayo, en la leyenda –P y –D hacen referencia a los mismos respectivamente.*

En la *Figura 36* se han recogido las concentraciones de arsénico, molibdeno, cromo y antimonio. Mencionar que no hay variación de concentración respecto al pH del lixiviante, luego la liberación de estos constituyentes no está influenciada con el valor del pH del entorno.

Capítulo 6
CONCLUSIONES

De acuerdo a la normativa vigente respecto a la valorización de escoria siderúrgica, *DECRETO 32/2009* (7), la posibilidad de valorización, desde el punto de vista ambiental, de la escoria de acería (blanca y negra) para ser utilizadas como únicos componentes en capas granulares no ligadas queda penalizada por la cantidad de liberación de cinc en la escoria negra, y bario en la escoria blanca. Comparando las concentraciones de estos elementos obtenidas en las primeras fracciones del ensayo de percolación, de acuerdo a la legislación reguladora de vertidos, *DECISIÓN 2003/33/CE* (37), la escoria negra se puede considerar material inerte y la escoria blanca está en el rango de material no peligroso.

Al mezclar la escoria blanca con sauló, en una proporción de 30% y 70% del peso total respectivamente, la mezcla cumple con las restricciones impuestas por el *DECRETO 32/2009* (7) sobre las concentraciones de elementos tóxicos en los lixiviados del ensayo de conformidad, por lo tanto la escoria blanca puede ser valorizada ambientalmente. La mezcla de escoria blanca con caliza, en las mismas proporciones no se puede valorizar, por las concentraciones de bario en los lixiviados.

En la mezcla de escoria con sauló las concentraciones de plomo en los lixiviados obtenidos según ensayo de conformidad y percolación son inferiores que en la mezcla con caliza. En cambio las concentraciones de sulfatos en la mezcla con sauló son superiores a las obtenidas en la escoria blanca mezclada con caliza en todos los ensayos. Las concentraciones de fluoruros y cloruros en conformidad son inferiores en la mezcla con sauló, pero en el ensayo de percolación este hecho se invierte. Hay que recordar que los fluoruros han mostrado un mecanismo de liberación controlado por la disolución, con lo que en el ensayo de conformidad ha podido no tener suficiente tiempo de contacto.

En la caracterización física de los materiales, se comprobó la igualdad en aspectos de granulometría y densidad entre el sauló y la caliza, utilizados como materiales secundarios de adición en el trabajo. Por la distribución granulométrica de las dos escorias, se obtiene que la superficie especifica de la escoria blanca es superior a la negra, con las consecuencias que éste aspecto conlleva en la lixiviación de elementos.

De la caracterización química cabe decir que las escorias en general son más heterogéneas, tanto en composición química como mineralógica que el sauló y la caliza. Además se concluye que siendo la escoria negra la que contiene un mayor contenido de Ba su lixiviación es inferior a la de la escoria blanca. Esto puede ser posible por la forma o estructura en que este elemento se encuentra en la composición del material.

Con el ensayo de dependencia de pH se ha llegado a la conclusión que en aquellos elementos que su liberación depende del pH del entorno, la cantidad liberada aumenta en medios ácidos, salvo en el caso de los cloruros, que su liberación alcanza el máximo en entornos ligeramente básicos, valor de pH entorno al 10.

La comparación realizada sobre los diferentes ensayos de lixiviación da como resultado que, las concentraciones acumuladas de las diferentes fracciones obtenidas en el ensayo de

percolación, en general, están por encima de las concentraciones obtenidas para el ensayo de conformidad y de dependencia pH en condiciones neutras. Por otro lado, las concentraciones de los lixiviados neutros del ensayo de dependencia pH están por el orden del doble de las obtenidas en el ensayo de conformidad.

El ensayo de percolación, CEN/TS 14405 (31), es entre los realizados el más adecuado para caracterizar el comportamiento de lixiviación de material granular en capa no ligadas. Tiene en cuenta la disolución del material, provee información de los diferentes mecanismos de liberación y las concentraciones obtenidas en el laboratorio se pueden extrapolar en el tiempo mediante la relación de L/S.

El ensayo de conformidad, EN-12457 (28), tiene la ventaja de ser un ensayo fácil y rápido, pero estas ventajas conllevan la falta de información. Por otro lado, la posibilidad que ofrece la legislación actual de vertederos, DECISION 2003/33/CE (37) de comparar los resultados del ensayo de conformidad o la fracción 1 del ensayo de percolación con los límites correspondientes, es poco fiable en los elementos donde no es el lavado el mecanismo de liberación.

