



**Universidad de Sevilla  
Escuela Técnica Superior de Ingenieros  
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental**

**ESTUDIO DE LA ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN  
DE RESIDUOS INDUSTRIALES MEDIANTE LA  
TECNOLOGÍA DE GEOPOLÍMEROS BASADOS EN  
CENIZAS VOLANTES PROCEDENTES DE  
CENTRALES TÉRMICAS**

**Memoria que presenta Yolanda Luna Galiano para optar al título de  
Doctora por la Universidad de Sevilla, bajo la dirección del Doctor  
Constantino Fernández Pereira**

Sevilla, Diciembre 2013



**A mis hijos, Alejandro y Elena,  
que son la luz de mi vida y  
la alegría de mi corazón**



## **Agradecimientos**

La tesis que se presenta se ha realizado en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Sevilla. Deseo manifestar mi más sincero agradecimiento a cuantas personas y entidades han colaborado en la ejecución de esta tesis doctoral.

A mi padre porque me enseñó a enfrentarme a la vida con valor y fuerza. A mi madre, por el cariño y el amor que me demuestra todos los días. A Alejandro, por que ha cambiado mi vida y le ha dado un nuevo sentido. A Charo y Alejandro, por toda la ayuda recibida y el apoyo incondicional.

A mi director de tesis, Constantino Fernández Pereira, por su paciencia, dedicación, orientación, tiempo y esfuerzo, por todos los conocimientos y las ideas que ha aportado a la tesis.

A Maria Luisa Martínez por la inmensidad de análisis que ha tenido que realizar, por estar siempre dispuesta a ayudarme y por el apoyo y reconocimiento que me ofrece todos los días.

A Patricia Morales, Luis Alberca, Daniel Orejón, Almudena Galiano, Fernando Berro, Aida Guerrero, Antonio de la Fuente y Soledad Rodríguez, por todo el trabajo desarrollado en el laboratorio, han sido muchas horas preparando muestras y realizando ensayos de lixiviación.

A Carlos Leiva, Fátima Arroyo y Luis Vilches por sus consejos, orientación y muchas cosas más.

A Manolo Valenzuela, Miguel Rodríguez y Maite Saavedra por su ayuda en el laboratorio y especialmente a Ana Cornejo por su disposición y buen hacer y porque juntas hemos aprendido mucho más sobre la preparación de geopolímeros.

A mi amiga Lourdes por toda su ayuda durante la gestión de los documentos.

A Mónica Rodríguez, Bernabé Alonso, Rosario Villegas, Manuel Alcalde, Teresa de Manuel, Celia G. Arenas, Emilia Otal y José Vale por su apoyo y disposición.

Al Instituto del patrimonio (y en especial a Marta Sameño), por ayudarme a hacer el ensayo de carbonatación y a Rosario Villegas por ponerme en contacto con ellos.

Al personal del Instituto de Materiales del CSIC y en especial a Maria del Carmen Jiménez del Haro por sus aportaciones en la realización de las SEM y a Angel Justo en relación a la difracción por rayos X.

A todos los participantes en el proyecto GEOASH (María Izquierdo, Oriol Font, Natalia Moreno, Xavier Querol, Valerie Butselaar, Henk Nugteren, Diano Antenucci y Joseph Davidovits) por su colaboración, información aportada y todo lo que he aprendido trabajando con ellos.



**INDICE**





## ÍNDICE GENERAL

<b>I. RESUMEN</b>	<b>- 3 -</b>
<b>II. ANTECEDENTES</b>	<b>- 11 -</b>
<b>II.1. LA PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS INDUSTRIALES PELIGROSOS</b>	<b>- 11 -</b>
<b>II.1.1. Introducción</b>	<b>- 11 -</b>
<b>II.1.2. Definición y caracterización</b>	<b>- 11 -</b>
<b>II.1.3. Fuentes y producción de Residuos Peligrosos</b>	<b>- 13 -</b>
II.1.3.1. Cifras de producción	- 13 -
II.1.3.2. Actividades generadoras de Residuos Peligrosos	- 16 -
<b>II.1.4. Polvo de acería</b>	<b>- 18 -</b>
II.1.4.1. Origen	- 18 -
II.1.4.2. Características principales de los polvos de acería	- 20 -
II.1.4.3. Gestión	- 25 -
<b>II.1.5. Residuos de incineradora de residuos domésticos y comerciales</b>	<b>- 27 -</b>
II.1.5.1. Origen	- 27 -
II.1.5.2. Características principales de las cenizas volantes de incineradora de residuos domésticos y comerciales	- 30 -
II.1.5.3. Gestión	- 33 -
<b>II.1.6. Residuos de combustión, co-combustión y gasificación de carbón</b>	<b>- 35 -</b>
II.1.6.1. Introducción	- 35 -
II.1.6.2. Características principales de las cenizas volantes	- 36 -
II.1.6.3. Gestión	- 39 -
<b>II.2. ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN DE RESIDUOS</b>	<b>- 42 -</b>
<b>II.2.1. Factores que influyen en la E/S de residuos con metales peligrosos</b>	<b>- 44 -</b>
<b>II.2.2. Tecnologías de E/S de residuos que contienen metales</b>	<b>- 46 -</b>
<b>II.2.3. Utilización de las cenizas volantes como agente de E/S de residuos peligrosos</b>	<b>- 50 -</b>
<b>II.3. GEOPOLIMERIZACIÓN</b>	<b>- 52 -</b>
<b>II.3.1. Introducción</b>	<b>- 52 -</b>
<b>II.3.2. Mecanismo de la geopolimerización</b>	<b>- 53 -</b>
<b>II.3.3. Propiedades generales de los geopolímeros y sus aplicaciones</b>	<b>- 59 -</b>
<b>II.3.4. Materias primas para la preparación de geopolímeros</b>	<b>- 62 -</b>
II.3.4.1. Los aluminosilicatos y la geopolimerización	- 62 -
II.3.4.2. Efecto de los silicatos e hidróxidos alcalinos	- 65 -

II.3.4.2.1. Hidróxidos alcalinos _____	- 65 -
II.3.4.2.2. Silicatos solubles _____	- 67 -
II.3.4.2.3. Influencia de otros elementos _____	- 68 -
II.3.4.3. Utilización de cenizas volantes de la combustión del carbón como materia prima para la preparación de geopolímeros _____	- 70 -
<b>II.3.5. Aplicaciones de los geopolímeros en el campo de la Estabilización/Solidificación de residuos _____</b>	<b>- 72 -</b>
II.3.5.1. Aplicación de los geopolímeros a la inmovilización de metales peligrosos. Estado del arte _____	- 72 -
II.3.5.2. Estabilización de cenizas de incineradoras _____	- 80 -
II.3.5.3. Estabilización de residuos radiactivos _____	- 82 -
<b>III. OBJETIVOS Y ALCANCE _____</b>	<b>- 87 -</b>
<b>IV. MATERIALES Y MÉTODOS _____</b>	<b>- 97 -</b>
<b>IV.1. MATERIALES _____</b>	<b>- 97 -</b>
<b>IV.1.1. Cenizas volantes _____</b>	<b>- 97 -</b>
<b>IV.1.2. Caracterización de los residuos a estabilizar _____</b>	<b>- 103 -</b>
IV.1.2.1. Residuo EAFD _____	- 103 -
IV.1.2.2. Residuo APC _____	- 105 -
<b>IV.1.3. Otros materiales _____</b>	<b>- 106 -</b>
IV.1.3.1. Cemento Pórtland Ordinario _____	- 106 -
IV.1.3.2. Silicatos sódico y potásico _____	- 106 -
IV.1.3.3. Caolín y metacaolín _____	- 107 -
IV.1.3.4. Escoria de alto horno _____	- 107 -
IV.1.3.5. Escoria metalúrgica _____	- 108 -
IV.1.3.6. Hidróxidos sódico y potásico _____	- 109 -
<b>IV.2. PREPARACIÓN DE LOS GEOPOLÍMEROS Y DETERMINACIÓN DE ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS MISMOS _____</b>	<b>- 110 -</b>
<b>IV.2.1. Preparación de los geopolímeros _____</b>	<b>- 110 -</b>
<b>IV.2.2. Determinación del grado de reacción de los geopolímeros _____</b>	<b>- 112 -</b>
<b>IV.3. ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS _____</b>	<b>- 114 -</b>
<b>IV.3.1. Ensayos a mayor escala _____</b>	<b>- 115 -</b>
<b>IV.4. ESTUDIO DE LA CARBONATACIÓN DE LOS SÓLIDOS ESTABILIZADOS/SOLIDIFICADOS _____</b>	<b>- 117 -</b>
<b>IV.4.1. Ensayo de carbonatación _____</b>	<b>- 117 -</b>

<b>IV.5. ATAQUE ALCALINO HIDROTÉRMICO DE LAS CENIZAS VOLANTES.</b>	
<b>ZEOLITIZACIÓN</b>	<b>- 120 -</b>
<b>IV.5.1. Sistema abierto</b>	<b>- 120 -</b>
<b>IV.5.2. Sistema cerrado</b>	<b>- 121 -</b>
<b>IV.6. MÉTODOS</b>	<b>- 123 -</b>
<b>IV.6.1. Ensayos Físicos</b>	<b>- 123 -</b>
IV.6.1.1. Ensayo de resistencia a compresión	- 123 -
<b>IV.6.2. Ensayos de lixiviación</b>	<b>- 124 -</b>
IV.6.2.1. Ensayo de lixiviación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)	- 126 -
IV.6.2.2. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4	- 127 -
IV.6.2.3. Ensayo de lixiviación GANC (Generalized Acid Neutralization Capacity)	- 128 -
IV.6.2.4. Ensayo de lixiviación NEN 7341	- 129 -
IV.6.2.5. Ensayo de lixiviación NEN 7345	- 129 -
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>- 133 -</b>
<b>V.1. EVALUACIÓN MEDIOAMBIENTAL DE LOS MATERIALES. LIXIVIACIÓN</b>	<b>- 133 -</b>
<b>V.1.1. Cenizas volantes</b>	<b>- 133 -</b>
<b>V.1.2. Residuo EAFD</b>	<b>- 138 -</b>
<b>V.1.3. Residuo APC</b>	<b>- 140 -</b>
<b>V.1.4. Escoria de alto horno</b>	<b>- 141 -</b>
<b>V.1.5. Escoria metalúrgica</b>	<b>- 142 -</b>
<b>V.2. PREPARACIÓN DE GEOPOLÍMEROS BASADOS EN CENIZAS VOLANTES</b>	<b>- 144 -</b>
<b>V.2.1. Estudios preliminares</b>	<b>- 144 -</b>
<b>V.2.2. Selección de las cenizas volantes</b>	<b>- 146 -</b>
<b>V.2.3. Influencia del tamaño de partícula de la ceniza volante en las propiedades de los geopolímeros</b>	<b>- 148 -</b>
V.2.3.1. Resistencia a compresión	- 152 -
<b>V.2.4. Preparación de geopolímeros a partir de las cenizas seleccionadas</b>	<b>- 155 -</b>
V.2.4.1. Preparación de geopolímeros a partir de una ceniza volante de combustión de carbón (Central Térmica de Los Barrios)	- 155 -
V.2.4.1.1. Mineralogía y microestructura de los geopolímeros	- 156 -
V.2.4.1.2. Porosidad por intrusión de mercurio	- 162 -
V.2.4.1.3. Resistencia a compresión	- 172 -
V.2.4.1.4. Porosidad frente a resistencia a compresión	- 176 -

V.2.4.1.5. Grado de reacción _____	- 180 -
V.2.4.2. Preparación de geopolímeros a partir de una ceniza volante de co-combustión de carbón y coque de petróleo (Central Térmica de Compostilla)___	- 183 -
V.2.4.2.1. Mineralogía y microestructura de los geopolímeros _____	- 184 -
V.2.4.2.2. Resistencia a compresión _____	- 185 -
V.2.4.2.3. Grado de reacción _____	- 188 -

**V.3. ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN DE UN POLVO DE HORNO DE ARCO ELÉCTRICO (EAFD) \_\_\_\_\_ - 190 -**

**V.3.1. E/S del residuo EAFD en matrices geopoliméricas de una ceniza volante de combustión de carbón pulverizado (ceniza de Los Barrios) \_\_\_\_\_ - 190 -**

V.3.1.1. Estabilización del residuo EAFD. Estudios previos _____	- 190 -
V.3.1.1.1. Resistencia a compresión _____	- 191 -
V.3.1.1.2. Ensayos de lixiviación _____	- 193 -
V.3.1.2. Estabilización del residuo EAFD. Estudio avanzado _____	- 195 -
V.3.1.2.1. Aspectos destacables observados durante la preparación y curado de las probetas del residuo EAFD _____	- 197 -
V.3.1.2.2. Resistencia a compresión _____	- 198 -
V.3.1.2.3. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4 _____	- 202 -
V.3.1.2.4. Ensayo de lixiviación TCLP _____	- 207 -
V.3.1.2.5. Ensayo de lixiviación NEN 7341 _____	- 210 -
V.3.1.2.6. Ensayo de lixiviación NEN 7345 _____	- 213 -
V.3.1.2.7. Porosidad por intrusión de mercurio de sólidos estabilizados/solidificados	- 217 -
V.3.1.2.8. Ensayo de lixiviación GANC _____	- 219 -
V.3.1.2.9. Lixiviabilidad de metales en función del pH _____	- 222 -
V.3.1.3. Estudio de la estabilización/solidificación del cromo en matrices geopoliméricas _____	- 227 -
V.3.1.3.1. Ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP de las mezclas preparadas con Cr (VI) _____	- 228 -
V.3.1.3.2. Ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP de las mezclas preparadas con Cr (III) _____	- 230 -
V.3.1.4. Evolución con el tiempo _____	- 233 -
V.3.1.4.1. Resistencia a compresión _____	- 234 -
V.3.1.4.2. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4 _____	- 235 -
V.3.1.4.3. Ensayo de lixiviación TCLP _____	- 237 -
V.3.1.4.4. Ensayo de lixiviación GANC _____	- 239 -
V.3.1.5. Evolución con el tiempo de sólidos E/S. Efecto de la carbonatación ____	- 241 -
V.3.1.5.1. Resistencia a compresión _____	- 243 -
V.3.1.5.2. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4 _____	- 245 -

V.3.1.5.3. Ensayo de lixiviación TCLP _____	- 246 -
V.3.1.5.4. Ensayo de lixiviación GANC _____	- 247 -
<b>V.3.2. E/S del residuo EAFD en matrices geopoliméricas de una ceniza volante de co-combustión de carbón pulverizado y coque de petróleo (ceniza de Compostilla) _____</b>	<b>- 248 -</b>
V.3.2.1. Aspectos destacables observados durante la preparación y curado de las probetas del residuo EAFD _____	- 250 -
V.3.2.2. Resistencia a compresión _____	- 250 -
V.3.2.3. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4 _____	- 254 -
V.3.2.4. Ensayo de lixiviación TCLP _____	- 257 -
V.3.2.5. Ensayo de lixiviación NEN 7341 _____	- 260 -
V.3.2.6. Ensayo de lixiviación NEN 7345 _____	- 261 -
<b>V.4. E/S DE RESIDUOS MEDIANTE GEOPOLÍMEROS BASADOS EN CENIZAS VOLANTES. ENSAYOS DE GEOPOLIMERIZACIÓN A MAYOR ESCALA _____</b>	<b>- 264 -</b>
<b>V.4.1. Estudio de la influencia de la secuencia de mezclado _____</b>	<b>- 264 -</b>
V.4.1.1. Aspectos destacables observados durante el estudio de la secuencia de mezclado _____	- 265 -
V.4.1.2. Secuencia de mezclado. Resistencia a compresión _____	- 266 -
V.4.1.3. Secuencia de mezclado. Ensayos de lixiviación _____	- 267 -
<b>V.4.2. E/S de residuos a mayor escala _____</b>	<b>- 268 -</b>
V.4.2.1. Procedimiento de mezcla _____	- 269 -
V.4.2.2. Resistencia a compresión _____	- 273 -
V.4.2.3. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4 _____	- 275 -
V.4.2.4. Ensayo de lixiviación TCLP _____	- 276 -
V.4.2.5. Ensayo de lixiviación NEN 7341 _____	- 277 -
V.4.2.6. Ensayo de lixiviación NEN 7345 _____	- 278 -
<b>V.5. E/S DEL RESIDUO EAFD CON CENIZAS VOLANTES DE LOS BARRIOS PARCIALMENTE ZEOLITIZADAS _____</b>	<b>- 280 -</b>
<b>V.5.1. Introducción _____</b>	<b>- 280 -</b>
<b>V.5.2. Antecedentes del tratamiento. Utilización de una ceniza volante parcialmente zeolitizada en un sistema de E/S convencional _____</b>	<b>- 282 -</b>
V.5.2.1. Caracterización de las cenizas zeolitizadas _____	- 283 -
V.5.2.2. Estabilización/solidificación del residuo EAFD _____	- 284 -
V.5.2.2.1. Resistencia a compresión _____	- 284 -
V.5.2.2.2. Ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y USEPA TCLP _____	- 285 -

<b>V.5.3. Estabilización/solidificación del residuo EAFD con la ceniza volante parcialmente zeolitizada en mezclas geopoliméricas</b>	<b>- 288 -</b>
V.5.3.1.1. Resistencia a compresión	- 290 -
V.5.3.1.2. Ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y USEPA TCLP	- 291 -
<b>V.6. ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN DE UN RESIDUO DE INCINERADORA DE RESIDUOS SOLIDUOS URBANOS</b>	<b>- 294 -</b>
<b>V.6.1. E/S del residuo APC en matrices geopoliméricas</b>	<b>- 294 -</b>
<b>V.6.2. Resistencia a compresión</b>	<b>- 295 -</b>
<b>V.6.3. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4</b>	<b>- 297 -</b>
<b>V.6.4. Ensayo de lixiviación TCLP</b>	<b>- 299 -</b>
<b>V.6.5. Ensayo de lixiviación NEN 7345</b>	<b>- 301 -</b>
<b>V.6.6. Ensayo de lixiviación GANC</b>	<b>- 303 -</b>
<b>V.6.7. Lixiviación de metales en función del pH</b>	<b>- 304 -</b>
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	<b>- 311 -</b>
<b>VII. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>- 321 -</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura II.1. Producción total declarada de residuos peligrosos en Andalucía durante el periodo 2004-2009 _____	- 15 -
Figura II.2. Producción declarada de residuos peligrosos en Andalucía por grupos de actividad en el año 2009 (t) _____	- 18 -
Figura II.3. Distribución de tamaños de partícula típica de una ceniza de una incineradora de residuos domésticos y comerciales _____	- 31 -
Figura II.4. Solubilidad de los hidróxidos metálicos en función del pH _____	- 45 -
Figura II.5. Red con grupos sialato _____	- 53 -
Figura II.6. Esquema básico del proceso de geopolimerización (Provis y Van Deventer, 2009) _____	- 56 -
Figura IV.1. Mezcladora planetaria _____	- 111 -
Figura IV.2. Equipo de vibración usado para el llenado de los moldes _____	- 111 -
Figura IV.3. Probetas curadas al ambiente _____	- 111 -
Figura IV.4. Probetas curadas en estufa _____	- 112 -
Figura IV.5. Mezclador semiindustrial Eirich RV02 E _____	- 115 -
Figura IV.6. Equipo mezclador durante la preparación de pastas geopoliméricas _____	- 116 -
Figura IV.7. Ensayo de carbonatación. Probetas dentro de la bolsa de plástico _____	- 118 -
Figura IV.8. Ensayo de carbonatación. Bolsa y botella de CO <sub>2</sub> (g) _____	- 118 -
Figura IV.9. Ensayo de carbonatación. Válvula de bola _____	- 119 -
Figura IV.10. Ensayo de carbonatación. Analizador de gases _____	- 119 -
Figura IV.11. Ensayo de carbonatación. Aguja del analizador _____	- 119 -
Figura IV.12. Ataque hidrotérmico de las cenizas volantes _____	- 121 -
Figura IV.13. Reactor microondas Milestone MLS-1200 MEGA _____	- 122 -
Figura IV.14. Equipo de resistencia a compresión _____	- 123 -
Figura IV.15. Volteador utilizado para ensayos de lixiviación _____	- 126 -
Figura IV.16. Montaje de la filtración en los ensayos de lixiviación _____	- 127 -
Figura IV.17. Ensayo de lixiviación NEN 7345 _____	- 130 -
Figura V.1. Estudio microscópico de las cenizas volantes seleccionadas _____	- 147 -
Figura V.2. Distribución granulométrica de la ceniza de Compostilla G4 y sus fracciones _____	- 149 -
Figura V.3. Distribución granulométrica de la ceniza volante de Los Barrios y sus fracciones _____	- 150 -
Figura V.4. Resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla G4 y sus fracciones _____	- 152 -

Figura V.5. Resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios y sus fracciones _____	- 153 -
Figura V.6. Estudio microscópico de los geopolímeros NaOH 8M y KOH 8M _____	- 158 -
Figura V.7. Estudio microscópico del geopolímeros KOH 8M curados a 25 °C y 60 °C _____	- 159 -
Figura V.8. Estudio microscópico del geopolímero NaSil NaOH _____	- 159 -
Figura V.9. Estudio microscópico de los geopolímeros NaSil NaOH BSF y NaSil NaOH MS _____	- 161 -
Figura V.10. Estudio microscópico de los geopolímeros NaSil NaOH BFS y KSil KOH BFS _____	- 161 -
Figura V.11. Volumen de intrusión log diferencial frente a diámetro de poro. Mezclas NaOH 8M y NaSil NaOH _____	- 168 -
Figura V.12. Volumen de intrusión log diferencial frente a diámetro de poro. Mezclas NaSil NaOH BFS y NaSil NaOH MS _____	- 169 -
Figura V.13. Volumen de intrusión log diferencial frente a diámetro de poro. Mezclas KOH 8M _____	- 170 -
Figura V.14. Volumen de intrusión log diferencial frente a diámetro de poro. Mezclas KSil KOH BFS y KSil KOH MS _____	- 170 -
Figura V.15A. Resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios (activadores sódicos) _____	- 172 -
Figura V.15B. Resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios (activadores potásicos) _____	- 172 -
Figura V.16A. Grados de reacción de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios (activadores sódicos) _____	- 180 -
Figura V.16B. Grados de reacción de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios (activadores potásicos) _____	- 181 -
Figura V.17. Grados de reacción de una ceniza activada alcalinamente con NaOH 8M (Fernández-Jiménez et al., 2005-3) _____	- 182 -
Figura V.18. Estudio microscópico de los geopolímeros KSil KOH BFS preparados con las cenizas de Los Barrios y Compostilla _____	- 185 -
Figura V.19. Resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla _____	- 186 -
Figura V.20. Grado de reacción de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla _____	- 189 -
Figura V.21. Influencia de las condiciones de curado sobre la resistencia a compresión del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas _____	- 199 -



Figura V.22. Distribución de tamaños de poro de los sólidos de residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 218 -
Figura V.23A. Curvas GANC del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas _____	- 220 -
Figura V.23B. Influencia de las condiciones de curado en las curvas GANC del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 220 -
Figura V.24. Concentración de Zn frente al pH del lixiviado del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 223 -
Figura V.25. Concentración de Pb frente al pH del lixiviado del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 224 -
Figura V.26. Concentración de Cr frente al pH del lixiviado del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 225 -
Figura V.27. Concentración de Cd frente al pH del lixiviado del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 226 -
Figura V.28. Porcentaje de Cr (III) y Cr (VI) en los lixiviados EN 12457-4 de las mezclas con Cr (VI) _____	- 230 -
Figura V.29. Porcentaje de Cr (III) y Cr (VI) en los lixiviados EN 12457-4 de las mezclas con Cr (III) _____	- 232 -
Figura V.30. Diagrama de Pourbaix para el cromo _____	- 233 -
Figura V.31A. Evolución con el tiempo de las curvas GANC del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas _____	- 239 -
Figura V.31B. Evolución con el tiempo de las curvas GANC del residuo EAFD estabilizado en una matriz convencional _____	- 239 -
Figura V.32. Carbonatación. Curvas GANC del residuo EAFD estabilizado en la matriz KSil BFS _____	- 247 -
Figura V.33. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de la ceniza volante de Compostilla _____	- 251 -
Figura V.34. Resistencias a compresión de las probetas correspondientes a las mezclas del estudio de la secuencia de mezclado _____	- 266 -
Figura V.35. Probetas obtenidas en el estudio a mayor escala _____	- 269 -
Figura V.36. Resistencias a compresión de las probetas obtenidas en el estudio a mayor escala _____	- 274 -
Figura V.37. Resistencias a compresión del residuo APC estabilizado en distintas matrices _____	- 296 -
Figura V.38. Curvas GANC del residuo APC estabilizado en distintas matrices _____	- 303 -

Figura V.39. Curvas GANC de los residuos APC y EAFD estabilizados y sin estabilizar - 304 -

Figura V.40. Concentración de As frente al pH del lixiviado del residuo APC estabilizado en distintas matrices \_\_\_\_\_ - 305 -

Figura V.41. Concentración de Se frente al pH del lixiviado del residuo APC estabilizado en distintas matrices \_\_\_\_\_ - 306 -

## INDICE DE TABLAS

Tabla II.1. Residuos generados por comunidades autónomas en el año 2010 (miles de toneladas) _____	- 14 -
Tabla II.2. Residuos generados en España por actividad económica en el año 2010 (miles de toneladas) _____	- 17 -
Tabla II.3. Producción de acero en Europa desde el año 2005 al 2009 (MMt) _____	- 19 -
Tabla II.4. Distribución granulométrica típica de los polvos de acería _____	- 21 -
Tabla II.5. Composición química de los polvos de acería _____	- 22 -
Tabla II.6. Composición elemental de los polvos de acería _____	- 23 -
Tabla II.7. Producción de residuos domésticos y comerciales y su tratamiento _____	- 28 -
Tabla II.8. Composición elemental de cenizas volantes de incineradora de residuos domésticos y comerciales _____	- 31 -
Tabla II.9. Elementos mayoritarios de cenizas volantes de incineradora de residuos domésticos y comerciales _____	- 32 -
Tabla II.10. Especies mineralógicas encontradas en cenizas volantes de incineradoras de residuos domésticos y comerciales _____	- 33 -
Tabla II.11. Clasificación de las cenizas volantes según la norma ASTM C618 _____	- 37 -
Tabla IV.1. Cenizas volantes estudiadas _____	- 98 -
Tabla IV.2. Componentes mayoritarios en las cenizas volantes _____	- 99 -
Tabla IV.3. Elementos traza en las cenizas volantes _____	- 100 -
Tabla IV.4. Composición mineralógica semicuantitativa de las cenizas volantes (DRX) _____	- 101 -
Tabla IV.5. Percentiles 10, 50 y 90 de la distribución de tamaños de partículas de las cenizas volantes _____	- 102 -
Tabla IV.6. Componentes mayoritarios en el residuo EAFD _____	- 103 -
Tabla IV.7. Metales pesados y otros elementos traza en el residuo EAFD _____	- 104 -
Tabla IV.8. Componentes mayoritarios en el residuo APC _____	- 105 -
Tabla IV.9. Elementos traza en el residuo APC _____	- 105 -
Tabla IV.10. Componentes mayoritarios en el cemento Pórtland Ordinario _____	- 106 -
Tabla IV.11. Elementos traza en el cemento Pórtland Ordinario _____	- 106 -
Tabla IV.12. Características de las soluciones de silicato potásico _____	- 107 -
Tabla IV.13. Características de la solución de silicato sódico _____	- 107 -
Tabla IV.14. Componentes mayoritarios en el caolín _____	- 107 -
Tabla IV.15. Componentes mayoritarios en la escoria BFS _____	- 108 -
Tabla IV.16. Elementos traza en la escoria BFS _____	- 108 -
Tabla IV.17. Componentes mayoritarios en la escoria MS _____	- 109 -

Tabla IV.18. Elementos traza en la escoria MS _____	- 109 -
Tabla V.1. pH y concentración de metales y otros elementos traza en los lixiviados UNE-EN 12457-4 de las cenizas volantes _____	- 136 -
Tabla V.2. pH y concentración de metales y otros elementos en los lixiviados TCLP de las cenizas volantes _____	- 137 -
Tabla V.3. Fracción lixiviada en los lixiviados NEN 7341 de las cenizas volantes _____	- 138 -
Tabla V.4. pH y concentración de metales y otros elementos traza en los lixiviados UNE-EN 12457-4 y TCLP del residuo EAFD _____	- 139 -
Tabla V.5. pH y concentración de metales y otros elementos traza en los lixiviados UNE-EN 12457-4 y TCLP del residuo APC _____	- 140 -
Tabla V.6. Fluoruros, sulfatos y cloruros en el lixiviado UNE-EN 12457-4 del residuo APC _____	- 141 -
Tabla V.7. pH y concentración de metales y otros elementos traza en los lixiviados UNE-EN 12457-4 y TCLP de la escoria BFS _____	- 142 -
Tabla V.8. pH y concentración de metales y otros elementos traza en los lixiviados UNE-EN 12457-4 y TCLP de la escoria MS _____	- 143 -
Tabla V.9. Composición de los geopolímeros C-G _____	- 145 -
Tabla V.10. Resistencias a compresión de los geopolímeros C-G _____	- 146 -
Tabla V.11. Percentiles 10, 50, 90 y 97 de la distribución de tamaños de partícula de la ceniza volante de Compostilla G4 y sus fracciones _____	- 149 -
Tabla V.12. Composición de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla G4 y sus fracciones _____	- 150 -
Tabla V.13. Percentiles 10, 50, 90 y 97 de la distribución de tamaños de partículas de la ceniza volante de Los Barrios y sus fracciones _____	- 151 -
Tabla V.14. Composición de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios y sus fracciones _____	- 151 -
Tabla V.15. Composición química de las dos fracciones de la ceniza volante de Los Barrios _____	- 154 -
Tabla V.16. Composición de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios _____	- 156 -
Tabla V.17. Composición mineralógica cualitativa de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios _____	- 157 -
Tabla V.18. Clasificación de tamaños de poro según IUPAC _____	- 163 -
Tabla V.19. Porosidad de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios _____	- 165 -

Tabla V.20. Distribución de tamaño de partícula de las escorias BFS y MS _____	- 175 -
Tabla V.21. Porosidad y resistencia a compresión (RC) de los geopolímeros basados en la ceniza de Los Barrios _____	- 176 -
Tabla V.22. Composición de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla _____	- 184 -
Tabla V.23. Percentiles 10, 50 y 90 de la distribución de tamaños de partícula y porosidad de las cenizas de Los Barrios y Compostilla _____	- 187 -
Tabla V.24. Porosidad de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla _____	- 187 -
Tabla V.25. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas. Estudios previos _____	- 191 -
Tabla V.26. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas. Estudios previos _____	- 192 -
Tabla V.27. Lixiviación EN 12457-4 y TCLP del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas. Estudios previos _____	- 194 -
Tabla V.28. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas. Estudio avanzado _____	- 196 -
Tabla V.29. Composición de la mezcla del residuo EAFD estabilizado en una matriz cementicia convencional _____	- 197 -
Tabla V.30. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 198 -
Tabla V.31. Influencia de la proporción de escoria en la resistencia a compresión del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas _____	- 200 -
Tabla V.32. Influencia del contenido de silicato potásico y la adición de KOH en la resistencia a compresión del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas _____	- 201 -
Tabla V.33. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 203 -
Tabla V.34. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 208 -
Tabla V.35. Fracciones lixiviadas de metales en los lixiviados NEN 7341 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 212 -
Tabla V.36. Concentración acumulada a los 64 días de metales en los lixiviados NEN 7345 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 214 -

Tabla V.37. Valores estimados para la concentración acumulada a los 100 años de metales en los lixiviados NEN 7345 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 216 -
Tabla V.38. Porosidad de algunos sólidos del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 217 -
Tabla V.39. Composición de las mezclas preparadas con Cr (VI) y Cr (III) _____	- 228 -
Tabla V.40. pH, concentración de metales y porcentaje retenido en los lixiviados EN 12457-4 y TCLP de las mezclas con Cr (VI) _____	- 228 -
Tabla V.41. pH, concentración de metales y porcentaje retenido en los lixiviados EN 12457-4 y TCLP de las mezclas con Cr (III) _____	- 231 -
Tabla V.42. Evolución con el tiempo de la resistencia a compresión del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas _____	- 234 -
Tabla V.43. Evolución con el tiempo del pH y de la concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 236 -
Tabla V.44. Evolución con el tiempo del pH y de la concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices _____	- 237 -
Tabla V.45. Carbonatación. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas _____	- 243 -
Tabla V.46. Carbonatación. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas _____	- 245 -
Tabla V.47. Carbonatación. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas _____	- 246 -
Tabla V.48. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas de la ceniza volante de Compostilla _____	- 249 -
Tabla V.49. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de las cenizas volantes de Los Barrios y de Compostilla _____	- 253 -
Tabla V.50. pH y concentraciones de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de la ceniza volante de Compostilla _____	- 255 -
Tabla V.51. Lixiviación UNE-EN 12457-4. Comparación entre los estabilizados del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de las cenizas de Los Barrios y de Compostilla _____	- 256 -
Tabla V.52. pH y concentraciones de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de la ceniza volante de Compostilla _____	- 258 -
Tabla V.53. Lixiviación TCLP. Comparación entre los estabilizados del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de las cenizas de Los Barrios y de Compostilla _____	- 259 -

Tabla V.54. Fracciones lixiviadas de metales en los lixiviados NEN 7341 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de la ceniza volante de Compostilla _____	- 260 -
Tabla V.55. Concentración acumulada a 64 días de metales en los lixiviados NEN 7345 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de la ceniza volante de Compostilla _____	- 262 -
Tabla V.56. Resultados de los ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP de las mezclas del estudio de la secuencia de mezclado _____	- 267 -
Tabla V.57. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas. Estudio a mayor escala _____	- 269 -
Tabla V.58. Parámetros de trabajo correspondientes al estudio a mayor escala _____	- 270 -
Tabla V.59. Comparación entre las resistencias a compresión obtenidas en los ensayos en laboratorio y a mayor escala _____	- 275 -
Tabla V.60. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 de las mezclas preparadas en el estudio a mayor escala _____	- 276 -
Tabla V.61. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP de las mezclas preparadas en el estudio a mayor escala _____	- 277 -
Tabla V.62. Fracciones lixiviadas de metales en los lixiviados NEN 7341 de las mezclas preparadas en el estudio a mayor escala _____	- 278 -
Tabla V.63. Concentraciones acumuladas de metales a los 64 días en los lixiviados NEN 7345 de las mezclas preparadas en el estudio a mayor escala _____	- 279 -
Tabla V.64. Variables estudiadas en la zeolitización de la ceniza volante de Los Barrios. Sistema abierto _____	- 282 -
Tabla V.65. Variables estudiadas en la zeolitización de la ceniza volante de Los Barrios. Sistema cerrado _____	- 282 -
Tabla V.66. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado usando la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada en matrices convencionales _____	- 284 -
Tabla V.67. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado usando la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada en matrices convencionales _____	- 285 -
Tabla V.68. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado usando la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada en matrices convencionales _____	- 286 -
Tabla V.69. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado usando la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada en matrices convencionales _____	- 287 -

Tabla V.70. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado usando geopolímeros de la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada _____	- 288 -
Tabla V.71. Resistencias a compresión a 28 días del residuo EAFD estabilizado usando geopolímeros de la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada____	- 290 -
Tabla V.72. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado usando geopolímeros de la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada _____	- 291 -
Tabla V.73. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado usando geopolímeros de la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada _____	- 292 -
Tabla V.74. Composición de las mezclas del residuo APC estabilizado en matrices geopoliméricas _____	- 295 -
Tabla V.75. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo APC estabilizado en matrices geopoliméricas _____	- 298 -
Tabla V.76. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo APC estabilizado en matrices geopoliméricas _____	- 300 -
Tabla V.77. Concentración acumulada a los 64 días de metales en los lixiviados NEN 7345 del residuo APC estabilizado en matrices geopoliméricas _____	- 302 -



**RESUMEN**



## I. RESUMEN

En la presente tesis se ha realizado un estudio sobre las posibilidades que ofrecen los geopolímeros basados en cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón pulverizado en Centrales Térmicas en su aplicación a la Estabilización/Solidificación (E/S) de residuos industriales que contienen metales pesados y otros elementos peligrosos. La aplicación de la tecnología de la geopolimerización a la E/S de residuos peligrosos es relativamente nueva y ha sido promovida por la amplia variedad de propiedades y características favorables de los geopolímeros, entre ellas su alta resistencia mecánica, resistencia a los ácidos, alta integridad estructural y baja permeabilidad.

La primera parte de esta tesis ha ido dirigida a la preparación de geopolímeros usando distintas cenizas volantes. Las cenizas volantes de combustión son unos materiales frecuentemente utilizados como elemento precursor en la síntesis de geopolímeros, ya que poseen propiedades y características similares a las de los aluminosilicatos naturales y tienen buenas propiedades puzolánicas y de reactividad. Las principales cenizas usadas en esta tesis proceden, una de la combustión de carbón pulverizado en la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz), y la otra de la Central Térmica de Compostilla (León), en la que el combustible utilizado ha sido carbón y coque de petróleo. Además, se han usado otros componentes activos tales como escorias de alto horno y otras escorias metalúrgicas, para favorecer la reacción de geopolimerización. Como soluciones activadoras se han utilizado silicatos sódico o potásico e hidróxidos sódico o potásico, solos o combinando cada silicato con su respectivo hidróxido. Los geopolímeros se han curado al ambiente en el laboratorio o en horno a 60 °C. A todos los geopolímeros se les ha medido la resistencia a compresión, la porosidad, el grado de reacción y se les ha realizado un estudio microestructural mediante microscopía de barrido electrónico.

En la segunda parte de la tesis se ha estudiado la E/S de dos residuos industriales reales, considerados residuos peligrosos por la normativa vigente. El primero, denominado EAFD, es un polvo que proviene de los sistemas colectores de materia particulada en hornos de arco eléctrico utilizados para la fabricación de aceros al carbono. Los metales peligrosos normalmente presentes en este residuo suelen ser

zinc, plomo, cadmio y cromo. El segundo residuo estudiado, denominado APC, procede del sistema de separación mediante filtro de mangas de las partículas presentes en el gas de combustión de una incineradora de residuos sólidos urbanos. Este residuo suele contener elevadas cantidades de cloruros y sulfatos, junto a distintos metales y otros elementos.

En relación al proceso de E/S del residuo EAFD en matrices geopoliméricas, en primer lugar se ha estudiado la influencia de distintos componentes y de distintas soluciones activadoras para definir las composiciones de las mezclas. Los sólidos E/S se han curado en distintas condiciones, a temperatura ambiente y a 60°C, tras lo cual, algunos se han sometido a un proceso de carbonatación acelerada para ver la influencia de dicho fenómeno sobre la E/S de los metales. A otros sólidos se les ha estudiado su evolución con el tiempo, para ver su comportamiento tras el curado. Además, se ha realizado un estudio a mayor escala para ver las diferencias entre las características de los sólidos estabilizados (sólidos E/S) preparados en el laboratorio y los preparados en un equipo de mezcla semi-industrial. Con fines comparativos se han preparado sólidos E/S del residuo usando métodos convencionales con cemento Pórtland ordinario (CPO) y cal. También con fines comparativos y con intención de conocer mejor los mecanismos de estabilización de metales en las matrices geopoliméricas, se ha llevado a cabo un estudio de la E/S de este residuo usando la ceniza de Los Barrios atacada hidrotérmicamente y parcialmente zeolitizada, tanto en mezclas convencionales, como en mezclas geopoliméricas. También se han preparado sólidos E/S geopoliméricos del residuo, utilizando la ceniza volante de la central térmica de Compostilla en lugar de la ceniza de la central de Los Barrios, para analizar las diferencias entre las propiedades mecánicas y lixiviatorias de ambos tipos de sólidos E/S. La eficacia de los procesos de E/S se ha determinado midiendo la resistencia a compresión de los sólidos y realizando un amplio estudio de lixivabilidad, utilizando los ensayos de lixiviación: UNE-EN 12457-4, USEPA TCLP, NEN 7341, NEN 7345 y GANC.

Se ha prestado atención especial a la lixiviación en agua (EN 12457) y la lixiviación ácida (TCLP) de los sólidos E/S de EAFD para los cuatro metales estudiados (Zn, Pb, Cd y Cr) y ambas se han comparado con las de los sólidos E/S homólogos del mismo residuo, cuando éste se estabiliza con aglomerantes convencionales de CPO y cal. En estos casos se ha tratado de relacionar la

lixiviabilidad de los sólidos con la alcalinidad de las distintas matrices, recurriendo para ello al ensayo GANC, e intentando extraer conclusiones acerca de la especiación de los metales en las matrices geopoliméricas y de los mecanismos de estabilización de los metales. En este mismo sentido, para aclarar el comportamiento lixiviatorio del cromo se ha realizado un estudio específico de E/S de dicho elemento, añadiendo Cr (VI), por un lado, y Cr (III), por otro, a distintas mezclas geopoliméricas preparadas empleando diferentes activadores alcalinos, la ceniza de Los Barrios y escoria de alto horno o escoria metalúrgica.

Finalmente, para estudiar la eficacia de la estabilización del residuo APC en matrices geopoliméricas, se ha realizado un estudio de lixiviabilidad más amplio que el llevado a cabo para EAFD, por los potenciales problemas de impacto de este tipo de residuo. El estudio ha supuesto la determinación en los lixiviados de todos los elementos metálicos y semi-metálicos que aparecen regulados en la Directiva Europea de Vertederos. En general, se ha comprobado que el residuo APC puede ser estabilizado en diferentes matrices geopoliméricas como las que se han empleado para la E/S del residuo EAFD, poniendo de manifiesto la versatilidad de las técnicas de E/S geopoliméricas desarrolladas en el tratamiento de residuos peligrosos con una problemática muy diferente, como el polvo de acería y las cenizas de incineradora de residuos sólidos urbanos.

## **SUMMARY**

In this Doctoral Thesis, a study was carried out on the possibilities offered by coal fly ash-based geopolymers in the Stabilization/Solidification (S/S) of hazardous wastes containing heavy metals and other dangerous components. Geopolymer technology is relatively new in the S/S field and has been promoted by the wide diversity of properties and characteristics of geopolymers, such as their high mechanical strength, acid resistance, high structural integrity and low permeability.

The first part of this thesis deals with the preparation of geopolymers using different fly ashes. Fly ashes from coal combustion are usually used as source material in the geopolymerization process since they have similar properties and characteristics to natural aluminosilicates and possess good reactivity and pozzolanic properties. The main fly ashes utilized in this thesis came from both the pulverized coal combustion in Los Barrios power station (Cádiz), and also from the co-combustion of pulverized coal and petroleum coke, in Compostilla (Group III) power station (León). Moreover, other additives, such as blast furnace slag and metallurgical slag, were used in order to improve the geopolymerization reaction. Sodium and potassium silicates and sodium and potassium hydroxides, alone or combining each silicate with its respective hydroxide, were used as an activating solution. Geopolymers were cured in the laboratory at ambient temperature or in an oven at 60 °C. All the geopolymers were subjected to different characterization tests. To this end, compressive strength, mercury intrusion porosimetry and reaction degree were measured in the geopolymer solids. In addition, a microstructure study was carried out by means of scanning electron microscopy.

In the second part of this work, the Stabilization/Solidification of two hazardous wastes using geopolymers was studied. The first stabilized residue is an electric arc furnace dust (EAFD) from the manufacture of carbon steel. Zn, Pb, Cr and Cd are the heavy metals usually present in this dust. The second residue (APC) comes from the air pollution control system of a municipal solid waste incineration plant. This waste contains a high concentration of chlorides and sulphates and variable amounts of heavy metals.

Regarding the S/S of EAFD in fly ash-based geopolymeric matrices, firstly, the influence of different additives and activating solutions was studied. S/S solids were cured at ambient temperature (in the laboratory) and at 60 °C (in an oven) for 28 days. Some S/S solids were subjected to an accelerated carbonation process to study the effect of this phenomenon on the S/S of different matrices, assessing different physical and chemical properties, including the leaching of metals. Other S/S solids were cured over a long period to see the evolution of their properties through time. Furthermore, another study was carried out in order to assess the differences between the characteristics of S/S solids prepared in the laboratory and those prepared using a semi-industrial mixer (at a larger scale). S/S solids were also prepared using conventional additives such as Ordinary Portland Cement (OPC) and lime in order to compare the conventional S/S method with the geopolymer technology. With the same aim, other solids were prepared using a zeolitised Los Barrios fly ash, obtained after a hydrothermal attack, in conventional OPC and in geopolymeric mixtures.

The efficiency of the S/S process was determined measuring the compressive strength of the solids and carrying out an ample leaching study using different leaching tests: UNE-EN 12457-4, USEPA TCLP, NEN 7341, NEN 7345 and GANC.

Special attention was paid to the water leaching (EN 12457) and the acid leaching (TCLP) of the EAFD S/S solids for the four metals studied (Zn, Pb, Cd y Cr), and the results of both tests were compared with the results obtained with the S/S solids produced using the conventional method (OPC and lime). Attempts were made to correlate the leachability and alkalinity of the matrices using the GANC test, and to draw conclusions about metal speciation in the geopolymeric matrices and the metal stabilization mechanisms. Also, with this aim, a specific chromium S/S study was carried out, adding Cr (VI) or Cr (III) to various geopolymeric mixtures, using different activating solutions, Los Barrios fly ash and blast furnace slag, in order to explain the leaching behaviour of chromium.

Finally, the S/S of the APC waste in several geopolymeric matrices was also studied. In this case, a leaching study wider than that applied to the EAFD residue was carried out, due to the potential environmental impact of this type of waste. Different metallic and non-metallic elements regulated in the European Landfill Directive were determined in the leachates. In general, it has been demonstrated that the APC residue

can be stabilized using different geopolymeric matrices similar to those used in the stabilization of the EAFD residue, evidencing the versatility of the geopolymerization techniques in the treatment of hazardous wastes with different environmental problems.



**ANTECEDENTES**



## **II. ANTECEDENTES**

### **II.1. LA PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS INDUSTRIALES PELIGROSOS**

#### **II.1.1. Introducción**

La actividad del hombre siempre ha estado unida a la producción de residuos, pero mientras que en otro tiempo el volumen y las características de los residuos permitían una asimilación por parte de la naturaleza, en la actualidad, se ha acelerado el proceso de tal manera que los residuos se han convertido en una seria amenaza para el medioambiente. La generación de residuos ha crecido significativamente y el aumento y la diversificación de la actividad industrial han provocado a su vez un incremento de la peligrosidad de las sustancias, elevando progresivamente los niveles de riesgo asociados a su presencia en el medio.

Hoy en día puede decirse que la gestión de los residuos peligrosos constituye uno de los principales problemas medioambientales en los países industrializados. La situación es tal que, por una parte, se debe controlar el impacto de estos residuos sobre el medio, mediante una adecuada gestión de los que se siguen produciendo, y por otra, hay que restaurar los daños producidos por prácticas pasadas. La estrategia más adecuada ha pasado por la adopción de medidas de tipo preventivo, encaminadas a reducir la generación de residuos en origen y a procurar la valorización de los mismos.

#### **II.1.2. Definición y caracterización**

La definición legal de residuo en Europa (Directiva 2008/98/CE) hace referencia a: "cualquier sustancia u objeto del cual su poseedor se desprenda o tenga la intención o la obligación de desprenderse".

Los residuos se pueden clasificar basándose en diferentes criterios. Una posibilidad consiste en ordenarlos en función de su forma o estado físico, como líquidos, sólidos, gaseosos, lodos o polvos. Sin embargo, el estado físico de los residuos no suele ser determinante en este punto. Generalmente, el término residuos se refiere a materiales residuales que se presentan para su gestión en forma discontinua. Así, el término de residuos sólidos se suele aplicar a materiales residuales que pueden ser líquidos (pero no vertidos) o gaseosos (y no son emisiones), pero que generalmente son sólidos o semisólidos, y que se destinan al abandono porque no tienen ningún valor para su poseedor. También se suelen denominar en muchos casos en función de la procedencia, como residuos domésticos, comerciales, industriales, nucleares, de construcción, hospitalarios o agrícolas, o en función de sus propiedades: tóxicos, reactivos, ácidos, inertes, volátiles, cancerígenos, etc.

A pesar de lo anterior, a los efectos de su gestión suele ser frecuente clasificar a los residuos en dos grandes grupos: residuos domésticos y comerciales (RDC), anteriormente denominados residuos sólidos urbanos (RSU), y residuos industriales. Los residuos industriales suelen dividirse a su vez en dos grupos con vistas a su gestión, los que por su composición son asimilables, a efectos de eliminación o tratamiento, a los residuos domésticos y comerciales, incluyendo los sólidos inertes, y aquellos otros que por su composición y estado físico precisan de tratamientos específicos, los cuales se denominan a veces residuos especiales, también residuos tóxicos y peligrosos (RTP), o simplemente residuos peligrosos (RP) (Ley 10/1998 de residuos).

Hasta el año 1998, la gestión y la normativa aplicable a los dos grupos de residuos anteriores se contemplaban en documentos diferentes: la “Ley 42/1975, de 19 de Noviembre, de Recogida y Tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos” y la “Ley 20/1986, de 14 de Mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos” (Real Decreto 833/1988, y Real Decreto 952/1997). Posteriormente se promulgó la Ley 10/1998, de 21 de Abril, de Residuos, donde se abandonaba la distinción entre ambos tipos de residuos. Dicha Ley, consecuencia de la Directiva Comunitaria 91/156/CEE, suponía la asunción por la Unión Europea y los países miembros de la moderna concepción de la política de residuos, consistente en establecer una normativa básica común para todo tipo de residuos. Esta misma idea está reflejada en la vigente Ley 22/2011, de 28 de

julio, de residuos y suelos contaminados (BOE, 28 de julio de 2011) que transpuso a la normativa española la Directiva marco de residuos (Directiva 2008/98/CE).

Los Residuos Peligrosos vienen definidos en la Ley 22/2011 de Residuos y Suelos contaminados, en su Art. 3 como: “aquellos residuos que presenten una o varias de las características peligrosas enumeradas en el anexo III (los denominados códigos H), y aquellas que pueda aprobar el gobierno de conformidad con lo establecido en la normativa europea o en los convenios internacionales de los que España sea parte, así como los recipientes y envases que los hayan contenido”. La última revisión de la lista de residuos peligrosos es la llamada Lista Europea de Residuos (LER) aparecida en la orden MAM/304/2002. En dicha orden los residuos peligrosos aparecen en la lista LER señalados con un asterisco. Los objetivos que persiguen las leyes de Residuos son prevenir posibles riesgos para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente, impedir la transferencia de la contaminación de un medio receptor a otro, promover la recuperación de la materia y energía contenidas en los residuos y promocionar el desarrollo de tecnologías limpias que produzcan menos residuos y que permitan la reutilización de los mismos.

## **II.1.3. Fuentes y producción de Residuos Peligrosos**

### **II.1.3.1. Cifras de producción**

En España la producción de residuos industriales en 2004 fue de 56,2 MMt (3,5 % de residuos peligrosos), aumentando en 2006 hasta 59,2 MMt (3,6 % de residuos peligrosos). En el año 2007, el sector industrial generó en España 60,7 MMt (3,6 % de residuos peligrosos). A partir de esta fecha, las cifras oficiales muestran un descenso importante. Así, en el año 2008 se generaron 49,9 MMt (3,3 % de residuos peligrosos). En el año 2009 se generaron 40,2 MMt (3,4 % de residuos peligrosos), lo que supone una disminución del 19,4 % respecto al año anterior, principalmente debido a la disminución de los residuos minerales y de la combustión (la tasa de variación interanual se ha calculado ajustando los datos de 2008 a la nueva Clasificación Nacional de Actividades Económicas 2009 (CNAE-2009) (ver [www.ine.es](http://www.ine.es)).

En la Tabla II.1 se muestra la producción de residuos procedente de actividades industriales en España en el año 2010 por comunidades autónomas. Tal y como puede observarse, las principales comunidades generadoras de residuos peligrosos son Cataluña, País Vasco y Comunidad Valenciana (ver [www.ine.es](http://www.ine.es)).

**Tabla II.1. Residuos generados por comunidades autónomas en el año 2010 (miles de toneladas)**

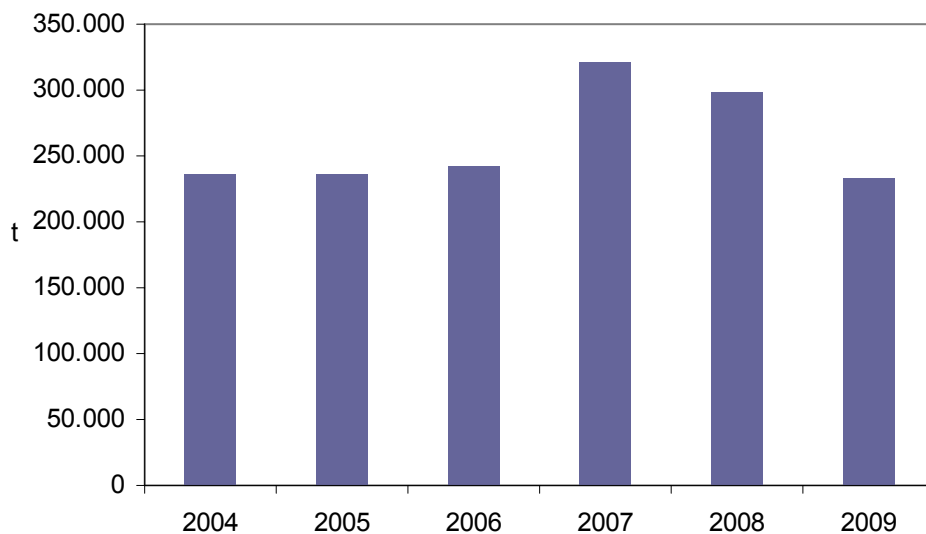
	No peligrosos	Peligrosos	Total
España	49.157,4	1.393,9	50.551,3
Andalucía	2.693,5	91,9	2.785,4
Aragón	1.960,3	26,2	1.986,5
Asturias	2.334,1	82,9	2.417,0
Baleares	230,0	3,2	233,2
Canarias	89,2	6,3	95,5
Cantabria	445,3	50,1	495,4
Castilla y León	29.350,9	81,8	29.432,7
Castilla-La Mancha	891,9	72,5	964,4
Cataluña	2.492,1	333,0	2.825,1
Comunidad Valenciana	2.212,9	212,7	2.425,6
Extremadura	280,4	25,8	306,2
Galicia	2.710,3	52,6	2.762,9
Madrid	779,7	70,7	850,4
Murcia	320,8	51,4	372,2
Navarra	588,2	23,2	611,4
País Vasco	1.639,5	201,7	1.841,2
Rioja	138,2	7,9	146,1

En 1993, la Agencia de Medio Ambiente de Andalucía realizó un estudio denominado "Identificación de puntos emisores tóxicos y peligrosos e implementación de medidas de seguimiento, vigilancia y control", que supuso el punto de partida para tener un conocimiento preciso de la situación de los residuos peligrosos en la Comunidad Autónoma. Como consecuencias más inmediatas de ese estudio, cabe señalar la creación en 1994 del Sistema de Información de Residuos Tóxicos y Peligrosos (SIRTP) y la redacción del Primer Plan de Gestión de Residuos Peligrosos de Andalucía, aprobado mediante el Decreto 134/1998. A raíz de la notable evolución económica experimentada por Andalucía durante la década de los noventa y los cambios significativos sufridos por la normativa de residuos, la Consejería de Medio

Ambiente decidió llevar a cabo un nuevo estudio denominado “Revisión y Actualización del Inventario de Productores de Residuos Peligrosos de Andalucía”, lo que permitió en su momento obtener una imagen bastante fiable sobre la situación existente. Esta revisión se aprobó mediante el Real Decreto 99/2004 (BOJA número 64 de 1 de abril de 2004). El Plan de Prevención y Gestión de Residuos Peligrosos 2004-2010, aprobado por este decreto ha servido para seguir avanzando en políticas de prevención; de control de la producción, posesión y gestión de residuos; y de participación de los diferentes agentes sociales y económicos, tanto públicos como privados.

En la Figura II.1 se muestra la producción total declarada de residuos peligrosos en Andalucía durante los años 2004 a 2009 (Real Decreto 7/2012 (BOJA número 28 del 10 de febrero de 2012)).

**Figura II.1. Producción total declarada de residuos peligrosos en Andalucía durante el periodo 2004-2009**



Durante el período de vigencia del plan de residuos 2004-2010, la producción declarada de residuos peligrosos en Andalucía experimentó variaciones significativas, de modo que, si bien durante los primeros años se mantuvo estabilizada en torno a las 240.000 toneladas anuales, durante el año 2007 experimentó un crecimiento notable (hasta 321.859 toneladas) debido fundamentalmente a la ejecución de obras de reforma o desmantelamiento de diversas instalaciones industriales, lo que provocó un incremento de suelos contaminados respecto de las cantidades declaradas en el año

anterior. Además, fue el primer año que se declaró la producción de residuos procedentes de actividades de acondicionamiento previas a la valorización energética, que hasta el momento sólo estaban recogidas en las memorias anuales de gestión.

A partir de 2008 la cantidad de residuos peligrosos comienza a descender (298.658 toneladas) como consecuencia de la reducción en la producción de las empresas, en el contexto de la crisis económica global. En 2009, la producción de residuos ha seguido descendiendo (233.120 toneladas), situándose en cifras próximas a las registradas al comienzo del periodo, debido tanto a la finalización de las obras de acondicionamiento de las instalaciones, lo que supone una reducción cercana a las 40.000 toneladas, como al freno de la actividad económica e industrial (Real Decreto 7/2012 (BOJA número 28 del 10 de febrero de 2012)).

Finalmente, la necesidad de definir una nueva planificación, unida a la evolución experimentada en estos últimos años por la política ambiental, que se ha materializado en el ámbito de los residuos con la aprobación de la Directiva 2006/12/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de abril, relativa a los residuos, y la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre, sobre residuos, y la aprobación de la Ley 7/2007 de 9 de julio de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental, han motivado la formulación de un nuevo Plan de Prevención y Gestión de Residuos Peligrosos 2011-2020 para Andalucía (Real Decreto 7/2012 (BOJA número 28 del 10 de febrero de 2012)) que se encuentra en vigor desde el 11 de Febrero de 2012.

### **II.1.3.2. Actividades generadoras de Residuos Peligrosos**

Los residuos peligrosos pueden tener su origen en una amplia gama de actividades industriales, agrícolas, comerciales o domésticas. El sector industrial es el productor más destacado de dicho tipo de residuos. Producen residuos peligrosos los fabricantes, tanto de artículos comunes como de uso no habitual, las compañías de servicios y comerciales, así como universidades, hospitales, viviendas u organismos gubernamentales. Tras la generación del residuo, éste puede ser tratado en el mismo lugar o ser transportado, que suele ser lo más común, a una instalación para su



tratamiento, almacenamiento o reciclaje (LaGrega et al., 1996, Rodríguez e Irabien, 1999). En la Tabla II.2 se muestran los principales sectores industriales productores de residuos en el año 2010 en España (ver [www.ine.es](http://www.ine.es)) y la cantidad de residuos generada en cada sector.

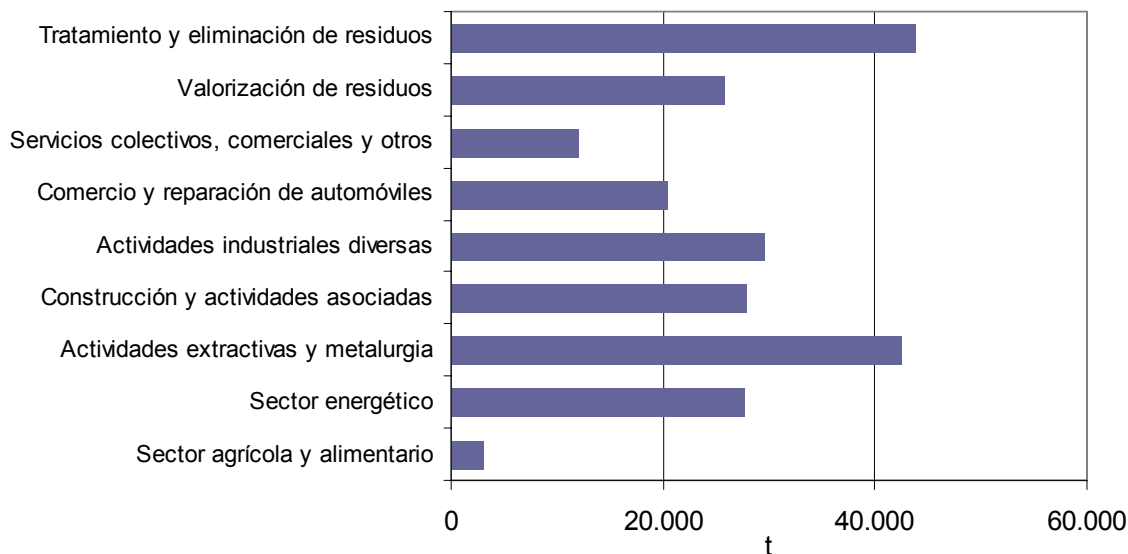
**Tabla II.2. Residuos generados en España por actividad económica en el año 2010 (miles de toneladas)**

	NO PELIGROSOS	PELIGROSOS	TOTAL
<b>TOTAL INDUSTRIA</b>	<b>49.157,4</b>	<b>1.393,9</b>	<b>50.551,3</b>
<b>Industria extractiva</b>	<b>31.727,1</b>	<b>5,2</b>	<b>31.732,3</b>
<b>Industria manufacturera</b>	<b>15.114,2</b>	<b>1.365,7</b>	<b>16.479,9</b>
Industria de la alimentación, bebidas y tabaco	3.102,0	13,9	3.115,9
Industria textil, de la confección y curtido	90,4	3,7	94,1
Industria de la madera y del corcho	276,2	5,6	281,8
Industria del papel y edición	1.720,2	18,5	1.738,7
Coquerías y refino de petróleo	54,7	61,4	116,1
Industria química y del caucho	1.642,8	371,6	2.014,4
Siderurgia y otros productos metálicos y no metálicos	6.915,2	771,4	7.686,6
Maquinaria y equipo. Material de transporte	1.158,7	103,9	1.262,6
Resto de las actividades manufactureras	154,0	15,7	169,7
<b>Suministro de energía eléctrica, gas, vapor y aire acondicionado</b>	<b>2.316,1</b>	<b>22,9</b>	<b>2.339,0</b>

Como se ha indicado anteriormente, en España, los diversos sectores industriales generaron 50,5 millones de toneladas de residuos durante el año 2010. De la cifra total de residuos, 16,5 millones de toneladas se generaron en las industrias manufactureras, 31,7 millones en las industrias extractivas y 2,3 millones en el sector eléctrico. Del total de residuos generados por la industria, 1,4 millones se clasificaron como residuos peligrosos según las normativas comunitarias. En términos cuantitativos, la industria química y la siderúrgica aportan los mayores niveles de peligrosidad.