El ensayo de dependencia pH, CEN/TS 14429 (29), aporta información del comportamiento de lixiviación del material en aquellos escenarios donde el entorno impone las condiciones de pH. Aun así la ejecución de este ensayo es compleja, puede haber materiales, como ha sido el caso de escoria blanca con caliza, donde la necesidad de bajar el valor de pH a valores requeridos por la norma, se aleje de la realidad del escenario específico. Esto es, que en el entorno no haya una fuente que genere la cantidad de ácido necesaria para bajar los lixiviados a tales valores de pH. Además el análisis de los eluatos acidificados requiere técnicas especiales. Por lo comentado, aplicación de dicha norma queda justificada en aquellos casos donde las condiciones del ambiente sean tan agresivas que se imponen a las características del propio material.

Capítulo 7
FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Estudiar el impacto ambiental por lixiviación de la mezcla de escoria blanca con residuos de construcción y demolición (RCD) con alto contenido de sulfatos. La precipitación de sulfatos de bario en los lixiviados, solucionaría los problemas de los materiales por separado en este aspecto, como son las concentraciones de bario en la escoria blanca, y las de sulfatos en el caso de RCDs.

Estudiar el comportamiento por lixiviación de la escoria negra con escoria blanca y materiales convencionales.

Adaptar el ensayo de dependencia de pH a los escenarios reales que se pueden encontrar, sin forzar abarcar todo el rango de pH requerido por la norma.

Realizar estudios de campo con el fin de determinar las relaciones existentes entre comportamiento de ensayos de laboratorio y el real.

Desarrollar una base de datos del comportamiento de lixiviación de las diferentes escorias, con el objetivo de eliminar las confusiones en el momento de la utilización de las mismas.

REFERENCIAS

1. **PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO.** *DIRECTIVA 2008/98/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.* 2008.

2. **EUROSLAG - The European Slag Association.** EUROSLAG - The European Slag Association. [En línea] http://www.euroslag.com/.

3. **EUROFER, European Steel Association.** [En línea] http://www.eurofer.org.

4. *Position Paper on the Status of ferreous Slag Complying with the Waste Framework Directive (Art 5/6) and the REACH regulation.* 2011.

5. **Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente; CAPV.** *DECRETO 34/2003, de 18 de febrero, por el que se regula la valorización y posterior utilización de escorias procedentes de la fabricación de acero en hornos de arco eléctrico, en el ámbito de la Comunidad Autónoma del País Vasco.* 2003.

6. **Comunidad Autónoma de Cantabria.** *Decreto 104/2006, de 19 de octubre, de valorización de escorias en la Comunidad Autónoma de Cantabria.* 2006.

7. **Generalitat de Catalunya.** *DECRETO 32/2009, de 24 de febrero, sobre la valorización de escorias siderúrgicas.* 2009.

8. **Amaral De Lima, Luciana.** *Hormigones con escorias de horno eléctrico como áridos: propiedades, durabilidad y comportamiento ambiental.* BARCELONA : s.n., 1999.

9. **UNESID; Unión de Empresas Siderúrgicas.** UNESID; Unión de Empresas Siderúrgicas. [En línea] [Citado el: 20 de Febrero de 2012.] http://www.unesid.org/.

10. **Sociedad Pública de Gestión Ambiental, IHOBE.** *Libro blanco para la minimización de residuos y emisiones. Escorias de Acería.*

11. *A way to reduce environmental impact of ladle furnace slag.* **Branca, T.A., Colla, V. y Valentini, R.** 8, s.l. : Ironmaking and Steelmaking, 2009, Vol. 36.

12. *Products of steel slags an opportunity to save natural resources.* **Motz, H. y Geiseler, J.** 21, Duisburg : Elsevier Science Ltd, 2001, Vol. Waste Management.

13. *Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material.* **Setién, J., Hernández, D. y González, J.J.** s.l. : Construction and Building Materials, 2008, Vol. 23.

14. *Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production.* **Shi, Caijun.** 32, Ontario : Cement and Concrete Research, 2002.

15. **CEDEX.** *Ficha Técnica: ESCORIAS DE ACERÍA DE HORNO DE ARCO ELECTRICO.* 2007.

16. **Cavalloti, P.L., Mapelli, C. y Pustorino, M.** *Recycling of LF-White Slag.* Dalmine : AIM-Federacciai-VDEh Joint meeting, Seminar on Metallurgical Fundamentals, 2007.

17. *Influence of mineralogy on the hydraulic properties of ladle slag.* **Adolfsson, Daniel, y otros, y otros.** 41, s.l. : ELSEVIER Ltd., 2011, Vol. Cement and Concrete Research.