En Andalucía, la producción declarada de residuos por grupos de actividad (Código A de Tabla 6 de Real Decreto 833/1988), en el año 2009 (Real Decreto 7/2012 (BOJA número 28 del 10 de febrero de 2012)), se muestra en la Figura II.2.

**Figura II.2. Producción declarada de residuos peligrosos en Andalucía por grupos de actividad en el año 2009 (t)**



Como puede verse las principales actividades generadoras de residuos peligrosos fueron el tratamiento y eliminación de residuos y las actividades extractivas y metalúrgicas, siendo los sectores agroalimentario y de servicios los que menos residuos produjeron.

## II.1.4. Polvo de acería

### II.1.4.1. Origen

La producción mundial de acero en el año 2007 alcanzó un total de 1.346 MMt, de las cuales en España se produjeron 18,95 MMt. En el año 2009 se produjo una disminución de la producción mundial, alcanzándose un valor de 1.227 MMt, con una cifra en España de 14,4 MMt, para aumentar de nuevo en el año 2012, alcanzándose un valor a nivel mundial de 1.510 MMt y en España de 13,6 MMt. En la Tabla II.3 se muestra la producción de acero en Europa desde el año 2008 al 2012, en la que se puede observar que Alemania, Italia, Francia y España son los principales productores (ver [www.worldsteel.org](http://www.worldsteel.org)).

**Tabla II.3. Producción de acero en Europa desde el año 2005 al 2009 (MMt)**

Producción de acero (EU27)											
	2008	2009	2010	2011	2012		2008	2009	2010	2011	2012
Austria	7,6	5,7	7,2	7,5	7,4	Luxemburgo	2,6	2,1	2,5	2,6	2,2
Bélgica	11	5,6	7,9	8,1	7,4	Holanda	6,9	5,2	6,7	6,9	6,9
Bulgaria	1,3	0,7	0,7	0,8	0,7	Polonia	9,7	7,1	7,9	8,8	6,9
República Checa	6,4	4,6	5,2	5,6	5,1	Portugal	1,6	1,6	1,3	-	-
Finlandia	4,4	3,1	4,0	4,0	3,8	Rumania	5,0	2,8	3,7	3,8	3,8
Francia	18	13	15	16	16	Eslovenia	0,6	0,4	0,6	0,7	0,6
Alemania	46	33	44	44	43	Eslovaquia	4,5	3,7	4,6	4,2	4,4
Grecia	2,5	2,0	1,8	2,0	1,3	España	19	14	16	16	14
Hungría	2,1	1,4	1,7	1,7	1,5	Suecia	5,2	2,8	4,9	4,9	4,3
Italia	31	20	26	29	27	Reino Unido	14	10	9,7	9,5	9,8
Letonia	0,6	0,7	0,7	-	-	EU (27)	198,2	139,4	172,6	177,4	169,4

El acero se puede producir mediante siderurgia integral a partir del mineral de hierro, o mediante siderurgia no integral (acería), a partir de otro acero o de hierro (chatarra). Este último proceso utiliza, generalmente hornos de arco eléctrico, que utilizan a su vez, como materia prima, chatarra de acero o pellets de hierro (Nyirenda, 1991). El proceso de fabricación de acero en horno de arco eléctrico se divide en dos fases: fusión y afino. La primera fase consiste en fundir la chatarra con fundentes como coque y piedra caliza por medio de una corriente eléctrica. La segunda fase, el afino, consiste en reducir el alto contenido de carbono introducido con el mineral, eliminar impurezas tales como azufre y fósforo, y añadir algunos elementos como manganeso, níquel, cromo o vanadio en forma de ferroaleaciones, para producir el tipo de acero demandado. En las tres últimas décadas, la velocidad de crecimiento relativo anual de la producción de acero de horno eléctrico ha sido análoga a la producción mundial de acero, y se espera que continúe aumentando a corto y medio plazo, en detrimento de los procesos integrales (Birat, 2000). En España, aproximadamente el 80 % del acero producido en el año 2006 provenía de este sector electro-siderúrgico (ver [www.worldsteel.org](http://www.worldsteel.org)).

Las emisiones producidas en un horno de arco eléctrico son residuos sólidos o escorias, que se emplean como sustitutos del cemento o áridos para la construcción de carreteras y muros, gases que deben ser filtrados porque llevan asociadas partículas, vertidos debidos a las aguas de tratamiento, tierras contaminadas e incluso emisiones de ruido (EIPPCB, 2008).

Las emisiones atmosféricas producidas en un horno de arco eléctrico están compuestas por CO<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno y azufre, metales pesados, HF, HCl, hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos organoclorados, dioxinas y furanos y materia particulada (EIPPCB, 2008). Esta materia particulada es retenida en sistemas de depuración de gases, generalmente filtros de mangas (EIPPCB, 2001-1, Nyirenda, 1991), y en algunas ocasiones por lavadores húmedos y precipitadores electrostáticos (Nyirenda, 1991).

El polvo recogido, llamado polvo de horno de arco eléctrico (en la literatura anglosajona Electric Arc Furnace Dust, EAFD), está formado principalmente por óxidos metálicos ((Fe, Zn, Mn)OFe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>), algunas fases vítreas (FeO<sub>x</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO) y zincita (ZnO), así como por otros elementos no volátiles provenientes de la carga introducida en el horno (Huber et al., 2001). Si la producción es de acero al carbono o de baja aleación, se retienen unos 10-30 kilogramos de polvo por tonelada de acero; en cambio si la producción es de acero aleado, la cantidad de polvo recogido se suele encontrar entre 10-18 kg·t<sup>-1</sup> (EIPPCB, 2008). Las cantidades de polvo de acería producidas durante el año 2006 en España supusieron 250.000 toneladas, alrededor de 1,2 millones de toneladas en la UE, 850.000 toneladas en EEUU y de 5,5 a 6 millones de toneladas en todo el mundo (Lasa, 2007).

#### **II.1.4.2. Características principales de los polvos de acería**

Los polvos procedentes de hornos de arco eléctrico están compuestos por distintos elementos entre los que se encuentran Fe, Zn, Mn, Ca, Mg, Si, Pb, S, Cr, Cu, Al, C, Ni, Cd, As y Hg. Por ser algunos de estos elementos metales pesados peligrosos y estar presentes en altas cantidades, este polvo está clasificado como residuo peligroso por la mayoría de los países industrializados, por lo que debe ser almacenado en vertederos especializados. Según la Agencia de protección del medio ambiente norteamericana (USEPA), este residuo se clasifica como residuo peligroso con el código K061 “polvo/lodo procedente del control de las emisiones en la producción de acero de horno de arco eléctrico” (Federal Register, 1991). Este residuo también está clasificado en la Lista Europea de Residuos (UE, 2001) con el código 10 02 07\* (residuos de procesos térmicos, residuos de la industria del hierro y del acero,

residuos sólidos procedentes del tratamiento de gases que contienen sustancias peligrosas).

### **Características físicas**

El polvo procedente del proceso de fusión es de color oscuro con tonos entre marrones y grisáceos y con un aspecto grasiento debido a los arrastres de grasas y aceites originados por la combustión de elementos ligeros de las chatarras. El polvo que procede del afino es de color más claro, desde blanco a gris claro, debido a los aportes de componentes desoxidantes, desulfurantes, desfoforizantes o correctores como cal, espato-flúor, Si-Mn, Al, Fe-Si, etc (Lasa, 2007).

En relación a la granulometría, los polvos de acería muestran unos tamaños de partícula que van desde una granulometría muy fina, menor de 2,8  $\mu\text{m}$ , hasta una granulometría gruesa, mayor incluso de 250  $\mu\text{m}$ . En la Tabla II.4 se muestran dos distribuciones granulométricas típicas de polvos de acería. En ambas referencias y en alguna otra bibliografía (Dutra et al., 2006), se observan las mayores proporciones de partículas para un tamaño inferior a 20  $\mu\text{m}$ , aunque en este sentido algunos autores (Machado et al., 2006) mencionan un tamaño por debajo incluso de 4,3  $\mu\text{m}$ . En cambio, otros estudios (Sofilic et al., 2004) muestran que las fracciones más abundantes se suelen dar para partículas con tamaños entre 63 y 125  $\mu\text{m}$ .

**Tabla II.4. Distribución granulométrica típica de los polvos de acería**

Diámetro de partícula ( $\mu\text{m}$ ) (Laforest y Duchesne, 2006-1)	%	Diámetro de partícula ( $\mu\text{m}$ ) (EIPPCB, 2008)	%
>176	0,1	>250	0-1
176-125	4,5	250-90	1,2-1,5
62-44	1,2	90-32	1,98-1,99
5,5-3,9	28	32-20	3,02-10,22
3,9-2,8	39	<20	85,3-93,78
<2,8	27		

### **Características químicas**

La composición química de un polvo de horno de arco eléctrico depende de varios factores tales como la naturaleza y cantidad de la chatarra de acero procesada, el tipo de acero producido, las condiciones tecnológicas y de operación y el grado de retorno del polvo al proceso (Nyirenda, 1991, Laforest y Duchesne, 2006-1, Sofilic et al., 2004). Las diferencias más significativas entre unos residuos y otros pueden venir dadas por el tipo de acero producido, ya que este hecho va a cambiar las concentraciones de metales contenidos en los mismos; los aceros inoxidable tendrán un alto contenido de Cr, Mn, Ni y Ti, mientras que los aceros al carbono presentarán mayores contenidos de Pb y Zn (Nyirenda, 1991, Machado et al., 2008).

En la Tabla II.5 (EIPPC, 2008) se muestran las composiciones típicas de polvos de acería generados en la fabricación de aceros al carbono y de baja aleación, de aceros altamente aleados y de aceros inoxidables.

**Tabla II.5. Composición química de los polvos de acería**

Componente	Polvo de la producción de acero al carbono y de baja aleación (% peso)	Polvo de la producción de acero aleado (% peso)	Polvo de la producción de acero inoxidable (% peso)
Fe	10-40	17-37	20-33
SiO <sub>2</sub>	0,6-5,1	1,7-5	3-9
CaO	3-17	2-16	8-18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3-3	1-4	0,4-2
MgO	0,5-6	1,2-3	1-4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1-0,37	0,01-0,1	0,03-0,1
MnO	1,1-6	1,5-6,9	2,2-6,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13-2	0,12-6	9-20
Na <sub>2</sub> O	0,3-3	-	0,6-2
K <sub>2</sub> O	0,5-2,3	-	0,7-3
Zn	21-43	2-15	2-25
Pb	0,4-10	0,05-3,6	0,2-4,5
Cd	0,02-0,18	0,01-0,04	0,01-0,05
Cu	0,08-0,5	0,01-0,8	0,015-0,5
Ni	0,01-0,05	0,01-0,5	1-4
V	0,01-0,035	0,01-0,2	0,05-0,12
W	-	0,5-1,5	-

Componente	Polvo de la producción de acero al carbono y de baja aleación (% peso)	Polvo de la producción de acero aleado (% peso)	Polvo de la producción de acero inoxidable (% peso)
Co	0,001-0,01	0,01-0,2	0,02-0,04
As	0,001-0,02	0,001-0,01	-
Hg	0,0001-0,005	0,05-0,7	0,0002-0,015
Cl	0,8-5	0,7-1,7	0,8-1
F	0,02-0,9	0,01-0,65	0,3-0,7
S	0,1-3	0,25-1,42	0,2-0,5
C	0,4-3,3	0,5-3,1	0,05-1,3
Humedad	6-16	-	-

Como se puede observar en dicha tabla, en general elementos como el Fe, Ca, Mn, Zn, Cr y Pb, se encuentran siempre en altas concentraciones. Sin embargo, otros elementos como el F, Hg, As, Co, V y Cd se encuentran a nivel de trazas, sobre todo en los aceros al carbono.

En la Tabla II.6 se muestra la composición típica de polvos de acería de horno de arco eléctrico en EEUU, Canadá, Taiwán, Arabia Saudí, Croacia, Australia, Brasil, República Eslovaca, Francia y España, destacándose los rangos de concentración observadas para la mayoría de los elementos traza.

**Tabla II.6. Composición elemental de los polvos de acería**

Componente	Intervalo	Referencias
Elementos de mayor interés	(% peso)	
Fe	15-62	2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12
Zn	0,14-50	1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12
Pb	0,025-7,8	1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12
Cr	0-2,9	1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12
Cd	0,01-0,3	2, 3, 5, 10, 11, 12
Si	0,1-2,24	3, 4, 10, 12
Ca	0,9-21	2, 3, 4, 9, 10, 11, 12
Al	0,06-1	2, 3, 10, 11, 12
Mg	0,1-8,5	2, 3, 9, 10, 12
P	0,1-0,26	2, 10, 12
Mn	0,49-8,2	2, 3, 4, 10, 12

Componente	Intervalo	Referencias
Elementos de mayor interés	(% peso)	
Na	0,27-5,6	2, 3, 12
K	0,06-5,1	2, 3, 10, 12
Cu	0,023-1,3	2, 3, 10, 11, 12
Ni	0,01-4,1	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 12
Sb	0,08-0,09	2
Se	0-0,028	2
Sn	0-0,23	2, 10
Mo	0,007-0,07	2, 12
Co	0,004-0,17	2, 12
Ba	0-0,27	2, 10
B	0,01-0,11	2
As	0,003-0,008	2, 3
Ti	0,026-0,64	2, 10
Hg	0,0001-0,001	2, 3
Ag	0,002-0,044	2
Cl	0,5-3	4, 10
F	0,05-0,1	4
S	0,04-2,69	2, 3, 10, 12
C	0,22-4,6	2, 3, 12

1. Laforest y Duchesne, 2006-1 2. Lasa, 2007 3. Sofilic et al., 2004 4. Havlík et al., 2006 5. Leclerc et al., 2002  
6. Stegemann et al., 2000 7. Al Zaid et al., 1997 8. Law et al., 1983 9. Machado et al., 2006 10. Machado et al.,  
2008 11. Dutra et al., 2006 12. Vargas et al., 2006

### ***Características mineralógicas***

Las fases minerales encontradas principalmente en la mayoría de los estudios mineralógicos realizados al polvo de horno de arco eléctrico son magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), zincita ( $\text{ZnO}$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Laforest y Duchesne (Laforest y Duchesne, 2006-1) han observado también la presencia de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), jacobsita ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) y periclasa ( $\text{MgO}$ ). En un primer trabajo de Machado (Machado et al., 2006) se describe la presencia de periclasa, hausmannita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ),  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  y franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). Dutra (Dutra et al., 2006) también menciona la presencia de franklinita. Machado y colaboradores (Machado et al., 2008) han identificado además la existencia de laurionita ( $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ). Leclerc (Leclerc et al., 2002) también menciona la



existencia de franklinita y laurionita, hausmannita, cromita y  $\text{CaSiO}_4$ . Otros estudios (Vargas et al., 2006) también citan a la cromita, franklinita,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrMn}_2\text{O}_4$  y pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ). Por último, en un estudio realizado por Cruells (Cruells et al., 1992), también se ha encontrado calcita.

### **II.1.4.3. Gestión**

En EEUU alrededor de 2/3 (64 %) del polvo de acería generado se lleva a vertedero controlado, un 5 % es almacenado, el 3 % es vendido, el 4 % es reciclado y el 24 % se dedica a otros usos. En los últimos años, debido a las regulaciones en el tratamiento de residuos, el porcentaje llevado a vertedero se ha reducido (EIPPCB, 2008).

En general, la gestión del polvo de horno de arco eléctrico se puede clasificar en dos categorías: la vitrificación o estabilización y la recuperación de metales no férricos (Zn y Pb en el caso de polvos de aceros al carbono, y Cr y Ni en el caso de polvos de aceros inoxidables) (EIPPCB, 2001-1). Cada una de estas opciones se utiliza de acuerdo a los objetivos que se pretenda conseguir en la prevención y el control de la contaminación medioambiental (EIPPCB, 2008), teniendo en cuenta la tecnología disponible y la rentabilidad del proceso de recuperación.

En relación a la recuperación de zinc (EIPPCB, 2008), los procesos principales para realizar esta operación son el pirometalúrgico y el hidrometalúrgico. Para residuos de la producción de aceros al carbono y de baja aleación existen técnicas patentadas como el proceso Waelz, el ESINEX y otros (Lasa, 2007). Para polvos de la producción de acero altamente aleado también se encuentran el proceso ScanDust plasma o el BUS (EIPPCB, 2008). Esta es la opción más utilizada en los países desarrollados (Machado et al., 2006).

Los procesos pirometalúrgicos tienen lugar a alta temperatura, entre 970 y 1223 K. En ellos, se produce en primer lugar la reducción del Zn por medio de aditivos, a continuación se evapora el zinc y otros metales volátiles, luego se reoxidan, precipitan y filtran, y posteriormente se refinan (Nyirenda, 1991). En relación a los procesos

hidrometalúrgicos, estos consisten en lixiviar el polvo con un disolvente adecuado. La elección del disolvente es fundamental ya que el proceso puede realizarse por vía sulfúrica, clorhídrica, amoniacal o cáustica (Nyirenda, 1991). Han sido muchos los estudios realizados en relación a los procesos de recuperación del Zn, ya sea pirometalúrgicos (Donald y Pickles, 1996, Nyirenda, 1991, Pickles, 2009) o hidrometalúrgicos (Ruiz et al., 2007, Dutra et al., 2006, Havlík et al., 2006, Leclerc et al., 2002, Cruells et al., 1992, Nyirenda y Lugtmeijer, 1993). La elección de un proceso u otro depende de las características del polvo, tanto del tamaño de partícula como de la composición química y mineralógica (Dutra et al., 2006), así como de consideraciones económicas. En este sentido, los procesos pirometalúrgicos sólo son viables cuando el contenido de Zn está por encima del 15-20 % (Nyirenda, 1991). Estos procesos están bien establecidos en la industria de producción de materiales no féreos. Sin embargo, la industria del zinc normalmente utiliza materias primas con una mayor concentración de zinc (55-65 %) (EIPPCB, 2001-2). Para aumentar la concentración de Zn, una opción muy utilizada es retornar el polvo al horno de arco eléctrico (EIPPCB, 2008, López y López-Delgado, 2002).

La estabilización/solidificación (E/S) es una tecnología utilizada para tratar estos residuos previamente a su disposición en un vertedero controlado, cuando los procesos de recuperación de metales no son viables (Conner, 1990). Son muchos los estudios que se han realizado sobre la E/S de este tipo de residuos y aún se sigue estudiando el proceso debido a que los costes que conlleva son inferiores a los de muchos de los procesos realizados para su valorización. Los métodos más utilizados emplean cemento Pórtland, cenizas volantes y escorias de alto horno (Duchesne y Laforest, 2004, Laforest y Duchesne, 2006-2, Fernández Pereira et al., 2001, 2007, Fernández-Olmo et al., 2007). También se han realizado estudios en campo empleando agentes tales como silicato sódico, humo de sílice y escorias (Shi et al., 1995-1, Shi et al., 1995-2, Stegemann et al., 1997), habiéndose obtenido buenos resultados mecánicos y lixiviatorios.

El polvo de acería también se ha estudiado desde otro punto de vista, como aditivo en pastas de cemento o en hormigones, para conferirles mejores propiedades mecánicas, como retardante de la reacción de hidratación y mejorador de las propiedades mecánicas a largo plazo (Vargas et al., 2006, Al-Zaid et al., 1997).

Otro proceso utilizado para tratar este tipo de residuos es la vitrificación (Conner, 1990, Mikhail et al., 1996, Pelino et al., 2002, Kavouras et al., 2007). Este proceso consiste en someter el residuo a altas temperaturas (alrededor de 1200 °C), de modo que se transforme en un material vítreo y/o cristalino, en el que la materia orgánica y ciertos compuestos inorgánicos se destruyan y los metales queden inmovilizados en una matriz vítrea de alta resistencia.

## **II.1.5. Residuos de incineradora de residuos domésticos y comerciales**

### **II.1.5.1. Origen**

La incineración es uno de los procesos térmicos que puede aplicarse en el tratamiento de residuos sólidos, especialmente para los residuos domésticos y comerciales (RDC), con el fin de disminuir su volumen y aprovechar la energía que contienen. El porcentaje de RDC o RSU tratados en los países individuales de la Unión Europea varía considerablemente de un país a otro.

En la Tabla II.7 se muestra la producción de residuos domésticos y comerciales y su tratamiento en algunos países de la Unión Europea en los años 2000 y 2008 (OEE).

Esta información indica que la producción media de RSU en la Unión Europea fue de unos 200 MMt en el año 2008, y que la cifra promedio de incineración de dichos residuos alcanzó un 24 %.

Como puede observarse, los países que más utilizaron la incineración de residuos sólidos urbanos en los años 2000 y 2008 fueron Alemania, Bélgica, Dinamarca, Francia, Holanda, Luxemburgo y Suecia. En el año 2008 en España se incineraron alrededor del 9,2 % de los RSU generados, y el 56,8 % fue llevado a vertedero.

**Tabla II.7. Producción de residuos domésticos y comerciales y su tratamiento**

	Producción estimada (MMt)		% Vertedero		% Incinerado	
	2000	2008	2000	2008	2000	2008
Alemania	52,8	47,8	25,7	0,598	20,8	33,2
Austria	4,65	5,01	33,8	3,18	11,2	27,1
Bélgica	4,87	5,26	15,4	5,03	32,4	33,5
Dinamarca	3,55	5,26	10,0	4,33	52,9	54,0
España	26,5	26,0	51,2	56,8	5,52	9,19
Finlandia	2,60	2,77	60,8	50,8	10,4	17,3
Francia	31,2	34,8	42,6	35,5	32,8	31,7
Grecia	4,45	5,07	91,2	76,7	-	-
Holanda	9,77	10,2	9,32	1,13	30,9	32,6
Irlanda	2,28	3,22	91,9	60,1	-	2,53
Italia	29,0	33,5	75,7	49,2	7,72	12,3
Luxemburgo	0,29	0,34	21,0	18,7	43,2	35,4
Portugal	4,81	5,06	71,7	64,5	20,3	19,0
Reino Unido	33,9	34,6	81,2	54,6	7,23	9,77
Suecia	3,80	4,73	22,8	2,96	38,4	48,5

La incineración de residuos es un proceso de combustión controlada que transforma a estos materiales en gases de combustión, escorias y cenizas. Para que un residuo sea incinerable el porcentaje de humedad no debe sobrepasar el 50 %. Las cenizas y elementos inorgánicos (metales, vidrio, cerámicas, etc.) no pueden alcanzar el 60 % y la fracción combustible ha de ser, como mínimo, del 25 %. El residuo ideal es aquel que contiene una alta proporción de materia orgánica y una baja cantidad de agua e inertes, de forma que pueda ser quemado sin combustible auxiliar, y cuyo residuo, tras la combustión, sea mínimo (IAWG, 1997).

La combustión de los residuos sólidos es un proceso complejo en el que, al control de los diferentes fenómenos de secado, deshidratación, pirólisis, gasificación, etc., se une la heterogeneidad de la alimentación. En este proceso es indispensable operar con un exceso de aire para asegurar la combustión completa, y para evitar que la temperatura sea demasiado elevada ( $T > 1100$  °C) y pueda producirse el reblandecimiento o la fusión de las cenizas y escorias. La formación de óxidos de nitrógeno también se reduce cuando se controla la temperatura de la cámara de combustión. Para que la combustión sea completa es necesario conseguir un buen contacto entre los componentes de la mezcla, es decir, entre el aire y los sólidos, y

que el tiempo de residencia sea, en las condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno fijadas, el más adecuado para conseguir la conversión completa. Existe una gran variedad de hornos para lograr la combustión de los residuos. Los hornos de parrilla fija, los de parrillas móviles, con diferentes tipos de parrillas y movimientos, los hornos rotatorios, los lechos fluidizados burbujeantes o los lechos fluidizados circulantes son algunos ejemplos de equipos empleados en las instalaciones industriales (IAWG, 1997).

Uno de los aspectos medioambientales que causa mayor preocupación en la incineración de RSU son las emisiones atmosféricas. Las plantas de incineración de residuos sólidos urbanos producen generalmente entre 4500 y 6000 m<sup>3</sup> de gas por tonelada de residuos. Las principales emisiones gaseosas son materia particulada, gases ácidos como HCl, HF, HBr, HI, SO<sub>2</sub> o NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, metales pesados como Hg, Cd, Tl, As, Ni y Pb, dioxinas, furanos, CO<sub>2</sub>, CO y compuestos orgánicos volátiles (EIPPCB, 2006). Como respuesta a esta potencial contaminación atmosférica, se han limitado las emisiones de las incineradoras, y en consecuencia se han desarrollado tecnologías adecuadas para mejorar tanto los sistemas de combustión como los de depuración de gases (EIPPCB, 2006-1). Una vez depurados los gases contaminantes, la corriente gaseosa es conducida a un sistema de filtración donde quedan retenidas las partículas sólidas (cenizas volantes). El sistema de filtración puede estar compuesto por precipitadores electrostáticos, o por filtros de mangas. Otras opciones utilizadas son los precipitadores electrostáticos húmedos que usan la misma tecnología que los precipitadores electrostáticos comunes (por vía seca), pero además en ellos se produce un lavado de la corriente gaseosa, usando generalmente agua (EIPPCB, 2006-1).

Las incineradoras de residuos domésticos y comerciales producen alrededor de 10-30 kg de ceniza volante seca por tonelada (IAWG, 1997). Estas cenizas contienen concentraciones elevadas de metales pesados, cloruros, sulfatos, etc. Debido a su finura y a su alto contenido en contaminantes, estas cenizas están consideradas como residuos peligrosos (Yvon et al., 2006) y por ello, para que puedan ser gestionadas adecuadamente se suelen depositar en un vertedero de seguridad (vertedero de residuos peligrosos), previo tratamiento, cuando es preciso (Quina et al., 2008).

### **II.1.5.2. Características principales de las cenizas volantes de incineradora de residuos domésticos y comerciales**

Como se acaba de comentar, las cenizas volantes de incineradora de RSU están consideradas como residuos peligrosos y como tales están clasificadas en la Lista Europea de Residuos Peligrosos (UE, 2001) con el código 19 01 13\* (residuos de las instalaciones para el tratamiento de residuos de las plantas externas de tratamiento de aguas residuales y de la preparación de agua para consumo humano y de agua de uso industrial, residuos de la incineración o pirólisis de los residuos, cenizas volantes que contienen sustancias peligrosas).

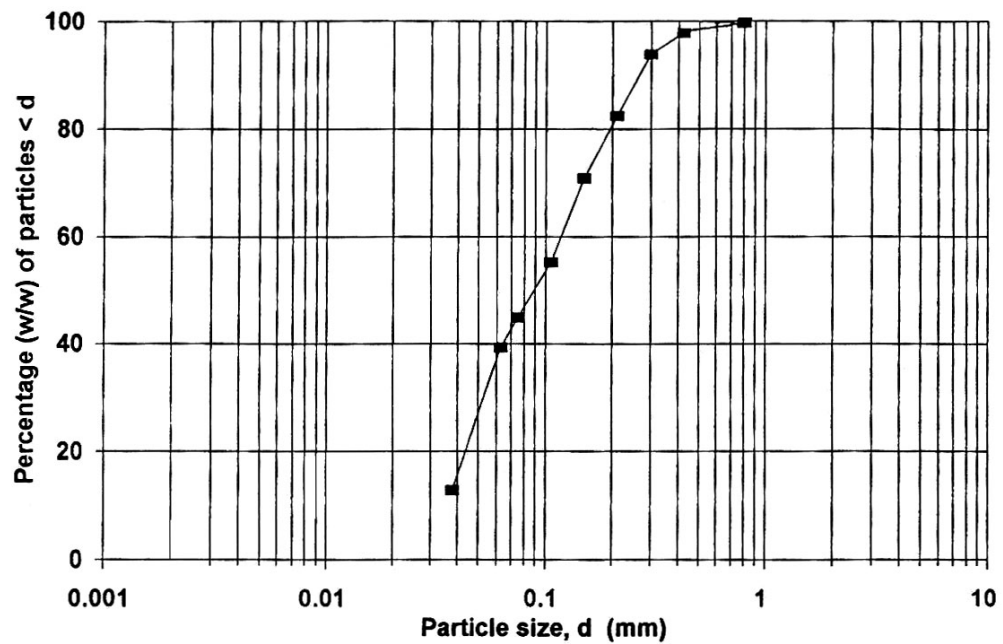
#### ***Características físicas***

La ceniza volante procedente del tratamiento de los gases de salida de la incineradora de residuos sólidos urbanos tiene un color que puede variar desde blanco a gris oscuro dependiendo de la composición y de la eficiencia de la combustión. En relación a la textura, esta ceniza aparece como un polvo fino seco, prácticamente sin ningún contenido de agua libre (IAWG, 1997).

Las cenizas de incineradora suelen tener una alta proporción de partículas finas, aunque esto depende en gran medida del sistema de filtración utilizado, ya que los filtros de mangas tienen una mayor eficiencia para eliminar partículas submicrónicas que los precipitadores electrostáticos.

En la Figura II.3 (IAWG, 1997) se muestra una distribución de tamaños de partícula típica de una ceniza de una incineradora de residuos domésticos y comerciales recogida en un electrofiltro.

**Figura II.3. Distribución de tamaños de partícula típica de una ceniza de una incineradora de residuos domésticos v comerciales**



Como puede observarse, el 100 % de las partículas tiene un tamaño inferior a 0,8 mm, y el 50 % es inferior a 0,1 mm.

En la Tabla II.8 se muestra la composición elemental típica de cenizas de incineradora de RSU, obtenidas mediante ciclones, filtros de mangas o precipitadores electrostáticos, en distintos países. Por otro lado, en la Tabla II.9 se muestra la proporción de los elementos mayoritarios de cenizas de incineradora, expresada en forma de óxidos.

**Tabla II.8. Composición elemental de cenizas volantes de incineradora de residuos domésticos y comerciales**

Elemento	(g·kg <sup>-1</sup> )	Referencia	Elemento	(g·kg <sup>-1</sup> )	Referencia
Ag	<0,192	1, 8, 11	K	23-109	1, 4, 8, 9, 11
Al	12,6-107	1, 4, 9, 11	Mg	<1,1-19	1, 4, 8, 9, 11
As	<5,3·10 <sup>-5</sup> -0,9	3, 4, 6, 8, 9, 10, 11	Mn	0,4-12	1, 8, 9, 11
Ba	<2,4	11	Mo	0,04	11
C	4,42	1	Na	22-84	1, 4, 8, 9, 11
Ca	2,29-234	1, 4, 8, 9, 11	Ni	0,068-0,24	1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 11
Cd	0,00025-1,66	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11	P	106-430	1, 8

Elemento	(g·kg <sup>-1</sup> )	Referencia	Elemento	(g·kg <sup>-1</sup> )	Referencia
Cl	45-232	1, 4, 8, 9, 11	Pb	0,2-27	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11
Co	0,013	11	S	11-67	1, 4, 8
Cr	0,0016-7	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11	Sb	2,07	11
Cu	0,608-6,9	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10	Si	20, 6-190	4, 8, 9, 11
Fe	<1,6-35	1, 4, 6, 8, 9, 11	Sn	0,073-5,9	1, 8, 9, 10, 11
Hg	<2,5·10 <sup>-5</sup> -0,3	1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 11	Zn	0,7-104	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11

1. Van Herck et al., 2000    2. Xue et al., 2008    3. Mangialardi et al., 1999    4. Mangialardi et al., 2003    5. Wey et al., 2006  
 6. Kamon et al., 2000    7. Yvon et al., 2006    8. Hjelmar, 1996    9. Liu et al., 2008    10. Karlfeldt y Steenari, 2007  
 11. Eighmy et al., 1995

**Tabla II.9. Elementos mayoritarios de cenizas volantes de incineradora de residuos domésticos y comerciales**

Componente	% peso	Bibliografía
SiO <sub>2</sub>	7,62-41,4	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
CaO	3,38-40	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2-24,3	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
MgO	0,83-2,8	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-9,8	1, 2, 4, 6, 7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,78-2,33	2
MnO	0,1-0,32	2, 6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	6
Na <sub>2</sub> O	0,93-8,9	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
K <sub>2</sub> O	1,98-8,1	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

1. Lin et al., 2004    2. Karlfeldt y Steenari, 2007    3. Haiying et al., 2007    4. Liu et al., 2008    5. Xue et al., 2008  
 6. Wang et al., 2008    7. Wey et al., 2006

### **Características mineralógicas**

En la Tabla II.10 se muestra la composición química de las especies mineralógicas usualmente encontradas en las cenizas de combustión de residuos domésticos y comerciales.



**Tabla II.10. Especies mineralógicas encontradas en cenizas volantes de incineradoras de residuos domésticos y comerciales**

Mineral	Referencia	Mineral	Referencia
$(\text{Na},\text{K})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	7	$\text{Cd}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	1
$\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3, 8	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	6
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	2	$\text{FeS}_2$	6
$\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$	1, 3	$\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$	1, 3
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	5	$\text{K}_2\text{ZnCl}_4$	1, 3
$\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	$\text{K}_4\text{PbO}_4$	1
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	3	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	3, 4
$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	1	$\text{KCaCl}_3$	3
$\text{CaAl}_4\text{O}_7$	1, 3	$\text{KCl}$	4, 6, 7, 8
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4	$\text{KClO}_4$	1, 3
$\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	3	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3
$\text{CaCO}_3$	2, 6, 7, 8	$\text{NaCl}$	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8
$\text{CaF}_2$	6	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{SO}_4$	1
$\text{CaMgV}_2\text{O}_7$	1	$\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_7$	1
$\text{CaSO}_4$	2, 3, 4, 6, 7, 8	$\text{PbSiO}_5$	1
$\text{CaSiO}_4 \cdot 0,35\text{H}_2\text{O}$	5	$\text{SiO}_2$	2, 4, 5, 6, 8

1. Eighmy et al., 1995    2. Karlfeldt y Steenari, 2007    3. Liu et al., 2008    4. Lin et al., 2004    5. Haiying et al., 2007  
6. Yvon et al., 2006    7. Mangialardi et al., 1999    8. Rémond et al., 2002

### II.1.5.3. Gestión

El alto contenido de minerales presentes en los residuos sólidos (cenizas y escorias) de una incineradora de RSU los hace potencialmente apropiados para diversas aplicaciones, como por ejemplo material de construcción (cemento: Lin et al., 2004 y Quina et al., 2008, hormigón: Rémond et al., 2002; materiales cerámicos: Haiying et al., 2007 y Quina et al., 2008), en aplicaciones geotécnicas como firme de carreteras (Xue et al., 2008), en agricultura como corrector de suelos (Ferreira et al., 2003), etc, siempre que el material cumpla con los criterios técnicos y medioambientales.

A pesar de lo anterior, la opción más común para las cenizas de incineradora consiste en depositarlas en vertederos para residuos peligrosos, o tratarlas y llevarlas

a un vertedero con menos restricciones (Quina et al., 2008). Los tres posibles tratamientos para una mejor gestión de este tipo de cenizas son la estabilización/solidificación, los tratamientos térmicos y los procesos de extracción y separación (IAWG, 1997), o combinaciones de los anteriores (Liu et al., 2008, Mangialardi, 2003, Quina et al., 2008).

En relación a los tratamientos térmicos, la vitrificación, la fusión y la sinterización son los más utilizados (EIPPCB, 2006-1). Como se comentó en el apartado de gestión del polvo de horno de arco eléctrico, la vitrificación es un tratamiento realizado a alta temperatura (entre 1300 y 1500 °C), con un apagado rápido en agua o aire, mediante el que se obtiene un vidrio amorfo. La técnica ha sido estudiada por varios autores (Liu et al., 2008, Quina et al., 2008). La fusión es similar a la vitrificación pero la etapa de apagado se controla para permitir la cristalización parcial de la masa fundida (Wang et al., 2008 y Quina et al., 2008). La sinterización también tiene lugar calentando los residuos hasta un nivel en el que las partículas se unen y se reconfiguran las fases mineralógicas del residuo (IAWG, 1997, Wey et al., 2006, Liu et al., 2008, Quina et al., 2008).

Con respecto a los procesos de extracción y separación, estos tienen como objetivo la extracción de los metales y las sales, para una posible reutilización de la ceniza, o la recuperación de alguna especie. Los procesos mas utilizados son procesos de lavado para eliminar sales, lixiviación para extraer metales, procesos electroquímicos y procesos térmicos como la evaporación para eliminar metales volátiles (Quina et al., 2008).

La estabilización/solidificación de las cenizas de incineradora de RSU ha sido estudiada por muchos autores, utilizando distintos agentes de E/S, tales como cemento Pórtland ordinario, cal, cenizas volantes de la combustión del carbón o escorias de alto horno (Mangialardi et al., 1999, Ivon et al., 2006, Poletini et al., 2001, Lin et al., 2004, y Ling y Hui-Sheng, 2003, Braymand-Morel, 2000). Otros agentes especiales utilizados son fosfatos solubles (Hjelmar., 1999, Uchida et al., 1996), sulfato ferroso (Lundtorp et al., 1999, Sorensen et al., 2000) o aglomerantes orgánicos tales como resinas de poliéster (Fuoco et al., 2005).

## **II.1.6. Residuos de combustión, co-combustión y gasificación de carbón**

### **II.1.6.1. Introducción**

El carbón es el combustible más consumido mundialmente para generar energía. En algunos países, como Polonia, Sudáfrica o Australia, el carbón es casi el único combustible utilizado (Thompson, 2008). Además, la combustión del carbón pulverizado es la forma más común de combustión del mismo. En general, como se ha señalado anteriormente al hablar de las cenizas de incineradoras de RSU, el término ceniza volante se aplica a la proporción más fina de la materia incombustible producida en hornos que queman combustibles sólidos como el carbón, y que se separa de la corriente de gases de combustión entre el hogar y la chimenea mediante equipos convenientemente diseñados (ciclones, filtros de mangas, precipitadores electrostáticos o una combinación de ellos) (Alonso y Wesche, 1991).

La combustión de biomasa (madera, fangos de depuradora, paja, bagazo, residuos de la extracción de aceite de oliva, otros residuos agrícolas) también presenta cabida en la producción de energía, pero utilizada como única fuente energética tiene ciertas limitaciones por la variabilidad de la composición del combustible, sus altos contenidos de ceniza y de humedad y su bajo poder calorífico. Estos problemas pueden ser evitados si se utiliza la combustión combinada de la biomasa con carbón (co-combustión); además, se reduce el consumo de combustibles fósiles y con ello se contribuye a reducir el efecto invernadero. Las mezclas más utilizadas en co-combustión son carbón con madera, con residuos sólidos urbanos o con fangos de depuradora (Thompson, 2008).

La gasificación integrada con ciclo combinado es otra opción para la generación de energía, donde el carbón se gasifica a alta presión y alta temperatura (superior a 2000 °C), en condiciones reductoras, para producir un gas combustible que contiene principalmente hidrógeno y monóxido de carbono. El gas producido se quema en una turbina de gas para producir energía. Este proceso tiene una mayor eficiencia que la combustión del carbón convencional, además de reducir los niveles de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y

CO<sub>2</sub>. Los productos residuales más importantes obtenidos en un gasificador son también las cenizas y las escorias (Thompson, 2008).

### **II.1.6.2. Características principales de las cenizas volantes**

Las características de las cenizas volantes del procesamiento térmico del carbón (en adelante simplemente cenizas volantes), en términos de composición, morfología, mineralogía, química superficial y reactividad son importantes de cara al desarrollo de posibles aplicaciones para las mismas (Ahmaruzzaman, 2010). Las características y propiedades de las cenizas dependen tanto de la naturaleza del combustible, como del tamaño y tipo de horno y de las condiciones de la combustión (Alonso y Wesche, 1991, Sloss et al., 1996).

Las cenizas procedentes de la combustión de biomasa pueden causar algunos problemas medioambientales, pero en general la ceniza de biomasa no contiene tantos metales pesados como la ceniza de combustión de carbón. Los componentes de este tipo de ceniza son bastante diversos y dependen del tipo de biomasa, del tipo de suelo del que procede y de las prácticas seguidas en la cosecha (Thy et al., 2006).

#### ***Características físicas***

Las características físicas de las cenizas volantes son muy variables. Las cenizas volantes son partículas de color grisáceo amarillento, más claras si contienen álcalis, y más oscuras cuando poseen carbono inquemado y/o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vadillo et al., 1995). Las partículas de ceniza volante pueden variar en forma y tamaño, observándose partículas de forma esférica, redondeadas, irregulares y angulares (Alonso y Wesche, 1991). Esta morfología contribuye a mejorar las propiedades a largo plazo de los hormigones fabricados con cenizas y al desarrollo de los que se usan en aislamiento acústico o como hormigones de baja densidad (Blanco et al., 2000).

En general, las partículas de ceniza suelen medir entre 0,5 y 200 micras (Vadillo et al., 1995, Sloss et al., 1996, Alonso y Wesche, 1991), según sean el grado de

pulverización del carbón, el proceso de combustión y los equipos de separación utilizados (Fernández-Jiménez y Palomo, 2003). La distribución de tamaños de partícula para la mayoría de las cenizas de carbón bituminoso es generalmente menor de 75 micras. Las cenizas de carbón sub-bituminoso son, en general, ligeramente más gruesas que las de los carbones bituminosos (Mattigod et al., 1990).

Otras propiedades físicas de las cenizas, tales como la densidad, la porosidad, la textura o la capacidad de almacenar agua, juegan un papel muy importante a la hora de determinar su posible utilización (Asokan et al., 2005).

### ***Características químicas***

Las propiedades químicas de las cenizas volantes dependen, en gran medida, de las propiedades del carbón del que proceden, de las condiciones de procesamiento del mismo y de las técnicas utilizadas durante su manejo y almacenamiento (Ahmaruzzaman, 2010). Con respecto a la composición química de las cenizas volantes, ésta suele expresarse por los contenidos de óxidos de los elementos mayoritarios  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y de otros tales como  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc (Alonso y Wesche, 1991, Sloss et al., 1996). Además, las cenizas volantes contienen metales (y semimetales) traza contaminantes, como  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Se}$  y  $\text{B}$ , en cantidades que pueden ser significativas desde el punto de vista medioambiental (Ahmaruzzaman, 2010, Spears, 2000)

En base a su composición química y propiedades las cenizas volantes, pueden clasificarse en dos grupos, de acuerdo a la Norma ASTM C618 (Gebler y Klieger, 1986): las de clase C y las de clase F, tal como se muestra en la Tabla II.11.

**Tabla II.11. Clasificación de las cenizas volantes según la norma ASTM C618**

Parámetro	Clase F	Clase C
$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	70 % mín.	50 % mín.
MgO	5 % máx.	5 % máx.
$\text{SO}_3$	5 % máx.	5 % máx.
Humedad	3 % máx.	3 % máx.
Pérdida por calcinación	6 % máx.	6 % máx.

La ceniza volante clase C se produce normalmente en la combustión de carbones de bajo rango (lignitos o carbones sub-bituminosos) y suele tener propiedades autocementantes (endurece cuando se mezcla con agua). La ceniza volante clase F se produce comúnmente a partir de carbones de alto rango (carbones bituminosos o antracitas) y tiene frecuentemente naturaleza puzolánica (endurece cuando reacciona con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y agua). El contenido de cal reactiva es una de las propiedades más importantes de la ceniza cuando se va a usar en cementos y hormigones, ya que contribuye a aumentar la resistencia a compresión (Ahmaruzzaman, 2010).

Las cenizas volantes de combustión de biomasa están formadas, principalmente por Ca, K, Na, Si y P (Masia et al., 2007). Sin embargo, algunos combustibles de este origen contienen también altos contenidos de silicio, como por ejemplo la cascarilla de arroz (Ahmaruzzaman, 2010). Generalmente, la ceniza volante de la combustión de biomasa contiene más sodio y potasio y menos alúmina que las cenizas de la combustión del carbón (Thy et al., 2006, Llorente y García, 2006). Aunque suelen ser menores, los contenidos de metales pesados en las cenizas de co-combustión son en muchos casos similares a los que se encuentran en las cenizas de la combustión de carbón (Thompson, 2008). Las cenizas de biomasa presentan una composición y un contenido de inorgánicos más variable que las cenizas del carbón (Masia et al., 2007, Bridgeman et al., 2007). Así, para el mismo tipo de biomasa, las propiedades de sus cenizas dependen de factores tales como el tiempo y la estación de la cosecha, el origen geográfico y las condiciones de almacenamiento (Bridgeman et al., 2007, Wiselogel et al., 1996).

### ***Características mineralógicas***

Las propiedades mineralógicas de las cenizas volantes dependen principalmente de factores geológicos relacionados con la formación y ubicación del carbón, y las condiciones de la combustión (Ahmaruzzaman, 2010). Los principales componentes de las cenizas volantes son aluminosilicatos amorfos, pero también están presentes otros minerales cristalinos (10-50 %) como mullita, cuarzo, hematitas, magnetita, cal, anhidrita y feldespato (Alonso y Wesche, 1991, Sloss et al., 1996).

### **II.1.6.3. Gestión**

La generación de productos residuales de la combustión es un problema mundial con implicaciones para la salud humana, el medio ambiente y la industria. En muchos países, la deposición en vertederos ha sido en el pasado, y en algunos casos continúa siendo, la opción más aceptada para la mayoría de los residuos de combustión (Anderson et al., 2008), aunque esta práctica se ha ido reduciendo debido a la necesidad de desarrollar y promover otras opciones medioambientalmente más aceptables.

Son abundantes las referencias bibliográficas relativas a la búsqueda de nuevas aplicaciones para los residuos de la combustión (y más recientemente, también de la gasificación), especialmente de la combustión de carbón. Además, con una cierta periodicidad se suelen publicar revisiones del estado del arte sobre el tema (Ahmaruzzaman, 2010, Iyer y Scott, 2001). A continuación se describen brevemente algunas de las aplicaciones de las cenizas volantes que han alcanzado un mayor nivel de desarrollo.

La industria del cemento y del hormigón es la principal área de aplicación de la ceniza volante procedente de la combustión (González et al., 2009). La utilización de la ceniza volante es técnicamente viable, principalmente como sustituto del cemento en la producción de hormigones, y como material puzolánico en la fabricación de cementos puzolánicos, debido principalmente a sus buenas propiedades puzolánicas y cementantes, que le confieren al producto resultante buena resistencia y durabilidad (Anderson et al., 2008, Ahmaruzzaman, 2010), además de reducir el consumo de agua para producir la misma manejabilidad (Ahmaruzzaman, 2010). Las cenizas volantes también se suelen utilizar en la construcción de pavimentos y carreteras, y debido a su baja permeabilidad, como barreras geológicas y muros de contención (Anderson, 2008, Asokan et al., 2005, Iyer y Scott, 2001).

La ceniza de combustión de carbón es también una materia prima muy utilizada en la síntesis de zeolitas. La composición química y mineralógica de la ceniza volante, así como la composición de su fase vítrea constituyen los principales factores que influyen en el desarrollo del proceso (Querol y Moreno, 2008). La mayoría de los estudios sobre zeolitas derivadas de cenizas de combustión se han llevado a cabo

para estudiar su capacidad de intercambio iónico en el tratamiento de aguas residuales, para eliminar amonio, fosfatos y metales pesados (Juan et al., 2002, Luna Galiano et al., 2007, Ahmaruzzaman, 2010), en el tratamiento de aguas ácidas de mina (Moreno et al., 2001-1, Querol et al., 2006; Moreno et al., 2001-2) y en la inmovilización de metales pesados en suelos contaminados (Querol et al., 2006) o en residuos industriales (Fernández Pereira et al., 2002). También se ha estudiado su uso como tamices moleculares para el tratamiento, recuperación y separación de gases como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> (Anderson, 2008).

Una alternativa utilizada para la ceniza de combustión es su utilización en agricultura como acondicionador de suelos, como fertilizante o en la formación de suelos artificiales (Anderson et al., 2008, Asokan et al., 2005). Las cenizas volantes contienen macronutrientes para las plantas tales como S, Ca, K y P, además, contienen carbonatos, lo que hace que puedan actuar como correctores de suelos, aumentando el pH y mejorando la capacidad de retención de dichos nutrientes (González et al., 2009). La incorporación de la ceniza volante a los suelos produce una bajada de la densidad aparente y de la conductividad hidráulica, y una mejora de la capacidad de retención de agua (Iyer y Scott, 2001). La alfalfa, el arroz, el trigo, el algodón y el maíz son las plantas que se ven más beneficiadas por la utilización de las cenizas volantes (González et al., 2009).

También se puede mencionar que las cenizas volantes de gasificación y combustión de carbón pueden ser una fuente potencial de metales valiosos tales como Ti, Ga, Ge, Al, Fe, V, Zn, Cr, Pb, Cd, Ni y Mg (González et al., 2009, Iyer y Scott, 2001).

Las cenizas volantes encuentran también aplicación en el tratamiento de aguas residuales, debido principalmente a alguno de sus componentes (sílice, alúmina y otros óxidos: férrico, cálcico o magnésico), sus propiedades físicas (porosidad, área superficial, distribución granulométrica) y su alcalinidad. En este campo las cenizas volantes se han utilizado como adsorbente de metales pesados tales como Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr (VI), Hg<sup>2+</sup>, As (III), As (V), Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y otros componentes tales como fosfatos, fluoruros, boratos, compuestos orgánicos tipo hidrocarburo (tolueno y xileno), o pesticidas y colorantes (Ahmaruzzaman, 2010, Iyer y Scott, 2001, González et al., 2009). También han sido usadas para depurar gases de chimenea que



contienen SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> o Hg (Ahmaruzzaman, 2010, Iyer y Scott, 2001, González et al., 2009).

La industria de los materiales cerámicos y del vidrio es una gran consumidora de arcillas. Debido al alto contenido de sílice de las cenizas volantes, éstas son viables a la hora de reemplazar a las arcillas para fabricar productos cerámicos o de vidrio, tales como ladrillos, tubos o baldosas, aportándoles en algún caso mejores propiedades mecánicas, estabilidad química y resistencia a la abrasión (Iyer y Scott, 2001, González et al., 2009, Anderson, 2008, Asokan et al., 2005). Las cenizas volantes de la combustión de carbón también se han utilizado como materia prima para la producción de fibras (Cioffi, 2008) que poseen propiedades físicas, químicas y mecánicas similares a las fibras de vidrio convencionales.

## II.2. ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN DE RESIDUOS

La tecnología de la estabilización/solidificación (E/S) de residuos se basa en la adición de uno ó más agentes aglomerantes y aditivos para reducir la lixiviabilidad de los contaminantes presentes en el residuo, tanto por medios físicos como químicos, antes de su deposición en vertedero, convirtiéndolo así en un residuo más aceptable por el medio ambiente (Spence y Shi, 2005, Conner, 1990).

La estabilización se refiere al conjunto de técnicas que reducen la peligrosidad de un residuo, convirtiendo sus componentes peligrosos en especies menos solubles, menos móviles y por tanto menos tóxicas. Esto supone que los componentes peligrosos se convierten en formas más estables químicamente. La estabilización generalmente implica reacción química con los constituyentes peligrosos del residuo de forma que estos pierdan o reduzcan sus características de toxicidad y/o peligrosidad, sin que se produzcan necesariamente cambios en su naturaleza física. La solidificación en cambio hace referencia al conjunto de técnicas que encapsulan al residuo formando un material sólido que puede ser granular o monolítico. La solidificación no incluye necesariamente una interacción química entre el residuo (o sus componentes peligrosos) y los aditivos solidificantes.

El fundamento de los mecanismos de E/S es muy diferente para residuos con constituyentes peligrosos orgánicos o inorgánicos (principalmente metales pesados). En el caso de los metales, los mecanismos consisten principalmente en convertir al metal pesado en un compuesto insoluble (Conner y Hoeffner, 1998). En el caso de componentes orgánicos, se procede adsorbiéndolos y/o encapsulándolos, para así reducir su difusividad a través de la matriz del estabilizado (el denominado sólido E/S) (Hebatpuria et al., 1999).

Como se ha comentado previamente, el objetivo de la tecnología de E/S de residuos consiste en disminuir la velocidad de migración de las sustancias contaminantes que contiene hacia el medio ambiente, alterando o mejorando así las características del residuo antes de ser llevado a un vertedero (EIPPCB, 2006-2). Para conseguir este objetivo principal se necesita producir un sólido (el sólido E/S), con el que se pretende: mejorar las características de manejabilidad del residuo, disminuir su área superficial, a través de la cual los contaminantes pueden ser transferidos al medio

ambiente, y reducir la solubilidad de los contaminantes del residuo, generalmente mediante cambios químicos y físicos (Rodríguez e Irabien, 1999, Wiles, 1987). Además, es necesario que el producto final sea inerte y estable, es decir que no sea biodegradable, ni reactivo químicamente, ni produzca olores, y que mantenga dicha condición a lo largo del tiempo. Por otro lado, el sólido E/S debe tener una suficiente resistencia mecánica, con objeto de que pueda soportar las diferentes cargas a las que estará sometido en el vertedero (peso del terreno, tránsito de vehículos, etc); y una elevada densidad, lo cual se traduce en un bajo volumen del residuo lo que, a su vez, supone una reducción en el coste de vertido. Por último, debe poseer una baja permeabilidad, para evitar que el agua de lluvia o cualquier fluido procedente de otras fuentes penetre en la estructura del sólido E/S cuando éste sea vertido (o reutilizado, si es el caso) y provoque la lixiviación de sus constituyentes peligrosos (Rodríguez e Irabien, 1999, Wiles, 1987, SIES, 1997).

El cumplimiento de los objetivos anteriormente citados exige la elección de la técnica de E/S óptima, en cuanto a costes y a características del producto final. La determinación del proceso óptimo requiere del análisis del sólido E/S, el cual será sometido a una serie de pruebas que pretenden reproducir las condiciones reales en las que éste se encontrará en su destino final (Conner y Hoeffner, 1998).

Las tecnologías de estabilización/solidificación fueron desarrolladas y aplicadas inicialmente al tratamiento de residuos radiactivos. En la actualidad se aplican en gran medida al tratamiento de residuos peligrosos en diferentes contextos, entre los que cabe destacar el tratamiento de residuos procedentes de otros procesos de eliminación de contaminantes, el tratamiento de suelos contaminados, y el tratamiento de residuos industriales peligrosos y mezcla de residuos (Barth et al., 1990, Conner y Hoeffner, 1998, LaGrega et al., 1996).

El proceso de E/S es un tratamiento efectivo, tanto económica como técnicamente, en el caso de residuos peligrosos para los cuales no sea económicamente viable la reutilización o el reciclado. La E/S es una técnica extendida a nivel mundial para el tratamiento de residuos industriales y suelos contaminados, buena prueba de ello es el hecho de que está considerada por la Agencia de Protección Medioambiental Americana (US-EPA) como la mejor tecnología disponible y demostrada, BDAT (Best Demonstrated Available Technology), para el tratamiento de

57 residuos catalogados (Spence y Shi, 2005; Conner, 1990; Rodríguez e Irabien, 1999).

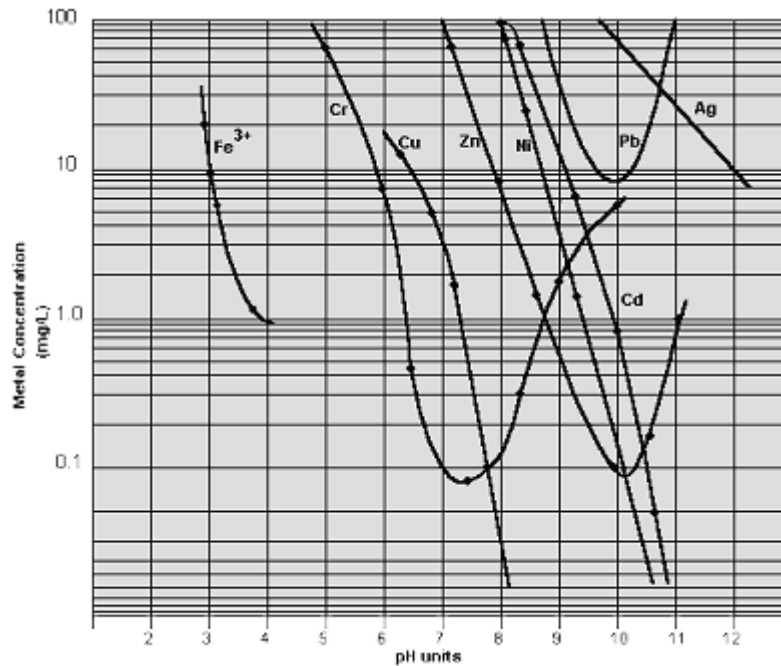
## **II.2.1. Factores que influyen en la E/S de residuos con metales peligrosos**

Existen muchos factores que afectan a la estabilización de metales en una matriz estabilizada/solidificada. De todos ellos, la forma química del metal en el producto inertizado y las características ácido-base y redox del mismo son los más importantes (Conner y Hoeffner, 1998).

La capacidad de un sistema de E/S convencional para inmovilizar metales depende de su alcalinidad y del pH que alcanza cuando entra en contacto con un medio acuoso, entre otras razones, porque la solubilidad de la mayoría de las especies metálicas en matrices estabilizadas es función de dicho pH, ya que los metales se suelen encontrar en forma de hidróxidos. En realidad, el pH que determina la lixiviabilidad de un residuo depende, no sólo de la alcalinidad de la matriz inertizada, sino también del tipo de fluido lixivante (Conner y Hoeffner, 1998).

La mayoría de los hidróxidos metálicos presentan una solubilidad mínima a un valor de pH comprendido en el rango alcalino, aumentando su solubilidad cuando dicho parámetro se aleja de este punto, ya sea hacia valores más ácidos o más básicos. Este comportamiento se atribuye al carácter anfótero de estas especies metálicas y se muestra en la Figura II.4 para algunos metales (Conner y Hoeffner, 1998).

El ajuste del pH del lixiviado a un valor mínimo de solubilidad para una mezcla de metales requiere alcanzar un compromiso, debido a la inexistencia de dos metales de interés que presenten su mínimo al mismo pH. Una forma de solucionar dicha situación consiste en hacer que en el sólido E/S o inertizado se formen compuestos metálicos cuyas solubilidades sean relativamente insensibles al pH, como por ejemplo los sulfuros (Conner y Hoeffner, 1998).

**Figura II.4. Solubilidad de los hidróxidos metálicos en función del pH**

Cuando el ajuste de pH y la precipitación como hidróxido no son suficientes para disminuir la solubilidad de los metales, es necesario utilizar aditivos para formar otros compuestos menos solubles de dichos metales. Así por ejemplo, los sulfuros se utilizan para precipitar mercurio. Los silicatos son efectivos para precipitar Cu, Zn, Mn, Cd, Pb, Ni y Ag (orden decreciente de efectividad) en un amplio rango de pH (2-11), además de reducir la permeabilidad de las matrices al rellenar los poros con sus precipitados. Los carbonatos de Cd, Ba y Pb son menos solubles que sus respectivos hidróxidos y los fosfatos son efectivos para el Pb (Spence y Shi, 2005).

El potencial redox también influye en la inmovilización de los metales ya que cambia el estado de oxidación de los metales presentes en el sistema, afectando a su forma química y por tanto a su solubilidad. De los metales y semimetales de interés en los procesos de E/S, algunos presentan más de un posible estado de oxidación en sistemas acuosos. Entre ellos se encuentran: As, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Se. Además, el N y el S poseen múltiples valencias en sus especies en agua que afectan a la forma química de los metales en un sistema dado. Por otro lado, Ag, Cu, Cd y Zn pueden estar también fuertemente influenciados por las condiciones redox, aún cuando sólo presenten un estado de oxidación en sistemas acuosos (Spence y Shi, 2005, Conner y Hoeffner, 1998). Además, hay algunos elementos, entre ellos el As y el Cr, para los cuales sería necesario un control del pH y del potencial redox. El As (V) es soluble en

un amplio rango de pH, entre 2 y 14. Para estabilizar As hay que reducirlo a As (III), pero en este caso, el pH debe mantenerse por debajo de 11, ya que se vuelve soluble por encima de pH 11. En el caso del Cr pasa algo similar, el Cr (VI) es muy soluble, para estabilizarlo hay que reducirlo a Cr (III), el cual es insoluble para un rango de pH entre 5 y 13. Por tanto, en estos dos casos, controlando el pH y el potencial redox se puede aumentar la efectividad del proceso (Wiles y Barth, 1992).

Cuando se consideran los factores discutidos anteriormente (pH, potencial redox y forma química de la especie metálica), resulta evidente la enorme complejidad de estos sistemas. Esto explica por qué la E/S para la estabilización de metales, en su estado de desarrollo actual, es una ciencia muy empírica y, como tal, depende fuertemente de la experiencia del profesional para desarrollar técnicas y para definir la formulación de mínimo coste con la que se alcancen las especificaciones físicas y químicas requeridas (Conner y Hoeffner, 1998).

## **II.2.2. Tecnologías de E/S de residuos que contienen metales**

Las distintas tecnologías de E/S existentes se diferencian básicamente en el tipo de residuo a tratar y en los agentes de E/S utilizados. Los agentes de E/S pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos. Los inorgánicos incluyen una gran variedad de combinaciones de productos comerciales como pueden ser diferentes tipos de cementos, cal, yeso, puzolanas naturales y silicatos, así como productos residuales como polvo de hornos de cemento y de cal, escorias de alto horno, cenizas volantes y escorias de combustión de carbón. Los reactivos orgánicos utilizados son por una parte asfaltos o materiales bituminosos y por otra parte aglomerantes poliméricos como poliésteres, resinas epoxi, resinas de urea-formaldehído, poliolefinas, poliuretano y geles poliméricos (Rodríguez e Irabien, 1999).

Las técnicas de E/S presentan una mayor aplicación en residuos de naturaleza inorgánica, concretamente en residuos que contienen metales pesados (Coté, 1986, Barth et al., 1990, Conner, 1990, Wiles y Barth, 1992, Poon et al., 1985). Los residuos con metales pesados, pueden ser tratados mediante prácticamente cualquiera de los

procedimientos de E/S existentes, siempre que se evite la formación de matrices con valores de pH extremos, lo que conllevaría la solubilización de dichos metales (Conner y Hoeffner, 1998).

Como los residuos objeto de estudio en esta tesis son residuos cuyo problema es una elevada concentración de metales pesados, a continuación se hará una breve descripción de los principales sistemas inorgánicos empleados para su estabilización/solidificación.

De entre el amplio número de posibilidades de E/S para un determinado residuo, la más adecuada será aquella que, cumpliendo los objetivos de inmovilización de sus componentes peligrosos, presente costes mínimos de tratamiento. La determinación de la estrategia de E/S óptima desde el punto de vista económico requiere el estudio de las características del producto final generado, así como de la disponibilidad, cantidad y coste de los aglomerantes y aditivos empleados (Spence y Shi, 2005).

### ***Procesos basados en el cemento***

La estabilización/solidificación basada en cemento es un proceso que se ha utilizado ampliamente durante los últimos 60 años para tratar residuos peligrosos y radiactivos (Spence y Shi, 2005, Conner y Hoeffner, 1998). La cantidad de cemento que se suele utilizar en estas formulaciones varía desde el 5 al 20 % (Malviya y Chaudhary, 2006).

Se puede seleccionar el tipo de cemento que favorezca las reacciones de estabilización, evitando interferencias de compuestos incompatibles: cemento Pórtland Ordinario, cemento rico en alúmina, cemento resistente a los sulfatos, cemento de fraguado rápido, de alta resistencia, cemento de fraguado lento, etc. Debido a su coste y disponibilidad (Conner y Hoeffner, 1998, Spence y Shi, 2005), el cemento Pórtland Ordinario (tipo I) es el más utilizado para la estabilización de residuos. El cemento Pórtland es una mezcla heterogénea de 5 componentes principales con las siguientes composiciones: silicato tricálcico ( $C_3S$ ): 50-70 %, silicato dicálcico ( $C_2S$ ): 2-30 %, aluminato tricálcico ( $C_3A$ ): 5-12 %, ferroaluminato cálcico ( $C_4AF$ ): 5-12 % y yeso: aproximadamente un 4 %.

En estos procesos se produce la reacción de hidratación del cemento, en la cual, el agua del residuo (o la que se adiciona a la mezcla) reacciona químicamente con el cemento para formar silicatos y aluminatos de calcio hidratados. La parte sólida del residuo actúa como árido, pudiendo producir una moderada resistencia (Conner y Hoeffner, 1998). Los compuestos de hidratación más importantes son la portlandita (CH):  $\text{Ca(OH)}_2$ , 20-25 %, el gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H):  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 60-70 % y otras fases sólidas: 5-15 %. El producto principal es el C-S-H, cuya composición y morfología dependen de la relación calcio/sílice, de las condiciones de fraguado y de la relación agua/sólido. Los principales mecanismos de estabilización/solidificación son la precipitación de óxidos e hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos y otros compuestos insolubles, el intercambio iónico, la sustitución de elementos en las estructuras de la matriz, el atrapamiento físico e incluso la adsorción física y química (Hills et al., 1993, Conner y Hoeffner, 1998, Spence y Shi, 2005, Chen et al., 2009). Es muy importante la adición de la cantidad de agua apropiada. Se requiere una mínima cantidad de agua para que la mezcla sea trabajable. Sin embargo, si hay un exceso de agua se puede formar una capa de agua libre en la superficie del producto, disminuyendo su resistencia y aumentando la permeabilidad (Conner y Hoeffner, 1998, Glasser, 1993). Además, también hay que tener en cuenta la relación residuo/aglomerante, ya que cuanto mayor sea, más económico será el proceso (Glasser, 1993).

El principal problema de los procesos E/S con cemento Pórtland son los efectos que algunos compuestos producen sobre las matrices E/S (Poon et al., 1985). Tanto la forma química en la que se encuentre el metal, ya sea en forma de cloruro, fluoruro, nitrato, óxido, etc, como el tipo de metal, afectan de manera distinta a las reacciones de hidratación y a la microestructura de la matriz, y por consiguiente a sus propiedades físicas y químicas (Poon et al., 1985, Lasa, 2007). Además, las matrices son vulnerables a procesos de degradación tanto física como química. Cuando las matrices cementicias se exponen al aire, pueden sufrir ataques por el dióxido de carbono, también pueden sufrir alteraciones en contacto con agua, sulfatos, cloruros, etc, produciéndose carbonatación, hidratación o formación de etringita (sulfoaluminato cálcico hidratado), lo que supondrá cambios de porosidad y de volumen del producto estabilizado, provocando con ello, expansión, rotura y pérdida de la resistencia a compresión, y cambios en la lixiviabilidad de los metales (Chen et al., 2009). El ataque



por el CO<sub>2</sub> es el proceso más común de degradación de las matrices estabilizadas/solidificadas mediante sistemas inorgánicos (Chen et al., 2009).

### ***Procesos basados en la cal***

La cal, tanto en forma de cal viva (CaO), como en su forma hidratada (Ca(OH)<sub>2</sub>), se ha utilizado en el tratamiento de residuos, especialmente suelos contaminados con metales pesados y fangos orgánicos (Glasser, 1993). Al reaccionar con el residuo, la cal puede producir silicato cálcico, aluminato cálcico o aluminosilicato cálcico hidratado. En estos procesos también se pueden utilizar numerosos aditivos para mejorar la inmovilización o las propiedades del producto formado, como pueden ser cenizas volantes o arcillas (Conner, 1990).

Los procesos basados en la cal tienen una serie de inconvenientes. Son procesos muy exotérmicos, por lo que hay que tener en cuenta la volatilización de componentes orgánicos y el riesgo de incendio (Glasser, 1993). La cal no es totalmente adecuada para reducir la lixiviación de algunos metales debido al pH tan alto de sus lixiviados (Conner, 1990). Además, los productos son bastante porosos y tienen una baja resistencia mecánica (Glasser, 1993). Por todo esto, la cal suele ser utilizada en estabilización/solidificación mezclándola con cemento o con puzolanas (Conner, 1990, Glasser, 1993, Fernández Pereira et al., 2001, Fernández Pereira et al., 2007).

### ***Procesos basados en puzolanas***

Las puzolanas son aluminosilicatos amorfos que no poseen (o poseen bajas) propiedades cementicias por sí solas, pero que al reaccionar con la cal, el cemento u otras fuentes alcalinas en presencia de agua originan un producto cementicio (Glasser, 1993). Existen puzolanas naturales (masas de lava volcánica, depósitos de ácido silícico o zeolitas naturales) y artificiales (escorias de alto horno o cenizas volantes de la combustión del carbón). Las principales combinaciones son las basadas en cal-puzolanas y en cemento-puzolanas (Conner, 1990, Spence y Shi, 2005).

La mayoría de las aplicaciones de las puzolanas a la E/S de residuos, al igual que la estabilización con cemento, están descritas para residuos de carácter inorgánico. Sin embargo, la adición de cal y puzolanas se ha utilizado también para

residuos con componentes orgánicos y metales, con un coste muy bajo (Conner y Hoeffner, 1998).

Las puzolanas más utilizadas en el campo de la E/S son las cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón pulverizado en centrales térmicas, a las que se dedica la siguiente sección.

### **II.2.3. Utilización de las cenizas volantes como agente de E/S de residuos peligrosos**

La ceniza volante procedente de la combustión de carbón pulverizado es uno de los aglomerantes y/o aditivos más utilizados en las distintas formulaciones ensayadas para la E/S de residuos por su carácter puzolánico, principalmente en dos métodos, los basados en cemento Pórtland y los basados en la cal. Las cenizas son ampliamente utilizadas debido a su gran disponibilidad y sus bajos costes. Además, las cenizas tienen una serie de propiedades que las hacen ideales para este tipo de aplicaciones tales como alcalinidad, propiedades puzolánicas, composición inerte, alta superficie específica, baja permeabilidad y una cierta facilidad para ser manejadas en operaciones de mezclado (Anderson et al., 2008).

Según Conner (Conner y Hoeffner, 1998), la mayoría de los residuos tratados mediante E/S utiliza formulaciones con cenizas volantes y cal, siendo una de sus principales aplicaciones la que se refiere a la estabilización de residuos de carácter inorgánico, aunque también se han utilizado para residuos que contienen grasas y otros materiales orgánicos insolubles en agua, con una proporción de materia orgánica de hasta el 20 %. Las cenizas volantes (muchas veces de clase F ASTM), sobre todo aquellas que poseen un alto contenido de inquemados, tienen un importante potencial para la adsorción de compuestos orgánicos (Smith, 1991), que ha sido utilizado para tratar distintos tipos de residuos (Vandenbusch y Sell, 1992, Fischer et al., 1992, Razzel, 1990).

Una desventaja que presentan los procesos con cemento Pórtland ordinario y cenizas volantes es el aumento de volumen producido por las importantes adiciones

de cenizas volantes. La proporción cenizas/cemento, en peso, suele ser en general de dos a cuatro, lo que produce un aumento total del peso del 100 % al 150 %, que corresponde a un aumento del volumen del 25 % al 75 %. Esto es especialmente cierto, aunque puede ser ventajoso, en el caso de residuos con pocos sólidos, donde las cenizas volantes actúan como aglomerante, incrementando la viscosidad y evitando la separación de fases antes de que la masa fragüe (Conner, 1990).

En los procesos de solidificación que emplean cenizas volantes, especialmente en los que intervienen las de clase C ASTM, se ha destacado como una reacción responsable de la resistencia adquirida por el sólido, la de formación de etringita, que resulta ser uno de los principales productos de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes, aunque también se produce en el curso de las reacciones de hidratación del cemento Pórtland (Malviya y Chaudhary, 2006, Quian et al., 2006). Se ha planteado investigar el potencial de fijación de aniones por parte de etringitas sustituidas, en la que el sulfato es sustituido parcial o totalmente por otros aniones, como una forma de tratar elementos peligrosos que forman oxoaniones, tales como cromatos, arseniatos o seleniatos (también boratos), en medios básicos oxidantes. Así, se han podido medir eliminaciones de hasta un 95 % de estos iones de soluciones acuosas puestas en contacto con etringita, por un mecanismo de incorporación cristalocímica (McCarthy et al., 1992).

Las referencias bibliográficas sobre la aplicación de las cenizas volantes a la E/S de residuos peligrosos y suelos contaminados que contienen metales pesados son muy numerosas. En la literatura especializada se pueden consultar diferentes obras de tipo general (Conner, 1990, Spence y Shi, 2005, Conner y Hoeffner, 1998, Rodríguez-Piñero, 1996), o más específicas (Li et al., 2001, Singh y Pant, 2006, Singh et al., 2007, Kumpiene, 2008, Dermatas y Meng, 2003, Moon y Dermatas, 2007), en algunas de las cuales se describen los mecanismos de fijación de metales que suelen producirse en dichos sistemas de E/S.

## **II.3. GEOPOLIMERIZACIÓN**

### **II.3.1. Introducción**

En los últimos años se ha producido un espectacular avance en el desarrollo de unos nuevos materiales llamados geopolímeros. En la década de los ochenta, el profesor Joseph Davidovits, acuñó el término “geopolímero” para designar a polímeros inorgánicos de aluminosilicatos. Los geopolímeros se producen como consecuencia de la reacción química entre un aluminosilicato sólido y una solución acuosa de silicatos o hidróxidos alcalinos, a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente superior, para dar un nuevo aluminosilicato alcalino sintético (Davidovits, 1991). El diseño de estos materiales, así como el estudio de las reacciones que están involucradas en su formación han abierto un nuevo campo de investigación, ya que los geopolímeros pueden proporcionar comportamientos comparables a los de otros materiales cementicios en muchos campos de aplicación, con la ventaja añadida de tener una menor contribución a las emisiones de CO<sub>2</sub>. Los geopolímeros poseen una amplia variedad de propiedades y características como son su alta resistencia mecánica, resistencia al fuego, resistencia a los ácidos, baja conductividad térmica y rápidos tiempos de fraguado, dependiendo de las materias primas utilizadas y las condiciones de fabricación. Aunque no todos los geopolímeros poseen todas las propiedades citadas, el conocimiento alcanzado actualmente permite definir unas formulaciones en las condiciones adecuadas para obtener las propiedades idóneas para una aplicación específica (Duxson et al., 2007-3).

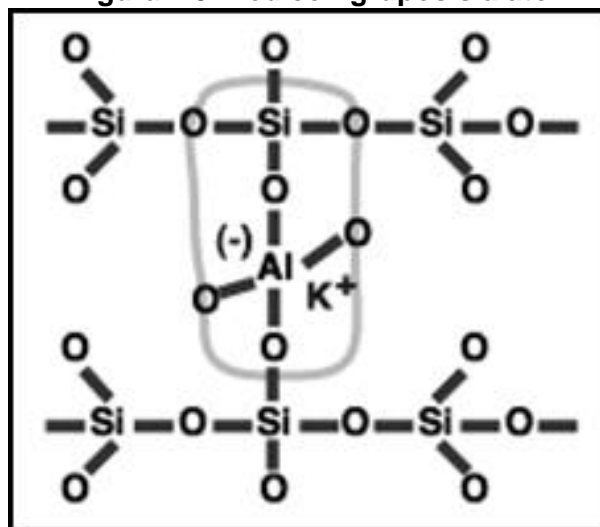
Como se ha comentado previamente, el término geopolímero se utiliza para designar a aluminosilicatos sintetizados mediante las reacciones de geopolimerización, pero también se utilizan otros términos tales como hormigones poliméricos inorgánicos (Sofi et al., 2007, Duxson et al., 2007-2) o cementos activados por vía alcalina (Palomo et al., 1999-2). A pesar de esta variedad de nombres, todos describen a materiales sintetizados a partir de un mismo tipo de reacciones químicas de disolución y precipitación en un medio acuoso alcalino. En algunos casos la diferencia entre unos nombres y otros es consecuencia de las distintas propiedades y características de los aluminosilicatos utilizados como precursores o de la presencia o ausencia de silicatos solubles y/o hidróxidos alcalinos (Duxson et al., 2007-3).

En esta tesis se ha utilizado siempre el término “geopolímero” para referirse a estos materiales cementicios, es decir a los productos obtenidos como consecuencia de la activación alcalina de un precursor (o varios) de tipo silicoaluminoso.

### II.3.2. Mecanismo de la geopolimerización

El proceso de geopolimerización surge al poner en contacto un material sólido de naturaleza silico-aluminosa con una solución activadora alcalina, lo cual produce la formación en solución de una estructura de cadenas poliméricas. Estas cadenas son el resultado de la policondensación de iones silicato y aluminato que acaban produciendo una red compuesta de unidades tetraédricas de silicato y aluminato, denominadas sialato por Davidovits. En la Figura II.5 se muestra una imagen de una porción de una red que incluye grupos sialato (Davidovits, 1999).

Figura II.5. Red con grupos sialato



La estructura molecular de los geopolímeros ha sido estudiada mediante técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ ), según las cuales aparece como una matriz formada por tetraedros de alúmina y sílice unidos por oxígenos comunes. Esta matriz de aluminosilicato es la que Davidovits denomina “red de polisialato” (Davidovits, 1993). Dentro de las cavidades de la red, iones positivos tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{NH}_4^+$  se asocian con el aluminio, ya que los

grupos  $\text{AlO}_4$  tienen una carga negativa debido al estado de oxidación tres del aluminio en el tetraedro (número de coordinación 4) (Duxson et al., 2007-1).

Según Davidovits la fórmula empírica de los geopolímeros es la siguiente:  $M_n[-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ . En dicha fórmula M es cualquiera de los cationes mencionados anteriormente, n es el grado de polimerización, z, que puede ser 1, 2 ó 3, determina el tipo de geopolímero resultante (lo cual significa, que si  $z = 1$  la red será del tipo polisialato, si  $z = 2$ , la red será poli (sialato-siloxo) y si  $z = 3$ , la red será poli(sialato-disiloxo)) y w es el número de moléculas de agua asociadas.

En relación al mecanismo de las reacciones de polimerización, éste todavía no ha sido determinado completamente, aunque se acepta de forma general que la síntesis se lleva a cabo por medio de la polimerización de especies que contienen alúmina y silicato monómeros, originadas tras la disolución parcial de las materias primas en un medio fuertemente alcalino, seguida de la formación de una red macromolecular tridimensional a partir de las estructuras unitarias (Xu y Van Deventer, 2000). Glukhovsky (Glukhovsky, 1959), uno de los pioneros en el campo de los geopolímeros a los que él denominó "Soil cements", propuso un modelo general para el mecanismo de activación alcalina de materiales que contienen alúmina y sílice, en tres etapas: una primera de destrucción y coagulación, una segunda que abarca la condensación de las especies y por último la cristalización. Más recientemente se ha utilizado este modelo para explicar el proceso de geopolimerización mediante unos mecanismos más refinados. Dicho mecanismo abarca los siguientes pasos principales (Duxson et al., 2007-3, Fernández-Jiménez et al., 2005-3):

- La primera parte del proceso consiste en la disolución de la parte amorfa del aluminosilicato sólido, promovida por una solución activadora alcalina, consumiendo agua y formando a su vez las especies aluminato y silicato (monómeros), gracias a la acción de los iones hidroxilo. La disolución tiene lugar en la superficie de las partículas del sólido y éste puede quedar total o casi completamente consumido, pudiendo quedar también partículas sin reaccionar.
- Una vez que los monómeros están en solución acuosa (que puede contener también silicatos procedente de la solución activadora), se forma una mezcla

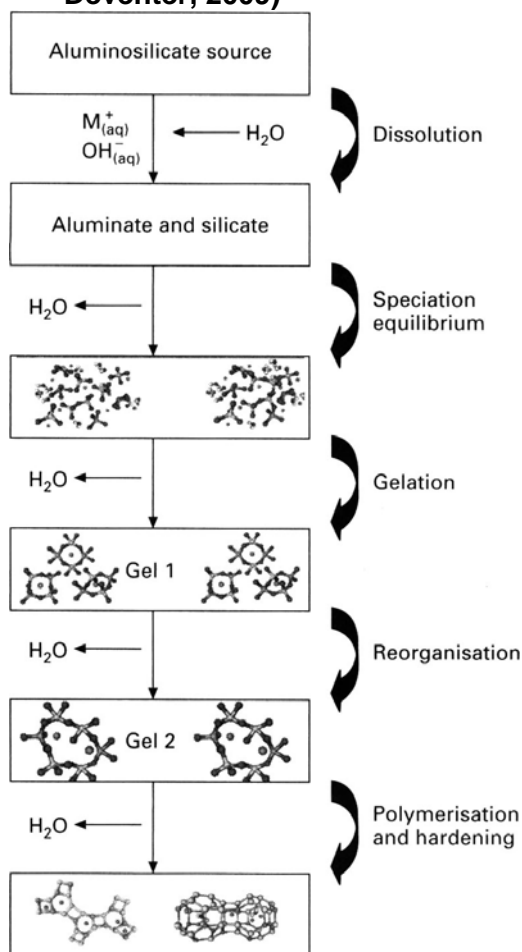
compleja de aluminatos, silicatos y aluminosilicatos en equilibrio, originándose los primeros oligómeros de aluminosilicatos.

- Cuando la solución está muy concentrada se forma un gel desordenado a partir de la condensación de grandes grupos de oligómeros. Durante este paso se libera el agua consumida durante la disolución. El gel es una mezcla bifásica de agua y aluminosilicato que ocupa el espacio entre las distintas partículas sin reaccionar.
- Tras la formación del gel, llamado “gel geopolimérico” (o gel N-A-S-H), el sistema se reorganiza y reestructura, y se produce un aumento de las conexiones entre las cadenas, apareciendo una estructura tridimensional de aluminosilicato alcalino.
- El último paso es la polimerización y posterior endurecimiento de todo el sistema en una estructura inorgánica polimérica.

En definitiva, se puede concluir que el proceso de geopolimerización conlleva la disolución, migración y polimerización de especies precursoras de aluminio y silicio, así como una reacción superficial, para obtener finalmente un gel de aluminosilicato. En algunas publicaciones se ha postulado que además del gel de aluminosilicato, en el geopolímero aparecen aglomeraciones de nanocristales zeolíticos unidos entre ellos por este mismo gel (Provis et al., 2005-2).

En la Figura II.6 se muestra un esquema básico del proceso de geopolimerización.

**Figura II.6. Esquema básico del proceso de geopolimerización (Provis y Van Deventer, 2009)**



### ***Geopolímeros y zeolitas***

En general, la formación de geopolímeros sigue los mismos pasos que la formación de las zeolitas (Xu y Van Deventer, 2003-1). Las zeolitas son aluminosilicatos que contienen iones de distinto tamaño y moléculas de agua con libertad de movimiento para poder permitir el intercambio iónico. Las principales diferencias entre el mecanismo de formación de las zeolitas y el de los geopolímeros son las siguientes:

- Las zeolitas necesitan una menor concentración de especie precursora y se forman normalmente en sistemas hidrotérmicos cerrados, mientras que los geopolímeros no (Van Jaarsveld et al., 1997).



- Las zeolitas suelen cristalizar desde disoluciones diluidas donde las especies precursoras se orientan de tal forma que se obtiene una estructura ordenada. En cambio, la formación de los geopolímeros se produce de forma rápida, sin dar tiempo a formarse una estructura cristalina, dando lugar a una estructura amorfa, semiamorfa o microcristalina, dependiendo de las condiciones exactas de la reacción (Van Jaarsveld et al., 1997).
- La temperatura a la que se desarrolla la reacción de geopolimerización está comprendida entre la temperatura ambiente y 80 °C (Spence y Shi, 2005). En cambio, para la preparación de zeolitas, se necesitan temperaturas mayores, entre 80 y 100 °C y superiores (Lin y Hsi, 1995). Los materiales cristalinos son el resultado del ajuste de las condiciones hidrotérmicas, mientras que cuando el endurecimiento tiene lugar a temperatura ambiente se favorece la formación de una estructura no cristalina o amorfa.
- La naturaleza amorfa de los geopolímeros ha hecho que los excelentes resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y otras técnicas, como por ejemplo espectroscopía de infrarrojos, en los estudios de caracterización de las estructuras de zeolitas, hayan tenido en cambio distintos grados de éxito en el caso de los geopolímeros (Davidovits, 1994).
- Las zeolitas necesitan que en el medio haya una cantidad mínima de agua para su preparación; es decir, en general necesitan una mayor cantidad de solución alcalina para su formación que los geopolímeros. Esta menor cantidad de solución es otra razón para la no cristalinidad de los geopolímeros, ya que en el medio no hay espacio suficiente para que el gel crezca, se organice y se produzca la cristalización distintiva de las zeolitas (Fernández-Jiménez et al., 2005-3).

### ***Relaciones moleculares en la síntesis de los geopolímeros***

En relación a la preparación de los geopolímeros, tras el estudio de diferentes condiciones de síntesis, en su momento Davidovits propuso unas reglas para la formulación de los geopolímeros, que se resumen a continuación (Davidovits, 1982):

- La relación molar  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  en soluciones acuosas de silicatos solubles ha de estar comprendida entre 4:1 y 6,6:1, donde M es un catión metálico alcalino.
- El aluminosilicato de partida ha de contener aluminio que sea fácilmente soluble.
- La relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  ha de estar comprendida entre 1:5,5 y 1:6,5.

Posteriormente, algunos investigadores han demostrado que estas relaciones son muy restrictivas (Spence y Shi, 2005), ya que en la práctica se pueden preparar geopolímeros con un rango en la relación molar Si/Al entre 0,5 y 300 (Fletcher et al., 2005). Sin embargo, si esta relación es menor que 1 o mayor que 5, los geopolímeros obtenidos no tienen las características mecánicas deseadas. En realidad, estas relaciones sólo son orientativas, ya que están basadas en análisis químicos y es sumamente improbable que todo el silicio y el aluminio de los materiales originales participen realmente en la reacción de síntesis. Las relaciones anteriores también parecen ejercer una influencia importante en la formación de distintas estructuras geopoliméricas, aunque esto no ha sido probado completamente y probablemente es menos válido en el caso de los geopolímeros sintetizados a partir de materiales residuales, principalmente porque la disolución de los mismos es menos completa (Van Jaarsveld et al., 1997).

Lo que si parece claro es que la cantidad de alúmina disponible es un parámetro crítico en la síntesis. En un estudio de Fernández-Jiménez (Fernández-Jiménez et al., 2006-1) sobre la influencia de la alúmina en la activación alcalina de cenizas volantes, se comprobó que los productos geopoliméricos con mayores grados de reacción y resistencias mecánicas fueron aquellos preparados con cenizas volantes que tenían un mayor contenido de sílice y alúmina reactivas y una relación molar Si/Al reactivos menor de 2. También se pudo concluir que la resistencia mecánica de los productos aumentó como consecuencia de la formación de un gel rico en aluminio en una primera etapa, seguida por la formación de un gel rico en silicio en una segunda etapa. Esto puede ser atribuido al hecho de que los enlaces Al-O son más débiles que los enlaces Si-O, haciendo que el aluminio reactivo se disuelva más rápidamente que el silicio reactivo (Fernández-Jiménez y Palomo, 2005). Cuando la reacción progresa, los

grupos silicato se disuelven más, hasta que se alcanza una concentración de silicato en el medio adecuada para la formación de un gel rico en silicio (Criado et al., 2010). Esto concuerda con los resultados de otros autores (Oelkers et al., 1994) que han demostrado que el aluminio se disuelve más rápido en las primeras etapas del proceso de disolución alcalina de aluminosilicatos.

### **II.3.3. Propiedades generales de los geopolímeros y sus aplicaciones**

Aunque los geopolímeros presentan aplicaciones en diferentes campos, su principal aplicación se encuentra en el sector de la construcción. Como se comentó con brevedad anteriormente, los geopolímeros poseen una serie de propiedades que los hacen competitivos con los productos basados en el cemento Pórtland (Duxson et al., 2007-2). Algunas de dichas propiedades son las siguientes:

- Alta resistencia a compresión (Van Jaarsveld et al., 1997), (que puede alcanzar hasta 100 MPa) (Komnitsas y Zaharaki, 2007) y elevada integridad estructural (Van Jaarsveld et al., 1997).
- Buena resistencia a la abrasión (Wang et al., 2005).
- Curado y endurecimiento rápidos y controlados. En general, la integridad estructural y la resistencia se alcanzan a corto plazo. En la mayoría de los casos, el 70 % de la resistencia a compresión se alcanza a las 4 horas, de ahí que se pueda hablar de cortos tiempos de fraguado o endurecimiento (Van Jaarsveld et al., 1997, Lee y Van Deventer, 2002-1). Estos reducidos tiempos de curado pueden ser una ventaja o desventaja, dependiendo de las aplicaciones en las que vayan a ser utilizados los geopolímeros (Sofi et al., 2007).
- Resistencia al fuego (superior a 1.000 °C) (Lyon et al., 1997, Davidovits, 1991, Cheng y Chiu, 2003) y no emisión de humos tóxicos cuando se calientan (Duxson et al., 2006-1).

- Alto nivel de resistencia al ataque de diferentes ácidos y sales (Van Jaarsveld et al., 1997, Bakharev, 2005-1).
- Baja permeabilidad (Van Jaarsveld et al., 1997).
- Buena resistencia a ciclos de hielo-deshielo (Davidovits, 1994, Sindhunata, 2006-2).
- Baja conductividad térmica (Duxson et al., 2006-2).
- Fácil adhesión a hormigones, acero, vidrio y cerámicas (Bell et al., 2005).
- Superficies con alta suavidad y precisa moldeabilidad, lo que hace que estos materiales sean usados para el tallado y el moldeado de objetos artísticos (Davidovits, 1988).
- Bajo consumo de energía y bajas emisiones de gases durante su fabricación (Khale y Chaudhary, 2007).

Como se ha indicado ya, es importante volver a resaltar que no todos los geopolímeros poseen todas las propiedades detalladas anteriormente. Esto depende tanto de los materiales precursores utilizados como de las condiciones de la geopolimerización. A pesar de ello, las propiedades anteriores hacen que los geopolímeros puedan ser utilizados en mercados con distintas necesidades, desde la industria de la construcción a la aeroespacial, usando esencialmente la misma tecnología. Sin embargo, es en el campo de la construcción donde las posibilidades de aplicación inmediata parecen más reales, como una alternativa a utilizar en lugar de o junto con la tecnología del cemento Pórtland (Duxson et al., 2007-2).

A pesar de lo anterior, existen diferentes barreras que justifican por qué la tecnología de los geopolímeros no se ha difundido más ampliamente en la industria de la construcción hasta el momento. Los geopolímeros se preparan en muchos casos a partir de materiales residuales, tales como cenizas volantes o escorias, que varían de una fuente a otra, por lo que es necesario un primer esfuerzo para conseguir la certificación de cada una de las primeras materias, un aspecto ya tenido en cuenta en buena parte cuando estos materiales sustituyen al cemento tipo I (clinker) en algunas

formulaciones (Duxson et al., 2007-2). Otro obstáculo para el desarrollo de materiales geopoliméricos es consecuencia de que este campo de estudio todavía es muy joven y por tanto hay una falta de datos cuantitativos relacionados con la durabilidad de los productos (Perera et al., 2004). Las variaciones observadas a veces en las propiedades mecánicas y térmicas de estos materiales también son una fuente de preocupación para la industria, pero estas variaciones experimentales pueden ser debidas a una preparación inapropiada de la mezcla (Duxson et al., 2005-2). La última y principal barrera a tener en cuenta tiene que ver con el hecho de que la industria de la construcción es muy conservadora con respecto a la introducción de nuevos productos. La tecnología de los geopolímeros está bastante probada a nivel tecnológico, medioambiental e incluso comercial, por lo que su introducción en el mercado de la construcción está en estos momentos, según algunos autores, más en manos de la industria de la construcción que en las de la investigación y el desarrollo.

A pesar de las barreras anteriores, la tecnología de la geopolimerización tiene una ventaja frente a la del cemento Pórtland que la hace atractiva medioambientalmente: la fabricación de geopolímeros produce menores emisiones de CO<sub>2</sub> (alrededor de un 80 % menos, es decir 6 veces menos) que la producción de cemento Pórtland. Según Davidovits, la producción de una tonelada de cemento geopolimérico genera 0,18 toneladas de CO<sub>2</sub> comparadas con la tonelada de CO<sub>2</sub> que produce el cemento Pórtland (Davidovits, 2002). Durante la producción de cemento Pórtland se consume mucha energía y se liberan grandes cantidades de CO<sub>2</sub>, lo cual no ocurre durante la geopolimerización, ya que no existe el paso de la calcinación. Aunque el uso de soluciones alcalinas y de silicatos solubles en lugar de agua aumenta el coste, la cantidad de CO<sub>2</sub> no emitida es muy significativa. El uso de metacaolín como precursor de geopolímeros también aumenta la emisión de CO<sub>2</sub> con respecto a otros sistemas geopoliméricos, aunque el balance global sigue siendo más favorable que en los sistemas con cemento Pórtland (Duxon et al., 2007-2).

En relación a los costes de fabricación de los geopolímeros y tomando como referencia los costes de producción del CPO, que son relativamente bajos, Rangan y colaboradores (Rangan et al., 2005) han identificado determinados beneficios económicos por el uso de hormigones geopoliméricos basados en cenizas volantes, teniendo en cuenta que los costes de la ceniza volante son relativamente bajos (excluyendo el transporte). Después de considerar los costes de la solución

activadora, los autores mencionados han estimado que la producción de hormigones geopoliméricos basados en cenizas volantes puede ser un 10-30 % más barata que la del hormigón de cemento Pórtland.

## **II.3.4. Materias primas para la preparación de geopolímeros**

### **II.3.4.1. Los aluminosilicatos y la geopolimerización**

Como se ha comentado previamente, determinados minerales constituidos por aluminosilicatos son las primeras materias en la síntesis de geopolímeros. Las fuentes de aluminio y silicio pueden ser naturales o residuales. También se puede hacer una clasificación de los aluminosilicatos atendiendo al hecho de que hayan sufrido algún pretratamiento o no. Así, se pueden dividir en dos grupos: materiales no calcinados como el caolín o los feldespatos, y materiales calcinados como el metacaolín, las cenizas volantes o las escorias. La calcinación previa produce un cambio en la estructura interna del material, pasando en algunos casos de tener una estructura cristalina a tener una estructura amorfa. En todo caso, el tratamiento provoca el almacenamiento de un exceso de energía que produce un aumento de reactividad de estos materiales en el proceso de geopolimerización, lo que generalmente conlleva la producción de geopolímeros con mayor resistencia mecánica (Xu y Van Deventer, 2003-1). Más específicamente, los geopolímeros preparados con materiales calcinados producen una mayor resistencia en las primeras etapas del curado, mientras que los no calcinados la producen en etapas finales del curado (Xu y Van Deventer, 2002).

En algunos estudios se han investigado minerales naturales como materias primas para la síntesis de geopolímeros (Xu y Van Deventer, 2000). En dichos estudios se muestra que minerales como la sodalita y la estibilita, consiguen buenas propiedades mecánicas por si solas, en cambio, otros minerales menos reactivos necesitan la presencia de una fuente secundaria de Si y Al más soluble (caolín o metacaolín), para producir un gel con las características deseadas. En general se

suele cumplir que los minerales con estructura de aluminosilicato son tanto más solubles cuanto mayor es la concentración de la solución alcalina atacante. Además, los minerales de tipo aluminosilicato con un alto grado de solubilidad en medio alcalino suelen aportar una mayor resistencia mecánica una vez formado el geopolímero.

El caolín es una arcilla natural muy utilizada como precursor de geopolímeros (Phair y Van Deventer, 2002-1, Xu y Van Deventer, 2003-1, Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-1, Van Jaarsveld et al., 1999, Van Jaarsveld et al., 2002, Swanepoel y Strydom, 2002). El metacaolín se obtiene por calentamiento del caolín a unos 750 °C durante 24 horas. La forma deshidroxilada del caolín (caolinita), es decir el metacaolín (metacaolinita), difiere del caolín en que la coordinación octaédrica del aluminio se rompe, forzando al aluminio a adoptar un número de coordinación 4. El caolín calcinado tiene una elevada superficie específica y un menor grado de cristalinidad que el caolín sin calcinar (Sindhunata et al., 2006-1), por ello es ampliamente utilizado como material fuente de geopolímeros (Duxson et al., 2007-1, Palomo et al., 1999-1, Provis et al., 2005-1, Singh et al., 2005, Xu y Van Deventer, 2003-1, Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-1, Van Jaarsveld et al., 1999). El metacaolín se suele añadir cuando la velocidad de disolución del aluminio a partir del precursor o el porcentaje de aluminosilicato de la mezcla resultan insuficientes para producir un gel con la composición deseada. Sin embargo, cuando el caolín se utiliza sólo, sin la presencia de otro aluminosilicato, se suele formar una estructura poco resistente. Es por ello que casi siempre suele ser empleado junto con otros materiales fuente de aluminio y silicio (Bankowski et al., 2004-1, Bankowski et al., 2004-2, Wu y Sun, 2007, Swanepoel y Strydom, 2002, Van Jaarsveld et al., 1998, Cheng y Chiu, 2003, Xu y Van Deventer, 2003-1). Por otro lado, la producción de metacaolín a partir de caolín va acompañada de emisiones de CO<sub>2</sub>, lo que unido a los altos costes para producir metacaolín y el alto contenido de agua demandada en las mezclas, no hacen muy recomendable el uso de metacaolín en la producción de geopolímeros para su aplicación a gran escala como por ejemplo en construcción (Duxson et al., 2007-2). Sin embargo, el metacaolín si es importante en la producción de geopolímeros a pequeña escala para la fabricación de adhesivos, compuestos hidrocerámicos y revestimientos (Duxson et al, 2007-2).

También se han estudiado escorias, especialmente escorias de alto horno (Sofi et al., 2007, Yunsheng et al., 2007, Van Deventer et al., 2007, Fernández-Jiménez et al., 1999, Phair y Van Deventer, 2002-1, Cheng y Chiu, 2003) como materia prima

para obtener geopolímeros, mostrando éstos buenas propiedades físicas y químicas. Algunos estudios (Yunsheng et al., 2007) han demostrado que el número de coordinación del aluminio pasa de 6 a 4 durante la preparación de pastas con escorias. Además, se ha observado la coexistencia de gel geopolimérico (N-A-S-H) y gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H) en los geopolímeros basados en dicha escoria. Otros estudios (Oh et al., 2010) han comparado las propiedades de geopolímeros basados en cenizas volantes de clase C con las de otros basados en escoria de alto horno y han comprobado que los geopolímeros basados en escorias poseen una mayor resistencia mecánica que los basados en cenizas, debido a que el calcio en la escoria está más disponible para formar silicato cálcico hidratado, que el de la ceniza volante. También se ha comprobado que el efecto de la escoria en los sistemas geopoliméricos depende de los activadores alcalinos utilizados. En algunas publicaciones (Fernández-Jiménez et al., 1999), se ha estudiado el efecto de la superficie específica de la escoria y se ha comprobado que si se utilizan activadores como NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se favorece la resistencia a compresión, pero si se utiliza silicato sódico, el efecto es negativo. En cambio, otros estudios sobre la estructura de morteros de escoria activados alcalinamente (Shi, 1996) ponen de manifiesto que cuando se utiliza silicato sódico como activador alcalino los morteros muestran menores porosidades y estructuras de poro más finas que cuando se utiliza hidróxido sódico como activador.

Para finalizar, muchos otros residuos, incluyendo residuos de construcción y demolición, municipales, metalúrgicos, mineros, etc, han sido estudiados como materia prima para la fabricación de materiales geopoliméricos tales como hormigón, componentes de construcción, aislantes y recubrimientos resistentes al fuego (Andreola et al., 2010, Lancellotti et al., 2010, Rapazote et al., 2011, Kourti et al., 2010, Leonelli et al., 2009, Vaou y Panias, 2010, Van Jaarsveld et al., 2000). De este modo se le da salida a estos residuos que no son, en general, reutilizados (Komnitsas, 2011).



### **II.3.4.2. Efecto de los silicatos e hidróxidos alcalinos**

La disolución de los aluminosilicatos presentes en el material sólido de partida es el paso más crítico en el proceso de geopolimerización. Dicho proceso persigue un doble objetivo. Por un lado, la liberación de los elementos que acaban formando la red de polisialatos y, por otro, producir la activación de los enlaces superficiales del material sólido remanente, lo que contribuye a la resistencia final de la estructura geopolimérica (Duxson et al., 2007-3). Para ello se usa una solución acuosa que puede estar formada por hidróxidos alcalinos y/o silicatos alcalinos.

#### **II.3.4.2.1. Hidróxidos alcalinos**

La geopolimerización requiere que el proceso de disolución del aluminosilicato sólido fuente se efectúe en medio básico. Una alternativa consiste en la utilización de soluciones concentradas de NaOH y KOH. La alcalinidad de las soluciones utilizadas es un factor muy importante ya que si ésta es baja, la mezcla geopolimérica permanece viscosa y se comporta como el cemento, en cambio, a partir de un valor determinado de la misma (Khale y Chaudhary, 2007) la mezcla se vuelve más fluida y manejable (Phair y Van Deventer, 2001). Los iones  $\text{OH}^-$  existentes en la disolución alcalina juegan un papel esencial en la etapa de disolución de la sílice y alúmina reactivas, mientras que los elementos alcalinos ejercen un papel regulador en la cinética de las reacciones, actuando como elementos formadores de la estructura (Fernández-Jiménez et al., 2006-2).

A pesar de lo anterior, el sodio y el potasio no tienen el mismo comportamiento en el proceso de geopolimerización. En primer lugar, estos elementos alcalinos actúan de manera distinta en el proceso de disolución del aluminosilicato que tiene lugar durante la geopolimerización. En general, los aluminosilicatos suelen mostrar una mayor disolución en NaOH que en KOH (Phair y Van Deventer, 2002-2). Esto parece ser debido al efecto del catión metálico, en concreto al hecho de que el Na presenta un menor radio atómico que el K (Xu y Van Deventer, 2000) y por tanto parece favorecer la reacción de formación de los oligómeros de silicatos más pequeños. Además, se ha observado que el sodio tiene una capacidad mayor que el potasio para acelerar las

reacciones de fraguado y endurecimiento en los geopolímeros de cenizas volantes, produciendo una mayor resistencia mecánica a corto plazo que la obtenida cuando la ceniza se activa con KOH (Fernández-Jiménez et al., 2006-2, Wang et al., 2004). Sin embargo, según otros autores, el mayor tamaño del potasio favorece la formación de oligómeros mayores (Phair y Van Deventer, 2002-2) con los cuales prefieren unirse los grupos  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , y por tanto, se alcanza un mayor grado de policondensación, pero siempre evolucionando más lentamente hacia la formación del gel geopolimérico. De ahí que los autores señalen que las cenizas volantes activadas con compuestos de potasio generan matrices con estructuras menos resistentes a corto plazo. La discusión sobre la influencia de la naturaleza de los cationes presentes en los activadores geopoliméricos está muy presente en la bibliografía sobre geopolímeros. Así, en contra de las afirmaciones anteriores, Kriven y Bell (Kriven y Bell, 2004) mencionan que los materiales geopoliméricos basados en KOH son generalmente más resistentes que los basados en NaOH, sin embargo los mismos autores señalan que las tendencias pueden cambiar con el tiempo.

En relación a la concentración de la solución alcalina empleada durante la reacción de geopolimerización, los aluminosilicatos se disuelven en mayor medida al aumentar esta concentración (Phair y Van Deventer, 2002-2). Sin embargo, hay que tener en cuenta que el proceso de disolución no sólo depende de la concentración de la solución, sino también de la estructura y de las propiedades superficiales de los minerales originales. Aún así, la concentración de la solución alcalina empleada para preparar un geopolímero puede guardar cierta relación con las propiedades físicas de los mismos. Un estudio de Kumar y colaboradores muestra que cuando se incrementa la concentración de hidróxidos en la solución activadora suele aumentar la resistencia mecánica de los geopolímeros (Kumar et al., 2005). Sin embargo, también se ha comprobado que un exceso de NaOH y KOH puede disminuir la resistencia a largo plazo (Cheng y Chiu, 2003), posiblemente debido a que un exceso de estos activadores puede afectar negativamente a la morfología del geopolímero y provocar la no uniformidad de las matrices. Además, hay que tener en cuenta que trabajar en condiciones tan alcalinas requiere cuidado en el manejo de las pastas, ya que éstas suelen ser corrosivas y peligrosas para los trabajadores, lo que puede ser un serio inconveniente en aplicaciones industriales (Davidovits, 2007).

### II.3.4.2.2. Silicatos solubles

La presencia de silicatos solubles en la solución activadora desempeña un papel muy importante en el desarrollo de los sistemas geopoliméricos. Los silicatos solubles afectan principalmente a la cinética de las reacciones involucradas y a las propiedades del producto final, pero no a los mecanismos que gobiernan el proceso (Fernández-Jiménez et al., 2005-3). Como se ha señalado antes, algunos estudios señalan que la concentración de sustancias alcalinas en el medio es un factor significativo en la geopolimerización ya que al aumentar la concentración de  $\text{OH}^-$  en general aumenta también la solubilidad de la mayoría de los aluminosilicatos. Por eso, de entrada cabría esperar que la reacción de geopolimerización, y en consecuencia la resistencia mecánica de los sólidos geopoliméricos, pudiera ser mayor en las mezclas activadas con NaOH y KOH que en las que utilizan un silicato soluble (Fernández-Jiménez et al., 2006-2, Khale y Chaudhary, 2007). No obstante, la adición de silicatos solubles suele producir un aumento de la integridad estructural de los geopolímeros (con una matriz más uniforme y compacta) (Kovalchuck et al., 2008, Palomo et al., 2004, Lee y Van Deventer, 2002-2). Algunos estudios mencionan que el uso de silicatos solubles en la preparación de geopolímeros basados en metacaolín (Duxson et al., 2007-3) produce una reducción del orden estructural, es decir, el material es aparentemente más amorfo a los rayos X. Estos resultados también se han comprobado con cenizas volantes activadas alcalinamente a las que se les ha añadido silicatos solubles (Criado et al., 2008). En algunos estudios (Kovalchuck et al., 2008), los resultados obtenidos por difracción de rayos X indican que un aumento de la cantidad de sílice soluble en el proceso produce un incremento de la fase gel del geopolímero, y mayores contenidos de gel producen un aumento de la resistencia mecánica.

Se han mencionado otras diferencias microestructurales entre los geopolímeros preparados con hidróxidos alcalinos y los preparados con silicatos alcalinos. Así, por ejemplo, en un estudio relativo a geopolímeros fabricados con cenizas volantes y metacaolín (Van Deventer et al., 2007) se comprobó que las matrices preparadas con NaOH eran más porosas que aquellas que usaban silicato sódico, lo que podría repercutir en las propiedades mecánicas.

Volviendo al papel del Na y del K en el activador geopolimérico comentado en el apartado anterior, Sindhunata y colaboradores (Sindhunata et al., 2006-1) también

mencionan que al parecer los geopolímeros basados en K (KSil o KOH) son más eficientes que los basados en Na (NaSil o NaOH) en la etapa de disolución del precursor, aunque según los autores, no se puede concluir con seguridad que los geopolímeros basados en potasio sean más reactivos que los de sodio. El nivel de incertidumbre sobre el papel de los metales alcalinos en la geopolimerización es tal que incluso algunos autores (Wang et al., 2011) manifiestan que la activación con NaOH produce geopolímeros más resistentes que los activados con KOH, aunque el efecto en el caso de los silicatos solubles ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) es justamente el contrario. Otros estudios también han demostrado que el potasio provoca un mayor grado de reacción del metacaolín y por tanto, una mayor disolución de Si y Al (Duxson et al., 2005-1, Van Jaarsveld et al., 2003, Feng et al., 2004) y una mayor resistencia mecánica (Van Jaarsveld et al., 2002) que los sistemas con sodio, aunque otros trabajos han mostrado el efecto contrario (Duxson et al., 2007-1, Duxson et al., 2005-1, Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-2, Xu y Van Deventer, 2003-2).

También se han realizado estudios en los que se han preparado mezclas de silicatos e hidróxidos y se ha comprobado que las matrices activadas con silicato sódico y NaOH muestran resistencias a compresión menores que aquellas activadas con silicato potásico y KOH (Phair y Van Deventer, 2001).

#### **II.3.4.2.3. Influencia de otros elementos**

La presencia de otros elementos distintos del silicio y el aluminio, como por ejemplo el calcio o el hierro, y la forma en que éstos se encuentran en los materiales precursores utilizados pueden producir distintos caminos en el mecanismo de la geopolimerización, y por consiguiente cambios en los tiempos de curado y en las resistencias a compresión, es decir en las propiedades físicas del geopolímero (Duxson et al., 2007-3).

Con respecto al calcio, se han realizado estudios usando mezclas de escorias de alto horno y metacaolín (Yip y Van Deventer, 2003). En ellos se observa que el efecto del calcio sobre los geopolímeros está influenciado por la cantidad de silicato soluble utilizado en las formulaciones, por la alcalinidad de las mismas y por la relación Si/Al,

ya que estos parámetros parecen afectar a la estabilidad relativa de los diferentes precipitados de Ca. Si la alcalinidad es baja, se puede formar un gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H) simultáneamente con el gel geopolimérico. Se cree que el gel C-S-H podría actuar rellenando los huecos y poros que deja el gel geopolimérico entre las partículas sin reaccionar, y por tanto mejorando la resistencia mecánica de los geopolímeros. Si la alcalinidad del agente activador es alta (altas concentraciones de NaOH) se pueden formar precipitados de hidróxido cálcico diseminados por el gel geopolimérico, lo que le da una apariencia más heterogénea (Yip y Van Deventer, 2003, Duxson et al., 2007-3). Además, se puede provocar una bajada del pH debido al consumo de  $\text{OH}^-$ , lo que a su vez puede afectar a la velocidad de los procesos de disolución/precipitación. En algunos estudios (Lee y Van Deventer, 2002-1) se ha comprobado que la adición de calcio soluble a geopolímeros basados en cenizas volantes reduce los tiempos de curado de las muestras, aumentando la velocidad de solidificación. En otras investigaciones (Temuujin et al., 2009) se ha comprobado que la adición de compuestos de calcio como CaO y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mejora las propiedades mecánicas de los geopolímeros basados en cenizas volantes curados a temperatura ambiente, siendo el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más beneficioso como aditivo que el CaO. Estos compuestos actúan produciendo una precipitación de silicato cálcico hidratado o silicoaluminato cálcico hidratado (C-A-S-H), además de mejorar la disolución de la ceniza volante en el medio alcalino y la reacción de geopolimerización.

El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está considerado como uno de los componentes que contribuye a las buenas propiedades mecánicas del cemento Pórtland. En cambio, en las publicaciones relativas a la geopolimerización no existe una información clara sobre el papel del hierro. En un estudio de Daux (Daux et al., 1997) se ha demostrado que en la disolución de un vidrio basáltico que contenía altas cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$ , bajo condiciones fuertemente alcalinas, la reprecipitación del hierro disuelto fue más rápida que la del silicio y aluminio. Por tanto, en la geopolimerización es probable que el hierro pueda comportarse de la misma manera y precipitar como hidróxido (óxido) férrico, produciendo una disminución de iones hidroxilo y afectando al tiempo de curado y por ende a las propiedades físicas del geopolímero obtenido (Van Deventer et al., 2007).

### **II.3.4.3. Utilización de cenizas volantes de la combustión del carbón como materia prima para la preparación de geopolímeros**

La semejanza entre las cenizas volantes de la combustión del carbón pulverizado y muchos aluminosilicatos naturales, convierte a las cenizas en candidatas potenciales para su uso en la geopolimerización como material precursor (Silvestrim et al., 1999). Las cenizas volantes contienen cantidades apreciables de sílice y alúmina (entre un 40 y un 60 % de sílice y entre un 20 y un 30 % de alúmina), además poseen cantidades menores de óxidos de hierro y de calcio, dependiendo de la composición química del carbón original. Las cenizas volantes suelen presentar una distribución de tamaños de partícula amplia. Generalmente se trata de partículas esféricas, huecas y no homogéneas, compuestas tanto por fases cristalinas como amorfas. Además, las cenizas volantes son productos residuales de la combustión. Por todo ello, se ha promovido un uso extensivo de las cenizas volantes como precursores geopoliméricos (Palomo et al., 1999-2, Van Jaarsveld et al., 2002, Swanepoel y Strydom, 2002).

En base a numerosos estudios realizados sobre el tema (Fernández-Jiménez y Palomo, 2003, Fernández-Jiménez et al., 2006-1, Van Jaarsveld et al., 2003, Khale y Chaudhary, 2007, Hardjito et al., 2004, Catalfamo et al., 1997, GEOASH project), se pueden resumir las características óptimas que deben poseer las cenizas volantes para la síntesis de geopolímeros:

- Proporción en peso  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  preferiblemente entre 2 y 4,5. Sin embargo, este parámetro sólo debe ser tenido en cuenta como un indicativo de la composición aproximada de fracciones solubles de sílice y alúmina.
- Porcentaje de materia inquemada inferior al 5 %. Los inquemados aumentan la demanda de agua necesaria para preparar una masa manejable, debido a su alta superficie específica.
- Contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferior al 10 %. Algunos estudios han demostrado que elevados contenidos de hematita producen resistencias a compresión relativamente bajas.

- Bajo contenido de CaO. En algunos casos se ha observado que bajos contenidos de CaO son deseables para las reacciones de geopolimerización, aún cuando el contenido de CaO pueda aumentar la resistencia mecánica del geopolímero por la formación de silicato cálcico. La alta afinidad del calcio por el silicato retarda la hidrólisis de este último a ácido silícico y la interacción de esta especie con los tetrahidroxialuminatos, necesaria para la formación del gel geopolimérico. Además, los materiales geopoliméricos preparados con cenizas volantes bajas en CaO se espera que posean mayores durabilidades en condiciones ácidas.
- Alto contenido de fase amorfa. Cuanto mayor sea la cantidad de constituyente vítreo, más efectivo será el proceso de activación y mayor será el grado de reacción. Cuando la ceniza volante se mezcla con el activador alcalino, el componente amorfo es el que se disuelve más rápidamente. Por el contrario, si los contenidos de mullita y cuarzo son elevados en la ceniza volante, la reactividad de la matriz Al-Si decrece drásticamente.
- Contenidos de sílice reactiva, entre el 40 y el 50 %. Un alto contenido de sílice reactiva tiene como consecuencia la formación de elevadas cantidades de gel geopolimérico.
- Una distribución de tamaños de partícula amplia, con una cierta compensación entre distintas fracciones y con un porcentaje de partículas con tamaño inferior a 45  $\mu\text{m}$  comprendido entre el 80 y el 90 %.

La mayoría de los estudios sobre geopolímeros se han realizado con cenizas volantes y con metacaolín. Aunque ambos materiales tienen semejanzas en su estructura molecular, existen diferencias en sus características y propiedades. Los geopolímeros de cenizas volantes tienen una mayor proporción de fase no reactiva que los geopolímeros preparados con metacaolín (Duxson et al., 2007-3). La microestructura del geopolímero de metacaolín es más homogénea; está compuesta en su totalidad por una fase gel, con poca evidencia de material sin reaccionar (gel salpicado de partículas sin reaccionar). En cambio, aquellos geopolímeros preparados con cenizas volantes tienen la apariencia de una mezcla, con una fase gel que enlaza a fases no reactivas entre sí (Van Deventer et al., 2007). Estas fases no reactivas

pueden ser debidas a impurezas cristalinas de las cenizas volantes, fases amorfas que son insolubles en medio alcalino debido a su composición química, o fases amorfas que, aunque son relativamente solubles en medio alcalino, no han reaccionado debido a dificultades en la transferencia de materia (Fernández-Jiménez et al., 2005-3). De todas maneras, aunque los geopolímeros preparados con cenizas volantes son, en general más fuertes y duraderos que aquellos preparados con metacaolín, la fase gel de ambos materiales tiene una estructura molecular y una microestructura similares (Van Deventer et al., 2007).

### **II.3.5. Aplicaciones de los geopolímeros en el campo de la Estabilización/Solidificación de residuos**

La aplicación de la tecnología de la geopolimerización a la Estabilización/Solidificación (E/S) de residuos es relativamente nueva. Sin embargo, se han descrito algunas aplicaciones a escala de laboratorio relativas sobre todo a la estabilización de ciertos residuos radiactivos y de residuos con metales. A pesar de ello, los problemas asociados a la introducción de una nueva tecnología, hacen que aún no esté muy extendida su aplicación ni su comercialización, lo cual es un poco sorprendente ya que los geopolímeros presentan grandes perspectivas en este campo (Khale y Chaudhary, 2007). Esta tesis pretende realizar una aportación importante en este campo, contribuyendo a eliminar las barreras que dificultan el desarrollo de esta tecnología.

#### **II.3.5.1. Aplicación de los geopolímeros a la inmovilización de metales peligrosos. Estado del arte**

En este apartado se recoge un estado del arte sobre las publicaciones más recientes encontradas en la literatura científica en relación a la aplicación de los geopolímeros y productos similares a la E/S de residuos industriales.



En la inmovilización de metales pesados presentes en residuos peligrosos, los geopolímeros actúan en general de manera similar a los aglomerantes cementicios convencionales en términos de encapsulación, sin embargo, las propiedades físicas y químicas del producto de E/S final, el residuo estabilizado, pueden verse muy mejoradas gracias a las propiedades de los geopolímeros. Entre éstas cabe destacar las siguientes: resistencia al ataque ácido (que puede ser fundamental debido a la elevada solubilidad de los metales pesados a pH bajo), elevada integridad estructural (que permite mejorar la encapsulación), baja permeabilidad, alta durabilidad y gran resistencia a compresión (Davidovits y Comrie, 1998, Van Jaarsveld et al., 1997). La baja permeabilidad es la propiedad que probablemente puede verse más mejorada por el empleo de geopolímeros frente al uso de agentes cementantes convencionales. A su vez, dicha propiedad es una de las que más favorece la inmovilización de metales peligrosos (Davidovits, 1994). En relación a los mecanismos de inmovilización operantes al usar las técnicas geopoliméricas, se piensa que los cationes metálicos podrían estar ligados a la matriz tanto por razones físicas como químicas. Desde un punto de vista químico, los metales podrían estar enlazados a la matriz mediante enlaces químicos, o estar presentes en cavidades estructurales por un simple balance de cargas. Los metales también podrían permanecer físicamente atrapados en los intersticios de la matriz o ser microencapsulados como hidróxidos o como especies de silicato de cadena corta dentro de la fase amorfa del gel geopolimérico (Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-2), dificultándose así su difusión si los poros son muy pequeños (encapsulación total), o si los poros no están conectados con el exterior (Van Jaarsveld et al., 1998).

Van Jaarsveld y colaboradores han estudiado la inmovilización del plomo y cobre en matrices que utilizan cenizas volantes activadas alcalinamente y caolín o metacaolín como materiales fuente para la geopolimerización. En dichos estudios los autores han demostrado que la cinética de la lixiviación del plomo se corresponde con un mecanismo de difusión, concluyendo que la inmovilización del plomo en estos sistemas es una combinación de encapsulación física y reacción química, donde la adsorción juega también un importante papel (Van Jaarsveld et al., 1999, Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-1, Van Jaarsveld et al., 1998).

Palomo y sus colaboradores también han estudiado la inmovilización de ciertos metales (o semimetales) tales como Cr, Pb y As, utilizando cenizas volantes activadas

alcalinamente. Según los autores, la inmovilización del Pb es bastante efectiva, formándose un precipitado de silicato de plomo,  $Pb_3SiO_5$ , que es muy insoluble. También concluyen que la lixiviación de dicho metal esta gobernada por mecanismos de difusión. En relación al Cr, los autores han demostrado que este metal afecta a los mecanismos de activación de la ceniza volante para que se origine el gel geopolimérico y al proceso de endurecimiento de la masa resultante, porque en las mezclas analizadas se forma cromato sódico, que tiene una alta solubilidad. Con respecto al arsénico, el estudio ha puesto de manifiesto que las matrices preparadas con metacaolín retienen peor al arsénico que aquellas preparadas con cenizas volantes (Fernández-Jiménez et al., 2005-1, Palacios y Palomo, 2004, Palomo y Palacios, 2003). Estos estudios destacan también la importancia del hierro en la inmovilización del arsénico, cuando se usan geopolímeros basados en cenizas volantes, ya que en estas matrices geopoliméricas el As parece estar asociado a compuestos ricos en Fe (Fernández-Jiménez y et al., 2005-1).

La eficiencia de la retención de metales está muy relacionada con la porosidad, la distribución de tamaños de poro y la forma de los poros de las matrices. Algunos estudios relativos a la inmovilización de Cr (VI),  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  con escorias activadas alcalinamente evidencian que la microestructura y la composición de la escoria desempeñan un papel esencial en la inmovilización de dichos metales (Deja, 2002). También se ha comprobado que la forma en la que se encuentra el contaminante a inmovilizar es importante. En un estudio reciente sobre la inmovilización de residuos sintéticos preparados con Pb, Cd y Cr en forma de nitrato de plomo, nitrato de cadmio, cromato sódico y cromato plumboso (Zhang et al., 2008-1) se ha comprobado que el Pb se retiene mediante mecanismos químicos, es decir, por precipitación de algún compuesto poco soluble de Pb, posiblemente silicato de plomo. La inmovilización del Cd también depende fuertemente de la solubilidad de su hidróxido mientras que la estabilización del cromo resulta ineficiente. Para mejorar la estabilización del Cr, algunos autores han probado a reducir el Cr (VI) a Cr (III) con sulfuros (Zhang et al., 2008-2), mejorando en este caso su lixiviación. En este último caso también se ha comprobado que añadir el Cr (VI) en forma de sal soluble mejora el comportamiento lixivatorio, ya que permite una reducción más fácil del cromo hexavalente que en el caso de formas sólidas del Cr (VI) (Zhang et al., 2008-2).