18. *Ladle Furnace Slag in Construction.* **Manso, Juan M., y otros, y otros.** 5, s.l. : Journal of Materials in Civil Engineering, 2005, Vol. 17.

19. *The durability of masonry mortars made with ladle furnace slag.* **Manso, Juan M., y otros, y otros.** 25, s.l. : ELSEVIER, 2011, Vol. Construction and building materials.

20. **Puertas, Francisca, Palacios, Marta y de Gutiérrez, Ruby.** *Morteros de Escoria Activada Alcalinamente. Propiedades y Durabilidad.*

21. *Stell-slags as filler material in concrete.* **Moosberg Bustnes, H.** s.l. : VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, 2004.

22. *Valorización de escorias de acería en la construcción de pistas forestales I, II.* **Ansorena, Javier; Merino, Domingo; Tamés, Patxi; Diputación Foral de Guipuzcoa.** s.l. : Sustrai.

23. **van der Sloot, Hans A.** Leaching.net. [En línea] [Citado el: 13 de 03 de 2012.] www.leaching.net.

24. *Evaluación del impacto medioambiental debido a la lixiviación de productos de base cemento.* **Hidalgo, A. y Alonso, C.** s.l. : 1as Jornadas de Investigación en Construcción, 2005.

25. **Barra Bizinotto, Marilda y Vazquez Ramonich, Enric.** *Memoria sobre lixiviación y condicionantes medioambientales en Europa.*

26. *Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials a material based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials.* **van der Sloot, H.A. y Dijkstra, J.J.** 2004.

27. *Interpretation of standard leaching test BS EN 12457-2: is your sample hazardous or inert?* **Zandi, Mohammad, y otros, y otros.** s.l. : Journal of Environmental Monitoring, 2007.

28. **EN 12457-2/4.** *Caracterización de residuos – lixiviación - prueba de lixiviación para el cumplimiento de materiales granulares residuales y lodos.*

29. **CEN/TS 14429.** *Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Influence of pH on leaching with initial acid/base addition.* 2005.

30. **CEN/TS 14997.** *pH dependence leaching test (continuous pH control).*

31. **CEN/TS 14405.** *Caracterización de residuos. Ensayo de comportamiento del lixiviación. Ensayo de percolación de flujo ascendente.* 2004.

32. **ISO/CD 11466.** *Extracción de metales traza solubles con agua regia en muestras de suelos y sedimentos.*

33. **THE COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES.** *COUNCIL DIRECTIVE 89/106/CEE.* 1988.

34. **EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL.** *Regulation (EU) No305/2011.* 11.

35. **CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA.** *Directiva 1999/31/CEE 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos.* 1999.

36. **JEFATURA DEL ESTADO.** *Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.* 2011.

37. **2003/33/CEN.** *Decisión del Consejo de 19 de abril de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y Anexo II de la Directiva 1999/31/CEE.* 2002.

38. **CONSEJO DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS.** *Directiva del Consejo 91/689/CEE, de 12 de diciembre de 1991, relativa a residuos peligrosos.* 1991.

39. **PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO.** *DIRECTIVA 2006/12/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 5 de abril de 2006 relativa a los residuos.* 2006.

40. **UNE EN 932-1.** *Ensayos para determinar las propiedades generales de los áridos. Parte 1: Métodos de muestreo.* 1997.

41. **UNE-EN 933-1.** *Ensayos para determinación de las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado.* 1998.

42. **UNE-EN 1097-3.** *Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 3: Determinación de la densidad aparente y la porosidad.* 1998.

43. **UNE-EN 1097-6.** *Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua. .* 2001.

44. **UNE-EN 1744-1.** *Ensayos para determinar las propiedades químicas de los áridos. Parte 1: Análisis químico.* 2010.

45. **U.S. Environmental Protection Agency.** *Method 1313 Liquid-Solid partitioning as a function ef extract pH using a parallel batch extraction procedure.* 2012.

46. *Morfogénesis de materiales nanocristalinos.* **García-Ruiz, Juan Manuel, Melero-García, Emilio y T. Hyde, Stephen.** 362, Washington : Science, 2009, Vol. 323. print ISSN 0036-8075; online ISSN 1095-9203.

47. **van der Sloot, H.A., Heasman, L. y Quevauviller, Ph.** *Harmonization of leaching/ Extraction text.* Ansterdam : Elsevier Science B.V., 1997. ISBN 0-444-82808-7.

48. **AENOR.** Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo: Determinación de los coeficientes de difusión de los iones cloruro en el hormigón endurecido. Método multirégimen. *UNE 83987*. 2009.