La eficiencia de la inmovilización de metales mediante geopolímeros también depende en gran medida de la concentración de activadores alcalinos, y de la presencia de otros metales pesados en la matriz. En algunos estudios (Xu et al., 2006) sobre la estabilización mediante geopolímeros basados en metacaolín y cenizas volantes se ha demostrado que el Cd y el Cu son muy sensibles a la presencia de otros metales tales como el Pb y el Cr. En cambio, el Cr y el Pb sólo se ven ligeramente influenciados por los primeros.

Otros autores (Srivastava et al., 2008) han estudiado la estabilización de fangos de plantas de tratamiento de efluentes contaminados con metales (Fe, Zn, Pb, Ni y Mn), usando una combinación de métodos tradicionales (cemento Pórtland ordinario) con métodos geopoliméricos (cenizas volantes activadas con hidróxido sódico y silicato sódico). En dicho trabajo se ha observado que la lixiviación de los metales depende del pH y que el proceso está controlado por la solubilidad de sus hidróxidos. Los mayores porcentajes de retención (95-99 %) fueron obtenidos para Zn, Fe y Mn a un pH de 7, siendo el Ni (82 %) y el Pb (79 %), los metales con menores porcentajes de fijación en la matriz.

Entre otros trabajos cabe mencionar también el de Meng y Zheng (Meng y Zheng, 2010), autores que han estudiado la especiación del  $Pb^{2+}$  en matrices geopoliméricas basadas en cenizas volantes mediante una extracción secuencial y han comparado los resultados con la estabilización del mismo metal llevada a cabo usando matrices de cemento Pórtland, encontrando diferencias entre los mecanismos de estabilización del Pb en ambas matrices.

Muy recientemente se ha descrito la utilización de geopolímeros de cenizas volantes en la estabilización de Hg (Donatello et al., 2012). En este caso se trata de geopolímeros obtenidos por activación alcalina con NaOH de distintas cenizas volantes de la combustión de carbón, seguida de un curado a 85 °C durante 20 h. En el trabajo mencionado, primero se ha visto el grado de inmovilización del Hg aportado por las propias cenizas y posteriormente se ha estudiado la adición del metal en forma de  $HgCl_2$ , dopando la matriz geopolimérica hasta un nivel de 5000 ppm de Hg. Los resultados obtenidos mostraron niveles de inmovilización mayores del 97,3 %, determinados mediante los ensayos de lixiviación TCLP y UNE-EN 12457 (cumpliendo en este último caso el límite para la deposición en vertederos de residuos no

peligrosos). Según el estudio, la estabilización parece alcanzarse por la precipitación del Hg en formas muy insolubles de sulfuros de Hg, aunque tampoco se puede descartar una especiación en forma de HgO o de silicatos. En todo caso, los autores concluyen que la vía geopolimérica estudiada resulta muy útil para garantizar un elevado grado de inmovilización de metales peligrosos como el Hg.

En otro estudio reciente (Li et al., 2010) se han investigado tres clases de materiales geopoliméricos: geopolímeros basados en metacaolín, geopolímeros basados en cenizas volantes y sistemas híbridos obtenidos mezclando geopolímeros y cemento, como sistemas aplicables a la E/S de metales pesados y metales radiactivos. La eficiencia de dichos sistemas se ha estudiado en residuos simulados utilizando sales metálicas en forma de nitratos mediante tests de lixiviación en agua, alcanzándose valores de inmovilización por encima del 99,8 %. Los sistemas mixtos de CPO y geopolímeros fueron los que en este estudio mostraron una mayor eficiencia de inmovilización de Cu y Pb. En general, el orden de estabilización de los metales estudiados fue: Cu<Zn<Ni<Cd<Pb. También se encontró una buena correlación entre el grado de inmovilización y el radio iónico de los metales. Por lo que respecta a los metales radiactivos, la lixiviablez en general y las fracciones acumuladas en los lixiviados fueron siempre mayores en el caso del Cs que en el del Sr, poniendo de manifiesto la mayor dificultad para la estabilización del primero.

En una investigación (Ekaputri et al., 2010) en la que se ha pretendido crear barreras artificiales mediante el tratamiento alcalino con NaOH y NaSil de pilas de cenizas volantes, se ha estudiado también la lixiviablez del boro. En dicho estudio se ha podido comprobar que la inyección de la solución alcalina activadora sobre la pila de ceniza es capaz de producir una autobarrera protectora capaz de resistir la lixiviación de las cenizas en polvo que se encuentran por debajo de la pasta endurecida, pero no puede retener el B liberado por la propia barrera. Los ensayos de lixiviación realizados al material endurecido han puesto de manifiesto la prácticamente total liberación del boro de la superficie de la barrera.

En este campo se ha publicado también recientemente la preparación de geopolímeros de cenizas volantes de carbón empleando una solución residual de aluminato sódico para producir una matriz capaz de conseguir la estabilización de residuos peligrosos. Los autores (Nugteren et al., 2011) describen unos resultados

preliminares prometedores en la estabilización del Pb de una escoria proveniente de procesos de reciclado de baterías de automóviles.

En un artículo reciente (Guo y Shi, 2011) se ha descrito el comportamiento lixiviatorio de Pb, Cr y Hg añadidos (250 ppm de Cr y Pb y 100 ppm de Hg) a una matriz geopolimérica en forma de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{HgO}$ , cuyo precursor es una ceniza volante clase C (rica en Ca), a la que en algunos casos se le han añadido otros residuos, entre los que se encuentra un yeso FGD. El activador alcalino ha sido una mezcla de NaSil y NaOH. En este estudio los resultados de la lixiviación TCLP pusieron de manifiesto concentraciones en los lixiviados por debajo de los límites de la USEPA para los tres metales y unos porcentajes de inmovilización del 96,0-99,9 %. Asimismo, en el trabajo se ha llevado a cabo un test de lixiviación dinámico, tipo tanque, en el que las concentraciones medidas acumuladas a los 16 días han sido:  $\text{Pb}^{2+} < 1,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Cr}^{6+} < 3,25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $\text{Hg}^{2+} < 4,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

El mecanismo de la estabilización del Ni procedente de un lodo sintético que contiene hidróxido de Ni en geopolímeros de cenizas volantes ha sido estudiado por Liu y Wang (Liu y Wang, 2010) usando técnicas XPS y FTIR. Los autores han estudiado además el efecto del Ni sobre la lixivabilidad del Si y Al de la matriz geopolimérica, observando que ésta se reduce considerablemente tras la adición a la mezcla de un 0,25 % en peso del lodo. En el trabajo se proporcionan datos sobre la concentración del Ni en los lixiviados ( $5,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y sobre el grado de inmovilización alcanzado para dicho metal (99,8 %). Según los autores el  $\text{Ni}^{2+}$  se incorpora con facilidad a la pasta geopolimérica y participa de alguna manera en la polimerización de las unidades de silicato.

Zhu y Lu (Zhu y Lu, 2010) han estudiado la utilización de matrices geopoliméricas constituidas por mezclas de metacaolín, cenizas volantes y humo de sílice (silica fume) activadas con NaSil, a las que se les ha adicionado  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Pb}^{2+}$  añadidos a las mezclas para ver la compatibilidad de dichos metales en la mezcla hasta un 2 %. Se han estudiado propiedades de los geopolímeros tales como trabajabilidad y resistencia mecánica, observándose que esta última se incrementa en presencia de metales.

Existen otros tipos diferentes de estudios sobre la aplicación de geopolímeros a la E/S de metales peligrosos, donde los metales a investigar son aportados por la propia materia prima precursora de la reacción de geopolimerización. En este tema, Bankowski y sus colaboradores, han estudiado la estabilización de cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón en matrices geopoliméricas donde la ceniza es también el precursor geopolimérico. Los resultados demuestran que los geopolímeros son eficaces en la reducción de la velocidad de lixiviación de algunos de los metales/semi-metales presentes en dichas cenizas, tales como As, Se, Sr y Ba (Bankowski et al., 2004-1, Bankowski et al., 2004-2). Otro trabajo interesante en este sentido es el de Izquierdo y colaboradores (Izquierdo et al., 2010), en el que se describe la preparación de geopolímeros a partir de cenizas de co-combustión y escorias de alto horno, activadas con silicato potásico y su curado a temperatura ambiente en contacto con o aislados de la atmósfera (sistemas abierto y cerrado respectivamente), para estudiar la influencia de esta variable en las propiedades de los productos obtenidos. El curado en sistema abierto produce sólidos que manifiestan una exaltada lixiviación de elementos en forma de oxianiones, mientras que el sistema cerrado produce sólidos menos porosos que reducen o retardan la lixiviación de oxianiones. Otros elementos traza contaminantes tales como Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Pb, Sn, Th, U, Y, Zr y otras tierras raras, resultan en cambio bastante bien inmovilizados en ambos sistemas, independientemente de las condiciones de curado. También se ha publicado la utilización de cenizas procedentes de la combustión de petróleo de esquistos (oil shale) como material precursor de geopolímeros, habiéndose descrito la movilidad de los metales presentes en dichas cenizas mediante la lixiviación de los geopolímeros obtenidos (Kirso et al., 2010). En este estudio se menciona una liberación despreciable (0,1 % o menos) de metales tales como V, Mn, Zn, Pb, Ni y Co, mientras que otros presentan una movilidad intermedia: Cu (0,5-1,0 %), Cr y Cd (2,5-3,1 %).

En estudios recientes (Provis et al., 2009, Rose et al., 2010) sobre matrices de geopolímeros de cenizas volantes, realizados utilizando técnicas analíticas instrumentales muy potentes tales como una nanosonda de alta resolución por fluorescencia de rayos X, se ha podido comprobar que el Cr y el Fe se encuentran fuertemente correlacionados en la ceniza y en el geopolímero (el cromo en la ceniza se encuentra en forma de Cr (III) dentro de una fase de ferrita espinela), permaneciendo ligados a las partículas de ceniza que no han reaccionado para formar

el geopolímero (ambos metales se encuentran en las regiones del geopolímero en las que se pueden identificar las partículas de ceniza que no han reaccionado). Según los autores, el dato de que el cromo aparezca localizado junto a las cenizas volantes en lugar de estar disperso por el gel geopolimérico indica que es poco probable que este elemento (en la forma en que se encuentra) pueda ser liberado desde el geopolímero hacia el medio ambiente, de forma problemática.

Un tipo de estudio diferente (Al-Zboon et al., 2011), aunque relacionado, se refiere a la utilización de un geopolímero de cenizas volantes de la combustión del carbón como adsorbente para la eliminación de Pb de aguas residuales. Según el mismo, la eficiencia de la separación aumenta con la dosis de geopolímero, el tiempo de contacto, la temperatura y con la concentración inicial de Pb. Las condiciones óptimas de eliminación del metal se observaron a pH 5. También se llevó a cabo un estudio de la isoterma de adsorción, encontrándose que el proceso de adsorción es endotérmico y por ello más favorable a elevada temperatura.

Un artículo interesante (Tavor et al., 2010) se refiere a la utilización de geopolímeros para la estabilización de los contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en un agua residual procedente de la industria farmacéutica. Se trata de geopolímeros de cenizas volantes en cuya preparación se ha utilizado el agua residual contaminada. En el estudio se ha examinado la lixiviación de compuestos orgánicos, empleando ensayos no estándar de lixiviación con agua, un test tipo tanque y otro de extracción simple a las probetas molidas, habiéndose encontrado que ésta es despreciable, con valores alrededor del 0,2 % (medido como carbono orgánico total y carbono total), comparables a los que se obtienen cuando se utiliza un agua limpia en la preparación de los geopolímeros.

Los mismos autores (Tavor et al., 2007) han estudiado la idoneidad de sendas matrices geopoliméricas, una basada en cenizas volantes y otra en metacaolín, para la estabilización de un agua residual simulada que contiene fenol. Además, tanto en este estudio como en el comentado anteriormente, los autores describen la influencia del fenol y de los componentes orgánicos disueltos en el agua en las propiedades de resistencia mecánica de los geopolímeros obtenidos. Así, se ha encontrado que la adición de fenol al sistema geopolimérico basado en cenizas volantes produjo a los 28 días una resistencia a compresión de unos 70-85 MPa, similar a la obtenida en

ausencia de fenol, aunque en los comienzos del proceso la resistencia a compresión de los geopolímeros con fenol fue menor. Por lo que respecta a la lixiviación del fenol, ésta únicamente fue apreciable, en el caso de los geopolímeros de cenizas volantes, cuando su concentración en la solución acuosa original estaba próxima a la saturación. Los resultados fueron algo peores (menores resistencias y mayor lixiviación) en el caso de los geopolímeros basados en metacaolín.

### **II.3.5.2. Estabilización de cenizas de incineradoras**

Diferentes estudios se refieren a la E/S de cenizas de incineradoras de residuos municipales (cenizas MSWI) que, al contrario que las cenizas de la combustión del carbón, suelen contener cantidades importantes de contaminantes tales como metales pesados y compuestos orgánicos, en matrices geopoliméricas en las que las propias cenizas pueden ser utilizadas como precursores geopoliméricos por su contenido de silicio y aluminio. En este campo merece la pena destacar los trabajos de Lancellotti y colaboradores. Así, en estudios llevados a cabo por dichos autores (Lancellotti et al., 2010, Barbieri et al., 2010) se han ensayado geopolímeros producidos por activación alcalina (con NaOH y NaSil) de metacaolín y curado a temperatura ambiente, añadiendo a las mezclas un 20 % de cenizas MSWI procedentes de electrofiltros y filtros de tejido. La lixiviación en agua (UNE-EN 12457) de los sólidos E/S obtenidos ha permitido comprobar en este caso que la liberación de metales (Cr, Cd, Ni, Cu y Pb) se encuentra por debajo de los límites impuestos por la normativa italiana para vertederos de residuos no peligrosos.

Otro de los estudios más completos publicados en este campo es el de Zheng y colaboradores (Zheng et al., 2010) en el que se han preparado geopolímeros a partir de una ceniza MSWI procedente de un filtro de mangas tras un proceso semi-seco de tratamiento del gas con cal. La ceniza se ha activado con NaOH y NaSil y los geopolímeros obtenidos se han curado a temperatura ambiente. En el trabajo llevado a cabo se ha estudiado la influencia de la dosificación del activador alcalino y de la relación Si/Al sobre la resistencia a compresión del geopolímero. Además, los autores han realizado un estudio cinético de la lixiviación empleando un test de lixiviación



estático para monolitos, tratando de dilucidar los mecanismos de estabilización de Cr, Cu y Zn en la matriz geopolimérica.

En otro trabajo (Andini et al., 2010), una ceniza de incineradora de residuos domésticos y comerciales se ha estabilizado mediante geopolímeros producidos con las cenizas volantes de la combustión del carbón. Se han obtenido productos monolíticos con cenizas MSWI tal como se reciben y después de un lavado de las mismas para eliminar cloruros. Los sistemas basados en geopolímeros mostraron un comportamiento menos sensible a la presencia de cloruros y sulfatos en la ceniza MSWI que los sistemas cementicios tradicionales (con CPO). En cambio la microestructura si se vio muy afectada por la presencia de sales solubles.

Un trabajo similar ha sido publicado también por Zheng y colaboradores (Zheng et al., 2011), quienes han estudiado la influencia del lavado previo con agua de la ceniza MSWI antes de su E/S mediante geopolimerización. En este caso los geopolímeros se han preparado empleando únicamente la ceniza MSWI como precursor y NaSil y NaOH como activadores. Los autores describen que el lavado previo promueve que se alcancen mayores resistencias mecánicas a corto y a largo plazo, comparando esta situación con los casos en los que no se ha lavado la ceniza. Además, los sólidos E/S obtenidos con la ceniza lavada no mostraron signos de deterioro tras su lixiviación en el ensayo del tanque, hecho que les ocurrió a los sólidos homólogos de la ceniza sin lavar, los cuales mostraron grietas perfectamente apreciables a simple vista. Por último, un estudio realizado mediante fotometría de infrarrojos llevado a cabo por los autores sugiere que los sólidos geopoliméricos obtenidos con la ceniza lavada pueden proporcionar una encapsulación química más estable para metales pesados que sus homólogos sin lavar.

Un sistema geopolimérico formado por metacaolín y la propia ceniza MSWI que se pretende inmovilizar, activados por NaSil y NaOH, con un curado a temperatura ambiente en diferentes condiciones de humedad relativa, ha demostrado ser eficaz para la estabilización de los metales pesados presentes en la ceniza, alcanzándose, tras un curado de 7 días con una humedad relativa del 60 %, las siguientes concentraciones de Pb, Zn, Cu y Cr en los lixiviados en agua (L/S = 10) de los sólidos E/S geopoliméricos:  $0,0230 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $0,186 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $0,231 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , y  $6,56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,

respectivamente, valores que suponen una reducción mayor del 90 % comparados con los correspondientes a la ceniza MSWI original (Jin et al., 2011).

Mezclas de ceniza MSWI y caolín se han activado también con KOH para preparar distintas matrices geopoliméricas. Según los autores (Xie et al., 2010), los resultados de la lixiviación TCLP pusieron de manifiesto que dichas matrices tienen excelentes cualidades para la inmovilización de metales pesados.

Finalmente, en otro interesante artículo (Shirley y Black, 2011) se describe el potencial de geopolímeros obtenidos por activación alcalina de cenizas volantes de co-combustión de carbón pulverizado y biomasa con una solución de NaOH residual que contienen alúmina disuelta, para la estabilización de residuos procedentes del sistema de control de la polución del aire de una incineradora de residuos. Dicho potencial se ha evaluado a la vista de las concentraciones lixiviadas de cloruros, sulfatos y sólidos disueltos totales y de la resistencia a compresión de los sólidos E/S, comparando ambos tipos de variables con los límites indicados en los criterios de aceptación de residuos en vertederos de residuos peligrosos estables no reactivos según la normativa aplicable para Inglaterra y Gales. Los resultados evidenciaron un cierto potencial para dichas matrices, aunque no se pudieron cumplir los límites para cloruros, lo que parece hacer necesaria la utilización de algún pre-tratamiento de lavado.

### **II.3.5.3. Estabilización de residuos radiactivos**

En la pasada década la geopolimerización ha ido surgiendo como una posible solución tecnológica para la estabilización e inmovilización de materiales residuales radiactivos, siendo en estos momentos una clara alternativa al cemento Pórtland.

Así, en la bibliografía aparece descrita una investigación en la que se ha llevado a cabo la E/S de fangos contaminados por productos de las series U-238 y U-235, As y una mezcla de hidrocarburos (Hermann et al., 1999). En estudios como este se indican las condiciones mínimas exigidas a la inertización de fangos radiactivos, como son una encapsulación eficaz, de forma que no se produzca la lixiviación de metales, y

una elevada estabilidad estructural frente a condiciones medioambientales adversas, como por ejemplo rápidos cambios de temperatura y humedad, agresiones químicas y/o biológicas o estrés mecánico, para que se garantice la seguridad y se minimicen los riesgos de una expansión incontrolada de la contaminación.

Khalil y Merz (Khalil y Merz, 1994) han estudiado la E/S de residuos que contienen Cs, Mo y Sr mediante geopolímeros comerciales. Los resultados indican que el Sr resulta bastante bien inmovilizado, pero el Cs lixivia rápidamente en agua.

Perera (Perera et al., 2004, Perera et al., 2006) ha estudiado ampliamente la estabilización de Cs y Sr, adicionados en forma de nitratos o hidróxidos a geopolímeros basados en cenizas volantes y en metacaolín. Los resultados muestran que los geopolímeros basados en cenizas volantes sólo consiguen inmovilizar hasta un 1 % del Cs y del Sr. Además, los grados de inmovilización alcanzados en los geopolímeros de metacaolín son menores que los de cenizas volantes. También se ha observado que el Cs se encuentra más asociado a la fase amorfa que a las fases cristalinas minoritarias del geopolímero, mientras que el Sr se encuentra en las dos fases.

Fernández-Jiménez (Fernández-Jiménez et al., 2005-2) ha estudiado la inmovilización del Cs en matrices de cenizas volantes activadas alcalinamente usando NaOH 8M. En el estudio se ha observado que la presencia de Cs no afecta a la resistencia mecánica o a la microestructura; también se aprecian bajas concentraciones del metal en los lixiviados TCLP. Los análisis microestructurales sugieren que el Cs es retenido principalmente mediante enlaces químicos, más que mediante encapsulación física. Palomo y López de la Fuente (Palomo y López de la Fuente, 2003) han estudiado también la estabilización del boro usando cenizas activadas alcalinamente y métodos tradicionales que usan cemento Pórtland y cal, y han demostrado que la eficiencia de inmovilización es mayor con el primer método que con el segundo.

En otros estudios (Chervonnyi y Chervonnaya, 2003), se han estabilizado residuos radiactivos de baja actividad usando cenizas activadas alcalinamente y cemento Pórtland, comprobándose la efectividad de las primeras para inmovilizar Sr. El estudio realizado pone de manifiesto las ventajas que tiene la tecnología de la

geopolimerización frente al cemento Pórtland desde un punto de vista, tanto económico, debido al ahorro de energía y materiales, como medioambiental, por ser un proceso seguro que no produce residuos líquidos y no involucra etapas a alta temperatura con materiales radiactivos.

Dos de los principales contaminantes de interés en residuos radiactivos salinos de baja actividad son el tecnecio (Tc-99) y el yodo (I-129). Ambos elementos son bastante solubles y lo mismo le pasa al Cs (Cs-137). Además de los anteriores, dicho residuo salino suele contener también distintos metales peligrosos. Uno de los tratamientos aplicados a este tipo de residuos consiste en el tratamiento térmico de la solución salina con arcillas para producir un mineral granular de naturaleza aluminosilicato que atrape a los contaminantes de interés. Para que finalmente el producto pueda ser admitido en un vertedero adecuado, el mineral obtenido en la primera fase se trata a continuación con distintos aglomerantes para obtener unas formas residuales aceptables. En el trabajo que se describe (Cozzi et al., 2011) se prepararon mezclas simulando la composición de los residuos radiactivos salinos, utilizando Cd, I y Re como sustituto del tecnecio y otros contaminantes entre los que se encuentran metales tales como, As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb y Se. Dichas mezclas se trataron primero con metacaolín y carbón a 700-750 °C y posteriormente el sólido resultante se encapsuló en una matriz de geopolímero basada en cenizas volantes clase F, usando NaSil y NaOH como activadores. Para estudiar la movilidad de los contaminantes, los sólidos obtenidos se analizaron utilizando dos tests de lixiviación el PCT (ASTM Test de Consistencia de Producto) y el TCLP, observándose que el geopolímero final no sobrepasó en ningún caso los límites TCLP de ninguno de los contaminantes regulados.

## **OBJETIVOS Y ALCANCE**



### III. OBJETIVOS Y ALCANCE

El objetivo principal de esta tesis ha sido el estudio de las propiedades de los cementos geopoliméricos o geopolímeros, en particular aquellos basados en cenizas volantes de la combustión del carbón, y de sus posibles aplicaciones, fundamentalmente en el campo de la Estabilización/Solidificación (E/S) de residuos industriales peligrosos.

Los geopolímeros son unos nuevos materiales que en principio, por sus buenas propiedades, tales como por ejemplo su elevada integridad estructural, baja permeabilidad, alta resistencia mecánica y otras, resultan idóneos para el tratamiento de residuos peligrosos que contienen metales pesados, por el importante grado de encapsulamiento de dichos metales que pueden alcanzar. Además de las propiedades anteriores, los geopolímeros pueden aportar también otras características que favorezcan la inmovilización y retención de los metales en el seno de la matriz geopolimérica.

El grupo de investigación en el que se inscribe la presente tesis doctoral posee una larga experiencia en el campo de la E/S de residuos peligrosos con metales. Dicha experiencia surge de la utilización de cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón pulverizado en centrales térmicas como componente fundamental en mezclas aglomerantes utilizadas para conseguir la estabilización de distintos metales peligrosos. Es de sobra conocida la capacidad de algunas cenizas por sí solas y de otras combinadas con cal o con cemento Pórtland para conseguir, mediante la reacción puzolánica, los objetivos de la E/S, y por ello existen en el mercado muchos sistemas de E/S basados en cenizas que son utilizados con éxito para la estabilización de residuos con metales.

En un intento por mejorar el grado de inmovilización de algunos metales pesados y de profundizar en los mecanismos de estabilización de los sistemas de E/S basados en cenizas volantes, el grupo de investigación mencionado ha procedido recientemente a investigar la posible mejora de la ceniza volante en su papel como agente aglomerante en E/S, tras el ataque hidrotérmico alcalino de la ceniza y su conversión parcial en zeolita. Las zeolitas sintéticas obtenidas por esta vía, como sus homólogas naturales, presentan una mayor o menor capacidad de intercambio

catiónico y de retención de metales, que depende de la ceniza de partida y de las condiciones del ataque, y por esa razón se pensó en su utilización en el campo de la E/S de residuos con metales. La comparación entre los estabilizados de un mismo residuo empleando como aglomerante la misma ceniza volante, sin atacar y atacada, es decir parcialmente zeolitizada, ha puesto de manifiesto una mejora en la estabilización de algunos metales pesados, como es el caso del Pb, en el caso de la ceniza que ha sufrido el ataque alcalino y la zeolitización parcial.

Con estos antecedentes, el paso de las zeolitas a los geopolímeros ha resultado previsible. Como se ha indicado anteriormente, el objetivo principal de esta tesis ha sido el estudio de las posibilidades de las matrices geopoliméricas obtenidas a partir de determinadas cenizas volantes de la combustión del carbón en el campo de la Estabilización/Solidificación (E/S) de residuos industriales que contienen metales peligrosos. Los geopolímeros son unos materiales con muchas propiedades semejantes a las de las zeolitas, y esto es especialmente cierto en aquellos casos en los que un mismo precursor, una ceniza volante, se utiliza, en sistemas reaccionantes diferentes, pero que tienen en común el requerir un ataque alcalino del precursor, para la síntesis de ambos materiales. De hecho, se suele considerar que las principales diferencias entre ambos materiales son debidas al grado de cristalinidad de uno y otro, y por eso, de forma simplificada, se dice que los geopolímeros son la versión amorfa, no cristalina, de las zeolitas. Si se unen las propiedades de encapsulamiento de los geopolímeros a sus posibilidades de retención de metales como consecuencia de la “zeolitización” producida en la reacción geopolimérica, es fácil comprender el amplio rango de posibilidades que se ofrece a los geopolímeros en el campo de la estabilización de residuos industriales.

Existen algunos antecedentes sobre la utilización de los geopolímeros en el campo de la E/S de residuos, la mayoría de las veces tratando de estabilizar residuos simulados. En esta tesis se ha estudiado la aplicación de distintos materiales geopoliméricos generados a partir de un residuo producido en ingentes cantidades, como es el caso de las cenizas volantes de la combustión de carbón pulverizado en centrales térmicas (que por esta vía pueden tener también una nueva oportunidad de reciclado), a la E/S de dos residuos industriales reales, dos residuos complejos, que son un buen exponente del problema que se plantea con la estabilización o inmovilización de los residuos que contienen metales peligrosos.



Uno de los residuos a estabilizar es un polvo de acería (al que aquí se ha denominado EAFD), un sólido pulverulento procedente del sistema de colección de la materia particulada generada en hornos de arco eléctrico de producción de acero. El polvo de acería contiene una gran variedad de metales pesados, especialmente Zn, Pb, Cr y Cd, algunos de ellos en una proporción apreciable, razón por la que se suele considerar un residuo difícil de estabilizar. Este residuo puede considerarse representativo de los residuos peligrosos producidos por el sector industrial siderometalúrgico.

El otro residuo peligroso cuya estabilización también se ha estudiado en esta tesis es una ceniza procedente del sistema de control de las emisiones gaseosas de una incineradora de residuos sólidos urbanos. Las cenizas de incineradora son uno de los importantes problemas a los que tienen que enfrentarse los sistemas de tratamiento térmico de este voluminoso grupo de residuos, actualmente denominados Residuos Domésticos y Comerciales. Cualquier mejora en la gestión de estas cenizas, como la perseguida en esta tesis, redundará en un mayor grado de aceptación social de dichos sistemas de eliminación/valorización.

En primer lugar se ha realizado un estudio preliminar sobre las posibilidades de distintas cenizas como precursores para la síntesis de geopolímeros, cubriendo un amplio espectro de cenizas correspondientes a distintos combustibles originales (carbones de distinta procedencia, diferentes clases de biomasa y mezclas de ambos tipos), y distintos procesos térmicos (combustión y gasificación), tras el cual se han seleccionado dos cenizas volantes producidas en grandes cantidades, con unas cualidades adecuadas para ser utilizadas en la fabricación de geopolímeros, que pueden considerarse representativas de las cenizas volantes producidas en las centrales térmicas de carbón españolas. Una de ellas es la ceniza de la central de Los Barrios (Cádiz), originada en la combustión de carbones pulverizados de importación de gran calidad, y la otra, la ceniza de la central de Compostilla (León), obtenida como consecuencia de la co-combustión de carbones nacionales y coque de petróleo.

En el estudio de los geopolímeros de las dos cenizas volantes seleccionadas se ha prestado especial interés a la naturaleza de la solución alcalina activadora. Así, se han sintetizado geopolímeros de ambas cenizas empleando distintos sistemas: con silicato soluble (silicatos sódico y potásico), con hidróxidos (sódico y potásico) y

combinaciones de silicato sódico con hidróxido sódico y silicato potásico con hidróxido potásico, para aumentar, respectivamente, las proporciones Na/Si y K/Si en las soluciones activadoras. Además, se han ensayado otros aditivos frecuentemente utilizados en la síntesis de geopolímeros, tales como escorias de alto horno y escorias metalúrgicas. También se ha estudiado la repercusión de las condiciones de curado sobre las propiedades de los materiales, habiéndose definido dos condiciones de curado: curado a temperatura ambiente y curado en una estufa a 60 °C. Otro factor que puede influir de forma significativa en la síntesis de geopolímeros y establecer diferencias entre unos precursores y otros es el tamaño de partícula del precursor, por esa razón se ha estudiado la influencia de la granulometría de la ceniza volante sobre las características de sus geopolímeros, empleando para ello distintas fracciones de una misma ceniza volante. El grado de éxito alcanzado en la síntesis de los geopolímeros se ha juzgado por las características de los productos curados, fundamentalmente por el valor de su resistencia a compresión. Además, se ha medido la porosidad total y la distribución de tamaños de poro de los sólidos geopoliméricos y se ha intentado correlacionar dichas magnitudes con la resistencia a compresión de los sólidos.

Para la estabilización/solidificación del polvo de acería, se han preparado distintas mezclas geopoliméricas empleando como precursor y componente principal la ceniza volante de Los Barrios, activada con las soluciones en base silicato soluble o hidróxido descritas anteriormente, usando además otros constituyentes tales como caolín, metacaolín, escorias de alto horno y escorias metalúrgicas, para ver la repercusión de los mismos en el proceso de E/S. Con el mismo fin, se han estudiado además tres condiciones de curado de los sólidos E/S: a temperatura ambiente en el laboratorio, en horno a 60 °C y en cámara saturada de humedad. Los sólidos se han sometido al ensayo de resistencia a compresión y a distintos ensayos normalizados de lixiviación (UNE-EN 12457-4, TCLP, NEN 7341, NEN 7345 y GANC), en un estudio completo de dicho fenómeno, para así poder evaluar mejor la eficacia alcanzada en la inmovilización de los cuatro metales estudiados: Zn, Pb, Cr y Cd. Con fines comparativos se han preparado también sólidos E/S del mismo residuo siderúrgico, pero usando aglomerantes hidráulicos convencionales, como el cemento Pórtland ordinario y la cal.

Para completar el estudio de la E/S del polvo de acería en matrices geopoliméricas de la ceniza de Los Barrios, tras la experimentación realizada a escala de laboratorio se ha llevado a cabo un desarrollo del proceso a mayor escala, en el que se ha ensayado una composición seleccionada en los estudios previos de laboratorio, con la idea de avanzar en el camino hacia la definición de una planta industrial de E/S basada en geopolímeros de cenizas volantes. En este apartado se ha tratado de definir una secuencia óptima de mezcla de los distintos componentes y estudiar la influencia de otras variables con gran repercusión en el proceso de mezcla a mayor escala, como el tiempo, y la intensidad y velocidad de mezclado.

Las estabilizaciones de Zn, Pb y Cd suelen mostrar una fuerte dependencia de la alcalinidad de la mezcla, cuando se emplean sistemas E/S tradicionales, sin embargo, el Cr muestra un comportamiento bastante diferente. Con el fin de contribuir a aclarar el mecanismo de estabilización del cromo en las matrices geopoliméricas estudiadas, se ha llevado a cabo un estudio de E/S realizado a residuos simulados con cromo en sus dos formas habituales, las formas trivalente y hexavalente, en diferentes matrices, lo que ha implicado la determinación de algunas características redox y ácido-base existentes en la matriz del estabilizado.

Finalmente, también se han preparado sólidos estabilizados del polvo de acería, usando las mismas composiciones geopoliméricas ensayadas con la ceniza volante de Los Barrios, sustituyéndola por la ceniza de la Central Térmica de Compostilla, para ver la influencia de la naturaleza de la ceniza sobre la estabilización del residuo.

Tras el estudio de la E/S del polvo de acería realizado usando distintos geopolímeros basados en la ceniza volante de Los Barrios, y teniendo en cuenta los antecedentes antes comentados sobre el uso de las cenizas zeolitizadas como agentes de E/S, se ha procedido a realizar un estudio de estabilización en un sistema similar al anterior, misma ceniza de Los Barrios y mismo residuo siderúrgico, empleando la ceniza sometida previamente a un ataque hidrotérmico alcalino, con vistas a provocar la zeolitización de la ceniza. El objetivo perseguido con este pretratamiento ha sido la mejora del proceso de inmovilización, lo que se podrá juzgar al comparar las dos variantes estudiadas (ceniza atacada y sin atacar).

Una cuestión relevante en el campo de la E/S de residuos se refiere a la evolución con el tiempo de los sólidos E/S. Frecuentemente, el grado de eficacia alcanzado por un proceso de E/S se determina tras 28 días de curado de los estabilizados mediante ensayos de resistencia mecánica de los mismos, de manera que los sólidos tienen que alcanzar una mínima resistencia a compresión, y mediante ensayos de lixiviación, con los que se mide el grado de inmovilización de los componentes peligrosos de un residuo, comprobando el cumplimiento de unos límites de concentración de dichos componentes en el lixiviado. Sin embargo, con el paso del tiempo y en función de las condiciones ambientales a las que hayan sido expuestos, los sólidos E/S sufren una serie de transformaciones que, en algunos casos, pueden alterar significativamente (mejorando o empeorando) sus propiedades mecánicas y/o lixiviantes. Por ello, a los sólidos E/S preparados en esta tesis se les ha realizado un estudio de la evolución con el tiempo, midiendo los parámetros antes mencionados en dos tiempos determinados, a los 28 días de curado y a los 18 meses. Dentro de este mismo tipo de cuestiones, a algunos sólidos E/S seleccionados se les ha realizado un ensayo de carbonatación acelerada para ver si este proceso que sufren lentamente en el medio natural los sólidos E/S una vez depositados en su lugar de destino final, puede afectar, positiva o negativamente, a las características mecánicas y a la capacidad de retención de los metales en una matriz geopolimérica.

Por último, se ha estudiado la estabilización/solidificación del otro residuo peligroso seleccionado, una ceniza procedente del sistema de control de la polución de una incineradora de residuos sólidos urbanos. El residuo se ha estabilizado utilizando también distintos sistemas basados en las cenizas volantes de la central térmica de Los Barrios, llevándose a cabo con el mismo un estudio en paralelo al efectuado con el polvo de acería, aunque de menor extensión. Con dicho estudio se ha pretendido comprobar las posibilidades de la geopolimerización en su aplicación a la E/S de otro residuo bastante diferente al polvo de acería, de manera que, en lugar de un estudio centrado en la estabilización de los cuatro metales peligrosos principalmente presentes en el EAFD, como son Zn, Pb, Cr y Cd, se ha llevado a cabo un estudio más amplio de los potenciales problemas medioambientales de las cenizas de incineradora, haciendo especial énfasis en algunos metales y semimetales presentes en pequeña proporción en el residuo, como As, Mo, Sb o Se, pero con grandes dificultades para ser retenidos en cualquier sistema de E/S.

En resumen, con la Tesis que aquí se presenta se ha pretendido aportar soluciones que mejoren la gestión actual de determinados residuos industriales y realizar una contribución relevante a la mejora de la calidad medioambiental en general, ya que en la misma algunos materiales residuales, como la ceniza volante procedente de la combustión de carbón pulverizado en centrales térmicas, además de ser reutilizados y dejar por tanto de ser considerados residuos, pueden convertirse en productos innovadores, con valor añadido. Además, a nivel global, las emisiones de gases de efecto invernadero pueden verse reducidas como consecuencia del uso de materiales geopoliméricos como los estudiados, en lugar de otros materiales cementicios tradicionales a los que pretenden sustituir (hay que recordar que la fabricación de cementos geopoliméricos emite un 80 % menos de CO<sub>2</sub> que la fabricación de cemento Pórtland) y, finalmente, materiales compuestos geopoliméricos como los descritos en esta Memoria pueden ser utilizados de cara a una estabilización e inmovilización segura de residuos peligrosos.



## **MATERIALES Y MÉTODOS**





## **IV. MATERIALES Y MÉTODOS**

Este capítulo aborda la descripción de las diferentes experiencias y ensayos realizados para la caracterización de los distintos materiales empleados para la preparación de los geopolímeros: residuos, reactivos y aditivos, así como para el estudio y la evaluación de los distintos procesos de estabilización/solidificación de residuos desarrollados.

### **IV.1. MATERIALES**

En este apartado se van a detallar todos los materiales utilizados en la síntesis de los geopolímeros y en la estabilización/solidificación de los residuos.

#### **IV.1.1. Cenizas volantes**

Las cenizas volantes estudiadas proceden de diferentes instalaciones en las que distintos combustibles se han sometido a diferentes procesos de combustión y gasificación. En la Tabla IV.1 se muestran los detalles de cada una de las cenizas estudiadas. Las muestras han sido suministradas por ISSEP (Institut Scientifique de Service Public, Lieja, Bélgica), ENDESA, CSIC (Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Barcelona) y TUD (Technische Universiteit Delft, Delft, Holanda) y se han denominado de acuerdo con el nombre de dichas instituciones, salvo la suministrada por ENDESA, que se ha denominado AICIA (Asociación de Investigación y Cooperación Industrial de Andalucía).

**Tabla IV.1. Cenizas volantes estudiadas**

Ceniza	Procedencia/Combustible	Procedencia	Combustión	T (°C)
AICIA	Carbón	Central Térmica Los Barrios	CCP	1500
CSIC 1	Carbón	Central Térmica Narcea Grupo III	CCP	1500
CSIC 2	Carbón	Central Térmica Teruel Grupo III	CCP	1500
CSIC 3	Coque de petróleo (24 %)+Carbón (76 %)	Central Térmica Compostilla Grupo III	CCP	1500
CSIC 4	Coque de petróleo (4 %)+Carbón (96 %)	Central Térmica Compostilla Grupo IV	CCP	1500
CSIC 5	Coque de petróleo (50 %)+Carbón (50 %)	Central GICC Elcogas	GICC	1600
TUD 1	Carbón (86 %) + Pellets de madera (11 %) + Palmera (3 %)	ESSENT (Central térmica Amer)	CCP	1400-1500
TUD 2	Carbón (90 %) + Pulpa de aceituna (10 %)		CCP	1400-1500
TUD 3	Carbón	PROYECTO SILEX (Alcalinas)	CCP	1500
TUD 4	Carbón	PROYECTO SILEX (Neutras)	CCP	1500
TUD 5	Carbón	PROYECTO SILEX (Ácidas)	CCP	1500
ISSEP 1	Estériles de carbón (54,6 %) + Pellets de madera (45,8 %)		CLF	850
ISSEP 2	Pellets de madera		CLF	850
ISSEP 3	Fango residual		CLF	734
ISSEP 4	Fango de depuradora (16 %) + Pellets de madera (84 %)		CLF	870
ISSEP 5	Estériles de carbón (27,3 %) + Carbón (72,7 %)		CLF	850
ISSEP 6	Carbón (90 %) + Fango de depuradora (5 %) + Pulpa y hueso de aceituna (5 %)		CLF	1200-1300

La mayoría de las cenizas volantes seleccionadas para este estudio se han obtenido mediante procesos de combustión de carbón pulverizado o co-combustión de carbón y otro combustible secundario (coque de petróleo o biomasa) y sólo una de ellas fue generada en procesos de gasificación integrada con ciclo combinado (GICC).

La composición química general de las cenizas volantes se ha determinado por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), después de la digestión de las muestras (ASTM D-3682-78). Los óxidos principales se encuentran en la Tabla IV.2. Tal y como puede observarse, en general todas las cenizas poseen una composición química similar. Algunas excepciones se presentan en las cenizas ISSEP, debido a que algunas de ellas son las que muestran las mayores proporciones de inquemados y los menores contenidos de alúmina de todas las cenizas estudiadas. También se

puede destacar el elevado porcentaje de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la ceniza CSIC 2, procedente de la central térmica de Teruel.

**Tabla IV.2. Componentes mayoritarios en las cenizas volantes**

	Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Óxidos (% peso)						
			$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
AICIA	0,05	3,32	5,86	3,94	1,8	63,9	21,5	0,68	1,7
CSIC 1	0,07	1,74	8,30	3,20	2,3	60,1	21,0	1,00	3,2
CSIC 2	0,12	0,87	20,1	5,10	1,3	48,2	23,2	0,20	1,3
CSIC 3	0,06	4,61	6,80	3,10	2,1	58,6	24,7	0,80	3,8
CSIC 4	0,06	4,83	6,70	3,00	2,0	58,8	24,1	0,80	3,9
CSIC 5	0,17	5,00	4,30	3,60	0,8	61,9	24,0	0,60	4,1
TUD 1	0,11	2,47	4,80	6,70	1,9	54,2	29,8	0,30	0,8
TUD 2	0,15	6,55	7,90	4,30	2,1	60,0	20,2	0,70	4,6
TUD 3	0,30	2,75	9,00	7,10	4,1	53,5	22,3	1,30	2,2
TUD 4	0,39	4,49	7,10	3,00	0,7	61,1	26,8	0,20	0,6
TUD 5	0,22	3,09	7,60	1,60	1,5	60,8	25,4	0,50	2,5
ISSEP 1	1,26	10,2	4,80	4,08	1,9	58,9	24,6	0,54	3,5
ISSEP 2	1,81	15,8	5,23	9,09	1,9	58,1	19,9	0,57	2,8
ISSEP 3	0,63	1,69	12,4	9,57	1,4	53,9	9,63	0,92	1,9
ISSEP 4	0,52	4,19	8,43	12,9	1,1	59,8	7,25	0,89	2,1
ISSEP 5	1,42	12,1	5,74	5,29	2,4	59,4	21,5	0,57	3,1
ISSEP 6	0,29	4,17	5,58	5,13	1,2	54,8	28,8	0,29	1,5

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

Los elementos traza se han medido mediante espectroscopía de emisión atómica usando un plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) y los resultados se muestran en la Tabla IV.3.

Como se puede apreciar, todas las cenizas muestran contenidos de elementos traza en el mismo orden de magnitud, excepto la ceniza CSIC 5 (gasificación de carbón y coque de petróleo) que presenta elevados contenidos de As, Mo, Zn, Pb, Ni, Cd, Sn, Sb y V. También hay que destacar el elevado contenido de Zn de las cenizas procedentes de la combustión de fangos de depuradora (ISSEP 3 y 4).

**Tabla IV.3. Elementos traza en las cenizas volantes**

	Concentración (mg·kg <sup>-1</sup> )														
	As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Ba	Cd	Sn	Hg	Sb	Se	V
AICIA	24	17	136	47	33	167	102	97	1287	3	6	0,08	6	19	248
CSIC 1	73	11	110	71	29	156	65	87	1009	4	7	0,25	20	2	218
CSIC 2	133	15	217	94	35	182	97	62	684	2	12	0,03	6	35	202
CSIC 3	91	27	193	152	40	231	882	112	1324	2	12	0,03	19	23	3894
CSIC 4	98	14	185	130	38	210	158	113	1412	2	12	0,14	19	22	401
CSIC 5	1028	187	6527	7106	56	182	2428	392	469	26	68	0,01	602	43	6256
TUD 1	66	15	121	90	64	204	139	112	1811	4	11	0,43	5	44	286
TUD 2	45	17	177	72	50	200	131	106	1370	6	7	0,64	6	34	231
TUD 3	48	13	200	208	55	140	152	186	2037	2	10	0,30	17	-	325
TUD 4	55	7	153	54	112	196	377	154	2182	2	9	0,20	2	-	226
TUD 5	109	14	143	102	72	171	136	254	1757	1	10	0,10	9	-	323
ISSEP 1	22	6	210	97	29	188	94	110	990	1	6	0,68	8	8	207
ISSEP 2	22	5	341	151	25	150	97	101	507	5	10	0,53	11	16	163
ISSEP 3	24	23	2033	344	27	264	156	420	954	6	42	0,40	70	19	71
ISSEP 4	19	5	1329	253	23	157	108	333	697	5	43	0,80	48	4	44
ISSEP 5	17	12	252	173	25	158	98	144	526	4	8	0,51	7	25	165
ISSEP 6	38	17	392	146	44	221	131	189	2293	3	21	-	23	14	125

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

La composición mineralógica de las cenizas se ha obtenido por análisis de difracción de rayos X, y ha sido realizada por el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaime Almera (CSIC). Los resultados se presentan en la Tabla IV.4.

En general, todas las cenizas muestran una mineralogía similar. Algunas excepciones a lo anterior se encuentran por ejemplo en el elevado porcentaje de fase amorfa de las cenizas de CSIC, especialmente CSIC 5 y la menor fase amorfa de las cenizas de ISSEP, los elevados contenidos de mullita de las cenizas TUD y AICIA y las altas cantidades de cuarzo detectadas en las cenizas ISSEP.

**Tabla IV.4. Composición mineralógica semicuantitativa de las cenizas volantes (DRX)**

	Composición mineralógica (% peso)									
	Fase amorfa	Cuarzo	Mullita	Hematita	Magnetita	Anhidrita	Illita	Calcita	Albita-Anortita	Microclina
AICIA	85	4,6	10	0,5	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
CSIC 1	94	0,8	4,4	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CSIC 2	80	2,5	9,3	3,4	3,4	0,7	<0,1	<0,1	<0,1	0,2
CSIC 3	97	1,3	<0,1	0,5	0,4	0,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CSIC 4	93	1,6	4,6	<0,1	<0,1	0,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CSIC 5	99	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TUD 1	80	3,2	16	<0,1	0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,3
TUD 2	87	5,0	5,9	0,3	0,2	0,9	<0,1	0,2	<0,1	0,2
TUD 3	86	2,2	11	0,1	0,1	0,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TUD 4	80	2,8	16	0,1	<0,1	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TUD 5	84	2,7	12	0,3	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
ISSEP 1	73	16	<0,1	0,9	<0,1	1,3	7,8	0,7	<0,1	0,2
ISSEP 2	82	8,8	4,0	0,7	0,3	1,3	1,4	0,7	0,4	0,7
ISSEP 3	63	17	4,1	11	<0,1	1,4	<0,1	0,3	2,6	0,9
ISSEP 4	57	26	7,0	3,4	1,4	0,3	0,6	0,2	1,1	2,2
ISSEP 5	72	16	3,6	1,2	<0,1	1,5	3,7	0,1	1,9	<0,1
ISSEP 6	77	3,5	17	0,4	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	2,0	<0,1

La distribución de tamaños de partícula fue determinada mediante un equipo de análisis de tamaño de partícula por difracción laser (Malvern MASTERSIZER/E) y fue realizada por el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera (CSIC). Los percentiles 10, 50 y 90 (porcentajes de partículas que tienen un tamaño menor o igual que el diámetro D señalado) de la distribución de tamaños de partícula se presentan en la Tabla IV.5.

**Tabla IV.5. Percentiles 10, 50 y 90 de la distribución de tamaños de partículas de las cenizas volantes**

	Distribución tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )		
	D10	D50	D90
AICIA	7,50	36,9	146,7
CSIC 1	5,60	20,1	103,3
CSIC 2	4,80	21,0	131,2
CSIC 3	5,40	14,8	41,10
CSIC 4	2,90	12,0	77,88
CSIC 5	1,40	4,10	123,5
TUD 1	7,30	28,9	118,3
TUD 2	5,90	28,0	125,6
TUD 3	3,00	17,7	76,70
TUD 4	3,40	16,9	82,30
TUD 5	4,00	22,2	90,30
ISSEP 1	4,40	56,7	258,9
ISSEP 2	8,10	80,2	335,1
ISSEP 3	12,7	221	540,4
ISSEP 4	12,6	82,3	403,3
ISSEP 5	12,6	85,3	237,4
ISSEP 6	5,70	19,6	68,80

Como puede observarse en la tabla indicada, las cenizas ISSEP son las que, en la mayoría de los casos, muestran un mayor contenido de partículas gruesas.

## IV.1.2. Caracterización de los residuos a estabilizar

En esta tesis se ha estudiado la estabilización de dos residuos industriales: un polvo de acería procedente de una planta siderúrgica, denominado residuo EAFD (Electric Arc Furnace Dust) y un residuo procedente de una incineradora de residuos sólidos urbanos (residuos domésticos y comerciales, en la actualidad), que consiste en la materia particulada que ha sido separada mediante filtros de mangas en la incineradora como consecuencia del control de las emisiones atmosféricas, denominado residuo APC (por sus siglas en inglés Air Pollution Control).

### IV.1.2.1. Residuo EAFD

El residuo EAFD es un polvo que proviene de los sistemas colectores de materia particulada en hornos de arco eléctrico utilizados en la fabricación de aceros al carbono. Ha sido suministrado por la empresa Siderúrgica Sevillana S.A. Los metales peligrosos normalmente presentes en esta clase de residuos suelen ser: plomo, cadmio y cromo. El residuo también tiene usualmente un alto contenido de zinc, el cual puede alcanzar hasta un 40 % en peso, como resultado del uso de chatarra galvanizada, aunque valores típicos suelen estar alrededor del 20 %. Debido a su alto contenido en metales pesados, el residuo EAFD tiene carácter de residuo peligroso de acuerdo con la legislación española.

Los elementos mayoritarios se han obtenido tras la disgregación del residuo a 750 °C (ASTM D-3682-78) y se han medido mediante EAA. En la Tabla IV.6 se detallan los contenidos de elementos mayoritarios en el residuo EAFD.

**Tabla IV.6. Componentes mayoritarios en el residuo EAFD**

Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Óxidos (% peso)						
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
0,42	12,8	36,3	8,60	3,05	6,21	2,00	1,13	0,48

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

El contenido de metales pesados y otros elementos traza en el residuo se ha determinado, tras su disgregación a 750 °C (ASTM D-3682-78), midiendo los elementos mediante ICP-AES. En la Tabla IV.7 se muestran los datos.

**Tabla IV.7. Metales pesados y otros elementos traza en el residuo EAFD**

Concentración (% peso)					
As	≤0,01	Cu	0,23	Sb	≤0,002
Ba	0,06	Hg	≤0,01	Se	≤0,01
Cd	0,03	Mo	≤0,002	Sn	≤0,01
Co	≤0,001	Ni	0,02	V	≤0,002
Cr	0,21	Pb	0,23	Zn	34,3

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

Como puede observarse en la Tabla IV.7, el residuo EAFD estudiado contiene una muy elevada proporción de Zn. Después de éste, otros elementos presentes en mucha menor proporción son Pb, Cu y Cr.

El residuo EAFD se ha sometido también a un análisis por difracción de rayos X usando un equipo D8 Advance Broker en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Los resultados obtenidos han mostrado una señal de fondo alta, debido a la fluorescencia producida por un elevado contenido en compuestos de hierro y posiblemente también por la presencia de óxido de hierro amorfo. Las principales fases cristalinas detectadas en la muestra han sido óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y zincita ( $\text{ZnO}$ ). En menor medida se han observado también pequeñas cantidades de óxido de hierro y calcio ( $\text{CaO}_5\text{Fe}_3$ ) y silicato de Zn, Pb y Ca ( $(\text{Ca,Pb})\text{ZnSiO}_4$ ).

Este residuo también se ha caracterizado mediante espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS) usando un espectrómetro Physical Electronics PHI 5701 con un electroanalizador hemisférico multicanal, análisis que ha sido realizado por los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga (SCAI). Los resultados obtenidos con la técnica XPS no han sido muy concluyentes. Así, el Zn y el Pb se han detectado en forma de óxido o carbonato, mientras que el Cd no se ha podido detectar. Los resultados obtenidos en relación al Cr no han permitido dilucidar con nitidez las formas o estado de oxidación en que se encuentra dicho elemento.



### IV.1.2.2. Residuo APC

El residuo APC procede del sistema de separación mediante filtro de mangas de la materia particulada presente en el gas de combustión de una incineradora de residuos sólidos urbanos y ha sido suministrada por SIRUSA (Servicio de Incineración de Residuos Urbanos de Tarragona). Estas cenizas suelen contener elevadas cantidades de cloruros y sulfatos, junto a distintos metales.

Los componentes mayoritarios de este residuo se han obtenido tras la disgregación a 750 °C (ASTM D-3682-78) y se han medido mediante EAA. En la Tabla IV.8 se recogen los resultados obtenidos, de los que merece la pena destacar el elevado contenido de calcio y la importante presencia de inquemados en dicha ceniza.

**Tabla IV.8. Componentes mayoritarios en el residuo APC**

Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Óxidos (% peso)						
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1,26	24,2	2,18	44,7	3,49	26,8	12,0	3,37	0,93

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

El contenido de elementos traza en el residuo se ha determinado tras la disgregación de la muestra a 750 °C (ASTM D-3682-78) mediante ICP-AES. Los resultados se detallan en la Tabla IV.9.

**Tabla IV.9. Elementos traza en el residuo APC**

Concentración (% peso)					
As	≤0,006	Cu	0,016	Sb	0,511
Ba	0,127	Hg	≤0,006	Se	≤0,008
Cd	≤0,0006	Mo	0,005	Sn	0,179
Co	0,009	Ni	0,009	V	≤0,004
Cr	0,079	Pb	0,039	Zn	1,590

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

Como puede observarse, el residuo APC presenta importantes contenidos de Zn, Sb, Sn y Ba. También se ha determinado su contenido de cloruros, usando la norma UNE-EN 83492, siendo el resultado obtenido de 9,4 % en peso de Cl.

## IV.1.3. Otros materiales

### IV.1.3.1. Cemento Pórtland Ordinario

El cemento Pórtland utilizado ha sido un cemento Pórtland tipo II (CEM II/B-L 32,5 N de acuerdo a la norma UNE-EN 197-1: 2000) y ha sido suministrado por CEBASA S.A. Los componentes mayoritarios y traza del cemento, se han obtenido tras su disgregación a 750 °C (ASTM D-3682-78), midiendo los elementos mayoritarios mediante EAA y los elementos traza mediante ICP-AES. En las Tablas V.10 y V.11 se muestran los resultados.

**Tabla IV.10. Componentes mayoritarios en el cemento Pórtland Ordinario**

Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Óxidos (% peso)						
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
0,97	7,05	2,15	61,7	2,76	21,2	5,00	0,13	0,16

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

**Tabla IV.11. Elementos traza en el cemento Pórtland Ordinario**

Concentración (mg·kg <sup>-1</sup> )										
As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Ba	Cd	V
78	16	111	78	8	57	16	35	110	8	113

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

Como se puede apreciar, el contenido de metales pesados y otros elementos del cemento utilizado es muy bajo, del orden del 0,01 % en peso, siendo Ba, Zn y V los que presentan los máximos valores.

### IV.1.3.2. Silicatos sódico y potásico

En esta tesis se han utilizado dos tipos de soluciones de silicato potásico, denominados KSil 0,65 y KSil 0,45, ambos suministrados por Industrias Químicas del Ebro S.A. Las especificaciones de ambos productos se muestran en la Tabla IV.12.

**Tabla IV.12. Características de las soluciones de silicato potásico**

	SiO <sub>2</sub> (% peso)	K <sub>2</sub> O (% peso)	Materia seca (% peso)	SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O (peso)	Densidad 25 °C (g·cm <sup>-3</sup> )
KSil 0,65	23,0	14,9	37,9	1,54	1,38
KSil 0,45	23,1	10,6	33,7	2,18	1,31

El silicato sódico utilizado (Merck), también en solución, posee las características que se muestran en la Tabla IV.13.

**Tabla IV.13. Características de la solución de silicato sódico**

	SiO <sub>2</sub> (% peso)	Na <sub>2</sub> O (% peso)	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O (peso)	Densidad 20 °C (g·cm <sup>-3</sup> )
NaSil	25,5-28,5	7,5-8,5	3,04-3,80	1,296-1,396

### IV.1.3.3. Caolín y metacaolín

El caolín utilizado, al que se ha denominado K, es un producto comercial que ha sido suministrado por Caolines de Vimianzo (A Coruña, España). El metacaolín, denominado MK, se ha obtenido mediante la calcinación del caolín anterior a 750 °C durante 24 horas, según el procedimiento descrito por Madani (Madani et al., 1990). Los elementos mayoritarios del caolín, medidos tras su disgregación a 750 °C (ASTM D-3682-78) mediante EAA, se muestran en la Tabla IV.14.

**Tabla IV.14. Componentes mayoritarios en el caolín**

Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Óxidos (% peso)						
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1,16	12,2	0,51	<0,03	0,17	65,2	31,9	0,05	1,28

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

### IV.1.3.4. Escoria de alto horno

La escoria de alto horno es un producto muy utilizado en construcción en forma pulverizada que, como es bien sabido, se produce en los procesos de obtención del arrabio a partir de mineral de hierro en altos hornos. La escoria de alto horno utilizada,

a la que se ha denominado BFS, ha sido suministrada por la empresa Cordi-Geopolimere, Saint-Quentin, Francia. Los componentes mayoritarios de la escoria, medidos tras su disgregación a 750 °C (ASTM D-3682-78) mediante EAA, se muestran en la Tabla IV.15.

**Tabla IV.15. Componentes mayoritarios en la escoria BFS**

Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Óxidos (% peso)						
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
0,24	0,31	0,41	43,5	7,6	41,1	10,7	0,26	0,32

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

El contenido de metales pesados y otros elementos presentes en la escoria BFS también se ha medido tras su disgregación a 750 °C (ASTM D-3682-78) mediante ICP-AES. En la Tabla IV.16 se recogen los resultados obtenidos.

**Tabla IV.16. Elementos traza en la escoria BFS**

Concentración (mg·kg <sup>-1</sup> )					
As	<3,33	Cu	<0,33	Sb	<2,22
Ba	227	Hg	<3,33	Se	<4,44
Cd	<0,33	Mo	<1,11	Sn	<2,22
Co	<0,22	Ni	<1,11	V	<2,22
Cr	<0,22	Pb	<3,33	Zn	8,44

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

Como puede observarse, el contenido de elementos traza es muy bajo, a excepción del Ba y, en mucha menor proporción, del Zn.

#### IV.1.3.5. Escoria metalúrgica

Una escoria metalúrgica, distinta de la escoria de alto horno antes descrita, que se ha denominado MS, y que ha sido suministrada por Acerinox S.A, también se ha utilizado en determinadas composiciones. En la Tabla IV.17 se muestra el contenido de elementos mayoritarios en la misma medidos tras su disgregación a 750 °C (ASTM D-3682-78) mediante EAA.

**Tabla IV.17. Componentes mayoritarios en la escoria MS**

Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Óxidos (% peso)							
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO
0,45	1,90	1,53	43,8	9,52	31,6	4,41	0,6	0,07	1,34

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

Los metales pesados y otros elementos se han determinado tras la disgregación de la escoria a 750 °C (ASTM D-3682-78), mediante ICP-AES. En la Tabla IV.18 se detalla el contenido de dichos elementos.

**Tabla IV.18. Elementos traza en la escoria MS**

Concentración (mg·kg <sup>-1</sup> )					
As	<10	Cu	66	Sb	<3
Ba	128	Hg	<1	Se	346
Cd	<2	Mo	104	Sn	<2
Co	<2	Ni	640	V	244
Cr	15800	Pb	<3	Zn	124

Análisis químico referido a muestra calcinada a 750 °C

En este caso hay que destacar el elevado contenido de Cr y de otros elementos tales como Ni, Se y V, que parecen haberse concentrado en la escoria MS como consecuencia del proceso de recuperación utilizado en la planta en la que se ha originado. Sin embargo, es de esperar que estos elementos se encuentren en la escoria MS en formas muy poco móviles, que impidan su liberación por lixiviación.

#### IV.1.3.6. Hidróxidos sódico y potásico

Además de los compuestos anteriores se han utilizado lentejas de NaOH y KOH (Panreac Química S.A), cuyas riquezas en peso son 98 y 85 % p/p, respectivamente.

## **IV.2. PREPARACIÓN DE LOS GEOPOLÍMEROS Y DETERMINACIÓN DE ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS MISMOS**

### **IV.2.1. Preparación de los geopolímeros**

Aunque en la parte experimental de esta tesis se describen otros procedimientos y se da más información, en general, para la preparación de geopolímeros se ha seguido la metodología que se describe a continuación.

Inicialmente, se mezclan los sólidos en una mezcladora planetaria de 8 L de capacidad (ver Figura IV.1) hasta conseguir una masa homogénea. A continuación, se añade la fase líquida, es decir, el activador alcalino especificado y el agua necesaria para obtener una masa con buena trabajabilidad y que sea tixotrópica. La tixotropía es una propiedad que poseen ciertos materiales, que muestran un comportamiento reológico reversible, con una forma estable y muy viscosa, prácticamente sólida, en reposo, que se vuelve fluida al agitarse. Con la pasta obtenida se rellenan y compactan unos moldes de plástico cilíndricos de 30 mm de diámetro y 30 mm de altura, con la ayuda de un equipo vibrador (ver Figura IV.2). Cuando la mezcla tiene propiedades tixotrópicas, al aplicar un movimiento vibratorio a la pasta, ésta se vuelve fluida, facilitándose el llenado de los moldes. Es por ello que resulta conveniente proceder al llenado de los moldes sometiéndolos a vibración continuada. De este modo, también se evita la aparición de burbujas de aire en los sólidos obtenidos tras el fraguado. En la Figura IV.3 se pueden observar dos probetas de geopolímeros fraguadas y curadas.

**Figura IV.1. Mezcladora planetaria**



**Figura IV.2. Equipo de vibración usado para el llenado de los moldes**



**Figura IV.3. Probetas curadas al ambiente**



Para estudiar la influencia de las condiciones de curado en las propiedades de los geopolímeros, algunas probetas se han curado a temperatura ambiente en el laboratorio (ver Figura IV.3), mientras que otras lo han hecho en una estufa a temperatura constante de 60 °C (ver Figura IV.4).

**Figura IV.4. Probetas curadas en estufa**



Como es sabido, el curado en un ambiente saturado de humedad afecta positivamente a las propiedades mecánicas de hormigones y cementos, debido a su influencia sobre las reacciones de hidratación y sobre las reacciones puzolánicas (Ramezaniapour y Malhotra, 1995), por ello se ha estudiado también el efecto de esta condición de curado sobre los geopolímeros. Con este fin, algunas muestras se han curado en cámara de saturación, manteniendo una humedad próxima al 100 %.

## **IV.2.2. Determinación del grado de reacción de los geopolímeros**

La determinación del grado de reacción de las cenizas volantes en distintas pastas cementicias se describe en algunos estudios, entre ellos, los llevados a cabo por Fernández-Jiménez y colaboradores (2005-3, 2006-3). Con este ensayo se puede determinar también la cantidad de ceniza convertida en cemento geopolimérico. El procedimiento consiste en atacar 1 g del material geopolimérico con HCl (1:20), de tal modo que se produce la disolución en el ácido de los productos principales de la reacción de geopolimerización, es decir, del gel de aluminosilicato N-A-S-H, mientras



que la fracción de ceniza que no reacciona permanece en el residuo insoluble. Tras el ataque, el residuo sólido se filtra (en un filtro de papel sin cenizas), se lava con agua y a continuación el filtro con el residuo insoluble se seca (1-2 h) y se calcina a 1000 °C durante 3 horas. El grado de reacción (GR) se calcula por la pérdida de masa producida durante el ataque, según la siguiente ecuación:

$$\text{GR (\%)} = (1 - \text{masa muestra calcinada (en g)}) \times 100$$

Este parámetro se ha medido en los geopolímeros a los 7, 28 y 60 días de curado de las probetas, para tener una idea del progreso de las reacciones de geopolimerización.

### **IV.3. ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS**

Como se ha expuesto en capítulos anteriores, uno de los objetivos de esta tesis ha sido el de estabilizar y solidificar residuos peligrosos en una matriz geopolimérica. Para ello, se han estudiado distintas formulaciones compuestas por los residuos a estabilizar y diferentes materiales geopoliméricos. La metodología seguida para la preparación de las mezclas, muy parecida a la anteriormente descrita para los geopolímeros, ha sido la siguiente:

a) Se mezcla el residuo con la ceniza volante en una mezcladora de tipo planetario (ver Figura IV.1), en una proporción fijada previamente. A continuación, se agita hasta que la mezcla resulte homogénea.

b) En el caso de que haya que añadir algún otro agente sólido tal como caolín, metacaolín, escoria de alto horno o escoria metalúrgica, éste se mezcla con la ceniza y el residuo en la proporción definida, hasta que la mezcla sea homogénea.

c) Si se utilizan soluciones activadoras de silicato sódico o potásico solas, éstas se pesan directamente en un vaso de precipitados. Cuando las soluciones de silicato llevan además NaOH (s) o KOH (s), estos sólidos se disuelven previamente en la solución original de silicato, esperando un mínimo de 24 horas antes de que las soluciones finales puedan ser utilizadas. Si las soluciones activadoras son de NaOH 8M ó KOH 8M, también se preparan previamente para ser utilizadas tras su enfriamiento.

d) Una vez que se tiene la solución activadora preparada, ésta se vierte lentamente en la mezcla sólida anterior y se agita intensamente hasta obtener una pasta con propiedades tixotrópicas. Si no se pudiese obtener una pasta tixotrópica en las condiciones anteriores, se añadiría agua lentamente hasta alcanzar un nivel de manejabilidad apropiado, anotando la cantidad de agua añadida.

e) Con la pasta obtenida se rellenan y compactan moldes cilíndricos de plástico de 30 mm de diámetro y 30 mm de altura. Como se ha señalado anteriormente el llenado de las probetas se realiza utilizando el equipo vibrador.

f) La mitad de las muestras preparadas se curan a temperatura ambiente, en el laboratorio, y el resto en una estufa a 60 °C. Además, algunas muestras se han curado en cámara saturada de humedad.

g) A los 7 días se procede al desmolde de las probetas. A continuación se mantienen en las condiciones iniciales hasta que transcurre un total de 28 días desde su preparación, tras lo cual se someten al ensayo de resistencia a compresión.

h) Después de la rotura de las probetas, el sólido resultante se muele en un mortero de ágata y se hace pasar por un tamiz con una luz de malla de 9 mm, si va a ser sometido a los ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4, TCLP y GANC o un tamiz de 125 µm, si va a ser sometido al ensayo de lixiviación NEN 7341. Algunas de las probetas que no se han roto, se utilizarán para el ensayo de lixiviación NEN 7345.

### **IV.3.1. Ensayos a mayor escala**

Además de las pruebas de laboratorio se han realizado también ensayos de E/S de residuos a mayor escala en un mezclador semiindustrial Eirich RV02 E (4 kW) (ver Figuras IV.5 y IV.6).

**Figura IV.5. Mezclador semiindustrial Eirich RV02 E**



**Figura IV.6. Equipo mezclador durante la preparación de pastas geopoliméricas**



En contraste con otros sistemas de mezclado, en el reactor Eirich RV02 E la velocidad de giro de la cuba y la intensidad del mezclado pueden ajustarse independientemente una de la otra. Para ello, el equipo tiene dos posibilidades de movimiento independientes: el movimiento del rotor, y el movimiento rotativo de la cuba de mezclado. El rotor y la cuba pueden trabajar en un amplio rango de velocidades.

## **IV.4. ESTUDIO DE LA CARBONATACIÓN DE LOS SÓLIDOS ESTABILIZADOS/SOLIDIFICADOS**

En esta tesis se ha abordado un estudio relativo a la carbonatación del residuo EAFD tras su estabilización en diferentes matrices con el fin de estudiar su evolución con el tiempo y ver la influencia de este fenómeno en la estabilización de los componentes peligrosos del residuo. De este modo se pretende analizar la influencia de la carbonatación en las propiedades físicas y lixiviatorias de las matrices geopoliméricas ensayadas.

### **IV.4.1. Ensayo de carbonatación**

El procedimiento seguido en la realización del ensayo de carbonatación ha sido el siguiente:

Siete días después de la preparación de las probetas que van a ser sometidas a este ensayo, las muestras se desmoldan y colocan en una bandeja de plástico. Una vez cargada con las probetas, la bandeja se introduce en una bolsa de plástico impermeable perfectamente sellada (Figura IV.7).

El  $\text{CO}_2(\text{g})$  se introduce en la bolsa a través de una válvula de bola comunicada con una botella a presión que contiene  $\text{CO}_2(\text{l})$  (Figura IV.8). El llenado de la bolsa se efectúa en dos pasos. En primer lugar, se procede a la evacuación del aire mediante el empleo de una bomba de vacío que se comunica con la bolsa a través de una segunda válvula de bola. A continuación, se abre la válvula de la botella de  $\text{CO}_2$ , produciéndose el llenado de la bolsa (Figura IV.9).

Dada la importancia del papel del agua en la producción de las reacciones de carbonatación, se introduce en la bandeja, junto a las probetas, un recipiente abierto que contiene unos 40 mL de agua. De este modo, se pretende asegurar que el contenido de humedad en la atmósfera existente en la bolsa sea constante a lo largo del ensayo. En caso de no haberse tomado esta medida, dado que los ciclos de

llenado y vaciado del  $\text{CO}_2$  se producen cada 7 días con objeto de asegurar un nivel de  $\text{CO}_2$  elevado y constante, la humedad en el interior de la bolsa habría disminuido.

Como se ha comentado en el párrafo anterior, para garantizar un contenido de  $\text{CO}_2$  superior al 99 % v/v, se han realizado ciclos de vaciado y llenado cada 7 días. Estos ciclos vienen justificados por la disminución del contenido de  $\text{CO}_2$  producido por el proceso de carbonatación, pero sobre todo como consecuencia de pequeñas pérdidas por los poros de la bolsa. El control de la concentración de  $\text{CO}_2$  se ha efectuado en discontinuo, mediante un analizador de gases (Figura IV.10). El contacto entre el analizador y el interior de la bolsa se efectúa mediante la aguja del analizador que se introduce en un diafragma dispuesto en la bolsa con este fin (Figura IV.11).

**Figura IV.7. Ensayo de carbonatación. Probetas dentro de la bolsa de plástico**



**Figura IV.8. Ensayo de carbonatación. Bolsa y botella de  $\text{CO}_2$  (g)**



**Figura IV.9. Ensayo de carbonatación. Válvula de bola**



**Figura IV.10. Ensayo de carbonatación. Analizador de gases**



**Figura IV.11. Ensayo de carbonatación. Aguja del analizador**



El efecto de la carbonatación se ha estudiado durante periodos de 28 y 84 días. Para ello, se han tenido que utilizar dos bolsas independientes. Transcurrido el plazo prefijado, se ha procedido a la apertura de las bolsas y a la realización del ensayo de resistencia a compresión y de las pruebas de lixiviación UNE-EN 12457, USEPA TCLP y GANC.

## **IV.5. ATAQUE ALCALINO HIDROTÉRMICO DE LAS CENIZAS VOLANTES. ZEOLITIZACIÓN**

La ceniza volante de Los Barrios se ha sometido a un ataque hidrotérmico alcalino con el fin de mejorar sus propiedades de cara a su utilización como agente de E/S. El procedimiento de ataque de la ceniza volante se ha realizado siguiendo dos rutas distintas: en sistema abierto y en sistema cerrado, utilizando en este último caso una activación por microondas, buscando en ambos casos la transformación de la ceniza en un material zeolítico.

### **IV.5.1. Sistema abierto**

Los experimentos de activación hidrotérmica se llevaron a cabo por calentamiento a reflujo de la mezcla agitada de ceniza volante y soluciones de NaOH y KOH a 100 °C, en una placa calefactora. La ceniza volante utilizada ha sido la procedente de la combustión de carbón pulverizado de la Central Térmica de Los Barrios. La síntesis de zeolitas se ha estudiado en función del reactivo alcalino utilizado, la concentración de dicho reactivo, el tiempo de reacción y la relación ceniza/solución alcalina (sólido/líquido).

Se han utilizado 4 placas calefactoras y 4 equipos de reflujo, tal y como se muestra en la Figura IV.12. El ataque se ha llevado a cabo en matraces de fondo plano de 1 L. Los matraces se colocan encima de las placas de calentamiento con agitación magnética y se conectan con el equipo de reflujo. La refrigeración se ha realizado usando agua en circuito cerrado. A continuación se procede al calentamiento y a la agitación de la mezcla, a máxima potencia y 300 r.p.m., y cuando comienza la ebullición se reduce la potencia y se aumenta la agitación a 700 r.p.m.



**Figura IV.12. Ataque hidrotérmico de las cenizas volantes**



Una vez transcurrido el periodo de calentamiento se procede a desconectar el equipo. Después de dejar 15-20 minutos para que decante la ceniza atacada en la solución, se filtra el sólido, tras lo cual se somete a lavado con dos porciones de agua, guardándose la ceniza atacada y la solución resultante junto a los líquidos de lavado, por separado.

### **IV.5.2. Sistema cerrado**

El ataque de las cenizas en sistema cerrado se ha llevado a cabo en un equipo microondas Milestone (MLS-1200 MEGA) (ver Figura V.13 (Moreno, 2002)), con el objetivo de minimizar el tiempo de reacción. Estos ataques fueron realizados en los laboratorios del Instituto de carboquímica del CSIC en Zaragoza. Este sistema controla la temperatura con un termopar inmerso en uno de los reactores. En todos los experimentos se usaron condiciones fijas de potencia (1000 W) y de volumen de reactivo (50 mL).

Como se ha señalado, la principal ventaja de este estudio es la reducción del tiempo de ataque, que se reduce de 24-48 horas a 8 horas, lo cual es una ventaja desde el punto de vista de una posible aplicación industrial (Querol et al., 1997-2).

**Figura IV.13. Reactor microondas Milestone MLS-1200 MEGA**



## IV.6. MÉTODOS

### IV.6.1. Ensayos Físicos

#### IV.6.1.1. Ensayo de resistencia a compresión

Dentro de los ensayos mecánicos aplicables en los campos de la construcción y de la E/S de residuos, el de resistencia a compresión a los 28 días (como mínimo) es, sin duda, el más ampliamente utilizado para evaluar el grado de solidificación alcanzado. La USEPA considera que un residuo sólido, una vez estabilizado, debe tener una resistencia mínima aceptable de 0,35 MPa. Este valor mínimo, se ha sugerido para que estos sólidos, una vez depositados en un vertedero, constituyan una base firme, que pueda soportar materiales y maquinaria de construcción. En el Reino Unido la resistencia mínima requerida para residuos estabilizados que se lleven a vertedero es de 1 MPa (UK Environment Agency Guidance for waste destined for disposal in landfills, version 2). Para la medida de la resistencia a compresión se ha adoptado la norma ASTM C39/C39 M-05e2. El equipo empleado para este propósito ha sido una máquina Suzpecar modelo MEM-102 / 50 t (Figura IV.14).

**Figura IV.14. Equipo de resistencia a compresión**



El equipo de compresión es capaz de ejercer fuerzas del orden de las resistencias soportadas, ya que dispone de dos células de carga, una de 5 t, para la medición de resistencias pequeñas, y otra de 50 t. La máquina está provista de dos escalas, siendo el límite superior de la escala inferior de 1.000 kg (1/5 del límite superior de la escala mayor). Además, posee un dispositivo automático para la regulación de la velocidad de carga. El valor fijado para esta variable ha sido de  $5 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ . El equipo también contiene un dispositivo para el registro de resultados.

Las muestras se han sometido al ensayo de compresión transcurridos 28 días desde su preparación o, dicho de otro modo, 21 días después de su desmoldado. Sólo en los casos del estudio de la secuencia de mezclado y del escalado, y en algunos sólidos particulares, se ha analizado la resistencia a los 7 y 28 días desde la preparación de las probetas. Esto ha permitido estudiar la evolución de la resistencia con el tiempo de curado.

De cada formulación se han roto dos probetas, aplicando la carga de forma progresiva y constante a la velocidad establecida, hasta rotura. El valor de la carga de rotura de cada formulación (en kg) se obtiene promediando entre los valores de rotura de cada una de las probetas. Dividiendo este valor por el área transversal de la probeta se obtiene la resistencia a compresión (por ejemplo en  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Las probetas sometidas al ensayo de resistencia a compresión deben poseer caras planas perfectamente horizontales y paralelas. La existencia de imperfecciones en las caras de las probetas distorsiona el valor de la carga de rotura. Para evitar este fenómeno, las probetas se han sometido a un proceso de lijado de las caras sobre las que se aplica la carga.

## **IV.6.2. Ensayos de lixiviación**

El criterio más concluyente para determinar la eficacia de un proceso de estabilización/solidificación de residuos se refiere al grado de cumplimiento de unos límites para las concentraciones de contaminantes en los lixiviados del residuo, tras la realización de diferentes ensayos de lixiviación a corto y largo plazo (Poon, 1989).

Dichos límites van unidos al ensayo de lixiviación empleado, ya que las concentraciones de metales movilizados dependen en gran medida de la naturaleza del fluido de extracción y de las condiciones del ensayo.

Los ensayos de lixiviación tienen por objeto determinar la cantidad de contaminante que se lixivia o libera al medioambiente durante el contacto con una fase líquida, el agente lixivante, bajo condiciones de lixiviación controladas. Para ello, se pueden utilizar diferentes ensayos de lixiviación, dependiendo de la característica que deseemos conocer de los sólidos estabilizados/solidificados. Los ensayos de lixiviación se pueden agrupar en ensayos de verificación, predictivos o de investigación. Los ensayos de verificación ofrecen datos que pueden servir para una toma de decisiones consistente, por ejemplo determinar si el residuo estabilizado sigue siendo peligroso o no. Los ensayos predictivos se utilizan para simular el comportamiento del residuo estabilizado a largo plazo. Los ensayos de investigación permiten conocer ciertas propiedades tales como la velocidad de migración de los contaminantes en el residuo y/o la forma química del contaminante dentro de la matriz estabilizada, determinar el mecanismo de inmovilización o simplemente comparar distintos tipos de estabilización o distintos ensayos de lixiviación. Los ensayos de lixiviación también se pueden clasificar en estáticos y dinámicos en función de que se alcance o no el equilibrio al finalizar el ensayo. Los ensayos estáticos se diseñan de modo que se alcance el equilibrio, es decir, para determinar la cantidad lixiviada en estado estacionario. Estos ensayos requieren una reducción del tamaño de partícula del sólido, para reducir el tiempo que se necesita para alcanzar el estado estacionario. Además, es necesario agitar la muestra para asegurar un buen contacto entre el sólido y el líquido. Entre los ensayos estáticos se encuentran los ensayos de extracción simple, en los que la muestra pulverizada se extrae con diferentes soluciones acuosas, generalmente ácidas, como ocurre en el TCLP, el GANC y el NEN 7341, o con agua, como es el caso del DIN-38414 S4 o del UNE-EN 12457. En los ensayos dinámicos, en cambio, una cantidad específica de muestra sólida se pone en contacto con el lixivante que se va renovando para una serie de intervalos de lixiviación definidos en el ensayo, sin llegar a alcanzar el estado estacionario, pudiéndose determinar así la velocidad de transferencia de masa. Entre los ensayos dinámicos se encuentra el ensayo de lixiviación en tanque (NEN 7345). La mayoría de las normativas referentes a residuo hacen referencia a algún ensayo de lixiviación del tipo de extracción estática y/o dinámica (Van der Sloot et al., 1997).

#### **IV.6.2.1. Ensayo de lixiviación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)**

El TCLP (Ensayo TCLP. US EPA, 1986) es el ensayo de lixiviación de la USEPA (Método 1311). En primer lugar, el material se muele, si es preciso, para conseguir un tamaño máximo de partícula menor o igual a 9,5 mm. A continuación se realiza la extracción con un fluido que debe ser elegido teniendo en cuenta el pH de la muestra. Los sólidos E/S obtenidos en esta tesis han dado casi siempre un pH básico, y por tanto, el fluido empleado se ha obtenido diluyendo 5,7 mL de ácido acético glacial con agua destilada y desionizada, enrasando a 1 litro (Fluido N° 2). El Fluido N° 1 se obtiene mezclando 5,7 mL de ácido acético glacial con 69,3 mL de solución de NaOH 1M y enrasando con agua a 1 L. La proporción líquido/sólido utilizada en este ensayo es de 20; para ello, se pesan 10 g de muestra seca (haciendo el ajuste necesario según la humedad), a los que se añaden 200 mL del Fluido correspondiente. La mezcla se mantiene en agitación constante durante 18 horas en un volteador a temperatura ambiente (ver Figura IV.15).

**Figura IV.15. Volteador utilizado para ensayos de lixiviación**



Tras el periodo de extracción, la mezcla se deja decantar durante unos minutos y se filtra a través de un filtro de membrana Whatman con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . A continuación, se mide el pH en el lixiviado y se preserva añadiendo  $\text{HNO}_3$

concentrado (2 mL por L de lixiviado), para posteriormente determinar el contenido de metales pesados u otros contaminantes en la solución mediante ICP-AES.

En cuanto al proceso de filtración éste se realiza con ayuda de una bomba de vacío (ver Figura IV.16). En algunos casos, debido al elevado contenido de materia en suspensión presente en alguno de los lixiviados, el proceso de filtración anterior puede resultar dificultoso. En dichos casos es conveniente realizar un prefiltrado empleando papel de filtro de fibra de vidrio, Whatman GF/C de 55 mm (1,2 µm).

**Figura IV.16. Montaje de la filtración en los ensayos de lixiviación**



#### **IV.6.2.2. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4**

La norma española UNE-EN 12457-4 (Ensayo UNE-EN 12457-4, 2003) se refiere a un método de extracción semejante al TCLP de la EPA. En este caso se emplea agua destilada como fluido de extracción, en una proporción líquido/sólido de 10 (se pesan 10 g de muestra seca, con el correspondiente ajuste debido a la humedad, y se añaden 100 mL de agua destilada). El tiempo de extracción es de 24 horas, y el resto de pasos son iguales a los seguidos en el TCLP. Dicho método es el recomendado en la Directiva del Consejo relativa al vertido de residuos 91/C 190/01 (Directiva de vertederos/EULFD).

La lixiviación TCLP proporciona información sobre el comportamiento de los sólidos en unas condiciones que pueden clasificarse de muy desfavorables: sólidos pulverizados, tratados con una importante cantidad de ácido (2 eq·kg<sup>-1</sup>), lejos de las

que se suelen encontrar en los vertederos en los que se depositan los residuos estudiados en esta tesis. La extracción con agua en cambio, suministra una información más real sobre el grado de solubilización, es decir, de movilización de los componentes peligrosos, provocada por causas naturales.

#### **IV.6.2.3. Ensayo de lixiviación GANC (Generalized Acid Neutralization Capacity)**

La determinación de la alcalinidad, es decir, de la capacidad de neutralización de ácidos que posee cada uno de los componentes y el conjunto en una mezcla E/S, es fundamental para evaluar la aptitud del estabilizado (sólido E/S) para inmovilizar metales pesados, y es uno de los principales objetivos del ensayo GANC (Isenburg y Moore, 1992). Este ensayo es una combinación de varios ensayos, y se realiza utilizando diferentes soluciones ácidas lixiviantes de concentración creciente. En el método original, después de 48 horas de agitación del sólido E/S con la solución ácida, se mide el pH del lixiviado y la concentración de metales. En la presente tesis, se ha utilizado ácido acético como solución lixiviante y el tiempo de agitación se ha reducido a 18 horas, es decir, el ácido y tiempo que se emplean en el ensayo de lixiviación TCLP. La relación líquido/sólido es 20 y las soluciones lixiviantes se preparan añadiendo en matraces aforados agua y cantidades crecientes de una solución de ácido acético 1 N hasta obtener los equivalentes que se desean estudiar: 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 equivalentes por kilogramo de sólido E/S.

Al representar los valores de pH del lixiviado frente a los equivalentes de ácido empleado por kg de muestra, se obtiene una gráfica denominada curva GANC, que define el comportamiento de la muestra. Cuantos más equivalentes de ácido se consuman, mayor es la capacidad de neutralización de la matriz ensayada y por tanto, en general, mayor su efectividad en la disminución de la movilidad de los metales.



#### **IV.6.2.4. Ensayo de lixiviación NEN 7341**

Los primeros ensayos de disponibilidad fueron desarrollados por el Instituto de Normalización holandés (NNI) para determinar el comportamiento de materiales residuales en procesos de lixiviación, cuando dichos materiales iban a ser usados en construcción. El ensayo de disponibilidad descrito en la norma NEN 7341 (Ensayo NEN 7341, 1994) tiene por objetivo indicar la máxima cantidad de contaminante que puede lixiviar desde un material bajo condiciones extremas, es decir, la fracción de contaminante potencialmente disponible para lixiviar. El ensayo se desarrolla sobre el material finamente dividido (tamaño de partícula inferior a 125  $\mu\text{m}$ ) con una relación líquido/sólido de 100, controlando el pH a 7 durante 3 horas y a continuación a pH 4 durante otras 3 horas usando  $\text{HNO}_3$  1M. Tras la realización del ensayo, las muestras se filtran a través de un filtro de membrana Whatman (tamaño de poro 0,45  $\mu\text{m}$ ) y se mezclan ambos lixiviados, procediendo a continuación a su preservación.

#### **IV.6.2.5. Ensayo de lixiviación NEN 7345**

Además de los ensayos de lixiviación antes mencionados, se ha utilizado también un ensayo de lixiviación en tanque, en el que se ha recurrido a muestras monolíticas que se sumergen por completo (flow around) en el fluido lixivante, sin agitación, y bajo condiciones semidinámicas, donde la solución lixivante se reemplaza por una nueva solución cada cierto tiempo, durante un periodo, que en el caso del NEN 7345 (Ensayo NEN 7345, 1995), es de 64 días. El lixivante utilizado ha sido agua acidificada a pH 4 con ácido nítrico.

De acuerdo con la norma NEN 7345 la extracción se lleva a cabo en ocho etapas, a una temperatura que puede variar entre 18 y 22 °C. El primer cambio de fluido lixivante se produce a las 6 horas desde el inicio del ensayo, es decir, 0,25 días, el segundo al día siguiente, y el resto a los 2,25; 4; 9; 16; 36 y 64 días. Después de cada etapa se vacía el tanque y en el lixiviado se miden el pH y la conductividad. El valor del pH es un índice de la alcalinidad de la muestra examinada y la conductividad da información del contenido salino del lixiviado. Tras la medida de estos parámetros, los lixiviados se preservan para determinar posteriormente las concentraciones de los

contaminantes. Por último, se llena de nuevo el tanque con solución lixivante fresca y se vuelve a sumergir la muestra en la solución. En la Figura IV.17 se muestra una foto de la realización de este ensayo para algunas de las muestras.

**Figura IV.17. Ensayo de lixiviación NEN 7345**



## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## **V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **V.1. EVALUACIÓN MEDIOAMBIENTAL DE LOS MATERIALES. LIXIVIACIÓN**

Para caracterizar a los distintos materiales, agentes inmovilizadores y residuos usados en esta tesis desde el punto de vista medioambiental, se ha llevado a cabo un estudio de la lixiviación de los mismos, empleando para ello distintos ensayos de lixiviación.

Ante la ausencia de criterios aceptados de forma unánime para la determinación de la eficacia de la estabilización se han adoptado los límites para metales fijados por la USEPA (US Environmental Protection Agency) en el ensayo TCLP, con el fin de determinar la característica de toxicidad de un residuo peligroso; los establecidos por la EULFD (European Union Landfill Directive) en base al ensayo UNE-EN 12457 para clasificar los residuos en función de que puedan ser depositados en un vertedero de residuos inertes (RI), residuos no peligrosos (RNP) o residuos peligrosos (RP); y finalmente, los límites especificados por el Decreto Holandés de Calidad del Suelo (DSQ, 2007) (Soil Quality Decree) para materiales de construcción moldeados (sólidos monolíticos) usando el test de lixiviación NEN 7345. Además, en algún caso se han contemplado también los valores de inmisión a los 100 años, especificados por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (Dutch Building Material Decree (DBMD), 1995). Algunos de estos límites se han utilizado en este apartado para la evaluación medioambiental de los materiales empleados en esta tesis.

#### **V.1.1. Cenizas volantes**

Las cenizas volantes estudiadas en esta tesis han sido sometidas a tres ensayos de lixiviación diferentes: UNE-EN 12457-4, TCLP y NEN 7371.

En la Tabla V.1 se muestran el pH y la concentración de los principales metales y otros elementos traza en los lixiviados EN 12457-4 de todas las cenizas estudiadas.

En general, casi todas las cenizas son alcalinas (pH 8,5-12). La más alcalina es la TUD 1. En función de este parámetro las cenizas se pueden clasificar en tres grupos: neutras (pH 6-8,5), alcalinas (pH 8,5-11) y muy alcalinas (pH>11). Las neutras son CSIC 3, CSIC 5, TUD 4 y TUD 5. Las alcalinas son CSIC 1, CSIC 4, ISSEP 2, ISSEP 3, ISSEP 5 e ISSEP 6. Las muy alcalinas son AICIA, CSIC 2, TUD 1, TUD 2, TUD 3 e ISSEP 4.

Algunos elementos como Zn, Pb, Co, Ni, Cu, Cd, Sn, Hg y Sb están presentes en los lixiviados de todas las cenizas a muy bajo nivel (excepto en la ceniza CSIC 5), por debajo del límite de detección de la técnica analítica usada. Esto puede ser en parte debido al elevado valor de pH de todos los lixiviados, ya que a pH entre 8 y 12 la mayoría de los metales se suelen encontrar en formas poco solubles. En cambio, se observan altas concentraciones de As, Ni y Sb en los lixiviados de la ceniza CSIC 5 y altos niveles de V en los de la ceniza CSIC 3 (las altas concentraciones de As, Ni y V son probablemente debidas al coque de petróleo del combustible (Izquierdo et al., 2008).

Los resultados se han comparado con los límites de la Directiva Europea de vertederos (EULFD) para la admisión de residuos inertes (RI), residuos no peligrosos (RNP) y residuos peligrosos (RP). Como se puede apreciar, la ceniza CSIC 5 excede los límites de RP para As, Ni y Sb. Además, el límite de no peligrosos para Se es superado por las cenizas AICIA, TUD 2, TUD 4 y TUD 5 y el límite de Sb para RI es excedido por ISSEP 4.

En la Tabla V.2 se muestran el pH y la concentración de metales y otros elementos en los lixiviados TCLP de las cenizas.

En la mayoría de los casos se ha utilizado como agente lixiviante el Fluido N° 1 (ácido acético y NaOH), excepto en ISSEP 2, ISSEP 3, ISSEP 4, ISSEP 5, TUD 1 y TUD 3, para las cuales se ha utilizado el Fluido N° 2 (ácido acético). La ceniza ISSEP 3 se ha sometido al ensayo TCLP con los dos fluidos, debido a que el pH en el ensayo preliminar para la determinación del tipo de fluido está en su valor límite. El pH en

todos los lixiviados TCLP se encuentra entre 4,5 y 6, excepto para la ceniza TUD 3 (pH 6,62), que es casi la que da un pH más elevado en el ensayo EN 12457-4. En relación a la concentración de los metales Hg, Sn y Pb, éstos en todos los casos se encuentran por debajo de los límites de detección. Por el contrario, se encuentran altas concentraciones de Zn, Pb, Ni y Sb en los lixiviados de CSIC 5 y también se observa una alta concentración de V en los de CSIC 3 (igual que ocurre en el ensayo EN 12457-4, probablemente debido al coque de petróleo del combustible).

Los valores de las concentraciones de los metales regulados por la USEPA en los lixiviados TCLP, en todos los casos, excepto el Pb en la ceniza CSIC 5, se encuentran claramente por debajo de los límites.

En la Tabla V.3 se presentan las fracciones lixiviadas de los elementos determinados en los lixiviados NEN 7341 de las cenizas estudiadas. Esta fracción se ha expresado como la relación porcentual entre la cantidad del elemento lixiviado y la concentración total de ese mismo elemento en la ceniza.

Los resultados del ensayo de disponibilidad NEN 7341 muestran que, incluso en las condiciones más desfavorables, como son las contempladas en este ensayo, sólo una pequeña parte de los metales presentes en las cenizas es lixiviada. En general, algunos metales como el Co, Ni, Cu, Ba y Cr presentan siempre bajos porcentajes de lixiviación. Otros elementos como Se, As, Sb, Mo y Cd muestran valores de lixiviación intermedios. Las cenizas AICIA, TUD 2, TUD 3 e ISSEP 1 son las que presentan fracciones de metales lixiviados mayores. En el caso del Sn se observan elevados porcentajes de lixiviación en casi todas las cenizas, aunque posiblemente estos valores son consecuencia de un mayor grado de indeterminación, por tratarse de un elemento presente en las cenizas a unos niveles notablemente bajos (Tabla V.3).

Tabla V.1. pH y concentración de metales y otros elementos traza en los lixiviados UNE-EN 12457-4 de las cenizas volantes

	pH	Concentración (mg·kg <sup>-1</sup> )														
		As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Ba	Cd	Sn	Hg	Sb	Se	V
AICIA	11,5	≤0,05	1,10	≤0,001	≤0,05	≤0,005	0,53	≤0,01	≤0,03	0,370	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	0,19	≤0,01
CSIC 1	10,4	≤0,05	0,27	≤0,001	≤0,05	≤0,005	0,31	≤0,01	≤0,03	0,370	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	0,14
CSIC 2	11,5	≤0,05	1,08	≤0,001	≤0,05	≤0,005	0,26	≤0,01	≤0,03	0,390	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	≤0,01
CSIC 3	7,90	≤0,05	1,65	≤0,001	≤0,05	≤0,005	0,32	≤0,01	≤0,03	0,060	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	14,7
CSIC 4	9,27	≤0,05	0,78	≤0,001	≤0,05	≤0,005	0,74	≤0,01	≤0,03	0,170	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	1,44
CSIC 5	6,37	56,1	0,27	≤0,001	≤0,05	0,320	≤0,03	72,8	≤0,03	≤0,001	≤0,005	≤0,05	≤0,05	27,4	≤0,05	0,11
TUD 1	12,3	≤0,05	0,68	≤0,001	≤0,05	≤0,005	0,64	≤0,01	≤0,03	1,190	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	≤0,01
TUD 2	11,8	≤0,05	1,87	≤0,001	≤0,05	≤0,005	0,71	≤0,01	≤0,03	0,060	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	0,18	≤0,01
TUD 3	12,0	≤0,05	0,53	≤0,001	≤0,05	≤0,005	0,73	≤0,01	≤0,03	0,090	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	≤0,01
TUD 4	8,02	≤0,05	0,59	≤0,001	≤0,05	≤0,005	0,51	≤0,01	≤0,03	0,150	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	0,33	0,15
TUD 5	7,24	≤0,05	0,83	≤0,001	≤0,05	≤0,005	0,32	≤0,01	≤0,03	0,040	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	0,18	≤0,01
ISSEP 1	3,46	≤0,05	0,16	≤0,001	≤0,05	≤0,005	≤0,03	≤0,01	≤0,03	0,120	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	0,58
ISSEP 2	10,7	≤0,05	0,33	≤0,001	≤0,05	≤0,005	≤0,03	≤0,01	≤0,03	0,160	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	0,45
ISSEP 3	8,80	≤0,05	1,49	≤0,001	≤0,05	≤0,005	≤0,03	≤0,01	≤0,03	0,050	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	0,15
ISSEP 4	11,9	≤0,05	1,52	≤0,001	≤0,05	≤0,005	≤0,03	≤0,01	≤0,03	0,370	≤0,005	≤0,05	≤0,05	0,2	≤0,05	≤0,01
ISSEP 5	10,8	≤0,05	0,24	≤0,001	≤0,05	≤0,005	≤0,03	≤0,01	≤0,03	0,060	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	≤0,01
ISSEP 6	10,8	≤0,05	1,21	≤0,001	≤0,05	≤0,005	≤0,03	≤0,01	≤0,03	1,030	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	≤0,01
RI		0,5	0,5	4	0,5		0,5	0,4	2	20	0,04		0,01	0,06	0,1	
RNP		2	10	50	10		10	10	50	100	1		0,2	1	1	
RP		25	30	200	50		70	40	100	300	5		2	5	7	



Tabla V.2. pH y concentración de metales y otros elementos en los lixiviados TCLP de las cenizas volantes

	pH	Concentración (mg·L <sup>-1</sup> )														
		As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Ba	Cd	Sn	Hg	Sb	Se	V
AICIA	6,05	0,51	0,48	0,090	≤0,05	≤0,005	0,23	0,09	0,03	0,43	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	0,31	1,66
CSIC 1	5,31	2,05	0,18	0,170	≤0,05	≤0,005	0,35	≤0,01	0,09	0,06	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	0,10	1,50
CSIC 2	5,37	1,05	0,27	0,240	≤0,05	≤0,005	≤0,03	0,06	0,03	0,09	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	0,98
CSIC 3	5,33	1,62	0,68	0,360	≤0,05	0,040	0,24	0,95	0,10	0,07	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	35,0
CSIC 4	5,28	1,86	0,31	0,140	≤0,05	≤0,005	0,23	0,17	0,11	0,09	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	3,24
CSIC 5	4,96	≤0,05	0,12	34,40	15,0	0,810	≤0,03	75,5	0,02	0,06	0,112	≤0,05	≤0,05	6,38	≤0,05	0,14
TUD 1	4,84	1,71	0,20	0,360	≤0,05	0,120	≤0,03	0,33	0,14	0,34	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	≤0,01
TUD 2	5,57	0,62	0,45	0,250	≤0,05	0,070	≤0,03	0,21	0,08	0,38	0,022	≤0,05	≤0,05	≤0,01	0,31	0,90
TUD 3	6,62	0,69	0,43	≤0,001	≤0,05	0,140	0,86	0,55	0,02	0,27	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	0,38	2,19
TUD 4	5,19	0,64	0,08	0,240	≤0,05	0,130	≤0,03	0,51	0,08	0,39	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	0,18	0,58
TUD 5	4,97	≤0,05	≤0,01	0,120	≤0,05	≤0,005	0,06	0,07	0,08	0,31	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	0,18
ISSEP 1	5,62	≤0,05	≤0,01	0,460	≤0,05	≤0,005	≤0,03	≤0,01	0,02	0,14	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	≤0,01
ISSEP 2	5,11	≤0,05	≤0,01	2,560	≤0,05	0,050	≤0,03	0,13	0,02	0,23	0,071	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	≤0,01
ISSEP 3	5,63	≤0,05	0,43	0,570	≤0,05	≤0,005	≤0,03	≤0,01	0,15	0,13	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	0,17	0,18
ISSEP 3*	4,38	0,45	0,18	3,180	≤0,05	≤0,005	≤0,03	0,09	0,75	0,13	≤0,005	≤0,05	≤0,05	0,15	0,16	0,07
ISSEP 4	4,61	0,66	0,16	6,510	≤0,05	≤0,005	≤0,03	0,10	0,16	0,17	0,100	≤0,05	≤0,05	0,41	≤0,05	0,06
ISSEP 5	4,75	≤0,05	≤0,01	2,590	≤0,05	0,050	≤0,03	0,11	0,02	0,19	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	≤0,01
ISSEP 6	5,57	0,69	0,31	0,710	≤0,05	0,070	≤0,03	0,24	0,09	0,16	≤0,005	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,05	0,77
USEPA		5			5		5			100	0,5		0,2		1	

**Tabla V.3. Fracción lixiviada en los lixiviados NEN 7341 de las cenizas volantes**

	Fracción lixiviada (%)													
	As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Ba	Cd	Sn	Sb	Se	V
AICIA	20,9	5,93	7,71	10,7	1,53	0,30	0,99	3,12	0,19	16,8	84,0	16,8	26,5	0,41
CSIC 1	6,88	9,13	6,30	7,07	1,73	6,44	1,55	3,46	1,33	12,6	71,7	5,02	-	11,5
CSIC 2	3,78	6,70	4,22	5,35	1,44	0,28	1,04	4,87	0,44	25,1	41,9	16,8	14,4	11,1
CSIC 3	5,52	3,72	5,67	3,30	1,26	3,65	0,11	2,69	0,09	25,1	41,8	5,28	21,8	14,4
CSIC 4	5,12	7,16	9,81	3,86	1,32	0,24	0,63	2,66	0,17	25,1	41,8	5,28	22,8	12,7
CSIC 5	0,49	0,54	9,38	0,07	0,90	0,28	0,04	0,77	0,26	1,93	7,37	36,8	36,8	0,38
TUD 1	45,3	29,7	12,7	5,63	0,79	5,02	0,73	2,71	2,23	12,7	46,1	20,3	20,3	11,9
TUD 2	27,5	49,7	15,6	6,99	1,01	3,42	0,77	2,85	3,14	8,39	71,9	16,8	16,8	6,06
TUD 3	41,8	48,5	12,7	2,45	0,93	12,4	4,69	7,61	2,61	25,4	50,9	5,99	-	11,3
TUD 4	25,4	14,4	12,9	9,32	0,45	0,26	2,03	1,96	4,04	25,2	55,9	50,3	-	4,76
TUD 5	3,96	7,16	11,2	4,91	0,70	0,29	0,74	2,49	1,26	50,1	50,1	11,1	-	0,31
ISSEP 1	23,1	16,9	12,2	5,25	1,76	0,27	1,08	2,78	1,96	50,9	84,9	12,7	63,6	0,49
ISSEP 2	23,4	20,6	12,9	3,41	2,06	0,34	1,06	3,06	5,06	10,3	51,5	9,37	32,2	2,15
ISSEP 3	21,1	34,4	3,79	1,47	1,88	0,19	0,65	1,98	1,74	8,45	12,1	1,45	26,7	1,43
ISSEP 4	26,7	--	9,35	2,00	2,20	0,32	0,94	0,91	2,30	10,1	10,1	2,11	-	2,30
ISSEP 5	30,2	8,54	15,2	2,96	2,05	0,32	1,05	2,14	3,14	12,8	12,8	14,6	20,5	0,62
ISSEP 6	51,3	32,1	11,4	3,46	1,15	0,23	0,77	3,68	1,27	16,8	16,8	4,39	36	11,3

## V.1.2. Residuo EAFD

En la Tabla V.4 se muestra el pH y las concentraciones de metales en los lixiviados UNE-EN 12457-4 y TCLP del residuo EAFD.

En el lixiviado EN 12457-4 el pH medido ha sido de 9,48. A este pH la solubilidad de muchos metales no es muy alta. La mayoría de los metales cumplen el límite de residuo inerte de la EULFD (ver Tabla V.1), el Cd, Mo, Pb, Sb, Se y Zn cumplen el límite de residuo no peligroso y el Cr y Hg solo cumplirían el de residuos peligrosos. En el lixiviado TCLP, para el cual se ha usado el Fluido Nº 2 como agente lixivante, el pH ha resultado ser casi neutro (6,28), y por tanto es razonable que las concentraciones de algunos elementos sean mucho mayores en este lixiviado. La cantidad de Cr lixiviada es baja ya que el Cr se suele encontrar en este residuo

predominantemente en forma trivalente. En cambio, las lixiviabilidades de Zn, Pb y Cd son significativas a valores de pH bajos, ya que una fracción importante de estos metales se suele encontrar en forma de cloruros y óxidos apreciablemente solubles (Stegemann et al., 2000). El Pb y el Cd son los únicos que no cumplen los límites de la EPA (ver Tabla V.2).

**Tabla V.4. pH y concentración de metales y otros elementos traza en los lixiviados UNE-EN 12457-4 y TCLP del residuo EAFD**

pH		Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )				
UNE-EN 12457-4	9,48	As	Ba	Cd	Co	Cr
		<0,5	1,94	0,32	<0,05	23,39
		Cu	Hg	Mo	Ni	Pb
		1,83	<0,5	4,55	<0,1	14,23
		Sb	Se	Sn	V	Zn
<0,1	<0,8	<0,5	<0,8	39,96		
pH		Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )				
TCLP	6,28	As	Ba	Cd	Co	Cr
		<0,05	1,19	26,13	0,401	0,83
		Cu	Hg	Mo	Ni	Pb
		7,00	<0,05	<0,02	2,798	360
		Sb	Se	Sn	V	Zn
<0,08	<0,08	<0,05	0,08	1320		

Para el estudio de la E/S de este residuo llevado a cabo en esta tesis, en muchos casos sólo se han analizado los metales Zn, Pb, Cr y Cd, debido principalmente a su mayor toxicidad, al elevado contenido de estos metales en el residuo y a su mayor lixiviabilidad (EN 12457-4 y TCLP). Además, una línea de investigación consolidada en el departamento en el que se ha desarrollado este trabajo se refiere a la E/S de residuos industriales usando distintos agentes aglomerantes convencionales, dentro de la cual se han realizado numerosos estudios relativos a la E/S del residuo EAFD habiéndose prestado atención especial a la lixiviación de los cuatro metales anteriormente mencionados, por lo que en el trabajo desarrollado se ha seguido esta línea, para así poder comparar los resultados obtenidos con geopolímeros con los obtenidos usando otro tipo de matrices.

### V.1.3. Residuo APC

Al igual que se ha hecho en el caso del residuo EAFD, la lixiviabilidad del residuo APC (ceniza de incineradora) ha sido estudiada mediante los ensayos UNE-EN 12457-4 y USEPA TCLP. Los valores del pH y las concentraciones de metales en los lixiviados se muestran en la Tabla V.5.

**Tabla V.5. pH y concentración de metales y otros elementos traza en los lixiviados UNE-EN 12457-4 y TCLP del residuo APC**

pH		Concentración (mg·kg <sup>-1</sup> )				
UNE-EN 12457-4	12,07	As	Ba	Cd	Co	Cr
		30,1	47,3	≤0,3	≤0,2	4,26
		Cu	Hg	Mo	Ni	Pb
		≤0,3	≤0,3	7,7	≤0,1	550
		Sb	Se	Sn	V	Zn
8,2	6,2	≤0,2	20	15,4		
pH		Concentración (mg·L <sup>-1</sup> )				
TCLP	9,21	As	Ba	Cd	Co	Cr
		≤0,03	6,86	≤0,003	≤0,002	0,25
		Cu	Hg	Mo	Ni	Pb
		≤0,003	≤0,03	0,33	≤0,01	≤0,03
		Sb	Se	Sn	V	Zn
0,12	≤0,04	≤0,02	≤0,02	0,03		

El pH del lixiviado EN 12457-4 de este residuo es bastante alcalino, con un pH notablemente superior (12,07) al que presenta el residuo EAFD, lo que probablemente justifica los elevados valores de las concentraciones de elementos tales como Zn, Pb y Cr. Otros elementos tales como As, Co, Ni, Cu, Cd, Sn, Hg, Sb, Se y V están presentes en el lixiviado a muy bajos niveles, por debajo del límite de detección de la técnica analítica. Las concentraciones de metales en el lixiviado EN 12457-4 se han comparado con los límites propuestos por la directiva europea de vertederos (EULFD). El resultado más significativo es que se excede el límite de residuos peligrosos para el Pb.

En este mismo lixiviado también se han medido las concentraciones de sulfatos, cloruros y fluoruros y los resultados se detallan en la Tabla V.6.

**Tabla V.6. Fluoruros, sulfatos y cloruros en el lixiviado UNE-EN 12457-4 del residuo APC**

	Concentración (mg·kg <sup>-1</sup> )	EULFD (mg·kg <sup>-1</sup> )		
		Residuos inertes	Residuos no peligrosos	Residuos peligrosos
F <sup>-</sup>	6,77	10	150	500
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22000	1000	20000	50000
Cl <sup>-</sup>	187000	800	15000	25000

Como puede observarse, los fluoruros no suponen ningún problema, mientras que los sulfatos superan el límite de residuos no peligrosos pero cumplen el límite de residuos peligrosos y los cloruros exceden el límite de residuos peligrosos.

En relación al ensayo TCLP, hay que decir que se ha utilizado como agente lixiviante el Fluido Nº 2. Como se observa en la tabla mencionada, el pH vale 9,21, prácticamente el mismo pH que se obtiene en el lixiviado EN 12457-4 (cuyo agente lixiviante es agua), en el caso del residuo EAFD. Esto pone de manifiesto la mayor alcalinidad del residuo APC y por ello, las concentraciones de los elementos analizados en el lixiviado TCLP de este residuo se encuentran en muchos casos (As, Co, Ni, Cd, Sn, Hg, Se y V) por debajo del límite de detección.

#### V.1.4. Escoria de alto horno

En la Tabla V.7 se muestran los valores de pH y las concentraciones de metales en los lixiviados UNE-EN 12457-4 y USEPA TCLP de la escoria de alto horno ensayada (BFS).

Como se puede apreciar, todos los metales analizados están presentes a muy bajos niveles, tanto en los lixiviados EN 12457-4 como en los TCLP, encontrándose la mayoría de los valores por debajo del límite de detección de la técnica analítica. Al comparar las concentraciones de los lixiviados EN 12457-4 con los límites de la EULFD se observa que todos los metales cumplen los límites de residuos inertes, excepto el Sb y el Se que, por presentar un límite de detección tan elevado, quedarían indeterminados.

**Tabla V.7. pH y concentración de metales y otros elementos traza en los lixiviados UNE-EN 12457-4 y TCLP de la escoria BFS**

pH		Concentración (mg·kg <sup>-1</sup> )				
UNE-EN 12457-4	11,25	As	Ba	Cd	Co	Cr
		<0,3	0,21	<0,03	<0,02	<0,02
		Cu	Hg	Mo	Ni	Pb
		<0,03	<0,3	<0,1	<0,1	<0,3
		Sb	Se	Sn	V	Zn
<0,2	<0,4	<0,2	0,36	<0,01		
pH		Concentración (mg·L <sup>-1</sup> )				
TCLP	7,52	As	Ba	Cd	Co	Cr
		<0,03	0,67	<0,003	<0,002	<0,002
		Cu	Hg	Mo	Ni	Pb
		<0,003	<0,03	<0,01	<0,01	<0,03
		Sb	Se	Sn	V	Zn
<0,02	<0,04	<0,02	<0,02	0,042		

### V.1.5. Escoria metalúrgica

Además de la escoria BFS, se ha ensayado otra escoria de origen metalúrgico como sustituta de la primera. En la Tabla V.8 se muestran los valores de pH y las concentraciones de metales en los lixiviados EN 12457-4 y TCLP de dicha escoria metalúrgica (MS).

Como se puede apreciar, el pH del lixiviado EN 12457-4 es de 10,8, mientras que el lixiviado TCLP presenta un pH de 9,03. Este comportamiento indica una mayor capacidad de resistencia a los ácidos, es decir una mayor alcalinidad, en el caso de la escoria MS que en el de la BFS. Por lo que respecta a las concentraciones de metales en los lixiviados, éstas han sido también en general bastante bajas, encontrándose en muchos casos por debajo del límite de detección. Sin embargo, en ambos lixiviados (pero sobre todo en el EN 12457-4) hay que destacar la relativamente elevada concentración de Cr, consecuencia del importante contenido de dicho elemento en la escoria metalúrgica, aspecto que habrá que tener en cuenta a la hora de plantear su utilización como aglomerante en mezclas utilizadas para la E/S de residuos.

**Tabla V.8. pH y concentración de metales y otros elementos traza en los lixiviados UNE-EN 12457-4 y TCLP de la escoria MS**

pH		Concentración (mg·kg <sup>-1</sup> )				
UNE-EN 12457-4	10,8	As	Ba	Cd	Co	Cr
		<0,05	0,21	<0,01	<0,01	2,48
		Cu	Hg	Mo	Ni	Pb
		<0,015	<0,005	1,38	<0,05	<0,015
		Sb	Se	Sn	V	Zn
<0,015	0,90	<0,01	0,36	1,18		
pH		Concentración (mg·L <sup>-1</sup> )				
TCLP	9,03	As	Ba	Cd	Co	Cr
		<0,005	0,425	<0,001	<0,001	0,041
		Cu	Hg	Mo	Ni	Pb
		<0,0015	<0,0005	0,135	<0,005	<0,0015
		Sb	Se	Sn	V	Zn
<0,0015	0,228	<0,001	0,095	0,045		

Las concentraciones se han comparado con los límites de la EULFD y se observa que todos los metales cumplen los límites de residuos inertes y que solo el Se, Mo y Cr superan dicho límite.

## **V.2. PREPARACIÓN DE GEOPOLÍMEROS BASADOS EN CENIZAS VOLANTES**

La selección de las cenizas más apropiadas para la obtención de geopolímeros y para la estabilización de residuos mediante el uso de geopolímeros se ha realizado en base al estudio de su composición química y mineralógica (difracción de Rayos X), los resultados obtenidos en su lixiviación, y otras características de las mismas puestas de manifiesto por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Además, se han tenido en cuenta las recomendaciones de estudios previos de geopolimerización relativas a distintas características físicas y químicas de las cenizas, tal y como se ha mencionado anteriormente en el apartado II.3.4.3.

### **V.2.1. Estudios preliminares**

Esta tesis se ha realizado, en sus primeras fases, en el marco del proyecto europeo GEOASH: "Understanding and mastering coal fired ashes geopolymerization process in order to turn potential into profit" (Research Fund for Coal and Steel of the European Community: RFC-CR-04005). Uno de los socios del proyecto, Cordi-Geopolimere (C-G), una empresa francesa dedicada a la comercialización de distintos tipos de geopolímeros, preparó los primeros geopolímeros de cenizas del proyecto GEOASH, utilizando procedimientos propios.

En la Tabla V.9 se muestra la composición de los geopolímeros, a los que se les ha dado la misma denominación de la ceniza que contienen, preparados usando un silicato potásico (KSil) con una relación molar  $K_2O/SiO_2$  de 0,8, escoria de alto horno (BFS) y agua. No se llegaron a preparar geopolímeros con otras cenizas ISSEP distintas de ISSEP 6, debido a la dificultad para obtener con las mismas una pasta tixotrópica.



**Tabla V.9. Composición de los geopolímeros C-G**

	CV (g)	KSil (mL)	BFS (g)	Agua (mL)
AICIA	300	60	90	75
CSIC 1	480	60	90	75
CSIC 2	480	60	90	80
CSIC 3	540	60	90	85
CSIC 4	510	60	90	85
CSIC 5	300	60	90	60
TUD 1	300	60	90	60
TUD 2	300	60	90	60
TUD 3	360	60	90	60
TUD 4	360	60	90	60
TUD 5	330	60	90	60
ISSEP 6	300	60	90	60

Los geopolímeros obtenidos como consecuencia de este estudio (C-G) se sometieron al ensayo de resistencia a compresión y los resultados obtenidos por Cordi-Geopolimere tras 7, 14 y 28 días de curado en su laboratorio a temperatura ambiente se detallan en la Tabla V.10. El equipo utilizado para la medida de este parámetro fue una prensa hidráulica CARVER Lab. Los valores que están entre paréntesis son los valores máximos de resistencia obtenidos tras la rotura de tres probetas de cada uno de los geopolímeros.

Como puede observarse, los mejores resultados se obtuvieron para los geopolímeros preparados con las cenizas AICIA, CSIC 1 y TUD 1. Además, también puede apreciarse que en todos los casos estudiados la resistencia a compresión va aumentando con el paso del tiempo, en el periodo comprendido entre 7 y 28 días.

En los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla (DIQA), en los que se han realizado casi toda la parte experimental de esta tesis, también se hicieron medidas de la resistencia a compresión a los 28 días de los geopolímeros preparados en C-G usando la máquina Suzpecar, modelo MEM-102/50 t. Los valores obtenidos en el DIQA mostraron claras discrepancias con los resultados medidos por C-G, de manera que en todos los casos los valores de resistencia a compresión se encontraron comprendidos entre 20-45 MPa.

**Tabla V.10. Resistencias a compresión de los geopolímeros C-G**

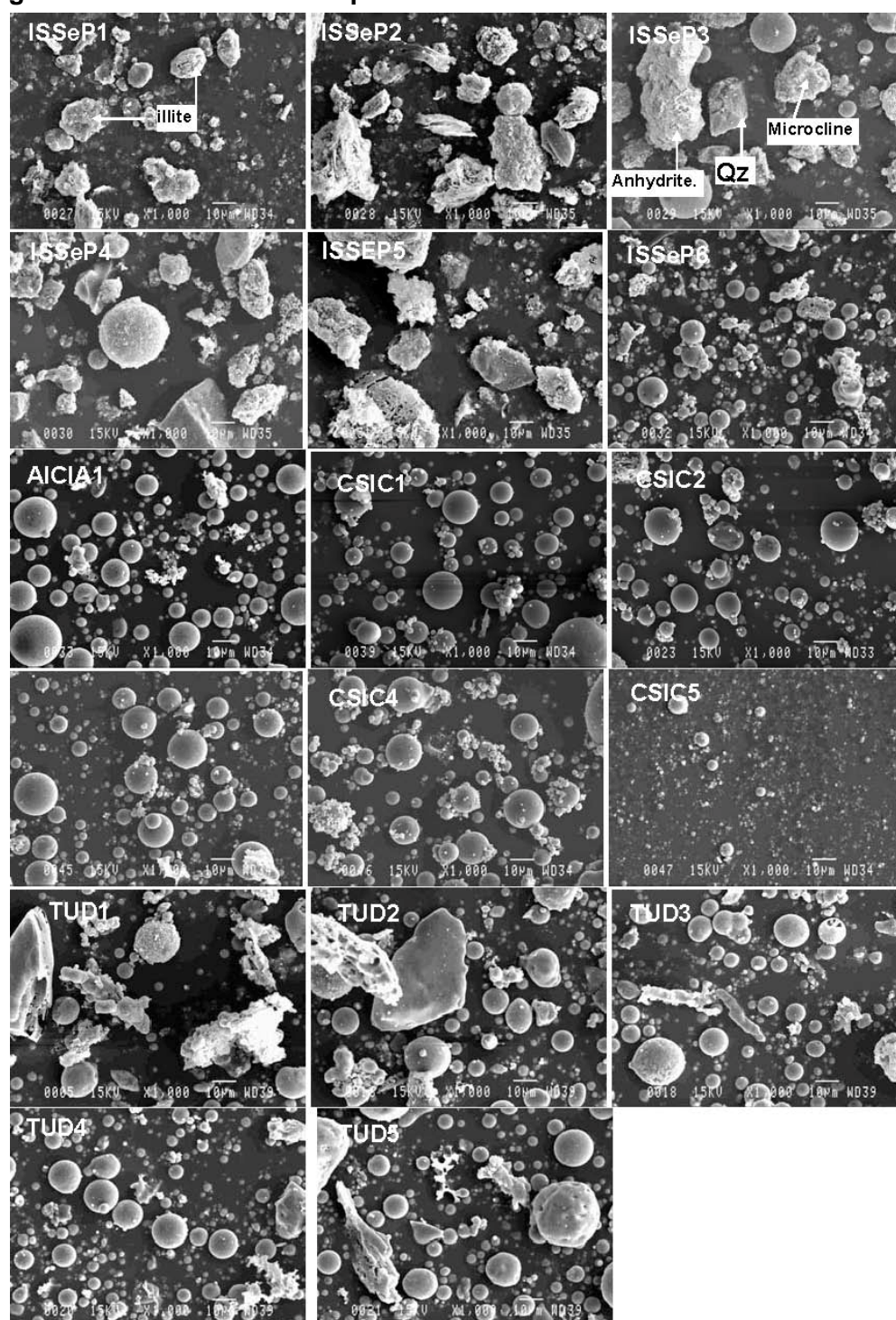
	Resistencia a compresión (MPa)		
	7 días	14 días	28 días
AICIA	49,0 (52,7)	59,2 (64,6)	82,0 (89,3)
CSIC 1	42,2 (47,6)	57,4 (63,7)	83,0 (97,8)
CSIC 2	17,6 (18,7)	22,4 (29,8)	33,4 (34,0)
CSIC 3	16,4 (18,7)	22,9 (25,5)	33,4 (44,2)
CSIC 4	29,2 (31,5)	50,2 (52,7)	79,1 (85,0)
CSIC 5	18,7 (20,4)	39,0 (45,0)	51,5 (52,7)
TUD 1	42,0 (44,2)	57,0 (57,8)	83,6 (89,3)
TUD 2	31,0 (31,5)	47,4 (51,0)	63,5 (68,0)
TUD 3	26,4 (27,2)	51,0 (59,5)	75,4 (93,5)
TUD 4	9,10 (14,5)	24,4 (25,5)	36,0 (39,1)
TUD 5	29,8 (31,5)	37,4 (39,1)	62,3 (68,0)
ISSEP 6	28,1 (34,0)	50,7 (52,7)	76,5 (81,6)

## V.2.2. Selección de las cenizas volantes

Según los criterios establecidos en la bibliografía relativos a las características químicas más deseables para los precursores geopoliméricos (ver apartado II.3.4.3), las cenizas CSIC 1, 3, 4 y TUD 1 resultan ser las más apropiadas para llevar a cabo los ensayos de geopolimerización. Por otra parte, si se tiene en cuenta la distribución de tamaños de partícula, la ceniza denominada AICIA resulta bastante interesante, ya que es la que presenta una distribución de tamaños más compensada.

La Figura V.1 muestra un montaje de microfotografías, todas realizadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM 840, de las 17 cenizas ensayadas. Este estudio ha sido realizado por el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaime Almera (CSIC).

**Figura V.1. Estudio microscópico de las cenizas volantes seleccionadas**



En la figura se pueden apreciar diferencias relativas a la distribución de tamaños y formas de partícula, y algunas de las características favorables anteriormente señaladas para la ceniza AICIA, como por ejemplo una elevada proporción de

partículas en forma de cenosferas en un amplio rango de tamaños. Por otro lado, los estudios previos de geopolimerización antes descritos, realizados por Cordi-Geopolimere evidenciaron que los geopolímeros preparados con la ceniza AICIA fueron uno de los que dieron mejores resultados de resistencia a compresión. Por todo lo anterior y por la mayor disponibilidad y fácil acceso al suministro de cenizas, se tomó la decisión de realizar el estudio de la geopolimerización a escala de laboratorio empleando como ceniza de referencia la ceniza volante AICIA. Por otra parte, además de lo indicado en la bibliografía en relación a la influencia de una elevada proporción de fase amorfa de la ceniza en la reacción de geopolimerización (Fernández-Jiménez y Palomo, 2003), estudios realizados por el Instituto ISSEP en las fases iniciales del proyecto GEOASH pusieron de manifiesto la importancia de este elevado contenido de fase amorfa en la ceniza para conseguir geopolímeros con una estructura interna tridimensional de silicatos altamente polimerizados. Por ello, se decidió realizar también ensayos a escala de laboratorio usando la ceniza CSIC 3 (también con un suministro garantizado), que es la que contiene una mayor proporción de fase amorfa, para poder así establecer comparaciones y ver la influencia real de este parámetro y del tipo de ceniza en la geopolimerización.

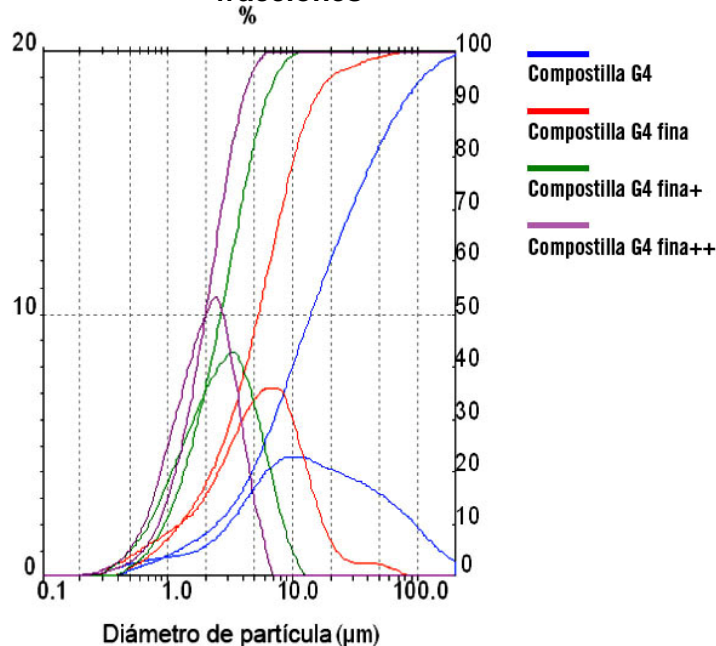
### **V.2.3. Influencia del tamaño de partícula de la ceniza volante en las propiedades de los geopolímeros**

Un objetivo perseguido por esta tesis ha sido el de producir nuevos materiales geopoliméricos, haciendo uso de las ventajas que aportan las propiedades de las partículas submicrónicas de las cenizas volantes, para lograr la estabilidad a largo plazo de residuos peligrosos inmovilizados con dichos geopolímeros. Por ello, se han realizado experiencias con cenizas de tamaños de partícula bien definidos para investigar en primer lugar la influencia de dicho tamaño en el desarrollo de la resistencia mecánica de los geopolímeros.

En el laboratorio de la empresa Cordi-Geopolimere (C-G) se prepararon inicialmente geopolímeros de la ceniza volante denominada CSIC 4, procedente de la Central Térmica de Compostilla Grupo 4 (a partir de ahora nombrada Compostilla G4), en su forma íntegra y de tres fracciones separadas de la misma, usando una solución

de silicato potásico con una relación molar  $K_2O/SiO_2$  de 0,8. La distribución granulométrica de las diferentes fracciones ensayadas, denominadas de menor a mayor finura: fina, fina+ y fina++ se muestra en la Figura V.2. El análisis de los tamaños de partícula de la ceniza se ha realizado en la Universidad Técnica de Delft (TUD), empleando la técnica de difracción láser con un equipo MALVERN MASTERSIZER S.

**Figura V.2. Distribución granulométrica de la ceniza de Compostilla G4 y sus fracciones**



En la Tabla V.11 se muestran los percentiles 10, 50, 90 y 97 correspondientes a la distribución de tamaño de partícula de la ceniza de Compostilla G4 y sus fracciones.

**Tabla V.11. Percentiles 10, 50, 90 y 97 de la distribución de tamaños de partícula de la ceniza volante de Compostilla G4 y sus fracciones**

	Distribución de tamaños de partícula (µm)			
	D10	D50	D90	D97
Compostilla G4	2,4	14	76	-
Compostilla G4 fina	1,1	5,1	14	23
Compostilla G4 fina+	1,0	2,9	6,8	8,1
Compostilla G4 fina++	0,9	2,0	4,0	5,0

La composición de los geopolímeros preparados, cuya denominación es la misma que se ha utilizado para la ceniza y sus fracciones, se detalla en la Tabla V.12.

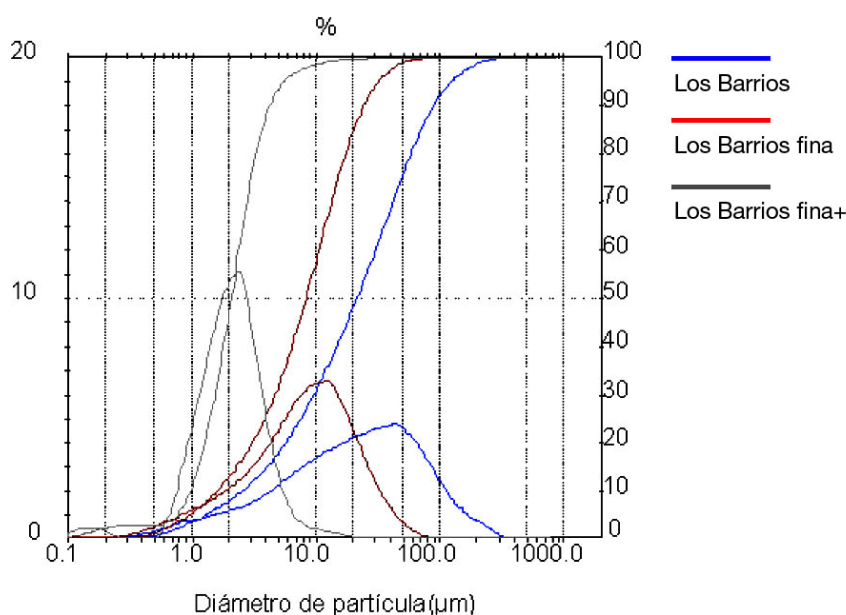
**Tabla V.12. Composición de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla G4 y sus fracciones**

	Composición (Proporción en peso)			
	CV	KSil	BFS	H <sub>2</sub> O
Compostilla G4	1,4	0,22	0,32	0,26
Compostilla G4 fina	1,4	0,22	0,32	0,28
Compostilla G4 fina+	1,4	0,22	0,32	0,32
Compostilla G4 fina++	1,4	0,22	0,32	0,30

Como se puede observar en la tabla, las mezclas que contienen la ceniza volante de menor tamaño de partícula son las que han necesitado más agua para obtener una pasta con la misma trabajabilidad.

Posteriormente, en los laboratorios del DIQA se prepararon geopolímeros de la ceniza volante AICIA, procedente de la Central Térmica de Los Barrios y de dos de sus fracciones siguiendo la metodología desarrollada en los laboratorios de Cordi-Geopolimere. La distribución granulométrica de las dos fracciones estudiadas, denominadas Los Barrios fina y Los Barrios fina+, suministrada también por la Universidad Técnica de Delft, se muestra en la Figura V.3.

**Figura V.3. Distribución granulométrica de la ceniza volante de Los Barrios y sus fracciones**



En la Tabla V.13 se muestran los percentiles 10, 50, 90 y 97 de la distribución de tamaños de partícula de la ceniza de Los Barrios y sus fracciones.

**Tabla V.13. Percentiles 10, 50, 90 y 97 de la distribución de tamaños de partículas de la ceniza volante de Los Barrios y sus fracciones**

	Distribución de tamaños de partícula ( $\mu\text{m}$ )			
	D10	D50	D90	D97
Los Barrios	2,5	21	90	-
Los Barrios fina	1,6	8,3	25	39
Los Barrios fina+	1,0	2,1	4,3	7,1

En la Tabla V.14 se muestra la composición de los geopolímeros preparados con la ceniza de Los Barrios. La solución de silicato potásico utilizada ha sido ahora una con una relación molar  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0,41.

**Tabla V.14. Composición de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios y sus fracciones**

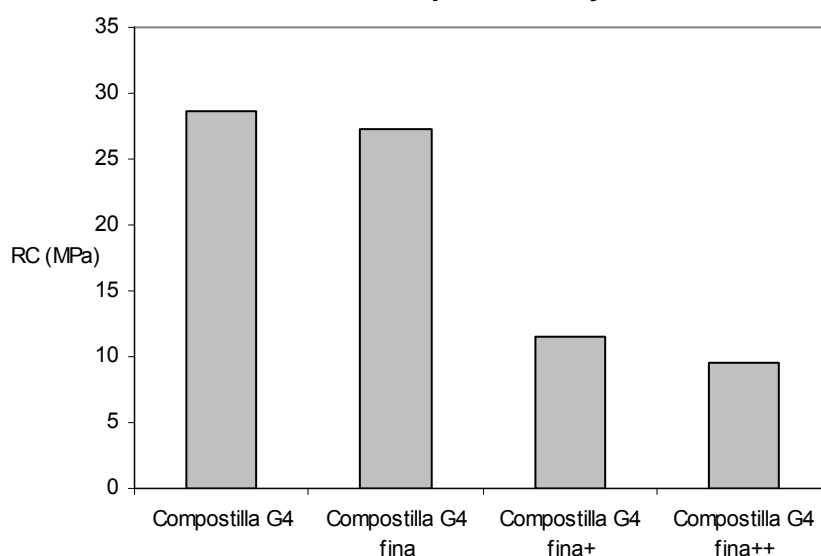
	Composición (Proporción en peso)			
	CV	KSil	BFS	H <sub>2</sub> O
Los Barrios	1,4	0,39	0,42	0,35
Los Barrios fina	1,4	0,39	0,42	0,41
Los Barrios fina+	1,4	0,39	0,42	0,56

Como en el caso anterior, también en éste las cantidades de ceniza volante, escoria de alto horno y silicato potásico se mantuvieron constantes, pero la cantidad de agua añadida para obtener un material con propiedades tixotrópicas se fue haciendo claramente mayor al disminuir el tamaño de partícula de la ceniza, de forma mucho más notable de lo que ocurría en los geopolímeros preparados con la ceniza de Compostilla G4. Además, los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios necesitaron más fase líquida ( $\text{KSil}+\text{H}_2\text{O}$ ) para la misma cantidad de ceniza, lo que en parte puede ser debido a que la solución de silicato potásico utilizada en este caso tenía una proporción  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  menor.

### V.2.3.1. Resistencia a compresión

Tras su preparación, los geopolímeros de las cenizas de Compostilla G4 y de Los Barrios y sus fracciones se sometieron al ensayo de resistencia a compresión a los 28 días. Los resultados obtenidos en la medida de la resistencia de los geopolímeros de la ceniza de Compostilla G4 y sus fracciones se muestran en la Figura V.4.

**Figura V.4. Resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla G4 y sus fracciones**



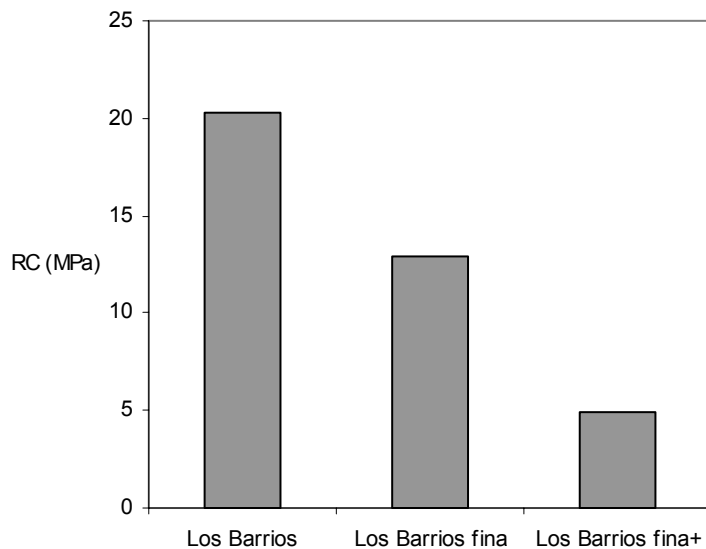
En contra de lo inicialmente esperado, los mayores valores de resistencia a compresión se obtuvieron en los geopolímeros preparados con la ceniza volante de mayor granulometría, es decir, la original. Sin embargo, las fracciones más finas de la ceniza deberían permitir un mejor acomodo de las partículas, para dar un producto final más compacto y denso, con menor porosidad y con una mayor resistencia mecánica. Por otra parte, las fracciones finas deben ser previsiblemente más reactivas a la hora de generar el gel geopolimérico, por lo que este hecho también debería contribuir a hacer más resistente al producto final. Esto último debe ser cierto, aunque cuando se analiza con más detalle el fenómeno, hay que tener en cuenta también que un mayor grado de reacción puede ser contraproducente, ya que la generación de agua que acompaña a la reacción geopolimérica, puede originar el fenómeno conocido como “sinéresis” del gel geopolimérico (condensación, eliminación de agua y contracción), y la contracción del gel para expulsar el agua atrapada puede acabar



reduciendo las características mecánicas del geopolímero. La mayor resistencia a compresión de los geopolímeros obtenidos con la ceniza original frente a la de los geopolímeros preparados con fracciones más finas, puede, a pesar de los comentarios anteriores, tener que ver con el efecto existente en los morteros y hormigones de cemento, donde una razonable distribución de tamaños conseguida con la incorporación de áridos finos y gruesos contribuye a alcanzar un mayor grado de resistencia mecánica que la obtenida en pastas sin árido. Así, la ceniza original podría tener una composición más equilibrada entre fracciones finas y gruesas y eso acabaría produciendo un geopolímero con mayor resistencia que el originado solo por las fracciones finas de la misma ceniza.

Los resultados de resistencia a compresión a los 28 días de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios y sus fracciones se muestran en la Figura V.5.

**Figura V.5. Resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios y sus fracciones**



Como en el caso anterior, los mayores valores de resistencia se obtuvieron también para la ceniza volante original, la que tiene una proporción mayor de partículas de mayor tamaño. Además, al igual que ocurre con geopolímeros preparados con la ceniza Compostilla G4 y sus fracciones, pero de una forma todavía más marcada, la resistencia a compresión también disminuye cuando disminuye el tamaño medio de partícula de la ceniza. En este caso, aparte de las razones antes

mencionadas, al ser tan diferentes las cantidades de agua utilizadas para preparar los geopolímeros, éstas podrían ser las responsables principales de la reducción de la resistencia a compresión de los geopolímeros obtenidos con las fracciones más finas.

Numerosas referencias mencionan que en general un aumento de la cantidad de agua a la hora de preparar una mezcla geopolimérica repercute en una mayor porosidad de los sólidos curados, lo que se traduce en la pérdida de propiedades mecánicas de dichos sólidos (Okada et al., 2009, Lloyd et al., 2009). De forma más directa, en la bibliografía se describe también que en general la resistencia a compresión de los geopolímeros disminuye cuando aumenta la relación agua/sólidos (Khale y Chaudhary, 2007).

Para tratar de entender las razones de los elevados valores de la demanda de agua de los geopolímeros de la ceniza Los Barrios y sus fracciones más finas, se ha llevado a cabo un estudio de los componentes mayoritarios en los distintos cortes, con el fin de descartar que dicha demanda pudiese ser debida a algún fenómeno de enriquecimiento en algún componente. En la Tabla V.15 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de componentes mayoritarios realizados a las fracciones fina y fina+ de la ceniza Los Barrios.

**Tabla V.15. Composición química de las dos fracciones de la ceniza volante de Los Barrios**

	Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Óxidos (% peso)				
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Los Barrios fina	0,2	3,88	2,29	6,35	1,38	57,3	32,4
Los Barrios fina +	0,4	7,62	2,49	6,81	1,62	52,1	33,1

Tal como puede apreciarse en esta tabla, las dos fracciones de cenizas tienen composiciones muy similares salvo en lo que se refiere al contenido de inquemados, que casi es el doble en la ceniza volante fina+. Este hecho podría ser el causante de las mayores necesidades de agua de los geopolímeros de las cenizas más finas y por tanto podría explicar en parte las menores resistencias a compresión de los mismos.

## **V.2.4. Preparación de geopolímeros a partir de las cenizas seleccionadas**

Tras la realización del estudio preliminar de preparación de geopolímeros, siguiendo el procedimiento desarrollado en el laboratorio de Cordi-Geopolimere, con la experiencia sobre la reacción de polimerización y el manejo de pastas geopoliméricas adquiridas en dicho laboratorio y en los laboratorios del DIQA de la Universidad de Sevilla, se definió un nuevo plan de preparación de geopolímeros. Dicho plan consistió en probar distintas composiciones para conseguir la producción de geopolímeros a partir de las dos cenizas seleccionadas: la ceniza volante de combustión de carbón pulverizado procedente de la Central Térmica de Los Barrios (la denominada AICIA en el apartado IV.1.1 y Los Barrios en el apartado V.2.3) y otra de co-combustión de carbón y coque de petróleo originada en la Central Térmica de Compostilla Grupo 3 (denominada CSIC 3 en el apartado IV.1.1).

### **V.2.4.1. Preparación de geopolímeros a partir de una ceniza volante de combustión de carbón (Central Térmica de Los Barrios)**

En la Tabla V.16 se recogen los distintos agentes geopoliméricos y las composiciones utilizadas en la preparación de geopolímeros de la ceniza volante de carbón pulverizado de la Central Térmica de Los Barrios.

Se han preparado geopolímeros de dos tipos. En uno de ellos la solución activadora ha sido una solución alcalina concentrada de sosa o de potasa. Estas mezclas se han designado como NaOH 8M y KOH 8M respectivamente. El segundo tipo lo constituyen geopolímeros preparados utilizando una solución alcalina de silicato sódico o de silicato potásico, a la que se ha añadido respectivamente sosa o potasa sólidas para aumentar la proporción  $\text{Na}_2\text{O}$  (o  $\text{K}_2\text{O}$ )/ $\text{SiO}_2$ . La solución de silicato sódico utilizada tiene una relación molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0,29, al añadirle NaOH en la proporción detallada en la Tabla V.16 pasa a tener una relación molar de 0,98. La

solución de silicato potásico usada tiene una relación molar  $K_2O/SiO_2$  de 0,41 y al añadirle KOH en la proporción detallada en dicha tabla pasa a tener una relación molar de 1,45. A las mezclas con silicatos se les ha añadido en algunos casos escoria de alto horno (BFS) o escoria metalúrgica (MS) para estudiar el efecto que produce en estas pastas geopoliméricas un aporte extra de Ca y Si, y un sólido con una granulometría diferente.

**Tabla V.16. Composición de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios**

	Composición (Proporción en peso)							
	CV	NaSil	KSil	NaOH	KOH	BFS	MS	Agua
NaOH 8 M	1,4	-	-	0,56	-	-	-	-
NaSil NaOH	1,4	0,8	-	0,16	-	-	-	-
NaSil NaOH BFS	1,4	0,8	-	0,16	-	0,3	-	-
NaSil NaOH MS	1,4	0,8	-	0,16	-	-	0,3	-
KOH 8 M	1,4	-	-	-	0,56	-	-	-
KSil KOH	1,4	-	0,8	-	0,42	-	-	-
KSil KOH BFS	1,4	-	0,8	-	0,42	0,3	-	-
KSil KOH MS	1,4	-	0,8	-	0,42	-	0,3	-

Las probetas de geopolímeros se curaron durante 7, 28 y 60 días en distintas condiciones: en el laboratorio a temperatura ambiente (AMB), en estufa a 60 °C y en una cámara saturada de humedad, a temperatura ambiente (SAT). A continuación, se seleccionaron algunas muestras y se les realizó un estudio mineralógico, de microestructura y porosimétrico. Además, las probetas fueron sometidas al ensayo de resistencia a compresión.

#### V.2.4.1.1. Mineralogía y microestructura de los geopolímeros

La composición mineralógica de los geopolímeros basados en la ceniza volante de Los Barrios se ha estudiado por difracción de rayos X, usando un equipo Siemens, Kristalloflex D5000. Los patrones se han medidos en un rango  $2\theta$  entre 10-70° usando radiación  $CuK\alpha$  de 40 kV y 40 mA, con un tamaño de paso de 0,01° y un tiempo de

paso de 3s. Esta determinación ha sido realizada en el Instituto de Ciencias de los Materiales de Sevilla (ICMS).

En la Tabla V.17 se muestran los resultados obtenidos para los geopolímeros curados durante 7 días al ambiente y en estufa a 60 °C; sólo se muestran los resultados de un geopolímero curado en cámara de saturación, el NaSil NaOH BFS. También se incluyen los datos del geopolímero KSil KOH BFS curado durante 28 días a 60 °C.

**Tabla V.17. Composición mineralógica cualitativa de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios**

	Cuarzo (SiO <sub>2</sub> )	Mullita (Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Óxido Al y Ca (3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Kaliofilita (KAISiO <sub>4</sub> )	Óxido Al y K (K <sub>6</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ))	Wollastonita (CaSiO <sub>3</sub> )
NaOH 8M AMB	x	x	-	-	-	-
NaOH 8M 60 °C	x	x	-	-	-	-
NaSil NaOH AMB	x	x	-	-	-	-
NaSil NaOH 60 °C	x	x	-	-	-	-
NaSil NaOH BFS AMB	x	x	-	-	-	-
NaSil NaOH BFS SAT	x	x	-	-	-	-
NaSil NaOH BFS 60 °C	x	x	-	-	-	-
NaSil NaOH MS AMB	x	x	x	-	-	-
NaSil NaOH MS 60 °C	x	x	x	-	-	-
KOH 8M AMB	x	x	-	-	-	-
KOH 8M 60 °C	x	x	-	-	-	-
KSil KOH 60 °C	x	x	-	x	-	-
KSil KOH BFS AMB	x	x	-	-	-	x
KSil KOH BFS 60 °C	x	x	-	x	-	-
KSil KOH BFS 28d 60 °C	x	x	-	x	-	-
KSil KOH MS 60 °C	x	x	-	x	x	-

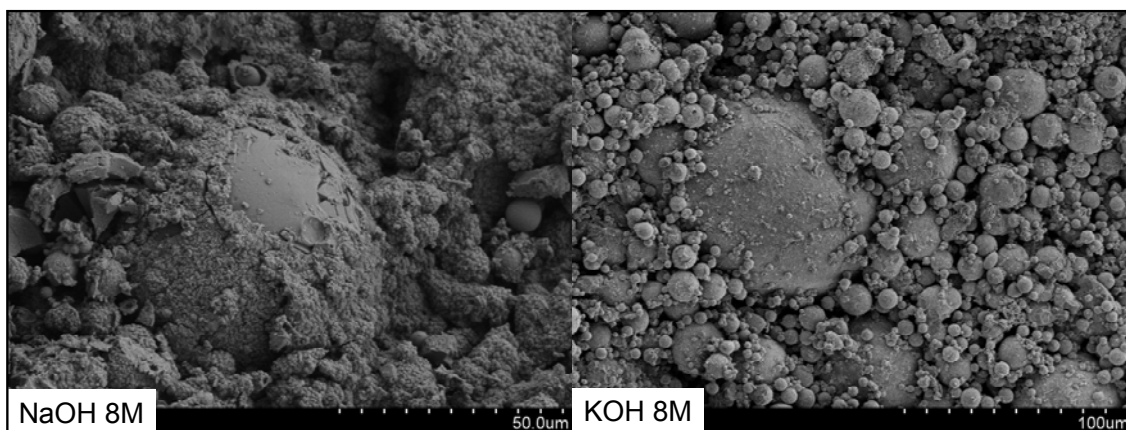
Como puede observarse, todos los geopolímeros, tanto los preparados sólo con hidróxidos como los preparados con silicato e hidróxidos, ya sean curados al ambiente o a 60 °C muestran como fases principales cuarzo y mullita. Los geopolímeros preparados con una mezcla de silicato potásico y KOH como solución activadora contienen, además de cuarzo y mullita, kaliofilita, un silicato de aluminio y potasio formado usualmente en geopolímeros basados en potasio (Duxson et al., 2006-1). Uno de los geopolímeros que contiene escoria de alto horno muestra además la presencia

de wollastonita, un silicato cálcico formado posiblemente a partir del calcio contenido en la escoria.

A algunos de los geopolímeros curados durante 7 días se les ha realizado también un estudio microscópico con un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo (SEM-FEG) Hitachi S-4800, que tiene acoplado un detector para análisis mediante dispersión de energías de rayos X (EDX) de la marca Bruker, modelo XFlash Detector 4010, tras el cual se han obtenido una serie de imágenes que se van a comentar a continuación. Este estudio también se ha realizado en el Instituto de Ciencias de los Materiales de Sevilla (ICMS).

En la primera microfotografía (Figura V.6) se muestra una imagen de los geopolímeros preparados con una solución activadora de NaOH 8M y KOH 8M, ambos curados al ambiente.

**Figura V.6. Estudio microscópico de los geopolímeros NaOH 8M y KOH 8M**



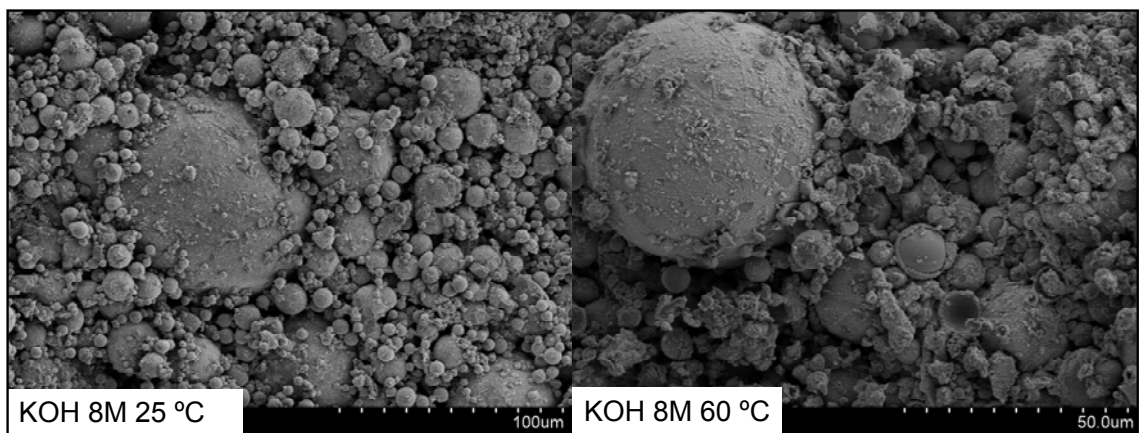
Como se puede observar, en ninguna de las dos muestras se aprecia un gel geopolimérico propiamente dicho, sino cenosferas de la ceniza volante, rodeadas de una capa (una especie de cáscara) de Si y Al que podría estar constituida por mullita, interconectadas entre si mediante cenosferas de grano más fino.

En general, el aspecto de ambos geopolímeros recuerda claramente a la ceniza volante original, con partículas esféricas de diferentes tamaños, lo que indica un bajo grado de ataque de la misma. En la muestra de NaOH 8M se observan algunas áreas que posiblemente se corresponden con sales de Na, Ca y Si, otras ricas en Ca y P, y

algunas que contienen Ca y Ti. En relación a la muestra KOH 8M, se observan por el contrario compuestos de K, en algún caso el K aparece asociado al Ca y en otras se encuentra sólo, asociado a Si y Al.

En la Figura V.7 se muestra una imagen de dos geopolímeros de la misma ceniza preparados con una solución de KOH 8M, pero curados en distintas condiciones, el de la izquierda al ambiente y el de la derecha a 60 °C.

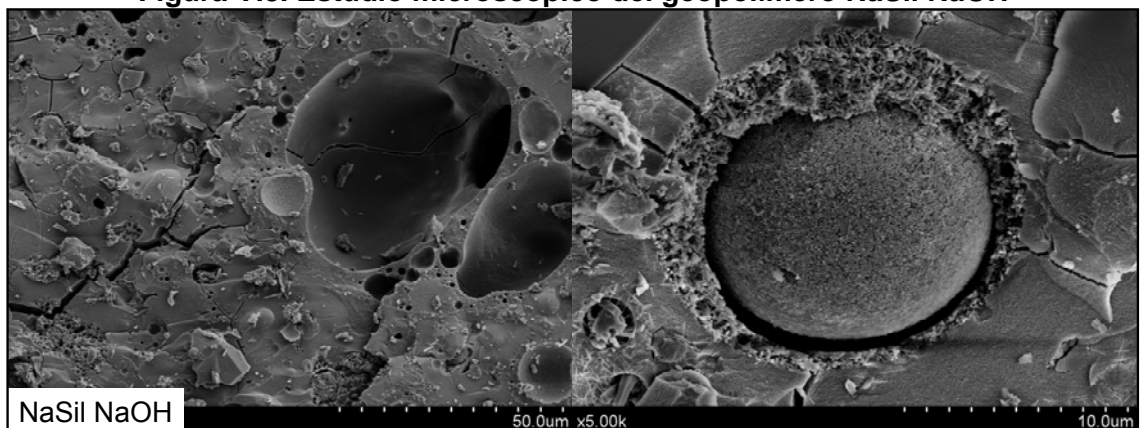
**Figura V.7. Estudio microscópico del geopolímeros KOH 8M curados a 25 °C y 60 °C**



Como puede observarse hay pocas diferencias entre ambas microfotografías, salvo unas partículas de cenizas peor definidas en la muestra curada a 60 °C, posiblemente por un mayor grado de ataque de la ceniza.

En la microfotografía de la Figura V.8 se muestra una imagen del geopolímero preparado con NaSil NaOH y curado al ambiente, en la que se puede apreciar una microestructura claramente diferente a la mostrada en las figuras anteriores.

**Figura V.8. Estudio microscópico del geopolímero NaSil NaOH**



Así, en dicha figura se puede observar cómo la activación con NaSil produce un cambio mucho más profundo en la ceniza que el provocado por los hidróxidos. En la microfotografía comentada se puede observar la formación de una matriz vítrea homogénea que ocupa prácticamente todo el espacio, habiendo desaparecido casi totalmente las pequeñas cenosferas de la ceniza original.

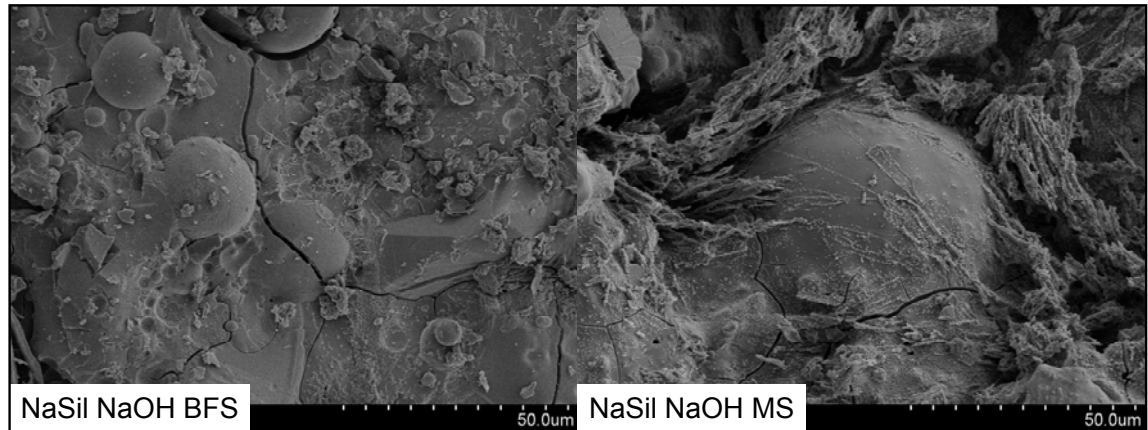
Esta matriz es el denominado gel geopolimérico (o gel N-A-S-H), un material rico en Si y Al producido como consecuencia de la reacción entre la ceniza y la solución alcalina activadora. Aunque la mayor parte de las cenosferas han desaparecido, alguna de las más grandes aparecen a veces alojadas en medio del gel. Este hecho ha sido descrito también por diferentes autores, entre ellos Bakharev (Bakharev, 2005-2).

En la imagen de la izquierda de la Figura V.8 se puede observar que todo el área la ocupa el gel geopolimérico, apreciándose también los huecos dejados por algunas cenosferas. En la microfotografía de la derecha se puede observar una cenosfera casi perfecta que parece estar a punto de desprenderse de la matriz geopolimérica y que se encuentra rodeada de una capa de un material diferente, posiblemente producido como consecuencia del ataque alcalino de las partículas de ceniza, en el que se ha detectado la presencia de mullita. Dicha capa acaba integrándose en el gel geopolimérico. También se aprecian pequeñas láminas constituidas por sales de Na, zonas ricas en Si y Ca y pequeñas esferas de Ca y P (posiblemente apatita).

En la imagen de la Figura V.9 se muestran los geopolímeros preparados con NaSil NaOH y las dos escorias ensayadas, la microfotografía de la izquierda con la escoria de alto horno (BFS) y la de la derecha con la escoria metalúrgica (MS), ambos curados al ambiente. En ambas imágenes se observa un gel de Si y Al entre partículas de ceniza. Este gel es bastante uniforme y está bien definido pero algo menos que en el caso de las muestras de geopolímeros preparadas sin escorias (Figura V.8), ya que el gel aparece recubierto por una película cristalina compuesta de Si y O, que es predominante en el geopolímero preparado con MS, y por partículas aciculares de Ca y Si en el geopolímero preparado con BFS. Además, en algunas zonas de ambos geopolímeros aparecen pequeñas esferas rodeadas de una estructura laminar rica en Ca, Mg, Si y P.

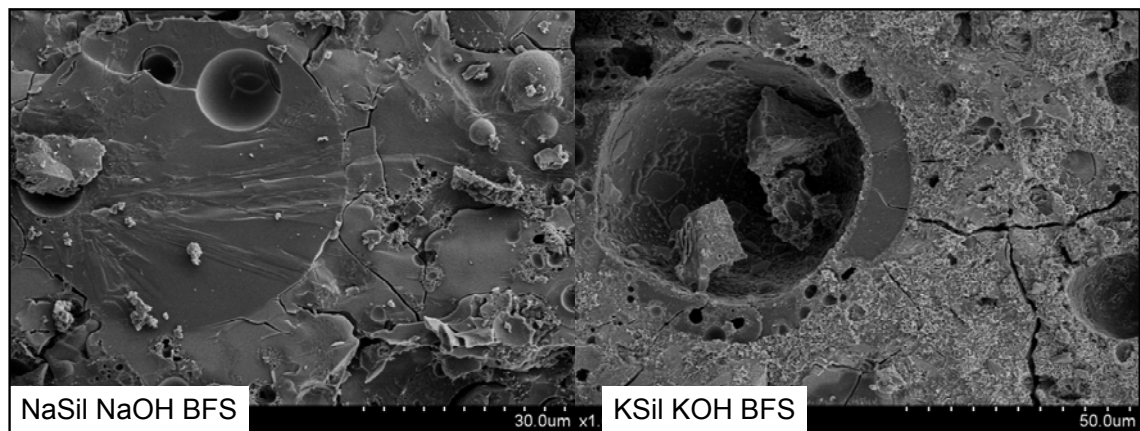


**Figura V.9. Estudio microscópico de los geopolímeros NaSil NaOH BFS y NaSil NaOH MS**



En la siguiente imagen (Figura V.10) se presenta otra microfotografía del geopolímero NaSil NaOH BFS, distinta a la de la Figura V.9 (izquierda) y una del geopolímero KSil KOH BFS, ambos curados al ambiente.

**Figura V.10. Estudio microscópico de los geopolímeros NaSil NaOH BFS y KSil KOH BFS**



En la microfotografía de la izquierda se aprecia un material bastante homogéneo constituido por el gel geopolimérico, en la que parece haberse producido un efecto de relleno de una cenosfera de gran tamaño, cuyos límites se aprecian en la figura. Las cenosferas muchas veces tienen paredes muy finas que se pueden disolver rápidamente como consecuencia del ataque del activador alcalino, provocando que el gel penetre en el espacio interior de la misma rellenándola por completo.

En la imagen de la derecha (KSiil KOH BFS) se muestra la extensión del ataque. En primer lugar se observa algunas partículas compuestas de Si y Al, posiblemente de mullita, en el interior del hueco dejado por una cenosfera de ceniza. A continuación puede verse una zona atacada, de naturaleza amorfa y rica en Al, K y Si, que puede apreciarse con nitidez en la periferia del hueco, y por último, la zona más alejada del hueco de la cenosfera que presenta una película enriquecida en Si, K, P y Ca.

#### **V.2.4.1.2. Porosidad por intrusión de mercurio**

La porosidad y la distribución de tamaños de poro de los geopolímeros desempeñan un papel fundamental en muchas de las aplicaciones de dichos materiales y justifican algunas de sus excelentes propiedades (sobre todo mecánicas y de transporte a través de dicho medio material), propiedades a las que generalmente se alude cuando se describen estos cementos activados alcalinamente y cuando se comparan con otros cementos más convencionales. Así, por ejemplo, la porosidad y la distribución de tamaños de poro son cruciales para evitar la corrosión de los hormigones geopoliméricos, porque son los factores que condicionan la permeabilidad de la matriz una vez endurecida. Menos poros y poros de un menor tamaño dificultan la penetración de un medio agresivo en el interior del geopolímero, reduciendo así la destrucción de estructuras de hormigón (Provis y Van Deventer, 2009).

El estudio de la porosimetría y la porosidad de materiales geopoliméricos ha sido objeto de numerosas publicaciones, la mayoría de las cuales recurren a la técnica de Porosimetría por Intrusión de Mercurio (MIP). Esta técnica ha sido muy utilizada en materiales cementicios derivados del cemento Pórtland, sin embargo, su utilización en el caso de los geopolímeros no ha alcanzado un desarrollo similar, y en parte por ello, la estructura porosa de los geopolímeros es bastante menos conocida que la de los materiales derivados del cemento Pórtland (Lloyd et al., 2009).

A la hora de estudiar la porosidad de los geopolímeros, la mayoría de los autores suelen utilizar la clasificación de tamaños de poro de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), tal como se indica en la Tabla V.18.

**Tabla V.18. Clasificación de tamaños de poro según IUPAC**

Descripción de los poros	Radio (nm)
Microporos	< 1,25
Mesoporos	1,25 - 25
Macroporos	25 - 5000
Huecos de aire ocluido o microfisuras	5000 - 50000

La aplicación de la tecnología MIP a cementos y hormigones ha sido muy criticada en la literatura especializada, por considerarla inadecuada, en buena parte por el hecho de que la suposición de poros perfectamente cilíndricos de diferentes diámetros se puede considerar una suposición excesiva. Algunos investigadores (Lloyd et al., 2009, Diamond, 2000) que han comparado los poros observados mediante SEM con los medidos en ensayos MIP en materiales cementicios convencionales han concluido que los tamaños de poro calculados por la técnica MIP pueden ser varios órdenes de magnitud menores que los observados en las imágenes SEM, de manera que, según dichos autores la técnica MIP debería abandonarse como herramienta de medida de los tamaños de poro realmente existentes y ser usada sólo con fines comparativos.

Existe además otro factor adicional. En la porosimetría por intrusión de mercurio, el Hg rellena primero los poros más grandes y entra más tarde en los poros más pequeños, sólo bajo una elevada presión aplicada. Asumiendo que se mantiene la simetría cilíndrica, un tipo de poro en el que existe un cuello estrecho interpuesto entre una cavidad más grande y la fuente de Hg, producirá que el volumen de la cavidad (tras el cuello) se registre como porosidad con el diámetro de poro (menor) del cuello (Webb y Orr, 1997). Estos poros, en cuello de botella (o tipo “ink-bottle” en la literatura anglosajona) suelen ser bastante frecuentes en cementos y hormigones y también en las matrices geopoliméricas.

A pesar de la crítica anterior, los resultados obtenidos con la técnica analítica de intrusión de Hg se suelen considerar apropiados para comparar materiales semejantes, tales como pastas de cemento y pastas geopoliméricas o distintos tipos de geopolímeros.

Para profundizar en la caracterización de los sólidos geopoliméricos obtenidos, se ha llevado a cabo un estudio de la porosidad de los mismos, mediante porosimetría por intrusión de mercurio. La porosidad por intrusión de mercurio se ha medido en estos geopolímeros a los 7 días de curado. La medida se ha realizado con un equipo Autopore IV 9500, usando un ángulo de contacto de 141 °, por lo que el tamaño de poro medido está entre 0,003 y 100  $\mu\text{m}$ . Los resultados se muestran en la Tabla V.19.

Los geopolímeros obtenidos muestran porosidades, medidas por el volumen de intrusión total, que están comprendidas en el rango de 0,071  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$  a 0,277  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ . Los valores de porosidad expresada en porcentaje varían entre 13,88 y 38,42 %. A pesar de lo anterior, los valores del diámetro de poro medio ( $4V/A$ ) no presentan grandes variaciones.

Al analizar los datos obtenidos en este estudio preliminar, se pueden extraer algunas conclusiones que en todo caso deberán confirmarse en un estudio más amplio. Así, claramente se observa que los geopolímeros preparados con silicato soluble, en todas las variantes estudiadas, presentan porosidades más pequeñas que aquellos preparados con hidróxidos, lo cual es corroborado por la bibliografía estudiada (Fernández-Jiménez et al., 2006-2, Kovalchuck et al., 2008). Además, Sindhunata y colaboradores (Sindhunata et al., 2006-1) han realizado un estudio sobre geopolímeros de cenizas volantes activadas con y sin silicato soluble (NaSil, KSil, NaOH y KOH), sometidos a continuación a un curado a 3 temperaturas (30-50-75 °C) durante 24 h. En el mismo se ha observado que la utilización de silicato soluble en la solución activadora produce geopolímeros con menor tamaño de poros.

Tabla V.19. Porosidad de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios

	Volumen de intrusión total (mL·g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro medio (μm)	Porosidad (%)		Volumen de intrusión total (mL·g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro medio (μm)	Porosidad (%)
NaOH 8M AMB	0,217	0,025	32,1	KOH 8M AMB	0,258	0,066	22,3
NaOH 8M 60 °C	0,277	0,049	38,4	KOH 8M 60 °C	0,258	0,053	36,5
NaSil NaOH AMB	0,142	0,036	24,5	KSil KOH AMB	-	-	-
NaSil NaOH 60 °C	0,194	0,053	31,2	KSil KOH 60 °C	0,105	0,055	19,3
NaSil NaOH BFS AMB	0,104	0,099	15,6	KSil KOH BFS AMB	0,071	0,169	14,1
NaSil NaOH BFS 60 °C	0,195	0,033	29,4	KSil KOH BFS 60 °C	0,073	0,035	13,9
NaSil NaOH MS AMB	0,131	0,066	22,4	KSil KOH MS AMB	0,107	0,066	20,1
NaSil NaOH MS 60 °C	0,202	0,047	32,5	KSil KOH MS 60 °C	0,171	0,041	28,0

También se observa que, a igualdad de otras condiciones, los geopolímeros preparados empleando un activador con potasio muestran menores porosidades que los preparados con un activador en forma sódica. Este hecho aparece descrito en la bibliografía, aunque con resultados a veces contradictorios. Así, Lloyd y colaboradores (Lloyd et al., 2009) han encontrado, justo lo contrario a lo anteriormente indicado, que los geopolímeros preparados con un activador alcalino que contenga sólo Na son menos porosos que los que se activan sólo con K o con mezclas Na+K, aunque no han sido capaces de hallar una razón clara para este hecho. Por el contrario, Kriven y Bell (Kriven y Bell, 2004) han estudiado geopolímeros de metacaolín activados con NaSil que contiene NaOH, KOH o mezclas de ambos en distintas proporciones, encontrando que a medida que el porcentaje de KOH aumenta (el sodio es reemplazado por el potasio) el tamaño medio de poro disminuye de forma regular y progresiva.

En relación a la adición de escoria a las mezclas preparadas con silicato soluble, especialmente la escoria de alto horno y principalmente en las mezclas curadas a temperatura ambiente, se aprecia una cierta tendencia a la reducción de la porosidad al introducir escoria en la composición. Este hecho es mencionado en la bibliografía, aunque en este trabajo no se haya apreciado de forma nítida. Así, Provis y colaboradores (Provis et al., 2012) mencionan que en sus mezclas la sustitución de la ceniza volante por escoria BFS produce un claro descenso de la porosidad, proporcional a la cantidad de escoria utilizada. Según los autores, este descenso puede ser interpretado por la diferente química de las cenizas y las escorias BFS. En otro estudio (Li y Liu, 2007), en el que se investiga la influencia de escorias como aditivo en geopolímeros basados en cenizas volantes, se concluye también que la utilización de escoria en geopolímeros produce una disminución de la porosidad linealmente con el aumento de la cantidad de escoria y un desplazamiento de la distribución del tamaño de poros hacia una micro-porosidad.

En relación a las condiciones de curado se puede comprobar que la práctica totalidad de los geopolímeros curados a 60 °C presenta mayores porosidades que aquellos curados al ambiente. Esta es una cuestión bastante estudiada en la bibliografía especializada (sobre todo unida a los cambios en la distribución de tamaño de poros, como se indica más adelante). Según Smilauer y colaboradores (Smilauer et al., 2011), el curado a una temperatura mayor que la temperatura ambiente tiene sólo

una pequeña influencia en la porosidad abierta total de una ceniza activada alcalinamente en su forma madura. No obstante, según los autores, el curado al ambiente crea poros más grandes, lo que probablemente tiene que ver con la sinéresis del gel geopolimérico N-A-S-H. En el estudio de Sindhunata y colaboradores, anteriormente comentado (Sindhunata et al., 2006-1), los autores han observado también que el aumento de la temperatura de curado en geopolímeros de cenizas produce poros de menor tamaño, una amplia distribución de tamaño de poros y un incremento del volumen total de los poros. Lo mismo se ha observado en otro estudio (Kang et al., 2011) referente a morteros de cenizas volantes obtenidos tras la activación alcalina de las mismas (con una mezcla de NaOH 9M y NaSil), y posterior curado a 30, 60 o 90 °C, durante 48 h, seguido de un curado al ambiente hasta el momento del ensayo. Los resultados del estudio porosimétrico realizado indican valores de porosidad (total) del 26 % en los morteros curados a 30 °C, mientras que la misma alcanza el 30 % en las muestras curadas a 60 o 90 °C.

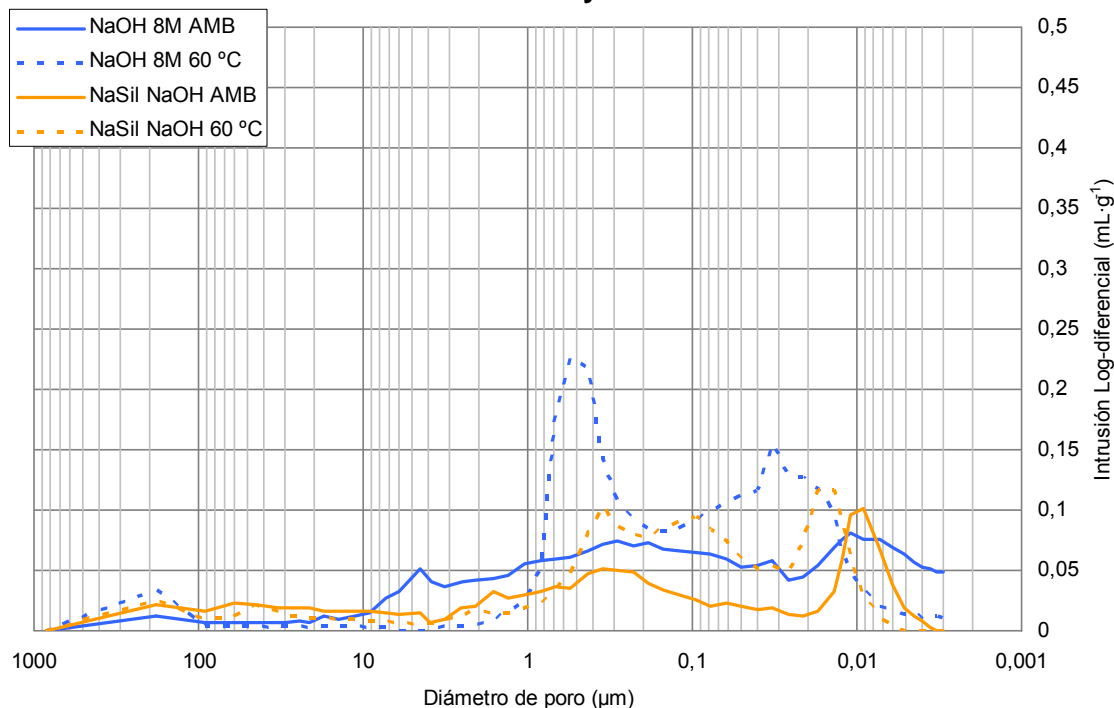
También pueden hacerse algunos comentarios en relación a las distribuciones de tamaño de poros observadas. Para analizar dichas distribuciones suele recurrirse a los gráficos de volumen de intrusión log diferencial ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) frente al diámetro de poro. Estos gráficos tienen la ventaja de que en los mismos, los picos de igual área representan volúmenes de poros iguales (Webb y Orr, 1997).

En la Figura V.11 se representa la distribución de tamaños de poro de las mezclas NaOH 8M y NaSil NaOH.

En relación a los geopolímeros NaOH 8M, hay una importante diferencia entre la distribución de tamaños de poro (PSD) cuando las probetas se curan al ambiente o a 60 °C. Al ambiente, la PSD es amplia (en el rango 0,003-10  $\mu\text{m}$ ) y sin picos nítidos. En cambio cuando el curado se realiza a 60 °C la PSD es claramente bimodal, con picos a 0,55 y 0,03  $\mu\text{m}$ . Este hecho ha sido observado también en un estudio de Metroke y colaboradores (Metroke et al., 2010), pero en geopolímeros basados en metacaolín, donde la PSD muestra bimodalidad cuando los geopolímeros se curan a mayor temperatura. En el caso de los geopolímeros activados con NaSil NaOH se puede observar unas curvas ligeramente diferentes de las correspondientes a la activación con una solución de hidróxido sódico. Se aprecia un pico bastante claro y estrecho, entorno a 0,01  $\mu\text{m}$  y uno más amplio alrededor de 0,3  $\mu\text{m}$  cuando este geopolímero se

cura al ambiente, sin embargo cuando se produce el curado a 60 °C, la PSD, aunque no de forma nítida, parece bimodal, con picos en el entorno de 0,3-0,5  $\mu\text{m}$  y 0,01-0,03  $\mu\text{m}$ . Lo que si parece observarse en las dos mezclas es que el calentamiento de las probetas produce un estrechamiento de la PSD en la zona comprendida entre 0,8-0,015  $\mu\text{m}$ , en la zona de los microporos.

**Figura V.11. Volumen de intrusión log diferencial frente a diámetro de poro. Mezclas NaOH 8M y NaSil NaOH**



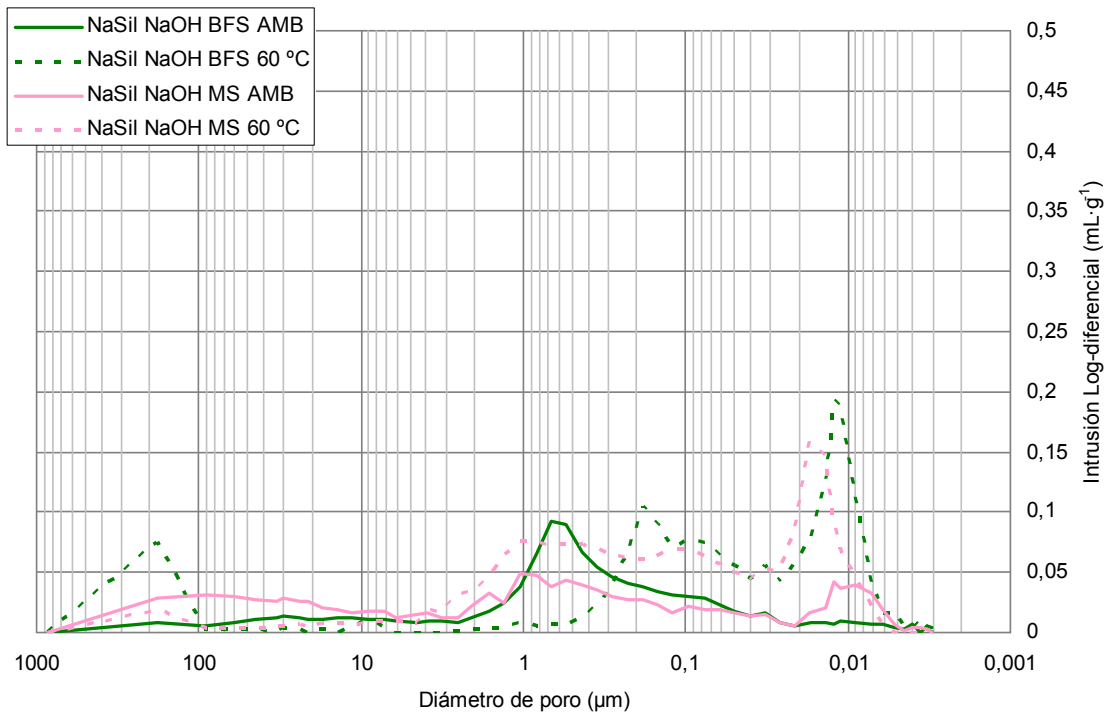
En la Figura V.12 se representa la distribución de tamaños de poro de las mezclas NaSil NaOH con escoria BFS y escoria MS.

La mezcla NaSil NaOH MS presenta un comportamiento similar al de la mezcla NaSil NaOH (Figura V.11), se aprecia un pico bastante claro entorno a 0,01  $\mu\text{m}$  y uno más amplio alrededor de 1  $\mu\text{m}$  cuando este geopolímero se cura al ambiente, sin embargo cuando se produce el curado a 60 °C, la PSD, también parece bimodal, con un pico agudo para 0,015  $\mu\text{m}$  y otro más amplio entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$ . En cambio, la mezcla con escoria BFS tiene un comportamiento diferente, ya que presenta un único pico bien definido a 0,65  $\mu\text{m}$ . El comportamiento de las mezclas NaSil NaOH BFS curadas a 60 °C también muestra una PSD bimodal con dos picos bien definidos, a 0,012 y a 0,19  $\mu\text{m}$ . En los geopolímeros con BFS también se evidencia claramente un



refinamiento de los poros al calentar, con un incremento notable de los poros que tienen un diámetro menor de  $0,3 \mu\text{m}$ , acompañado de un incremento de poros grandes, por encima de  $100 \mu\text{m}$ , tal como se aprecia en la Figura V.12.

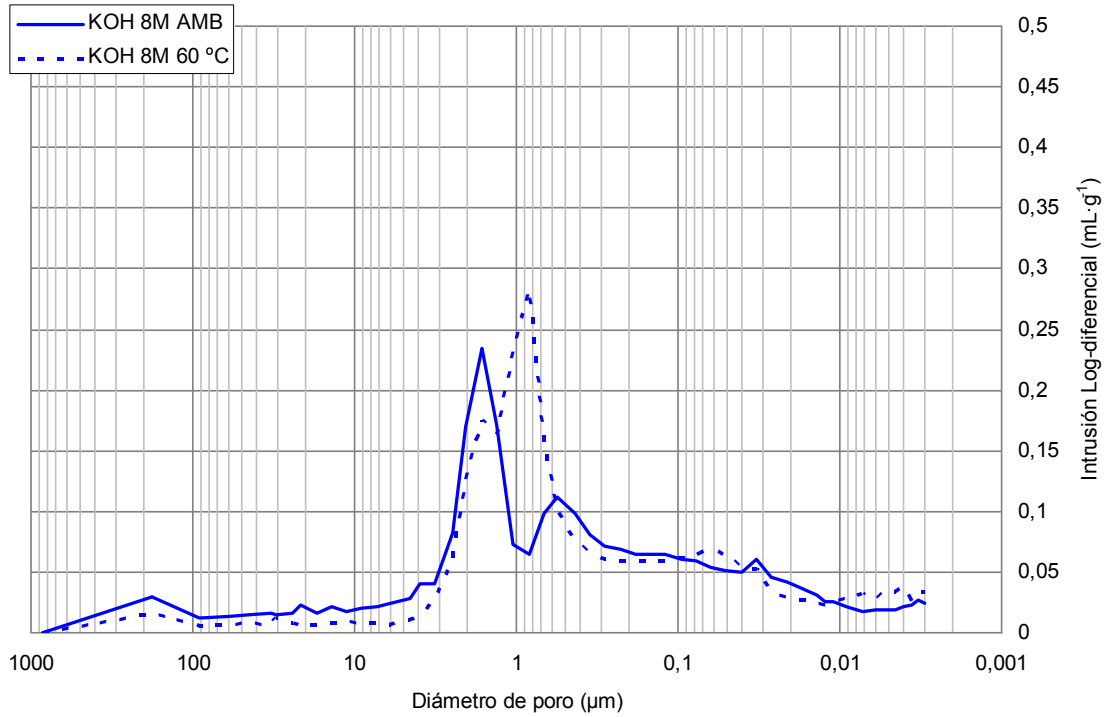
**Figura V.12. Volumen de intrusión log diferencial frente a diámetro de poro. Mezclas NaSil NaOH BFS y NaSil NaOH MS**



En la Figura V.13 se representa la distribución de tamaños de poro de los geopolímeros preparados con KOH 8M.

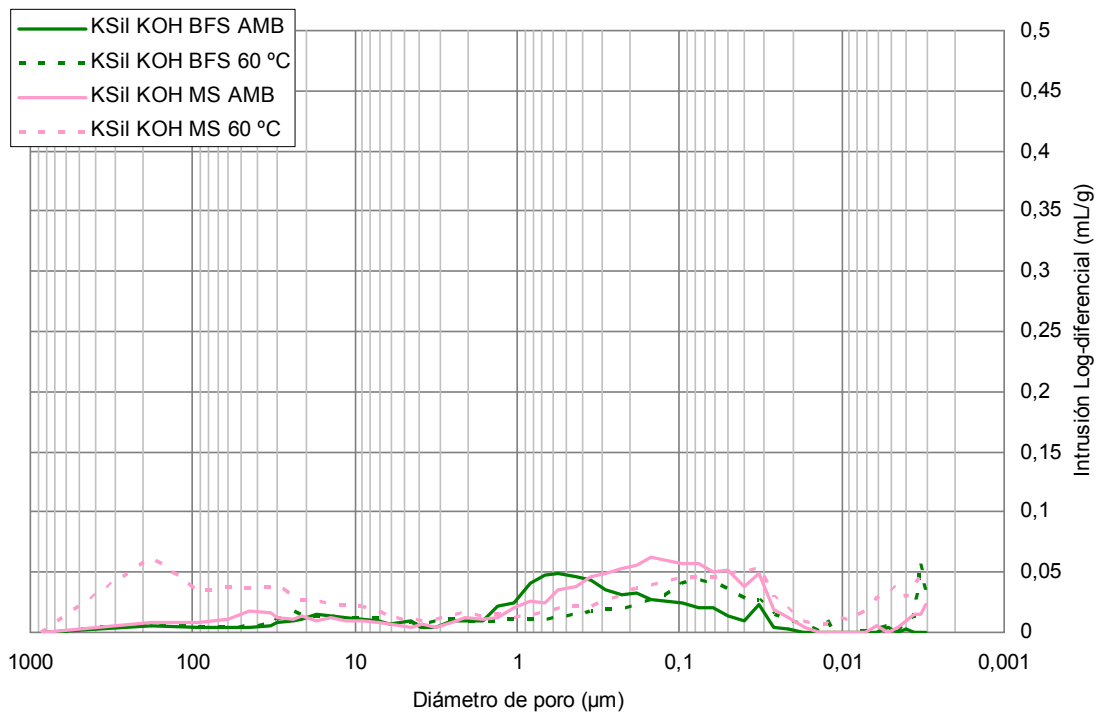
La distribución de tamaños de poro del geopolímero KOH es claramente bimodal en el caso de las mezclas KOH curada al ambiente, con picos máximos alrededor de  $2 \mu\text{m}$  y de  $0,55 \mu\text{m}$ . Esta distribución se hace monomodal en el caso de las mezclas curadas a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , con un pico máximo para un diámetro intermedio, alrededor de  $1 \mu\text{m}$ . En todo caso, se trata de una distribución totalmente diferente a la del geopolímero NaOH.

**Figura V.13. Volumen de intrusión log diferencial frente a diámetro de poro. Mezclas KOH 8M**



Por último, en la Figura V.14 se representa la distribución de tamaños de poro de las mezclas KSil KOH con escoria BFS y escoria MS.

**Figura V.14. Volumen de intrusión log diferencial frente a diámetro de poro. Mezclas KSil KOH BFS y KSil KOH MS**



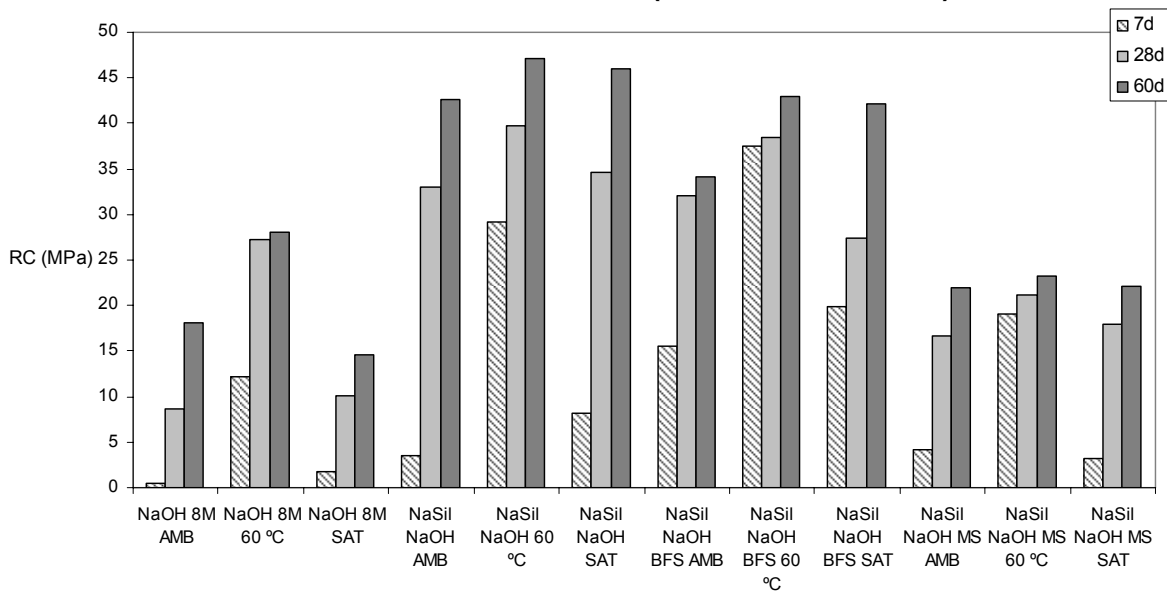
En primer lugar hay que destacar que los geopolímeros activados con KSil presentan un comportamiento diferente al observado en los preparados con NaSil. En general, los gráficos log diferencial ponen de manifiesto una distribución monomodal, con un pico no muy agudo para diferentes tamaños de poro, y con valores de volumen de intrusión normalmente menores que los observados en los geopolímeros de NaSil, en concordancia con unos valores de porosidad totales casi siempre menores. El máximo volumen de intrusión en las muestras KSil KOH MS curadas al ambiente se produce para  $0,015 \mu\text{m}$ , mientras que en los geopolímeros KSil KOH BFS éste ocurre para un diámetro de  $0,6 \mu\text{m}$  (un valor similar al observado en los geopolímeros homólogos con NaSil). Al curarse a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , las distribuciones de los geopolímeros sufren un desplazamiento hacia menores diámetros de poro, es decir se produce un refinamiento de los poros, aunque en el caso de los geopolímeros KSil KOH MS también se observa un claro aumento del volumen de poros con tamaños por encima de  $5 \mu\text{m}$ . El refinamiento observado se aprecia nítidamente para el geopolímero KSil KOH BFS, que es aquel cuya porosidad total presenta los valores más bajos ( $14,10 \%$  a temperatura ambiente y  $13,88 \%$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), y además el único caso en el que la porosidad es prácticamente la misma, independiente de las condiciones de curado.

El refinamiento observado en los geopolímeros que contienen BFS (tanto con silicato sódico como potásico) curados a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  también ha sido descrito por Li y Liu (Li y Liu, 2007). Además de este trabajo, la distribución de tamaños de poro en distintas matrices geopoliméricas sometidas a un curado a una temperatura por encima del ambiente ha sido objeto de estudio por diferentes autores. Entre ellos, Sindhunata y colaboradores (Sindhunata, et al., 2006-1), como ya se ha indicado anteriormente, han observado que el aumento de la temperatura de curado en geopolímeros de cenizas produce poros de menor tamaño, con una distribución de tamaños de poro ancha y bimodal a  $50$  y  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ . En otro trabajo sobre una ceniza volante molida activada con NaSil y NaOH (Nemecek et al., 2010), los autores han puesto de manifiesto que las muestras curadas a mayor temperatura presentan la mayoría de su porosidad asociada a poros pequeños por debajo de  $10 \text{ nm}$ , mientras que en las curadas al ambiente la porosidad está dominada por un amplio pico entre  $100$  y  $1000 \text{ nm}$ .

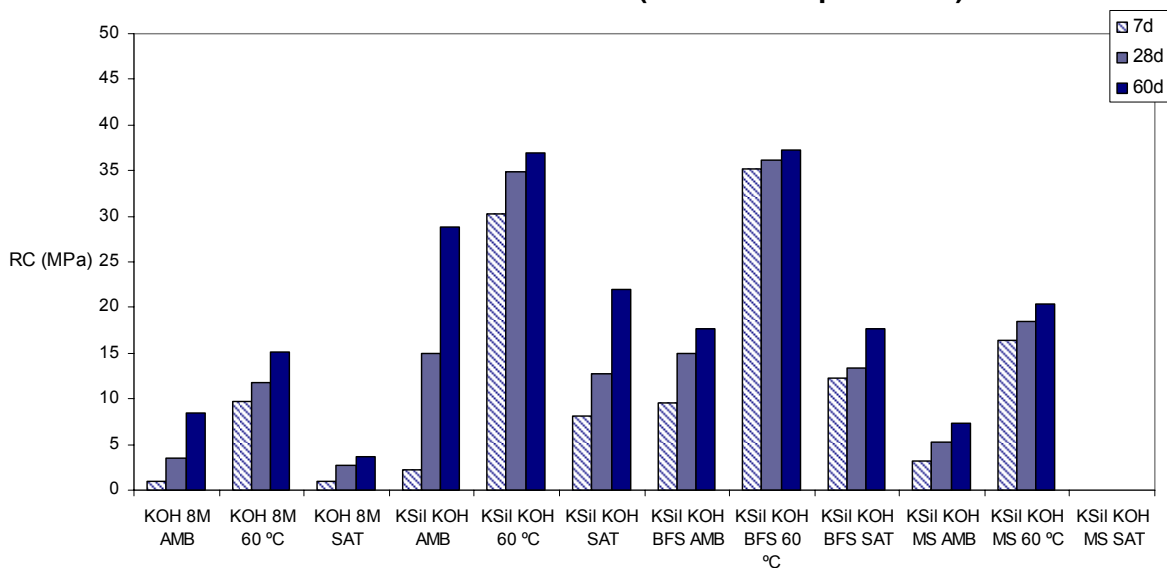
### V.2.4.1.3. Resistencia a compresión

En este apartado se describen y se analizan los resultados obtenidos en la medida de la resistencia a compresión de los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios. Los resultados de resistencia a compresión de las probetas a los 7, 28 y 60 días se muestran en las Figuras V.15A (geopolímeros basados en activadores de Na) y V.5B (geopolímeros basados en activadores de K).

**Figura V.15A. Resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios (activadores sódicos)**



**Figura V.15B. Resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios (activadores potásicos)**



En estas figuras se puede observar que, en general, las resistencias a compresión de los geopolímeros fabricados con activadores sódicos son mayores que las de los de los que se han fabricado con silicato o hidróxido potásicos, los geopolímeros NaOH tienen más resistencia que los KOH y los geopolímeros NaSil NaOH más que los KSil KOH.

La discusión sobre la influencia de la naturaleza de los cationes presentes en los activadores geopoliméricos está muy presente en la bibliografía sobre geopolímeros, tanto preparados con cenizas volantes, como con metacaolín, siendo un tema bastante controvertido. Así por ejemplo, algunos autores mencionan que las soluciones basadas en sodio dan geopolímeros más resistentes que las basadas en potasio (Fernández-Jiménez et al., 2006-2, Xu y Van Deventer, 2000, Wang et al., 2004, Duxson et al., 2007-1, Duxson et al., 2005-1, Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-2, Xu y Van Deventer, 2003-2) y otros muestran el efecto contrario, (Kriven y Bell, 2004, Sindhunata et al., 2006-1, Van Jaarsveld et al., 2002, Duxson et al., 2005-1, Van Jaarsveld et al., 2003, Feng et al., 2004).

Sin embargo, estas apreciaciones deben considerarse en relación a otros parámetros que también pueden influir en la resistencia a compresión, como la porosidad. De hecho, anteriormente se ha comentado que existe una cierta controversia en la bibliografía en relación al efecto del sodio y el potasio sobre la porosidad de los geopolímeros, de forma que en unos casos los activadores sódicos son los que producen mayor porosidad, mientras que en otros este efecto lo provocan los activadores potásicos. En muchos casos la discusión sobre el papel del K y el Na en la porosidad de los geopolímeros o su influencia en las propiedades de resistencia mecánica es la misma discusión.

Otro aspecto perfectamente apreciable en las Figuras V.15A y V.15B es que los geopolímeros preparados, tanto con silicato sódico como con silicato potásico, presentan una resistencia a compresión mayor que aquellos preparados exclusivamente con hidróxido sódico o potásico. Algunos estudios señalan que la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en el medio influye positivamente en la reacción de geopolimerización, por eso, de entrada cabría esperar que la resistencia mecánica de los sólidos geopoliméricos, pudiera ser mayor en las mezclas activadas con NaOH y KOH que en las que utilizan un silicato soluble (Fernández-Jiménez et al., 2006-2,

Khale y Chaudhary, 2007). No obstante, el resultado obtenido en los geopolímeros preparados en esta tesis es justamente el contrario, coincidiendo con otros estudios en los que se menciona que el proceso de activación geopolimérica con silicatos solubles produce sólidos más compactos, de baja porosidad, al parecer porque la adición de estos silicatos a la solución activadora refuerza el proceso de condensación de las especies iónicas del sistema (Kovalchuck et al., 2008).

Las escorias BFS o MS suponen una fuente extra de sílice y alúmina para la formación del gel geopolimérico, pero sólo se aprecia un incremento en las resistencias a compresión de las probetas que han sido fabricadas con estos aditivos, comparadas con las que carecen de ellos, en los estadios iniciales del proceso (a los 7 días). Este hecho concuerda con los resultados obtenidos por Puertas y colaboradores (Puertas et al., 2000). Estos autores han estudiado la influencia de la proporción ceniza volante/escoria en geopolímeros preparados con NaOH 2M y 10M y mencionan que al aumentar la cantidad de escoria en la mezcla ceniza/escoria, se produce un aumento de la resistencia a compresión. Según otros autores, la coexistencia del gel geopolimérico y el gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H) es la responsable del incremento observado en la resistencia en muestras con una cantidad moderada de escorias de alto horno. La formación del C-S-H dentro de la masa del geopolímero al parecer funciona como un microagregado, produciendo una mezcla más homogénea y densa, con el consiguiente aumento de la resistencia mecánica (Yip et al., 2005).

Al comparar las resistencias de los geopolímeros de ambas escorias entre sí se observan también importantes diferencias. Los geopolímeros preparados con la escoria BFS presentan mayores resistencias que aquellos preparados con la escoria MS, posiblemente debido a la mayor granulometría de la escoria MS (lo que se traduce también en una mayor porosidad de sus geopolímeros). En la Tabla V.20 se recoge la distribución de tamaños de partícula de las escorias BFS y MS, donde se aprecia la mayor finura de la escoria BFS, ya que casi el 92 % de las partículas poseen un diámetro medio de 22,5  $\mu\text{m}$ . En cambio, la escoria MS es bastante más gruesa, con un 30,3 % de partículas de 225  $\mu\text{m}$  y un 29,7 % de partículas de 400  $\mu\text{m}$ .

**Tabla V.20. Distribución de tamaño de partícula de las escorias BFS y MS**

Diámetro medio ( $\mu\text{m}$ )	Distribución fraccionada (%)	
	BFS	MS
400	0,00	29,7
225	0,00	30,3
112	1,41	15,6
59,5	6,86	3,52
22,5	91,7	2,11

Como también se observa en las Figuras V.15A y V.15B, los distintos ambientes en los que se han curado las probetas influyen también en los resultados de resistencia a compresión. Por lo general, las muestras curadas a una temperatura de 60 °C son las que presentan los mayores valores de resistencia a compresión. Estos resultados concuerdan bastante bien con lo descrito en la bibliografía (Fernández-Jiménez et al., 2006-2, Sindhunata, 2006-2). Según Sindhunata, es bien sabido que la elevación de la temperatura de curado provoca un incremento de la extensión de la disolución de los precursores (de las fases vítreas de las cenizas volantes), lo que provoca un aumento de la velocidad de policondensación, que se evidencia, entre otras propiedades, por una aceleración del tiempo de fraguado. Además, otros estudios mencionan que las mezclas geopoliméricas expuestas a un curado a elevada temperatura producen una red entrecruzada de aluminosilicatos que resulta más estable (Lee et al., 2010). Estos hechos confirman la contribución positiva del incremento de la temperatura de curado a la resistencia a compresión alcanzada por los geopolímeros, aunque en muchos casos hay una temperatura de curado óptima y si ésta se sobrepasa la resistencia a compresión también disminuye (Kang et al., 2011).

También se aprecia en dichas figuras que la resistencia de los geopolímeros, en general, aumenta con el paso del tiempo (en el periodo de tiempo estudiado), pero la tasa de aumento varía de unas muestras a otras. En general, las probetas curadas al ambiente y a saturación presentan un proceso de endurecimiento lento, es decir, una tasa de crecimiento de la resistencia perfectamente apreciable. Por el contrario, las muestras curadas a 60 °C muestran unas resistencias a compresión elevadas (a veces máximas) a los 7 días, pero con el paso del tiempo el aumento de la resistencia es pequeño, como si la reacción de geopolimerización se hubiera completado. Además, un curado prolongado en estas condiciones puede ser contraproducente. Según

algunos autores, un curado prolongado a alta temperatura (a los 60 días), produce fallos en la estructura de los geopolímeros, causados probablemente por una rápida deshidratación y una excesiva contracción del material (Khale y Chaudhary, 2007).

A los 7 días las mayores resistencias a compresión se han observado en aquellas probetas preparadas con silicato sódico o potásico que contienen además escoria de alto horno. Por el contrario, a los 28 y 60 días los mejores resultados se han obtenido en las probetas preparadas con NaSil y NaOH, independientemente de las condiciones de curado.

#### V.2.4.1.4. Porosidad frente a resistencia a compresión

En este apartado se comentan los resultados obtenidos en la medida de la resistencia a compresión a los 7 días de los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios, junto a los valores respectivos de la porosidad MIP de los mismos, para ver si es posible encontrar alguna correlación entre ambas magnitudes. Los valores de la resistencia a compresión y de las porosidades correspondientes a cada una de las composiciones estudiadas (medidas por el volumen específico de intrusión total) se muestran en la Tabla V.21.

**Tabla V.21. Porosidad y resistencia a compresión (RC) de los geopolímeros basados en la ceniza de Los Barrios**

	RC (MPa)	Porosidad (mL·g <sup>-1</sup> )		RC (MPa)	Porosidad (mL·g <sup>-1</sup> )
NaOH 8M AMB	0,53	0,2174	KOH 8M AMB	0,93	0,2577
NaSil NaOH AMB	3,58	0,1420	KSil KOH AMB	2,30	-
NaSil NaOH BFS AMB	15,5	0,1035	KSil KOH BFS AMB	9,60	0,0714
NaSil NaOH MS AMB	4,20	0,1309	KSil KOH MS AMB	3,20	0,1067
NaOH 8M 60 °C	12,2	0,2771	KOH 8M 60 °C	9,77	0,2593
NaSil NaOH 60 °C	29,1	0,1944	KSil KOH 60 °C	30,2	0,1046
NaSil NaOH BFS 60 °C	37,5	0,1947	KSil KOH BFS 60 °C	35,2	0,0725
NaSil NaOH MS 60 °C	19,0	0,2021	KSil KOH MS 60 °C	16,4	0,1708



En la tabla mencionada se han clasificado los datos en cuatro subgrupos, en función de la naturaleza del activador alcalino empleado en la preparación de los geopolímeros (en base Na o en base K) y el tipo de curado (al ambiente, AMB, o a 60 °C).

Si se comparan las características de los geopolímeros en cada uno de los cuatro subgrupos en los que las condiciones de curado y el metal alcalino utilizado en la solución activadora son los mismos se observa que existe una correlación indirecta clara entre la resistencia a compresión y la porosidad total, ya que en todos los casos se cumple que cuanto menores son las porosidades de los geopolímeros mayores son sus resistencias a compresión.

Este es el comportamiento que en principio cabe esperar y el más descrito en la bibliografía. Así por ejemplo, Bhowmick y Ghosh (Bhowmick y Ghosh, 2012) han estudiado las características de distintos morteros geopoliméricos de cenizas volantes activadas con NaSil y NaOH en distintas proporciones y la resistencia a compresión de los morteros a los 7 días. La resistencia a compresión se ha estudiado tras haber sometido las muestras a un curado en estufa a 80 °C, durante 48 o 72 h. En el estudio se ha observado que los geopolímeros con una menor porosidad son los que proporcionan una mayor resistencia a compresión. En otro trabajo (Park y Kang, 2006) se ha estudiado mediante MIP la porosidad de geopolímeros obtenidos a partir de una ceniza volante clase F activada exclusivamente con NaOH de distintas concentraciones, usando distintas relaciones líquido/sólido y un curado a 20, 50 y 80 °C durante, 7, 14 y 28 días. En dicho estudio se ha podido observar que las porosidades disminuyen conforme aumenta la concentración de NaOH y el tiempo de curado, y que a la vez la resistencia a compresión aumenta. Aunque no se trate de geopolímeros de cenizas volantes, Muñiz-Villareal y colaboradores (Muñiz-Villareal et al., 2011) han estudiado la influencia de la temperatura de curado en el proceso de preparación de geopolímeros de metacaolín activados con NaSil y NaOH y su repercusión sobre las propiedades mecánicas de los productos obtenidos. Los geopolímeros se curaron en un horno en dos etapas: primero se secaron 2 h a 40 °C, seguida de una segunda etapa de curado a distintas temperaturas durante 24 h. El estudio ha puesto también de manifiesto que la resistencia a compresión y la porosidad (total) son inversamente proporcionales.

Además de lo anterior, en cada subgrupo las resistencias a compresión casi siempre varían de forma similar en función de la composición. Así, en todos los casos se cumple que las cenizas volantes activadas con hidróxido (NaOH o KOH) producen geopolímeros de mayor porosidad y menor resistencia a compresión que los que se han obtenido con silicato soluble (NaSil o KSil), y también se cumple que la incorporación de la escoria BFS a todas las mezclas rebaja la porosidad y aumenta la resistencia a compresión, hecho también descrito en la literatura especializada, tal como se menciona en los trabajos de Li y Liu (Li y Liu, 2007) y de Huajun y colaboradores (Huajun et al., 2009). Más concretamente, Huajun y colaboradores describen el uso de diferentes proporciones (10-50 %) de escoria BFS para mejorar las propiedades mecánicas de un cemento geopolimérico basado en metacaolín, tras un curado a 80 °C durante 3 días. En el estudio se pone de manifiesto que la resistencia a compresión mejora claramente con la cantidad de escoria añadida, al tiempo que la porosidad se reduce linealmente y la distribución del tamaño de poros se desplaza hacia los microporos.

Por otra parte, si se comparan las resistencias a compresión de los geopolímeros curados en las mismas condiciones, con activadores sódicos o con activadores potásicos, pero con composiciones similares (comparación en horizontal), se puede observar que los valores de las resistencias a compresión son de un mismo orden de magnitud, aunque generalmente algo mayores en los geopolímeros basados en Na que en los basados en K, a pesar de que las porosidades de los primeros son casi siempre mayores. Es decir, en este caso la relación resistencia a compresión-porosidad parece ser la contraria a la anteriormente descrita.

Este mismo comportamiento se observa cuando la comparación se establece entre composiciones similares en un mismo sistema (sódico o potásico) y diferentes condiciones de curado (comparación en vertical). Para sólidos de una misma composición, el aumento de la temperatura de curado produce en todos los casos matrices con mayor resistencia a compresión y mayores porosidades. Hay que decir, sin embargo, que este efecto de proporcionalidad directa entre resistencia a compresión y porosidad es más notable en los geopolímeros basados en Na que en los de K, ya que en estos últimos la porosidad total en muchos casos resulta ser independiente de las condiciones de curado. Este último hecho es en cierta medida contrario al descrito por Sindhunata y colaboradores (Sindhunata et al., 2006-1), ya

que en su estudio se ha observado que la estructura de poros de los geopolímeros obtenidos a partir de un activador alcalino con K es más susceptible a variaciones con la temperatura de curado de lo que ocurre cuando se utiliza un activador con Na.

A pesar de su mayor rareza, una relación de proporcionalidad directa entre porosidad y resistencia a compresión aparece descrita también en otros estudios. Así, a pesar de que Kang y colaboradores (Kang et al., 2011) declaran que la resistencia a compresión y la porosidad de sus morteros geopoliméricos son inversamente proporcionales, esto no concuerda con el hecho de que sean las muestras sometidas a un curado a 60 °C durante 48 h (las que alcanzan una mayor resistencia a compresión) en las que se observen los valores más elevados de la porosidad. Otra posible interpretación de este comportamiento “anómalo” es aportada por Kamseu y colaboradores (Kamseu et al., 2013). Aunque no se trata de geopolímeros basados en cenizas volantes, los autores han estudiado las relaciones existentes entre la microestructura y la resistencia mecánica de geopolímeros obtenidos a partir de distintos tipos de metacaolín, activados con una solución alcalina que contiene NaOH y KOH 7,5 M y NaSil, tras un curado de las muestras a temperatura ambiente. Según Kamseu, la resistencia mecánica de los geopolímeros depende principalmente de la distribución de tamaños de poro, más que del volumen acumulado de poros (porosidad total). La reducción del tamaño de poro contribuye a producir un incremento de las resistencias a flexión y compresión y la resistencia al impacto. Por esta razón, en algún caso puede ocurrir que la relación entre resistencia a compresión y porosidad total se encuentre enmascarada por cambios en la distribución de tamaños de poro.

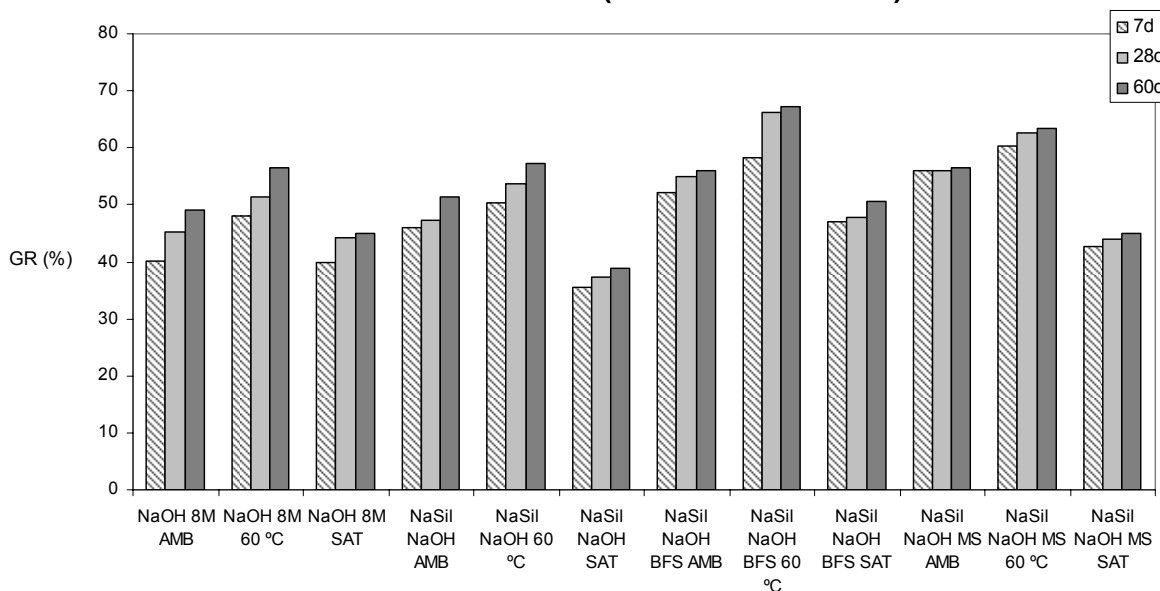
En resumen, aunque del estudio realizado parecen deducirse algunas conclusiones, la relación entre las propiedades mecánicas y la porosidad de los sólidos geopoliméricos debe ser objeto de un estudio de mayor alcance que consiga una interpretación más detallada y completa del fenómeno y permita confirmar o desmentir las tendencias observadas.

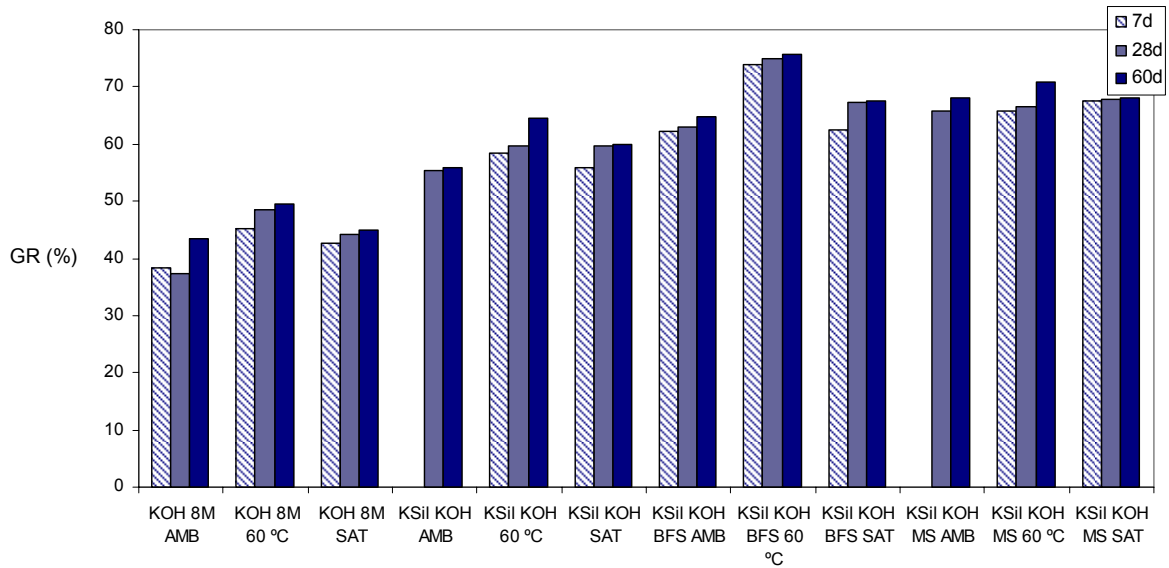
### V.2.4.1.5. Grado de reacción

En este apartado se describen los resultados obtenidos en la medida del grado de reacción alcanzado en los productos geopoliméricos estudiados, habiéndose realizado las medidas de acuerdo con el procedimiento descrito en la parte experimental de esta tesis. La determinación del grado de avance de la reacción es un ensayo que afecta sobre todo a la fase vítrea de la ceniza y a otras fases similares presentes en las materias primas o en los productos originados durante el proceso de geopolimerización, es decir a las fases más reactivas. Este hecho se puede comprobar al analizar los datos obtenidos mediante difracción de rayos X de los geopolímeros, antes y después de la realización de este ensayo, donde las señales que corresponden al cuarzo, mullita y magnetita, permanecen prácticamente inalteradas (Kovalchuck et al., 2008).

En las Figuras V.16A (geopolímeros basados en activadores de Na) y V.16B (geopolímeros basados en activadores de K) se muestran los valores de los grados de reacción de los geopolímeros preparados a los 7, 28 y 60 días.

**Figura V.16A. Grados de reacción de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios (activadores sódicos)**

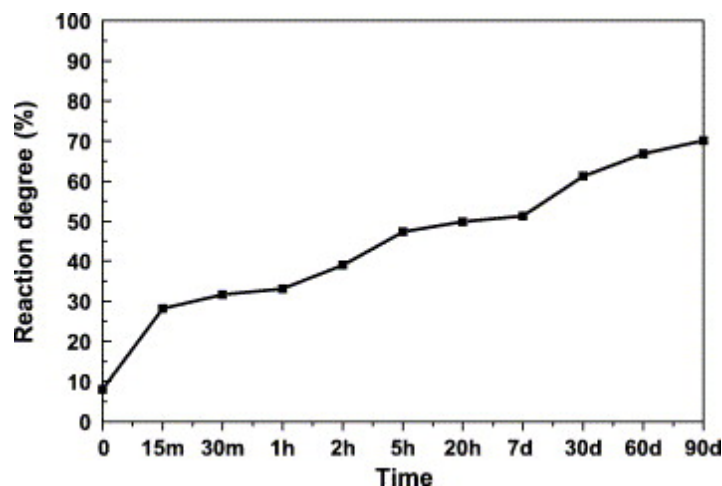


**Figura V.16B. Grados de reacción de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios (activadores potásicos)**

En general, los geopolímeros preparados con KSil muestran mayores grados de reacción que sus homólogos con NaSil. Además, también parece observarse un aumento de la reactividad asociado a la presencia de escorias en la formulación. Para interpretar mejor estos resultados, se ha medido el grado de reacción de la ceniza volante de Los Barrios y el de las dos escorias y los resultados han mostrado que el grado de reacción de la ceniza de Los Barrios alcanza un 17,7 %, el de la escoria BFS un 96,2 % y el de la escoria MS llega al 85,7 %, es decir, el grado de reacción de las escorias es mayor que el de la ceniza volante, lo cual puede explicar el aumento del grado de reacción de los geopolímeros que contienen escorias. Para una formulación específica el mayor grado de reacción se obtiene cuando el geopolímero se cura a 60 °C, condiciones de curado que, en general, se corresponden con los mayores valores de resistencia a compresión alcanzados para esa formulación.

Como puede observarse en las Figuras V.16A y V.16B, el grado de reacción no varía mucho con el tiempo; de todas formas, en el rango de tiempo estudiado, siempre se observa un aumento del grado al aumentar el tiempo de curado, lo cual concuerda con los resultados de otros autores (Fernández-Jiménez et al., 2005-3). Así por ejemplo, en la Figura V.17 se muestra una gráfica de la evolución con el tiempo del grado de reacción de una ceniza volante clase F activada alcalinamente con NaOH 8M (relación solución/ceniza igual a 0,35) y curada a 85 °C, según el estudio antes mencionado.

**Figura V.17. Grados de reacción de una ceniza activada alcalinamente con NaOH 8M (Fernández-Jiménez et al., 2005-3)**



Se ha intentado correlacionar las medidas del grado de reacción con la resistencia a compresión de los geopolímeros, partiendo de la idea de que un mayor grado de reacción debería implicar un mayor alcance de la reacción geopolimérica y por tanto una mayor resistencia mecánica del geopolímero. Hay que tener en cuenta que este ensayo se diseñó en principio para medir el grado de reacción en productos cementicios convencionales y, que más tarde fue adoptado por el grupo de investigación de Palomo y Fernández-Jiménez para cementos activados alcalinamente (geopolímeros), fundamentalmente aquellos basados en la activación de cenizas y otros precursores con NaOH o KOH (Fernández-Jiménez et al., 2005-3). El comentario anterior presupone que en el transcurso del ensayo lo único que se disuelve en HCl es el gel geopolimérico y los productos de la reacción responsables de la resistencia mecánica del geopolímero. Sin embargo, al comparar las Figuras VI.11 y VI.14, se observa que las mayores resistencias a compresión de los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios no se corresponden con los mayores grados de reacción. Así, mientras que los geopolímeros preparados con NaSil y NaOH son los que presentan una mayor resistencia a compresión, son en cambio los que utilizan KSil y KOH los que muestran en general un mayor grado de reacción. Otros estudios han obtenido similares resultados, poniendo de manifiesto que mezclas geopoliméricas con grados de reacción parecidos pueden presentar diferentes comportamientos mecánicos, ya que éstos estarían relacionados con la naturaleza y composición de los productos de reacción formados en el transcurso de la geopolimerización (Kovalchuk et al., 2008).

### **V.2.4.2. Preparación de geopolímeros a partir de una ceniza volante de co-combustión de carbón y coque de petróleo (Central Térmica de Compostilla)**

Como se ha comentado anteriormente, también se han preparado geopolímeros usando como material de partida ceniza volante de la Central Térmica de Compostilla. La ceniza volante en cuestión procede de la combustión de una mezcla de carbón y coque de petróleo. Esta ceniza presenta algunas diferencias con respecto a la ceniza de combustión de carbón de la Central Térmica de Los Barrios. Así por ejemplo, la ceniza de Compostilla tiene un porcentaje de fase amorfa que llega al 97 %, mientras que la de Los Barrios sólo alcanza el 85 %, por lo que se puede ver así como influye dicha variable en el proceso de geopolimerización. En este sentido, hay que mencionar que las magnitudes anteriores se refieren a medidas semi-cuantitativas realizadas mediante la técnica DRX (ver Tabla IV.4). Para mejorar el conocimiento de este parámetro, se procedió a realizar su determinación mediante ataque químico de las cenizas con HF, según Arjuan y colaboradores (Arjuan et al., 1997). Los resultados obtenidos han suministrado unos porcentajes de fase amorfa algo diferentes: 82 % en el caso de la ceniza de Compostilla y 62 % en la de Los Barrios.

Otra diferencia es debida a los contenidos de cuarzo y mullita, que son menores en la ceniza de Compostilla. Las diferencias en los componentes principales son menos importantes. Así, la cantidad de sílice es un 5 % menor en la ceniza de Compostilla; además, ésta tiene algo más de  $Al_2O_3$  y  $K_2O$ .

En la Tabla V.22 se detalla la composición de los geopolímeros preparados con la ceniza de Compostilla. En este caso sólo se han utilizado silicatos potásico y sódico como soluciones activadoras. Al igual que se ha hecho con los geopolimeros de la ceniza volante de Los Barrios, a las soluciones de KSil y NaSil se les ha añadido hidróxido potásico y sódico respectivamente, para aumentar las proporciones de óxidos de potasio y sodio, de tal modo que la solución de silicato potásico ha acabado teniendo una relación molar final  $K_2O/SiO_2$  de 1,45 y la de silicato sódico una relación molar  $Na_2O/SiO_2$  de 0,98. También se ha utilizado la escoria de alto horno, BFS, en algunas de las formulaciones, pero en este caso no se ha usado la escoria MS.

**Tabla V.22. Composición de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla**

	Composición (Proporción en peso)					
	CV	NaSil	KSil	NaOH	KOH	BFS
NaSil NaOH	1,4	0,42	-	0,095	-	-
NaSil NaOH BFS	1,4	0,42	-	0,095	-	0,30
KSil KOH	1,4	-	0,36	-	0,19	-
KSil KOH BFS	1,4	-	0,36	-	0,19	0,30

Cuando se compara la composición de los geopolímeros de la ceniza volante de Compostilla con la de los geopolímeros de la ceniza volante de Los Barrios (Tabla V.16) se observa que la cantidad de solución activadora utilizada en los primeros, para obtener una pasta manejable y tixotrópica, ha sido mucho menor que en los segundos. Otra diferencia entre ambos tipos de geopolímeros consiste en que los de la ceniza de Compostilla sólo se han curado en el laboratorio a temperatura ambiente.

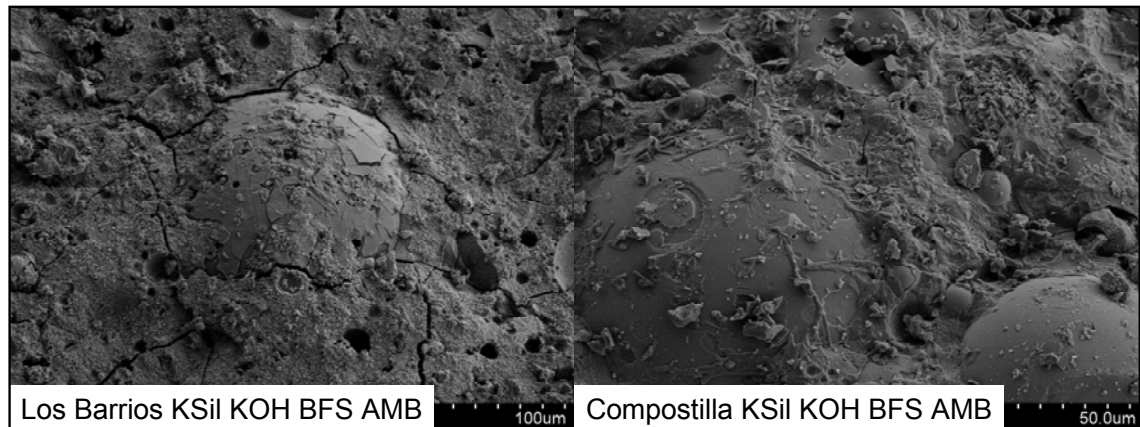
#### V.2.4.2.1. Mineralogía y microestructura de los geopolímeros

La composición mineralógica de los geopolímeros basados en la ceniza volante de Compostilla se ha estudiado usando la misma técnica empleada en los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios. La única fase cristalina encontrada ha sido cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). En ningún caso se ha detectado la presencia de mullita, especie encontrada en cambio en los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios. Este hecho es probablemente debido a que la cantidad de mullita en la ceniza de Los Barrios es del 20 %, mientras que la ceniza de Compostilla sólo posee un 1 % (Tabla IV.4). Además, tampoco se observan ninguna de las otras especies encontradas en los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios.

Al geopolímero KSil KOH BFS de la ceniza de Compostilla curado al ambiente se le ha realizado un estudio microscópico igual al realizado a los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios. Una de las imágenes obtenidas, junto a otra del geopolímero de la misma composición preparado con la ceniza de Los Barrios, se muestra en la Figura V.18.



**Figura V.18. Estudio microscópico de los geopolímeros KSil KOH BFS preparados con las cenizas de Los Barrios y Compostilla**



Como puede observarse, en el caso de ambos geopolímeros se muestra el gel geopolimérico, pero el obtenido a partir de la ceniza de Compostilla presenta un aspecto más homogéneo y menos poroso que el preparado con la ceniza de Los Barrios. En un análisis algo más minucioso también se puede apreciar que mientras que en el geopolímero de la ceniza de Los Barrios las cenosferas aparecen rodeadas por pequeñas placas compuestas de Al, Si y Ca, en el geopolímero de Compostilla no se observan estas placas, sino una zona vítrea rica en Ca, K y Mg.

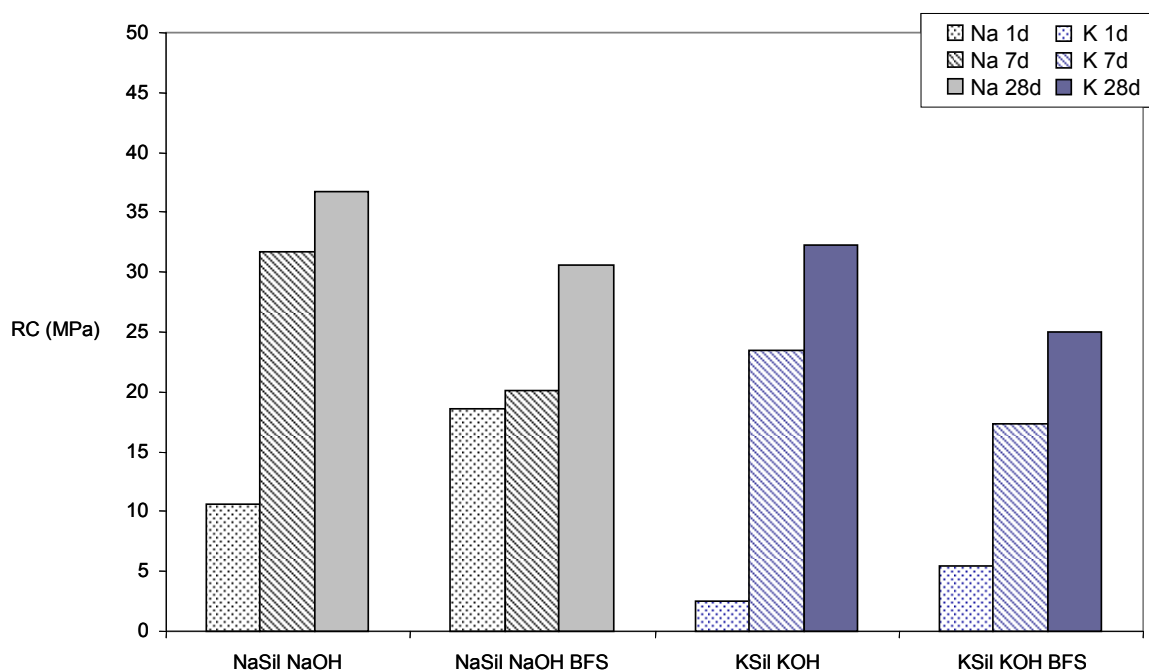
#### **V.2.4.2.2. Resistencia a compresión**

Los resultados de las medidas de la resistencia a compresión de los geopolímeros de la ceniza de Compostilla, tras 24 horas, 7 días y 28 días de curado se muestran en la Figura V.19.

Como se puede observar en la figura, las resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con silicato sódico y NaOH son mayores que las de aquellos preparados con silicato potásico y KOH, al igual que ocurre en los geopolímeros basados en la ceniza de Los Barrios. También se aprecia un aumento de la resistencia a compresión a medida que aumenta el tiempo de curado, siendo especialmente notable el aumento producido en los geopolímeros con NaSil y NaOH en el periodo entre 1 y 7 días. La utilización de escoria en las mezclas produce resistencias iniciales

(1 día) mayores que las observadas en aquellas que no contienen escorias, sin embargo a los 28 días las resistencias alcanzadas son menores. Este tipo de fenómenos también se puede observar en los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios (ver Figura V.15).

**Figura V.19. Resistencias a compresión de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla**



Al comparar las resistencias de los geopolímeros preparados a partir de las dos cenizas estudiadas se observa que los de la ceniza de Compostilla presentan unas mayores resistencias a compresión. Así por ejemplo, se puede comprobar que a los 7 días, las resistencias de los geopolímeros de la ceniza de Compostilla son, en promedio, unas 3,8 veces superiores a las de los geopolímeros de Los Barrios. Hay que destacar además que esto se consigue siendo la cantidad de fase líquida utilizada en la preparación de los geopolímeros de la ceniza de Compostilla menor, aproximadamente la mitad, que la usada en los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios.

Para justificar estos resultados se ha llevado a cabo un estudio de distribución de tamaños de partícula y de porosidad de las dos cenizas. Ambas medidas han sido realizadas por el Instituto de Ciencias de los Materiales "Jaume Almera", el análisis de la distribución de tamaños de partícula se ha realizado con un equipo de difracción

laser MALVERN MASTERSIZER E y la porosidad se ha determinado en un equipo QUANTACHROME.Poremaster de intrusión de mercurio. Los datos se recogen en la Tabla V.23.

**Tabla V.23. Percentiles 10, 50 y 90 de la distribución de tamaños de partícula y porosidad de las cenizas de Los Barrios y Compostilla**

	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	Porosidad (%)
Los Barrios	7,5	36,9	146,7	31
Compostilla	5,4	14,8	41,1	25

Como puede apreciarse en la Tabla V.23, la ceniza de Compostilla es considerablemente más fina que la ceniza de Los Barrios. Este hecho podría explicar las mayores resistencias de los geopolímeros de la ceniza de Compostilla. A pesar de que en el estudio realizado en el apartado V.2.3 sobre la resistencia a compresión de los geopolímeros de distintas fracciones de una misma ceniza, los resultados hayan sido contrarios, al comparar geopolímeros de distintas cenizas otros estudios han puesto de manifiesto que las cenizas volantes con tamaños de partícula más pequeños producen una mejora en la resistencia a compresión de las pastas geopoliméricas (Bakharev, 2006).

Además, en la Tabla V.23 también puede verse que la porosidad de la ceniza de Compostilla es menor que la de la ceniza de Los Barrios. La mayor porosidad de la ceniza volante de Los Barrios puede hacer que sus geopolímeros también sean más porosos, lo cual puede repercutir en las menores resistencias de los mismos. Para comprobar este hecho se ha medido la porosidad de los geopolímeros de la ceniza de Compostilla curados durante 7 días y los resultados se muestran en la Tabla V.24.

**Tabla V.24. Porosidad de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla**

	Porosidad ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )
NaSil NaOH	0,0766
NaSil NaOH BFS	0,0825
KSil KOH	0,0590
KSil KOH BFS	0,0794

Cuando se comparan estos resultados con los obtenidos anteriormente para los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios (ver apartado V.2.4.1.2-Tabla V.19) puede observarse que las porosidades de los geopolímeros de la ceniza de Compostilla son inferiores, lo cual puede explicar sus mayores resistencias.

Junto a las variables comentadas, no habría que olvidar la mayor proporción de fase amorfa de la ceniza de Compostilla, que podría ejercer también alguna influencia positiva sobre la resistencia a compresión de sus geopolímeros.

A pesar de las consideraciones anteriores, quizás el factor determinante en la mayor resistencia de los geopolímeros de la ceniza de Compostilla pueda ser debido a la menor cantidad de fase líquida utilizada en su preparación. Aunque no hay que descartar que este hecho sea debido a la diferencia de porosidad entre ambas cenizas, ya que es posible que la ceniza de Los Barrios, al tener más porosidad, necesite más solución activadora para la reacción de geopolimerización.

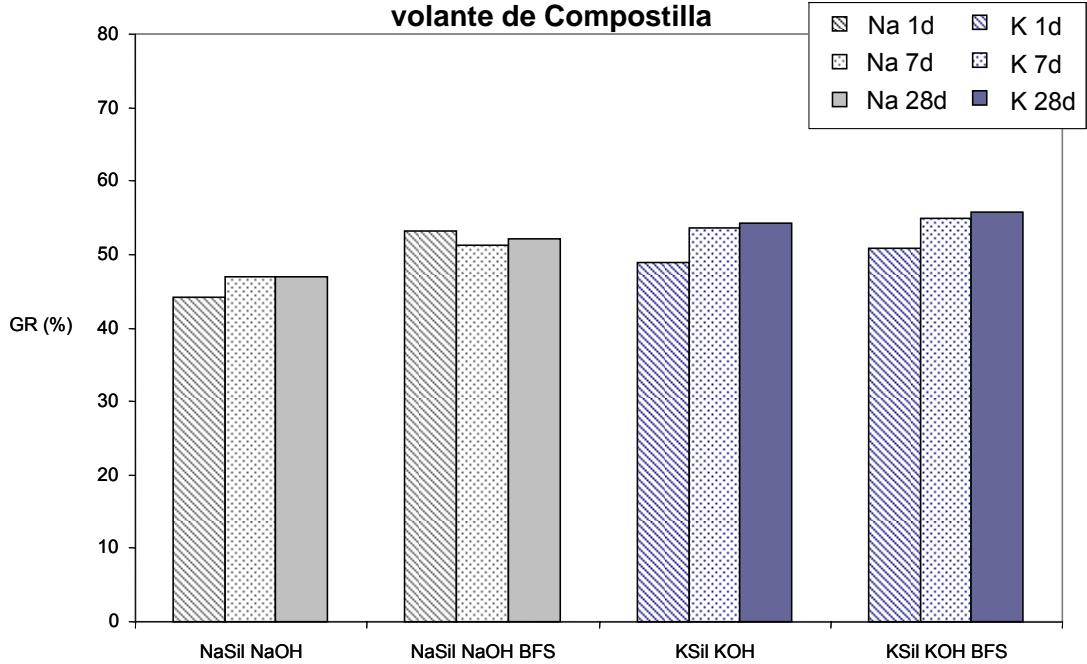
#### **V.2.4.2.3. Grado de reacción**

En la Figura V.20 se detallan los valores medidos del grado de reacción a las 24 horas, 7 días y 28 días de curado de los geopolímeros de la ceniza volante de Compostilla.

En general se observa que los valores son muy similares y que todos están alrededor del 50 %. Al igual que le ocurre a los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Los Barrios, los geopolímeros preparados con KSil proporcionan un mayor grado de reacción que los preparados con NaSil (a pesar de su menor resistencia mecánica). También se obtienen los mayores grados de reacción en los geopolímeros que contienen escoria de alto horno BFS. Además, se observa que el grado de reacción permanece relativamente constante en el periodo de tiempo estudiado. Al comparar las dos cenizas se observa que los grados de reacción de los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios son algo mayores que los de la ceniza de Compostilla (a pesar de que la ceniza de Compostilla tiene más fase amorfa y debería ser al revés). Se ha medido también el grado de reacción de la ceniza de Compostilla y su valor ha

resultado ser 15,6 %, un valor ligeramente menor que el correspondiente a la ceniza de Los Barrios, que es del 17,7 %, lo que podría explicar las pequeñas diferencias existentes entre los grados de reacción de los geopolímeros de ambas cenizas.

**Figura V.20. Grado de reacción de los geopolímeros preparados con la ceniza volante de Compostilla**



Finalmente hay que señalar también que, al igual que ocurre en el caso de la ceniza de Los Barrios, no se ha observado una relación clara entre la resistencia a compresión y el grado de reacción de los geopolímeros de la ceniza de Compostilla.

## **V.3. ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN DE UN POLVO DE HORNO DE ARCO ELÉCTRICO (EAFD)**

En este apartado se describe la estabilización/solidificación de un residuo industrial peligroso constituido por un polvo de horno de arco eléctrico (EAFD), estabilización llevada a cabo mediante geopolímeros y otros sistemas, basados todos ellos en cenizas.

### **V.3.1. E/S del residuo EAFD en matrices geopoliméricas de una ceniza volante de combustión de carbón pulverizado (ceniza de Los Barrios)**

La estabilización/solidificación del residuo EAFD mediante geopolímeros basados en cenizas volantes de la central térmica de Los Barrios se ha desarrollado en dos fases. En la primera fase se procedió a realizar un estudio amplio (Estudios previos) utilizando diferentes composiciones, para a continuación llevar a cabo una optimización de las composiciones seleccionadas en la primera fase por su mejor comportamiento mecánico y lixiviatorio.

#### **V.3.1.1. Estabilización del residuo EAFD. Estudios previos**

En la primera fase de la estabilización del residuo EAFD usando geopolímeros de la ceniza volante de Los Barrios (CV) se estudiaron las composiciones que se detallan en la Tabla V.25, cambiando el tipo de solución activadora (silicatos sódico o potásico), la composición de la solución activadora (silicato potásico con una relación en peso  $K_2O/SiO_2=0,649$ , KSil (0,65) o  $K_2O/SiO_2=0,459$ , KSil (0,46)) y la naturaleza de otros agentes y aditivos (sosa, potasa, caolín (K), metacaolín MK) o escoria de alto horno (BFS)).

Como se puede apreciar, la mayoría de las soluciones activadoras utilizadas están formadas por un silicato soluble (sódico o potásico) al que se le ha añadido

hidróxido sódico o hidróxido potásico para aumentar las proporciones  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  o  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Las mezclas NaSil NaOH tienen una relación molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0,98. La mezcla KSil (0,46) KOH tienen una relación molar  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0,68, mientras que las KSil (0,65) KOH tienen una relación molar  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0,8.

**Tabla V.25. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas. Estudios previos**

	Composición (proporción en peso)									
	EAFD	CV	NaSil	KSil	NaOH	KOH	K	MK	BFS	Agua
NaSil NaOH	0,5	1,4	0,4	-	0,08	-	-	-	-	0,21
NaSil NaOH K	0,5	1,4	0,4	-	0,08	-	0,22	-	-	0,11
NaSil NaOH MK	0,5	1,4	0,4	-	0,08	-	-	0,22	-	0,13
NaSil KOH	0,5	1,4	0,4	-	-	0,09	-	-	-	0,19
NaSil 0,8 BFS 0,3	0,5	1,4	0,8	-	-	-	-	-	0,3	0,53
KSil (0,46) NaOH	0,5	1,4	-	0,4	0,08	-	-	-	-	0,21
KSil (0,46) KOH	0,5	1,4	-	0,4	-	0,08	-	-	-	0,16
KSil (0,65) KOH	0,5	1,4	-	0,4	-	0,08	-	-	-	0,15
KSil (0,65) 0,4 K 0,22	0,5	1,4	-	0,4	-	0,08	0,22	-	-	0,23
KSil (0,65) 0,4 MK 0,22	0,5	1,4	-	0,4	-	0,08	-	0,22	-	0,30
KSil (0,65) 0,5 BFS 0,3	0,5	1,4	-	0,5	-	-	-	-	0,3	0,56
KSil (0,65) 0,8 BFS 0,3	0,5	1,4	-	0,8	-	-	-	-	0,3	0,56

Tras 28 días de curado a temperatura ambiente y en un horno a 60 °C, los sólidos obtenidos después de la estabilización (los denominados sólidos E/S) del residuo EAFD se sometieron a ensayos de resistencia a compresión (según norma ASTM C39/C39 M-05e2), y de lixiviación (UNE-EN 12457-4 y USEPA TCLP).

### V.3.1.1.1. Resistencia a compresión

La Tabla V.26 muestra los resultados de las medidas de resistencia a compresión efectuadas a los sólidos E/S del residuo EAFD estabilizado usando la ceniza de Los Barrios como precursor geopolimérico, 28 días después de la preparación de los sólidos. Aunque se podría pensar que la presencia del residuo EAFD en la matriz geopolimérica podría dar lugar a algún retardo en las reacciones

responsables del fraguado (cuando se compara con la misma matriz geopolimérica sin residuo), en general, no se ha observado un fenómeno de tales características.

**Tabla V.26. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas. Estudios previos**

	Resistencia a compresión (MPa) 28 d	
	AMB	60 °C
NaSil NaOH	12,6	15,3
NaSil NaOH K	18,2	13,5
NaSil NaOH MK	12,6	11,7
NaSil KOH	21,8	25,2
NaSil 0,8 BFS 0,3	2,10	3,80
KSil (0,46) NaOH	5,80	14,3
KSil (0,46) KOH	14,8	14,8
KSil (0,65) KOH	17,4	42,3
KSil (0,65) 0,4 K 0,22	7,10	16,4
KSil (0,65) 0,4 MK 0,22	5,90	11,5
KSil (0,65) 0,5 BFS 0,3	1,40	1,95
KSil (0,65) 0,8 BFS 0,3	6,80	8,00

Con la salvedad de la mezcla KSil (0,65) KOH 60 °C que presenta una resistencia anormalmente alta a los 28 días, superando los 40 MPa, y las muestras que contienen BFS, ya sea con NaSil o KSil, que independientemente del tiempo de curado muestran una resistencia bastante baja, el resto presentan valores de resistencia a compresión más o menos similares, en el rango entre 5-20 MPa, con una mayoría de valores entre 10-15 MPa. Las resistencias a compresión medidas son pues algo inferiores a las obtenidas en los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios.

Como se ha comentado anteriormente, las mayores resistencias se han obtenido en las muestras preparadas con KSil (0,65) a 60 °C, alcanzando 42 MPa a los 28 días de curado, una resistencia notablemente elevada para sólidos E/S. También se puede observar la diferencia existente entre muestras preparadas usando silicato potásico con distintas relaciones molares  $K_2O/SiO_2$ . Los mejores resultados se han obtenido con la solución KSil (0,65), es decir, aquella con una mayor relación  $K_2O/SiO_2$ .

Si se comparan las mezclas preparadas con metacaolín y caolín, se observa que las resistencias de las muestras con caolín son superiores a las de metacaolín, tanto si



se usa silicato potásico o sódico como solución activadora, lo que concuerda con lo descrito en la bibliografía (Van Jaarsveld et al., 2004).

En relación al efecto de la temperatura de curado, se puede observar que, generalmente, los sólidos curados a alta temperatura muestran mayores resistencias que los curados a temperatura ambiente. Este hecho puede ser debido a que la temperatura produce un aumento de la disolución de los precursores y, por ello, un incremento de la velocidad y extensión de la geopolimerización.

#### **V.3.1.1.2. Ensayos de lixiviación**

En la Tabla V.27 se muestran los valores de pH y las concentraciones de los cuatro metales de mayor relevancia medioambiental en el residuo EAFD (Zn, Pb, Cr y Cd) en los lixiviados EN 12457-4 y TCLP a los 28 días de curado, correspondientes a los estudios previos de estabilización del residuo.

Como se puede apreciar, los lixiviados EN 12457-4 son claramente alcalinos, con valores de pH comprendidos entre 11 y 13. Además, las muestras curadas a 60 °C presentan lixiviados con valores de pH menores que los lixiviados de las mismas muestras curadas a temperatura ambiente. Los lixiviados TCLP presentan en cambio un pH ligeramente ácido, entre 5,2 y 6,7. Al igual que pasa con los lixiviados del ensayo UNE-EN 12457-4, el pH de los lixiviados disminuye ligeramente con la temperatura de curado en la mayoría de las muestras.

En el ensayo EN 12457-4, los sólidos preparados con silicato potásico son los que han dado los mejores resultados por lo que respecta a la lixiviación de Zn y Pb. En cuanto al Cd, sus concentraciones en el lixiviado han estado siempre por debajo del límite de detección de la técnica analítica, por lo que resulta difícil extraer conclusiones. El uso de silicato sódico en lugar de silicato potásico no presenta diferencias notables en las concentraciones de Cr en los lixiviados.

Tabla V.27. Lixiviación EN 12457-4 y TCLP del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas. Estudios previos

	UNE-EN 12457-4					TCLP				
	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )				pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd		Zn	Pb	Cr	Cd
NaSil NaOH AMB	13,2	12	4,5	2,3	≤0,05	5,71	1143	32	≤0,005	3,90
NaSil NaOH 60°C	12,6	39	20	1,4	≤0,05	5,70	1296	21	≤0,005	4,52
NaSil NaOH K AMB	12,4	31	12	3,3	≤0,05	5,50	701	20	≤0,005	2,16
NaSil NaOH K 60°C	12,1	10	5,1	1,2	≤0,05	5,10	842	25	≤0,005	3,90
NaSil NaOH MK AMB	12,3	15	11	3,0	0,30	5,43	672	17	0,05	2,10
NaSil NaOH MK 60°C	12,0	2,6	2,0	0,9	0,20	5,67	726	18	0,05	3,90
NaSil KOH AMB	13,1	3,7	≤0,5	3,7	≤0,05	5,84	862	22	≤0,005	2,46
NaSil KOH 60°C	12,4	19	≤9,9	1,1	≤0,05	5,48	508	17	≤0,005	2,45
NaSil BFS 0,8 AMB	11,6	8,9	≤13	2,7	0,20	6,68	528	11	<0,05	2,00
NaSil BFS 0,8 60°C	11,3	11	≤6,5	4,0	0,20	6,55	590	7,3	<0,05	1,20
KSil (0,46) NaOH AMB	12,1	3,6	≤1,2	1,8	≤0,20	5,79	556	8,0	0,05	1,64
KSil (0,46) NaOH 60°C	11,5	2,1	≤2,0	1,0	≤0,20	5,51	738	8,9	0,05	1,82
KSil (0,46) KOH AMB	12,1	2,2	≤2,0	3,6	≤0,20	5,44	644	19	0,05	1,92
KSil (0,46) KOH 60°C	11,8	1,5	≤2,0	1,0	≤0,20	5,31	682	15	0,05	1,89
KSil (0,65) KOH AMB	12,3	2,6	1,6	4,5	≤0,20	5,57	562	14	0,05	1,67
KSil (0,65) KOH 60°C	11,8	0,8	≤2,0	0,9	≤0,20	5,29	638	13	0,05	1,74
KSil (0,65) 0,4 K 0,22 AMB	12,8	6,8	4,3	3,8	≤0,20	5,95	666	17	0,05	2,29
KSil (0,65) 0,4 K 0,22 60°C	12,1	0,9	≤2,0	0,6	≤0,20	5,22	618	14	0,05	1,80
KSil (0,65) 0,4 MK 0,22 AMB	12,4	3,1	≤2,0	17	≤0,20	5,75	830	20	0,05	2,42
KSil (0,65) 0,4 MK 0,22 60°C	12,0	0,6	≤2,0	2,9	≤0,20	5,23	716	18	0,09	2,06
KSil (0,65) 0,5 BFS 0,3 AMB	12,3	2,4	≤2,0	3,1	≤0,20	6,75	624	8,2	0,05	2,49
KSil (0,65) 0,5 BFS 0,3 60°C	11,4	8,4	6,2	4,2	0,20	6,38	968	14	0,05	2,53
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	11,4	0,9	<2,0	0,8	≤0,20	6,50	280	4,2	<0,05	1,22
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	11,2	5,7	4,9	3,5	≤0,20	6,27	540	8,1	<0,05	1,63

Los sólidos preparados sólo con KSil (0,65), ya sean sin aditivos o con metacaolín y escoria de alto horno, todos ellos curados a temperatura ambiente, son los que presentan una más baja lixiviabilidad en este ensayo.

En el ensayo TCLP todas las mezclas muestran un comportamiento parecido, con concentraciones de metales muy similares ya sea para muestras curadas a temperatura ambiente o en horno a 60 °C. Sin embargo, se observan unos valores algo más elevados para las muestras preparadas con NaSil y NaOH, en el caso de los metales Zn, Cd y Pb. Además, analizando más minuciosamente los valores se puede comprobar que los mejores resultados de todos los sistemas geopoliméricos se obtienen en aquellas mezclas que se han preparado con la escoria de alto horno, especialmente KSil 0,8 BFS 0,3.

### **V.3.1.2. Estabilización del residuo EAFD. Estudio avanzado**

Tras la realización de los Estudios previos y la comprobación de que se podían obtener unos sólidos E/S geopoliméricos del residuo EAFD con unas propiedades mecánicas mínimas, una buena manejabilidad y una lixiviabilidad aceptable, se procedió a estudiar con más detalle la E/S del residuo EAFD con el fin de mejorar la formulación, para conseguir un mayor grado de inmovilización de los cuatro metales estudiados. Por su mejor comportamiento mecánico y lixivatorio se seleccionaron algunas composiciones y se descartaron otras, Las composiciones de las mezclas estudiadas en esta nueva fase se detallan en la Tabla V.28.

En todas las composiciones se ha empleado como principal activador alcalino silicato potásico, por su mejor comportamiento frente al silicato sódico, como se ha puesto de manifiesto en los estudios previos. Además, se ha usado el silicato con una mayor relación potasa/sílice, es decir, el silicato KSil (0,65), y en una de las mezclas se ha empleado KOH con objeto de aumentar la proporción molar óxido de potasio/óxido de silicio desde un valor de 0,4 hasta 1,45. En este estudio se ha analizado la influencia de las siguientes variables: proporción de metacaolín (MK), proporción de escoria de alto horno (BFS), tamaño de partícula de las cenizas volantes utilizadas y cantidad relativa de silicato potásico. También en un caso se ha procedido

a reemplazar la escoria de alto horno inicialmente empleada (BFS) por otra, una escoria metalúrgica (MS) con distintas características. Por último, con fines comparativos se han preparado además otras mezclas geopoliméricas, siguiendo la metodología empleada por Palomo y colaboradores (Fernández-Jiménez et al., 2006-2), utilizando NaOH 8M o KOH 8M como soluciones activadoras.

**Tabla V.28. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas. Estudio avanzado**

	Composición (proporción en peso)								
	EAFD	CV	KSil	KOH	NaOH	MK	BFS	MS	Agua
KSil 0,8 BFS 0,3	0,5	1,4	0,8	-	-	-	0,3	-	0,31
KSil 1,2 BFS 0,3	0,5	1,4	1,2	-	-	-	0,3	-	-
KSil 0,8 BFS 0,6	0,5	1,4	0,8	-	-	-	0,6	-	0,23
KSil 0,8 BFS 1	0,5	1,4	0,8	-	-	-	1,0	-	0,50
KSil 0,8 KOH BFS 0,3	0,5	1,4	0,8	0,42	-	-	0,3	-	-
KSil 0,8 BFS 0,3 Fina	0,5	1,4	0,8	-	-	-	0,3	-	0,26
KSil 0,8 MS 0,3	0,5	1,4	0,8	-	-	-	-	0,3	0,23
KSil 0,8 KOH MS 0,3	0,5	1,4	0,8	0,42	-	-	-	0,3	-
KSil 0,8 MK 0,3	0,5	1,4	0,8	-	-	0,3	-	-	0,30
KSil 0,8 MK 0,6	0,5	1,4	0,8	-	-	0,6	-	-	0,47
NaOH 8M	0,5	1,4	-	-	0,62	-	-	-	-
KOH 8M	0,5	1,4	-	0,62	-	-	-	-	-

Todos los sólidos E/S se han curado a temperatura ambiente y en estufa a 60 °C durante 28 días, como se ha hecho anteriormente en el caso de los geopolímeros. Además, las muestras KSil (0,65) 0,8 BFS 0,3; KSil (0,65) 0,8 KOH BFS 0,3; NaOH 8M y KOH 8M también se han curado en cámara húmeda a saturación para ver la influencia de esta condición de curado. Todos los sólidos se han sometido al ensayo de resistencia a compresión y a ensayos de lixiviación según diferentes normas (UNE-EN 12457-4, USEPA TCLP, NEN 7341 y NEN 7345), y a algunos sólidos se les ha realizado además el ensayo GANC.

En la Tabla V.29 se muestra la composición de una mezcla del residuo EAFD estabilizado/solidificado usando cemento Pórtland Ordinario, cal y ceniza de Los Barrios, que se ha preparado para utilizarla con fines comparativos, como prototipo de sólido E/S convencional.

**Tabla V.29. Composición de la mezcla del residuo EAFD estabilizado en una matriz cementicia convencional**

	Composición (proporción en peso)				
	EAFD	CV	Cal	CPO	Agua
CPO CaO	0,5	1,4	0,2	0,2	1,15

Éstos últimos sólidos se han curado también en el laboratorio a temperatura ambiente y en estufa a 60 °C. Tras 28 días de curado, las mezclas con cemento (CPO) se han sometido a los mismos ensayos que las geopoliméricas.

#### **V.3.1.2.1. Aspectos destacables observados durante la preparación y curado de las probetas del residuo EAFD**

Todas las mezclas geopoliméricas han presentado propiedades tixotrópicas en su preparación. La mezcla con un exceso de KOH también ha resultado ser tixotrópica, a pesar de que en las probetas se ha observado un exceso de fase líquida sobrenadante en el molde.

Durante el proceso de preparación de las mezclas siempre se ha utilizado una fase líquida compuesta por la solución activadora, aunque en algunos casos a las muestras ha habido que añadirles agua al final para obtener una pasta con la consistencia adecuada.

Las mezclas geopoliméricas presentan un periodo de fraguado muy inferior al de las que contienen cemento. En general, los sólidos E/S con cemento Pórtland manifiestan un tiempo medio de fraguado algo menor de 72 horas. Por el contrario, las muestras preparadas con geopolímeros presentan un tiempo de fraguado más corto que oscila entre 6 horas y 1 día, aunque excepcionalmente algunos sólidos han presentado un tiempo de fraguado a temperatura ambiente superior a 7 días, pero en estos casos esto ha sido motivado por el exceso de fase líquida empleado en su preparación.

Un tiempo de fraguado corto puede ser considerado como una ventaja o desventaja, dependiendo de la aplicación que se vaya a dar al material. Si el tiempo de

fraguado es muy corto, del orden de 5 minutos, no es posible el relleno de los moldes con la pasta, pues el fraguado se produce antes de conseguirlo. Esto conllevaría un importante problema a la hora de diseñar un posible reactor para la ejecución de ensayos a gran escala. Por el contrario, si el tiempo de fraguado es largo, es difícil alcanzar propiedades mecánicas adecuadas a corto plazo. En conclusión, resulta necesario optimizar la mezcla de modo que se consigan tiempos de fraguado entre 6 y 12 horas.

### V.3.1.2.2. Resistencia a compresión

La Tabla V.30 recoge los valores de la resistencia a compresión medidos a los 28 días a las muestras curadas al aire en el laboratorio a temperatura ambiente (AMB), en estufa a 60 °C y en cámara húmeda a saturación a temperatura ambiente (SAT).

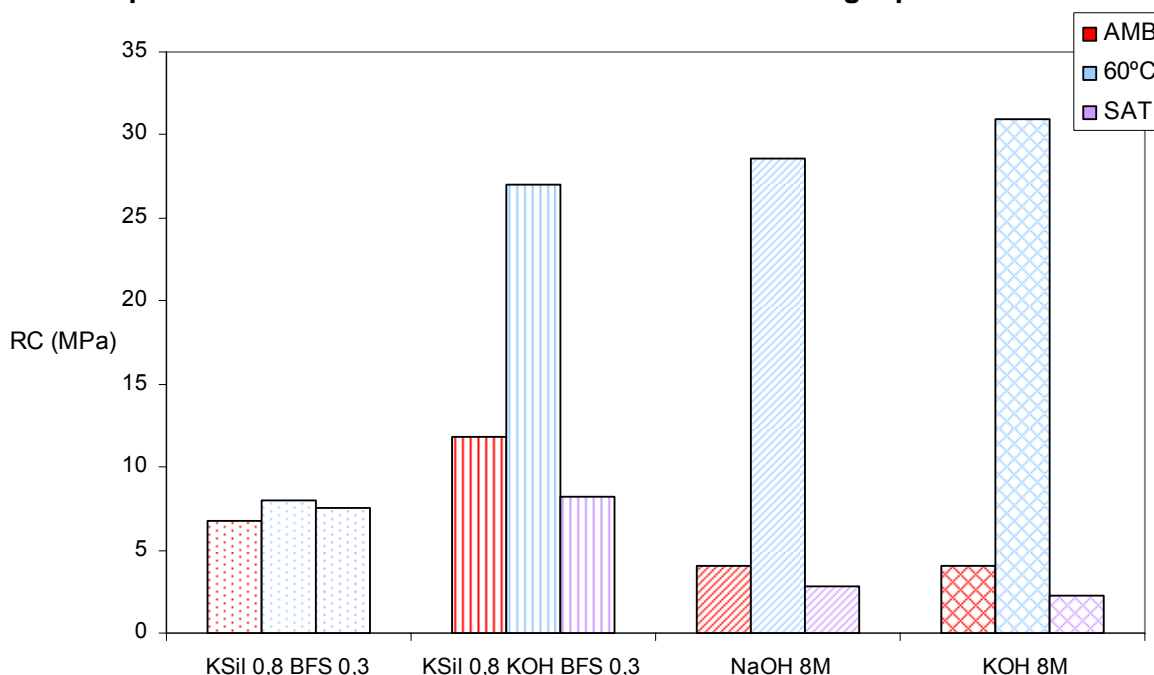
**Tabla V.30. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

	Resistencia a compresión (MPa) 28 d		
	AMB	60 °C	SAT
KSil 0,8 BFS 0,3	6,8	8,0	7,5
KSil 1,2 BFS 0,3	9,1	20	-
KSil 0,8 BFS 0,6	2,9	4,3	-
KSil 0,8 BFS 1	3,3	3,8	-
KSil 0,8 KOH BFS 0,3	12	27	8,1
KSil 0,8 BFS 0,3 Fina	3,1	5,3	-
KSil 0,8 MS 0,3	4,3	6,1	-
KSil 0,8 KOH MS 0,3	11	13	-
KSil 0,8 MK 0,3	5,9	8,8	-
KSil 0,8 MK 0,6	5,1	11	-
NaOH 8M	4,1	29	2,8
KOH 8M	4,1	31	2,3
CPO CaO	2,4	1,2	-

Uno de los resultados que primero se puede destacar es que todos los sólidos geopoliméricos preparados cumplen la resistencia mínima requerida por la EPA, de 0,35 MPa a los 28 días. También cumplen el límite para residuos estabilizados que se llevan a vertedero en Reino Unido, de 1 MPa, cosa que no ocurre con la mezcla CPO curada al ambiente. En general, se puede observar que los sólidos E/S geopoliméricos presentan una resistencia a compresión mayor que los sólidos de control preparados con CPO. Los valores obtenidos para los primeros, en prácticamente todos los casos, se encuentran por encima de 3 MPa, alcanzándose los valores más altos (entre 20-30 MPa) en algunas de las probetas curadas a 60 °C.

A continuación se pretende analizar el efecto de las diferentes variables estudiadas sobre las resistencias de los distintos sólidos E/S. En la Figura V.21 se muestra la influencia de las tres condiciones de curado estudiadas sobre la resistencia a compresión de alguno de los sólidos E/S.

**Figura V.21. Influencia de las condiciones de curado sobre la resistencia a compresión del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas**



Como puede observarse en la Figura V.21 y en la Tabla V.30, el curado a 60 °C produce una mejora en la resistencia a compresión de las muestras, siendo este efecto bastante notable en los sistemas geopoliméricos sin silicato soluble. Es conocido que aumentar la temperatura de curado en los estados iniciales de la

reacción de geopolimerización favorece la disolución de las especies reactivas, dando lugar a un material con mejores propiedades mecánicas (Swanepoel y Strydom, 2002, Palomo et al., 1999-2, Wang et al., 2004). A pesar de lo anterior, otros estudios indican que la resistencia a compresión se ve desfavorecida cuando los geopolímeros se curan a alta temperatura durante largos periodos de tiempo, ya que en esas condiciones se produce deshidratación y rotura de la matriz debido a la contracción del gel (Puertas et al., 2000). Esto último podría explicar el poco efecto que tiene la temperatura de curado sobre la resistencia a compresión de algunos de los sólidos estudiados, tal como le ocurre también a los sólidos preparados con CPO y cal, en los que el curado a 60 °C produce una disminución de la resistencia a compresión, en comparación con el curado a temperatura ambiente, resultado ampliamente descrito en la bibliografía (Ballester et al., 2009, Lothenbach et al., 2007). Con respecto al curado en condiciones de saturación, se puede observar que éstas no producen una mejora de la resistencia mecánica de las matrices geopoliméricas, hecho que también se menciona en un estudio de Van Jaarsveld (Van Jaarsveld et al., 2002), donde los geopolímeros se curaron en bolsas de plástico en condiciones de saturación. En dicho estudio los autores señalan que el curado en una atmósfera saturada de humedad propicia la formación de enlaces ligeramente más débiles en los geopolímeros.

En la Tabla V.31 se detallan los datos referidos a la influencia de la cantidad de escoria de alto horno (BFS) en la resistencia a compresión de algunos de los sólidos E/S geopoliméricos.

**Tabla V.31. Influencia de la proporción de escoria en la resistencia a compresión del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas**

	Resistencia a compresión (MPa)	
	AMB	60 °C
KSil 0,8 BFS 0,3	6,8	8,0
KSil 0,8 BFS 0,6	3,1	4,3
KSil 0,8 BFS 1	3,3	4,4

Los resultados mostrados parecen indicar que un mayor contenido de escoria empeora la resistencia a compresión. Además, comparando los resultados de la resistencia a compresión de la composición intermedia (BFS 0,6) y la que posee una mayor cantidad de escoria (BFS 1) se puede apreciar que la diferencia existente entre ambas es despreciable, es decir parece existir un cierto contenido límite o un



contenido de saturación de escoria, por encima del cual no se aprecia ninguna mejora de la resistencia a compresión. Según algunos autores (Yip et al., 2005), este hecho podría ser debido a un efecto competitivo en el nivel de crecimiento y desarrollo del gel geopolimérico (N-A-S-H) y el gel C-S-H. Aunque en determinadas condiciones ambos geles pueden coexistir reforzando mutuamente sus propiedades mecánicas (Provis et al., 2012), este fenómeno podría estar limitado por la proporción de calcio reactivo existente en las mezclas, de manera que a partir de un cierto valor se produciría la separación de ambas fases, lo que causaría una reducción en las propiedades de resistencia del material.

Para intentar mejorar la resistencia a compresión de los sólidos con BFS, partiendo de la mezcla con mejores propiedades (BFS 0,3), se procedió a aumentar su contenido de silicato potásico y a adicionarle KOH. Para analizar el efecto de estas variables, se han agrupado los datos que se indican en la Tabla V.32.

**Tabla V.32. Influencia del contenido de silicato potásico y la adición de KOH en la resistencia a compresión del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas**

	Resistencia a compresión (MPa) 28 d	
	AMB	60 °C
KSil 0,8 BFS 0,3	6,8	8,0
KSil 1,2 BFS 0,3	9,1	20
KSil 0,8 KOH BFS 0,3	12	27

Como puede observarse en esta tabla, una mayor proporción de silicato potásico mejora la resistencia a compresión (sobre todo tras un curado a 60 °C), hecho también mencionado por Kovalchuck (Kovalchuck et al., 2008). La adición de KOH realizada con objeto de aumentar la proporción molar  $K_2O/SiO_2$  en la solución también tiene una influencia positiva en la mejora de la resistencia a compresión, posiblemente debido a los efectos positivos del catión potasio y de los iones  $OH^-$  en la reacción de geopolimerización, unidos al que ejerce la solución de silicato, lo que acaba produciendo una de las mayores resistencias de todos los sólidos estudiados. Esta mejora también se aprecia en las mezclas preparadas con escoria metalúrgica KSil MS y KSil KOH MS.

La adición de metacaolín a las mezclas parece tener efectos ligeramente positivos sobre la resistencia mecánica, independientemente de la proporción de metacaolín utilizada.

En relación a la influencia del tamaño de partícula de la ceniza sobre la resistencia mecánica, se observa que, al igual que ocurría con los geopolímeros estudiados en el apartado V.2.3.1 (Figuras V.4 y V.5), la resistencia a compresión de los sólidos con cenizas de una granulometría más fina es menor que la de aquellos que contienen cenizas más gruesas, siendo en este caso las cantidades de agua utilizadas para la preparación de los geopolímeros muy similares.

Por lo que respecta al tipo de escoria, a pesar de que reduce la cantidad de agua añadida en la preparación de las mezclas (por su mayor contenido de humedad), se ha observado que el uso de la escoria metalúrgica produce unos sólidos de menor resistencia a compresión que los preparados con la escoria de alto horno, al igual que ocurre en los geopolímeros preparados con estas dos escorias (ver Figura V.15).

#### **V.3.1.2.3. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4**

En la Tabla V.33 se muestran los valores de pH y las concentraciones de los metales analizados en los lixiviados EN 12457-4 de los sólidos E/S del residuo EAFD tras 28 días de curado.

Como se observó en los estudios previos de E/S, los valores de pH de los lixiviados EN 12457-4 de los sólidos curados a 60 °C han sido menores que los de los sólidos curados a temperatura ambiente. En cambio, cuando las muestras se han curado en cámara húmeda a saturación, los valores de pH de los lixiviados han resultado ser los más alcalinos de todos. Como se puede apreciar, todos los valores de pH se encuentran comprendidos entre 11 y 13.

**Tabla V.33. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	11,4	0,9	<2	3,6	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	11,2	5,7	8,0	6,5	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 SAT	12,8	43	21	6,6	0,2
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	11,8	2,8	6,4	14,4	≤0,2
KSil 1,2 BFS 0,3 60 °C	11,9	5,0	4,8	5,0	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,6 AMB	11,6	2,1	≤0,2	3,8	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,6 60 °C	11,2	8,5	9,4	2,8	≤0,2
KSil 0,8 BFS 1 AMB	11,8	1,0	<2	4,0	≤0,2
KSil 0,8 BFS 1 60 °C	11,3	2,9	3,9	2,5	≤0,2
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	12,7	17	17	8,0	≤0,2
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	12,8	41	16	6,4	≤0,2
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 SAT	12,9	88	31	3,7	0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 Fine AMB	11,5	6,4	10	13	0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 Fine 60 °C	11,3	6,2	6,2	7,8	0,2
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	11,4	2,3	3,3	8,8	≤0,2
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	11,1	5,6	8,2	5,4	0,2
KSil 0,8 KOH MS 0,3 AMB	13,2	50	64	8,3	≤0,2
KSil 0,8 KOH MS 0,3 60 °C	12,5	7,0	12	1,8	<0,2
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	10,9	1,4	2,1	15	≤0,2
KSil 0,8 MK 0,3 60 °C	11,0	5,5	8,0	8,3	0,2
KSil 0,8 MK 0,6 AMB	11,3	1,2	<2	15	≤0,2
KSil 0,8 MK 0,6 60 °C	11,6	1,0	<2	14	≤0,2
NaOH 8M AMB	13,1	415	295	27	0,2
NaOH 8M 60 °C	12,4	3,0	≤2	1,2	<0,2
NaOH 8M SAT	12,9	159	108	13	0,2
KOH 8M AMB	13,1	63	85	34	0,2
KOH 8M 60 °C	12,5	2,8	≤2	4,3	<0,2
KOH 8M SAT	12,9	134	86	25	≤0,2
CPO CaO AMB	11,9	7,1	115	8,3	≤0,2
CPO CaO 60 °C	12,1	22	536	3,8	≤0,2
Límites EULFD (RI)		4	0,5	0,5	0,04
Límites EULFD (RNP)		50	10	10	1
Límites EULFD (RP)		200	50	70	5

Dentro de este apartado, y al igual que se ha hecho en relación a la resistencia a compresión, con objeto de evaluar las ventajas/inconvenientes de la E/S mediante geopolímeros con respecto a los métodos tradicionales con CPO, se han comparado los resultados analíticos de los lixiviados de los sólidos E/S obtenidos con ambos métodos.

En general, las menores cantidades lixiviadas de los metales estudiados se han obtenido para el residuo estabilizado con activadores geopoliméricos. Las mayores cantidades lixiviadas de Pb (y de Cr en algunos casos) se producen en las muestras preparadas con cemento y cal, posiblemente debido a los altos valores de pH de sus lixiviados (12,2-12,3). La E/S de residuos que contienen metales tales como Zn, Pb y Cd en matrices cementicias convencionales basadas en CPO, distintos tipos de cemento, o cal y/o puzolanas ponen de manifiesto la relevancia del pH del lixiviado a la hora de garantizar la eficacia de la estabilización de dichos metales. En estos casos, unos valores de pH de lixiviado en el rango alcalino comprendido en una ventana correspondiente a la mínima solubilidad de los respectivos hidróxidos, es la que produce la menor lixivabilidad (Conner, 1990). En este sentido, resultan sorprendentes las bajas lixivabilidades de Pb encontradas en las muestras geopoliméricas, con un pH de lixiviado similar al de las muestras con cemento y cal, evidenciando un alto grado de inmovilización de este elemento, lo que podría indicar un mecanismo de lixiviación distinto al de formación del hidróxido, al que se atribuye la inmovilización del Pb en sistemas cementicios convencionales.

Los resultados obtenidos no permiten extraer conclusiones relevantes acerca de la influencia de la cantidad de silicato soluble utilizada en la preparación de los sólidos, ya que no se observan diferencias significativas en el contenido de metales en el lixiviado de las mezclas preparadas con una proporción de KSil de 0,8 o de 1,2 (KSil 0,8 BFS 0,3 y KSil 1,2 BFS 0,3). La adición extra de KOH, provoca un aumento del pH y una reducción de la capacidad de retención de metales, fundamentalmente de Pb y de Zn, probablemente como consecuencia del aumento del pH.

En el caso de los geopolímeros preparados usando NaOH y KOH 8 M como soluciones activadoras, hay que tener en cuenta la influencia de las condiciones de curado. Así, las mezclas curadas a 60 °C son algunas de las que presentan menores concentraciones de Zn, Pb y Cr en el lixiviado EN-12457-4 (se trata además de las

mezclas que han dado valores máximos de resistencia a compresión). Por otro lado, hay que destacar la elevada concentración de metales en los lixiviados de estas mismas mezclas, cuando los sólidos se han curado a temperatura ambiente o en cámara saturada de humedad, debido al elevado pH de los lixiviados (pH alrededor de 13).

Los resultados obtenidos con la escoria MS no son muy distintos de los obtenidos con la escoria BFS. Hay que destacar que las mezclas con escorias son las que presentan las menores concentraciones de Cr en sus lixiviados. Esto podría ser debido al posible carácter reductor de las escorias que favorecería la reducción de Cr (VI) a Cr (III), una forma de Cr más fácilmente inmovilizable (Park et al., 2008).

En lo que se refiere al tamaño de partícula de las cenizas volantes, los resultados parecen indicar que es preferible el empleo de la ceniza volante más gruesa, ya que con la fracción fina se obtienen lixivabilidades mayores. Este hecho sin embargo habría que tomarlo con cautela, ya que la diferencia es notable en el caso de los sólidos curados a temperatura ambiente (KSil 0,8 BFS 0,3 y KSil 0,8 BFS 0,3 Fina), pero prácticamente no hay diferencias en el caso de las muestras curadas a 60 °C.

En relación a la temperatura de curado, se debe comentar que, a diferencia del efecto que dicha variable produce en la resistencia a compresión, donde los mayores valores se producen tras un curado a 60 °C, las probetas curadas a temperatura ambiente son, en general, las que proporcionan mejores resultados en el ensayo de lixivabilidad, es decir, las que presentan menor concentración de metales en sus lixiviados. Esto se cumple para todos los metales excepto el Cr, en el que las muestras curadas a 60 °C parecen poseer un mayor poder de retención de dicho elemento. Este comportamiento podría deberse también a la reducción del Cr (VI) a Cr (III), reacción posiblemente favorecida a mayores temperaturas.

El curado en cámara saturada de humedad parece mantener mejor las condiciones de alcalinidad de las matrices geopoliméricas con silicato soluble, como lo evidencia el elevado pH del lixiviado en estos casos. Es por esta razón por la que quizás el Pb y el Zn muestran, en general, altas concentraciones en los lixiviados de los sólidos estudiados.

A la vista de las concentraciones de metales en el lixiviado UNE-EN 12457-4 y de las resistencias a compresión obtenidas para las mezclas estudiadas, resulta evidente la independencia entre lixiviación y resistencia, a pesar de que frecuentemente en este campo se piensa que debe existir algún tipo de relación entre ambas. Así, por ejemplo, se puede observar que las muestras que presentan mayores resistencias a compresión, no siempre son aquellas que producen lixiviados con una menor carga de metales y viceversa.

Para tener una mejor idea del grado de inmovilización alcanzado por el tratamiento de E/S, los resultados de este ensayo se han comparado con los límites de concentración de los cuatro metales estudiados en los lixiviados EN 12457-4 establecidos en la EULFD para los distintos tipos de vertederos. En relación a este punto, lo primero que hay que destacar es la dificultad de obtención, tras el tratamiento de E/S, de un producto aceptable en un vertedero de residuos inertes, dados los bajos valores de lixivabilidad permitidos para los distintos metales. Además, dado que el límite de detección de la técnica ICP-AES utilizada para el Cd es superior al límite establecido por la EULFD para vertederos de residuos inertes, resulta difícil caracterizar los sólidos E/S con respecto a este metal. En general, casi todos los sólidos estabilizados con materiales geopoliméricos preparados en esta tesis podrían ser aceptables en un vertedero de residuos no peligrosos en base a los cuatro metales estudiados. Por el contrario, el Pb sobrepasa el límite para residuos peligrosos en las muestras preparadas con cemento y cal.

A la vista de los resultados mostrados en la tabla y como conclusión final, se puede indicar que el sólido E/S que lixivia menores cantidades de los cuatro metales estudiados es el que se ha preparado con silicato potásico y escoria de alto horno en la más baja proporción ensayada, cuando se ha curado a temperatura ambiente, hecho que ya se ha puesto de manifiesto en los Estudios previos. También se han obtenido buenos resultados en las mezclas preparadas con NaOH 8M y KOH 8M curadas a 60 °C.

#### **V.3.1.2.4. Ensayo de lixiviación TCLP**

En la Tabla V.34 se presentan los valores de pH y las concentraciones de los metales en los lixiviados TCLP de los sólidos E/S del residuo EAFD a los 28 días de su preparación.

Como se había observado ya en los Estudios previos, los lixiviados de la mayoría de las muestras geopoliméricas presentan un pH neutro o ligeramente ácido (aunque éste es ligeramente alcalino en unas pocas muestras). Merece la pena destacar en este sentido los bajos valores de pH del lixiviado TCLP en el caso de las formulaciones que contienen metacaolín. En cambio, las muestras E/S con cemento han mostrado un pH claramente básico, entorno a 11, aunque los valores son inferiores a los del ensayo UNE-EN 12457-4, como cabe esperar.

La lixiviabilidad TCLP de los metales estudiados, principalmente Zn, Pb y Cd varía enormemente cuando el residuo se estabiliza mediante métodos convencionales con CPO o mediante geopolímeros. En general, las cantidades lixiviadas en los sistemas tradicionales con CPO son despreciables si se comparan con las lixiviadas en los sistemas geopoliméricos, especialmente para Cd y Zn, posiblemente debido al pH del lixiviado, alcalino en el primer sistema y neutro en el sistema geopolimérico. Este hecho parece indicar una especiación del Cd y el Zn en forma de hidróxidos y carbonatos, ya que los hidróxidos y carbonatos de estos metales son altamente solubles a bajo pH. En cambio, las concentraciones de Cr muestran un comportamiento opuesto, alcanzándose una mayor inmovilización en la mayoría de matrices geopoliméricas. Este comportamiento podría indicar, en un primer lugar, que el mecanismo de inmovilización de metales como el Zn y el Cd es similar en ambos tipos de matrices, las geopoliméricas y las basadas en CPO, con una influencia fundamental del pH y de la alcalinidad en dicho mecanismo, y en un segundo lugar, que el bajo pH provocado por el agente lixivante podría afectar al gel geopolimérico y provocar la pérdida de la estabilización de metales conseguida por los geopolímeros a pH más elevados.

**Tabla V.34. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

	pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	6,50	362	4,2	<0,05	1,22
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	6,27	553	14	<0,05	1,63
KSil 0,8 BFS 0,3 SAT	7,29	328	0,2	<0,05	0,49
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	7,05	188	1,8	<0,05	0,95
KSil 1,2 BFS 0,3 60 °C	6,10	404	14	<0,05	1,04
KSil 0,8 BFS 0,6 AMB	6,86	373	4,1	<0,05	1,37
KSil 0,8 BFS 0,6 60 °C	6,46	514	15	<0,05	1,60
KSil 0,8 BFS 1 AMB	7,27	163	0,3	<0,05	0,27
KSil 0,8 BFS 1 60 °C	7,07	371	4,0	<0,05	0,55
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	8,49	137	<0,2	<0,05	0,03
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	7,84	105	1,0	<0,05	0,22
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 SAT	7,76	105	0,2	<0,05	0,12
KSil 0,8 BFS 0,3 Fina AMB	6,50	399	8,4	<0,05	1,08
KSil 0,8 BFS 0,3 Fina 60 °C	6,40	516	9,1	<0,05	1,36
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	6,90	196	2,1	<0,05	1,23
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	6,80	271	2,6	<0,05	1,40
KSil 0,8 KOH MS 0,3 AMB	7,30	163	1,0	0,11	0,54
KSil 0,8 KOH MS 0,3 60 °C	7,10	198	7,6	0,37	0,56
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	5,05	690	4,4	0,52	3,21
KSil 0,8 MK 0,3 60 °C	5,10	700	5,1	0,50	3,83
KSil 0,8 MK 0,6 AMB	5,20	732	39	0,11	2,38
KSil 0,8 MK 0,6 60 °C	5,14	708	22	0,18	2,22
NaOH 8M AMB	7,83	109	0,2	0,18	0,47
NaOH 8M 60 °C	5,35	578	5,9	0,09	1,80
NaOH 8M SAT	7,34	126	0,2	0,12	1,58
KOH 8M AMB	7,09	112	0,3	0,08	2,15
KOH 8M 60 °C	5,67	658	7,3	≤0,05	1,78
KOH 8M SAT	6,97	452	1,2	<0,05	2,56
CPO CaO AMB	11,3	0,6	1,3	0,12	0,03
CPO CaO 60 °C	11,7	1,5	17	0,47	0,04
Límites USEPA		300	5	5	0,5

Como puede observarse, tanto el aumento de la proporción de silicato soluble como la adición de KOH en exceso presentan efectos positivos en lo referente a la



retención de los cuatro metales. De los dos efectos, el segundo resulta claramente más ventajoso, por su influencia más favorable en el pH del lixiviado TCLP.

Tal y como se ha observado anteriormente al discutir los resultados de la lixiviación EN 12457-4, cuando se utilizan NaOH y KOH 8 M como soluciones activadoras, las condiciones de curado son especialmente importantes. En este caso las probetas curadas a 60 °C muestran valores de lixiviables de Pb y Zn mayores que los observados cuando el curado se realiza a temperatura ambiente o en cámara de saturación, debido principalmente a los bajos valores de pH de los lixiviados de los sólidos curados a 60 °C. El efecto es justo el contrario al observado en la lixiviación EN 12457-4 de estos mismos sólidos E/S, en donde los lixiviados de los sólidos curados al ambiente eran muy alcalinos (pH alrededor de 13).

En general, la utilización de escorias en las mezclas geopoliméricas produce una reducción de la lixiviación TCLP de los metales estudiados. La comparación entre formulaciones similares con BFS y MS pone de manifiesto que pueden utilizarse indistintamente ambos tipos de escorias. Por otra parte, en lo que se refiere a la influencia del tamaño de partícula de las cenizas volantes, se puede apreciar que las cenizas finas presentan un comportamiento similar al de las gruesas, por lo que no parece ser un factor relevante aquí.

En relación al empleo de metacaolín en lugar de escoria, a la vista de la mayor lixiviación de metales producida (provocada por los menores valores de pH del lixiviado), resulta clara la desventaja producida por el empleo de metacaolín, un aglomerante con mucha menor alcalinidad que las escorias BFS y MS.

En cuanto a la temperatura de curado, hay que señalar que los sólidos curados en horno presentan, en general, valores de pH del lixiviado TCLP inferiores a los curados a temperatura ambiente, lo que provoca una mayor lixiviación en la mayoría de los casos. Este hecho puede ser debido a una neutralización acelerada por el calentamiento, neutralización que, al consumir la alcalinidad de la mezcla, afectaría negativamente a la inmovilización de los metales. El efecto del curado en una cámara de humedad controlada depende del tipo de mezcla. Para los sólidos preparados con escoria BFS, el curado en estas condiciones produce una mejora considerable de la lixiviación de Zn, Pb y Cd, con valores que se acercan a los obtenidos con CPO y cal.

Para las mezclas preparadas con NaOH y KOH 8 M, en general el curado a saturación produce menores concentraciones de metales en los lixiviados TCLP que el curado a 60 °C, pero mayores que el curado al ambiente.

Al igual que se ha hecho en el apartado anterior en el caso de la lixiviación UNE-EN 12457-4 con agua, las concentraciones en los lixiviados TCLP de los metales estudiados se han comparado con los límites definidos por la USEPA para la caracterización de un residuo como peligroso. La propia USEPA considera que estos límites pueden usarse para determinar si un proceso de E/S ha alcanzado el objetivo de inertización buscado. Los valores límites de la USEPA se han obtenido multiplicando por 100 las concentraciones máximas permitidas por la normativa americana para agua potable. Esto proporciona un factor de seguridad de 100, suponiendo que los lixiviados de los residuos tratados, una vez en vertedero, se diluirán al menos unas 100 veces antes de alcanzar una toma de agua potable (Rodríguez-Piñero et al., 1998). De este modo, y ya que la EPA no da valores límites para el Zn, se ha tomado como referencia para dicho elemento la concentración máxima de Zn en agua potable, que es de 3 mg·L<sup>-1</sup>, y al multiplicarla por 100, se ha obtenido el valor límite del Zn en el lixiviado TCLP de 300 mg·L<sup>-1</sup>.

Como se puede observar, los sistemas tradicionales con CPO cumplen los límites para todos los metales. Así mismo, de todos los sólidos geopoliméricos, los que presentan concentraciones de metales en los lixiviados por debajo de los límites son, en general, aquellos preparados a partir de mezclas con mayor alcalinidad, que dan valores de pH en el lixiviado TCLP más elevados, tales como los preparados con una solución activadora KSil KOH, con MS o con BFS, y los sólidos que contienen BFS en una proporción de 1.

#### **V.3.1.2.5. Ensayo de lixiviación NEN 7341**

El ensayo de lixiviación NEN 7341, también llamado de disponibilidad, da una idea de la cantidad máxima de contaminantes que pueden lixiviar de un sólido E/S, ya que en este ensayo se produce un ataque del sólido en dos etapas, manteniendo controlado el pH, primero a pH 7 y luego a pH 4 con una solución de ácido nítrico, con

un mayor aporte de ácido que en el ensayo TCLP, por lo que se puede considerar un ensayo más agresivo que los anteriores, UNE-EN 12457-4 y TCLP. La Tabla V.31 muestra la fracción lixiviada de los cuatro metales medidos en los lixiviados NEN 7341 de los sólidos estabilizados a los 28 días. Esta fracción se ha calculado como la relación porcentual entre la concentración de metal medida en el lixiviado y la concentración total de ese mismo metal en la masa seca lixiviada (concentración del metal en el sólido (en  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )/100).

$$\text{Fracción lixiviada (\%)} = \frac{\text{Concentración lixiviado (mg}\cdot\text{L}^{-1})}{\text{Concentración total en masa seca lixiviada (mg}\cdot\text{L}^{-1})} \cdot 100$$

Como se puede observar, los porcentajes lixiviados de Zn y Cr son muy bajos, por lo que estos dos metales puede decirse que se encuentran bien inmovilizados en casi todas las mezclas estudiadas. La fracción lixiviada de Zn varía entre el 0,5 y 9 % y la de Cr entre 1 y 5 %.

Por el contrario, el Pb y el Cd presentan unas fracciones lixiviadas mayores (unas disponibilidades mayores) que las evidenciadas por los otros dos elementos. Hay que resaltar además que en las muestras estabilizadas con cemento curadas a temperatura ambiente y a 60 °C, se obtiene una fracción lixiviada de Pb del orden del 100 % y del 72 % respectivamente, o sea un porcentaje de inmovilización muy bajo.

En relación a la proporción de escoria BFS, son claros los beneficios del uso de una cantidad extra de la misma (BFS 1), ya que se reducen las lixivibilidades del Pb y del Cd. Este hecho es similar al anteriormente observado en el caso de la lixiviación TCLP.

La sustitución de escoria por metacaolín sólo empeora ligeramente la retención de Cr y Cd, pero el uso de una mayor concentración de metacaolín (MK 0,6) afecta muy negativamente a la retención del Pb.

El aporte extra de KOH disminuye extraordinariamente la lixiviación de Cd, Zn y Pb, siendo precisamente las mezclas que contienen una cantidad extra de KOH, las que mejores resultados presentan en este ensayo.

**Tabla V.35. Fracciones lixiviadas de metales en los lixiviados NEN 7341 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

	Fracción lixiviada (%)			
	Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	7,9	10	1,7	24
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	8,6	19	1,7	25
KSil 0,8 BFS 0,3 SAT	1,7	6,7	4,1	21
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	6,6	1,0	1,7	18
KSil 1,2 BFS 0,3 60 °C	6,1	2,3	1,7	17
KSil 0,8 BFS 0,6 AMB	7,1	2,4	1,8	17
KSil 0,8 BFS 0,6 60 °C	7,7	12	1,8	20
KSil 0,8 BFS 1 AMB	5,6	2,9	2,6	1,9
KSil 0,8 BFS 1 60 °C	5,2	3,3	2,5	1,8
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	0,5	1,0	4,0	5,8
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	1,3	0,9	1,8	4,8
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 SAT	2,3	14	3,2	9,5
KSil 0,8 BFS 0,3 Fina AMB	7,8	2,7	1,7	19
KSil 0,8 BFS 0,3 Fina 60 °C	8,2	6,1	1,6	16
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	5,7	1,0	5,2	24
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	7,4	6,9	1,6	30
KSil 0,8 KOH MS 0,3 AMB	1,6	3,3	4,8	3,2
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	7,1	0,9	4,9	28
KSil 0,8 MK 0,3 60 °C	8,9	0,9	2,6	35
KSil 0,8 MK 0,6 AMB	7,7	63	1,9	31
KSil 0,8 MK 0,6 60 °C	6,8	41	1,8	25
NaOH 8M AMB	8,9	61	1,5	33
NaOH 8M 60 °C	1,9	1,8	1,3	6,4
NaOH 8M SAT	10	100	4,0	41
KOH 8M AMB	11	73	1,3	40
KOH 8M 60 °C	4,2	9,1	2,7	15
KOH 8M SAT	11	72	1,3	42
CPO CaO AMB	4,9	100	1,8	18
CPO CaO 60 °C	4,2	69	1,7	15

Los sólidos activados con NaOH o KOH 8M presentan una lixivabilidad que depende enormemente de las condiciones de curado, de forma que cuando las muestras se curan a 60 °C, las concentraciones lixiviadas son mucho menores que cuando se curan a temperatura ambiente o a saturación, tal como se ha comentado

que ocurre en el caso de otros ensayos de lixiviación. Así, las mezclas preparadas con NaOH 8M, curadas en cámara húmeda a saturación, lixivian prácticamente el 100 % del Pb del residuo, sin embargo las mismas muestras curadas a 60 °C son las que presentan las fracciones lixiviadas más bajas de todas las mezclas ensayadas.

En conclusión, el análisis de los resultados pone de manifiesto las buenas cualidades de las técnicas geopoliméricas de E/S y sus ventajas frente a los métodos de estabilización convencionales con cemento Pórtland, ya que, como se puede comprobar, el poder de retención de estos métodos para algunos de los metales estudiados como el Cd, el Zn y, especialmente el Pb, es muy inferior.

#### **V.3.1.2.6. Ensayo de lixiviación NEN 7345**

A los 28 días de curado los sólidos se sometieron también al ensayo de lixiviación en tanque, NEN 7345. En cada una de las extracciones se ha medido el pH y la conductividad. La evolución del pH de los lixiviados a lo largo de los 64 días que dura el ensayo, en todos los sólidos curados al ambiente o a 60 °C, fluctúa en la zona básica, entre pH 10 y 13, dependiendo de la composición y condiciones de curado de cada muestra. El valor de la conductividad disminuye claramente a lo largo del ensayo, lo cual indica que las concentraciones de iones liberadas del sólido se van reduciendo conforme pasa el tiempo.

Las concentraciones acumuladas a los 64 días de los cuatro metales analizados en los lixiviados del ensayo NEN 7345 se detallan en la Tabla V.36, junto a los respectivos valores límites del Decreto Holandés de Calidad de Suelo (DSQ) para materiales de construcción.

Como puede observarse, los sólidos que en general presentan las menores concentraciones acumuladas para todos los metales estudiados son aquellos preparados con silicato potásico en una proporción 0,8 y escoria de alto horno en cualquiera de las proporciones estudiadas (0,3; 0,6; 1). Estas mezclas han mostrado un buen comportamiento en todos los ensayos de lixiviación realizados, sobre todo cuando se comparan con el resto de mezclas geopoliméricas. Los buenos resultados

manifestados en diferentes ensayos de lixiviación por las mezclas KSil BFS han llevado a considerarlas óptimas para la estabilización del residuo EAFD, y esto justifica que, llegado a este punto, se haya empezado a considerar a la mezcla KSil 0,8 BFS 0,3 como la mezcla E/S geopolimérica de referencia de esta tesis.

**Tabla V.36. Concentración acumulada a los 64 días de metales en los lixiviados NEN 7345 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

	Concentración acumulada (mg·m <sup>-2</sup> )			
	Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	11,5	36,9	33,0	<3,69
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	18,3	39,9	55,9	<3,40
KSil 0,8 BFS 0,3 SAT	90,0	35,2	<6,70	<2,31
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	54,0	77,2	107	3,38
KSil 0,8 BFS 0,6 AMB	16,0	<36,6	92,0	<2,74
KSil 0,8 BFS 1 AMB	4,60	<25,6	34,0	<2,46
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	64,0	<20,0	<11,0	3,14
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	49,5	<82,5	74,7	<3,77
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 SAT	130	51,9	<5,80	<2,31
KSil 0,8 BFS 0,3 Fina AMB	56,0	111	103	<3,56
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	32,0	<57,7	108	<2,68
KSil 0,8 KOH MS 0,3 AMB	387	<156	27,0	<2,31
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	49,9	73,3	143	<3,47
KSil 0,8 MK 0,3 60 °C	26,3	41,9	70,4	<3,42
KSil 0,8 MK 0,6 AMB	14,0	<36,5	95,0	<2,86
NaOH 8M AMB	<642	<290	190	<0,68
NaOH 8M 60 °C	5,90	<12,0	<19,0	<2,31
NaOH 8M SAT	353	<283	59,0	<2,31
KOH 8M AMB	122	<122	230	<0,80
KOH 8M 60 °C	<3,20	<12,6	63,0	<2,31
KOH 8M SAT	95,0	<76,2	168	<2,31
CPO CaO AMB	98,1	830	<7,80	<3,57
CPO CaO 60 °C	71,7	521	<11,0	<3,56
Límites DSQ	800	400	120	4

La sustitución de las cenizas volantes originales por una fracción de tamaño de partícula inferior y la sustitución de la escoria BFS por la MS, producen en general un efecto negativo sobre la concentración acumulada de metales pesados, cuando se

comparan las mezclas correspondientes con la denominada mezcla de referencia (KSil 0,8 BFS 0,3).

Tal como se ha observado anteriormente en los ensayos de lixiviación EN 12457-4 y NEN 7341, los sólidos E/S geopoliméricos NaOH 8M o KOH 8M como soluciones activadoras, cuando se curan a temperatura ambiente o en una atmósfera saturada de humedad presentan un aumento de la lixiviación de Zn, Pb y Cr. En cambio, cuando los sólidos se curan a 60 °C, presentan las menores lixivialidades de Zn y Pb de todas las muestras geopoliméricas.

Como también se puede apreciar en la tabla anterior, todos los sólidos E/S geopoliméricos muestran concentraciones de Zn, Cd y Pb en los lixiviados analizados inferiores a los límites propuestos por el Decreto de Calidad del Suelo (DSQ) para materiales de construcción moldeados. Las concentraciones acumuladas de Cr superan el límite propuesto en las mezclas preparadas utilizando KOH 8M o NaOH 8M y en las que utilizan metacaolín en menor proporción (MK 0,3). En cambio, el límite para el Pb es ampliamente sobrepasado por las mezclas con CPO y cal. Al comparar la E/S del residuo con cemento Pórtland frente al empleo de técnicas geopoliméricas, resultan claros los beneficios de éstas últimas desde el punto de vista de la lixiviación del Pb.

En ensayo de lixiviación NEN 7345 permite además hacer una estimación de la concentración acumulada a muy largo plazo, por ejemplo a los 100 años, haciendo uso de la norma NEN 7375 (una variante de la NEN 7345). Previamente hay que determinar el mecanismo de lixiviación de los metales estudiados, distinguiendo si éste es por difusión, difusión retardada, disolución, lavado superficial o agotamiento. Si se establece que la lixiviación de un metal está controlada por difusión y se determina el periodo en el que se produce la difusión, se puede calcular el coeficiente de difusión y por consiguiente determinar la concentración acumulada para un tiempo específico.

El mecanismo de difusión no se ha podido determinar ni para el Pb ni para el Cd, ya que sus concentraciones están, en muchos casos, por debajo del límite de detección de la técnica analítica utilizada. En cambio, las lixivaciones del Zn y el Cr si se producen mediante un mecanismo de difusión (en distintos periodos), aunque combinado con agotamiento y lavado superficial, variando además de unas mezclas a

otras. A pesar de los inconvenientes mencionados, se ha supuesto un mecanismo de difusión para todos los metales para hacer una estimación del comportamiento de los sólidos E/S a largo plazo, utilizando la siguiente correlación para las concentraciones acumuladas:

$$\text{Concentración acumulada (T días)} = \text{Concentración acumulada (64 días)} \cdot \sqrt{\frac{T}{64}}$$

A favor de esta aproximación está además el hecho de que las diferencias apreciadas entre esta ecuación y las utilizadas para cada tipo de mecanismo son poco significativas. Los resultados de la estimación y los límites propuestos por el Decreto Holandés del Suelo para 100 años (T = 36600 días) se muestran en la Tabla V.37.

**Tabla V.37. Valores estimados para la concentración acumulada a los 100 años de metales en los lixiviados NEN 7345 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

	Concentración acumulada (mg·m <sup>-2</sup> )			
	Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	275	882	789	<88
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	437	954	1336	<81
KSil 0,8 BFS 0,3 SAT	2151	841	<160	<55
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	1291	1845	2557	81
KSil 0,8 BFS 0,6 AMB	382	<875	2199	<65
KSil 0,8 BFS 1 AMB	110	<612	813	<59
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	1530	<478	<263	75
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	1183	<1972	1785	<90
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 SAT	3107	1240	<139	<55
KSil 0,8 BFS 0,3 Fina AMB	1338	2653	2462	<85
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	765	<1379	2581	<64
KSil 0,8 KOH MS 0,3 AMB	9249	<3728	645	<55
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	1193	1752	3418	<83
KSil 0,8 MK 0,3 60 °C	629	1001	1683	<82
KSil 0,8 MK 0,6 AMB	335	<872	2271	<68
NaOH 8M AMB	<15344	<6931	4541	<16
NaOH 8M 60 °C	141	<287	<454	<55
NaOH 8M SAT	8437	<6764	1410	<55
KOH 8M AMB	2916	<2916	5497	<19
KOH 8M 60 °C	<76	<301	1506	<55



	Concentración acumulada (mg·m <sup>-2</sup> )			
	Zn	Pb	Cr	Cd
KOH 8M SAT	2271	<1821	4015	<55
CPO CaO AMB	2345	19837	<186	<85
CPO CaO 60 °C	1714	12452	<263	<85
Límites DSQ	2100	1275	1500	12

### V.3.1.2.7. Porosidad por intrusión de mercurio de sólidos estabilizados/solidificados

Para entender el comportamiento lixiviatorio de los sólidos E/S y encontrar alguna explicación a los resultados obtenidos se ha medido la porosidad por intrusión de mercurio en algunos de los sólidos E/S curados durante 28 días. La medida se ha realizado en un equipo Autopore IV 9500, en unas condiciones tales que el tamaño de poro medido está comprendido entre 0,003 y 100 µm. Los resultados se muestran en la Tabla V.38.

**Tabla V.38. Porosidad de algunos sólidos del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

	Porosidad total (mL·g <sup>-1</sup> )
NaOH 8M AMB	0,2237
NaSil NaOH AMB	0,1442
KOH 8M AMB	0,1711
KSil KOH BFS AMB	0,1130
KSil KOH MS AMB	0,0687
KSil KOH MS 60 °C	0,0994
CPO CaO AMB	0,2672

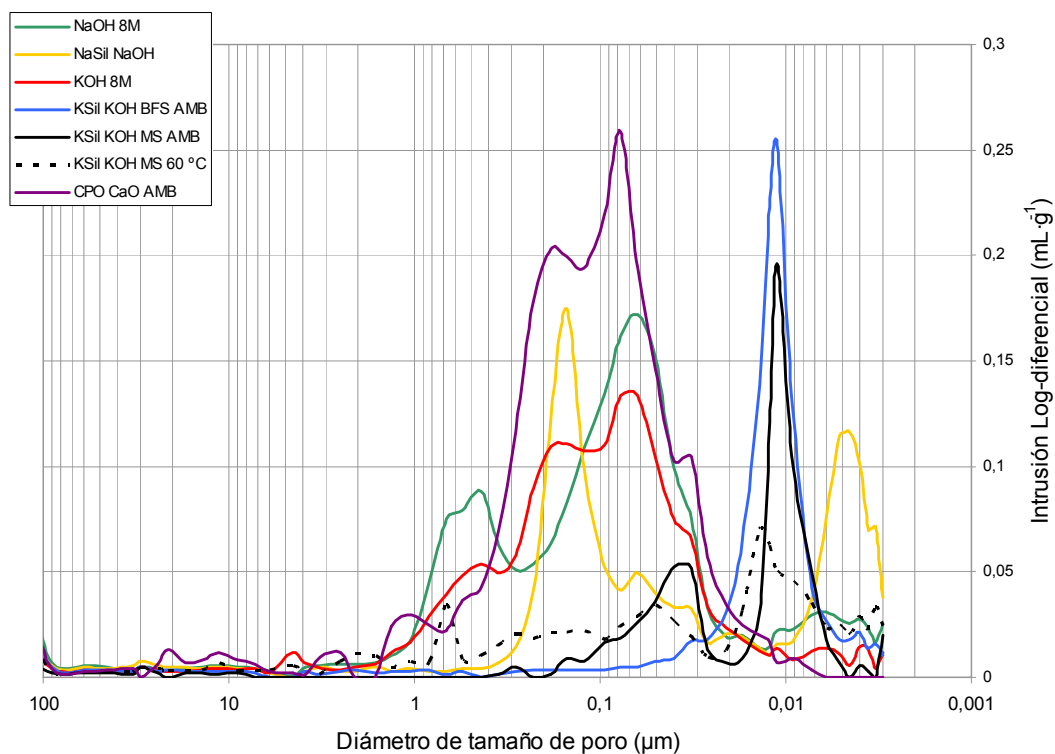
Los sólidos estabilizados estudiados muestran porosidades similares a las que se han determinado anteriormente en los geopolímeros. De nuevo se cumple que los sólidos E/S preparados con silicatos solubles presentan porosidades más pequeñas que aquellos preparados con hidróxidos, especialmente los que se han obtenido con KSil, tal como ocurre con los geopolímeros de cenizas. En contraste, puede verse que

los sólidos preparados con CPO presentan la mayor porosidad de todos los sólidos estudiados.

Se ha tratado de correlacionar los valores de porosidad total con los resultados del estudio de lixiviabilidad de los sólidos E/S, sin que se haya encontrado una relación entre ambos tipos de parámetros. No obstante, si puede decirse que las mezclas geopoliméricas KSiil KOH con escoria (BFS o MS), que en muchos casos han mostrado unas mejores propiedades en el sentido de una mejor retención de metales y más baja lixiviabilidad, son las que presentan unas más bajas porosidades. Por el contrario, los sólidos E/S geopoliméricos en los que el activador ha sido una solución de NaOH o KOH sin silicato soluble, así como los sólidos CPO CaO, cuyas propiedades lixivatorias no han sido tan buenas como las de los anteriores, son los sólidos con mayor porosidad total.

Con el fin de esclarecer algo mejor este punto, se ha estudiado la distribución de tamaños de poro de los sólidos E/S, cuyos resultados aparecen reflejados en la Figura V.22.

**Figura V.22. Distribución de tamaños de poro de los sólidos de residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**



Como se puede observar en la figura, los sólidos NaOH 8M, KOH 8M y los que contienen CPO (CPO CaO), presentan una gran proporción de poros entre 0,03 y 0,9  $\mu\text{m}$ , lo cual podría explicar su mayor lixiviabilidad. Los sólidos NaSil NaOH (con una menor lixiviabilidad que los anteriores), aunque también presentan una distribución de poros con un pico en la misma zona, a 0,15  $\mu\text{m}$ , tienen en cambio una distribución bimodal, con otro pico importante en la zona de poros de muy pequeño tamaño, por debajo de 0,01  $\mu\text{m}$ .

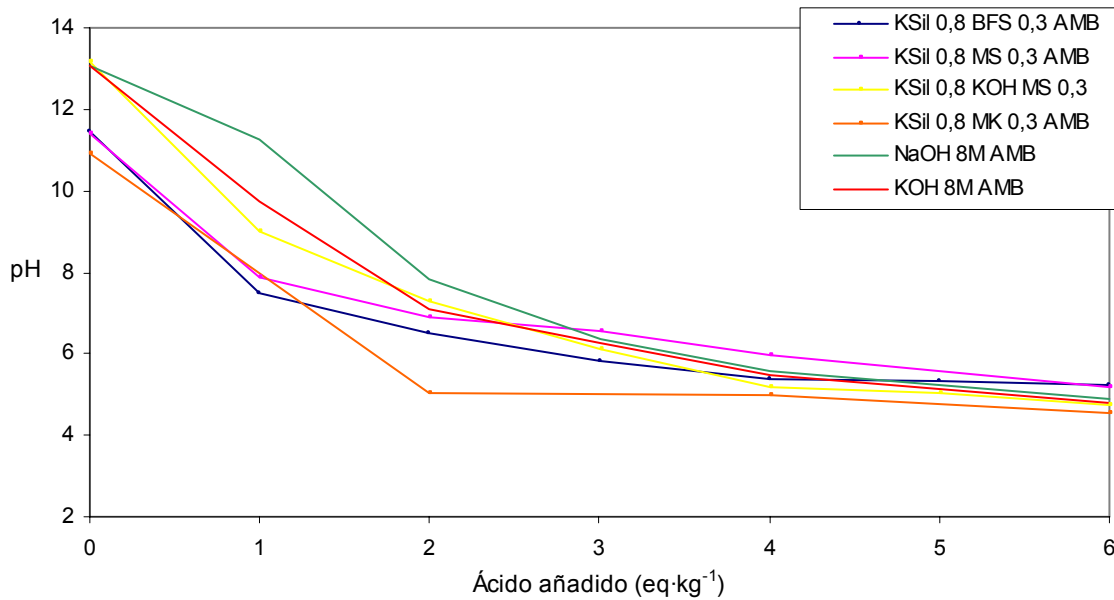
Los sólidos preparados con silicato potásico y escorias, ya sea BFS o MS curados al ambiente, como se ha señalado antes, tienen una pequeña proporción de poros, además son poros pequeños, del orden de 0,01  $\mu\text{m}$ , lo que podría guardar alguna relación con su menor lixiviabilidad.

#### **V.3.1.2.8. Ensayo de lixiviación GANC**

Con el fin de profundizar en el estudio de la lixiviabilidad de los sólidos E/S usando geopolímeros basados en cenizas volantes, se ha estudiado también la capacidad de neutralización de ácidos de algunos estos sólidos. Para ello, se han representado los valores del pH de los lixiviados de dichos sólidos frente a las diferentes cantidades de ácido acético añadidas como agente lixivante, expresadas en equivalentes de ácido por kilo de sólido E/S, obteniéndose las curvas GANC.

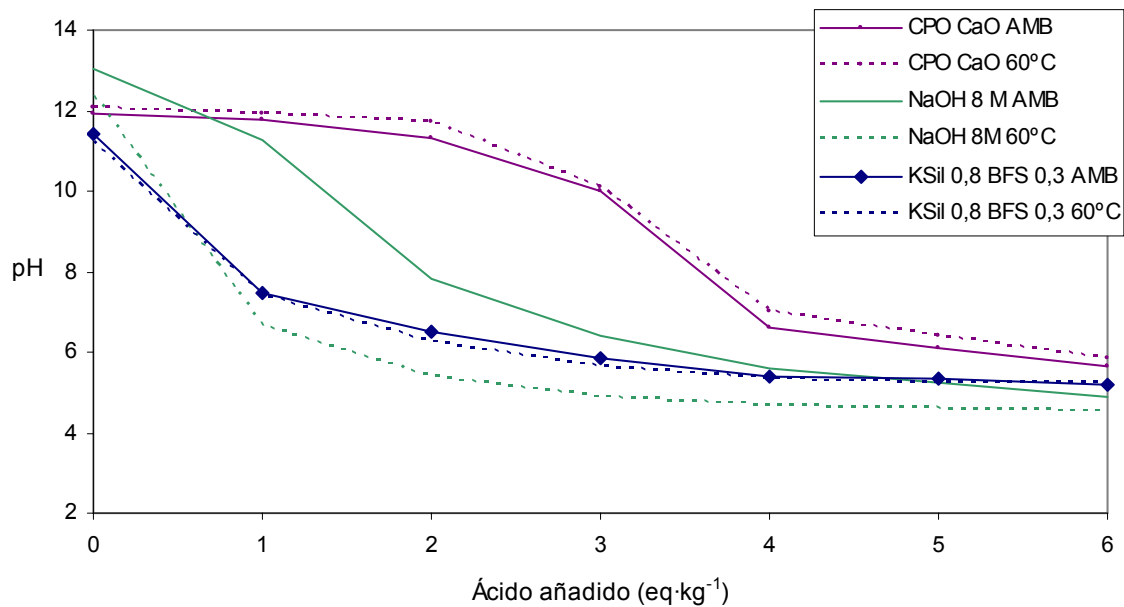
En la Figura V.23A se representan las curvas GANC de algunos de los sólidos correspondientes al residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas y curados al ambiente. Como puede observarse en esta figura, todos los sólidos E/S geopoliméricos estudiados muestran curvas GANC más o menos similares, con algunas diferencias de partida para 0  $\text{eq}\cdot\text{kg}^{-1}$  dependientes de la composición de que se trate, que se van atenuando conforme se adiciona ácido, para mostrar una elevada convergencia a partir de los 4  $\text{eq}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

**Figura V.23A. Curvas GANC del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas**



En la Figura V.23B se representan las curvas GANC de algunos de estos sólidos geopoliméricos y las de la mezcla con CPO en distintas condiciones de curado.

**Figura V.23B. Influencia de las condiciones de curado en las curvas GANC del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**



En esta figura se evidencia que las mezclas preparadas con aglomerantes hidráulicos muestran un tipo de curva algo distinto al de las mezclas geopoliméricas, poniendo de manifiesto una mayor alcalinidad. Así, mientras que todos los sólidos geopoliméricos representados en la figura alcanzan pH 6 en este ensayo con menos de  $3,5 \text{ eq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , los sólidos con CPO requieren más de  $5 \text{ eq}\cdot\text{kg}^{-1}$  para llegar al mismo pH. En su caso las curvas parten de un pH algo superior a 12, que se mantiene prácticamente constante hasta los  $2\text{-}3 \text{ eq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , y después desciende bruscamente hasta pH 7 cuando se alcanzan los  $4 \text{ eq}\cdot\text{kg}^{-1}$ , para seguir luego descendiendo lentamente y acercándose a las curvas de las mezclas geopoliméricas.

También merece la pena resaltar las diferencias de comportamiento que se producen al comparar el curado a temperatura ambiente y el realizado a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , dependiendo del sistema E/S utilizado. En el caso de los geopolímeros activados con silicato soluble y en el de las mezclas con CPO, las diferencias entre las curvas son pequeñas, mientras que en el caso de los geopolímeros activados con hidróxidos, se puede apreciar claramente que el curado a mayor temperatura produce una notable pérdida de alcalinidad en las muestras. Tal y como se ha visto en los lixiviados de los ensayos anteriormente analizados, estas mezclas activadas con hidróxidos son las que se ven más influenciadas por las distintas condiciones de curado.

El ensayo GANC puede ayudar a explicar las diferencias de comportamiento observadas entre los sólidos E/S geopoliméricos y los que contienen CPO, especialmente en los ensayos TCLP y NEN 7341, que utilizan ácidos como fluidos lixiviantes. Los resultados se pueden deducir en muchos casos observando las curvas, porque el ensayo TCLP se corresponde con la adición de  $2 \text{ eq}\cdot\text{kg}^{-1}$  (la máxima cantidad añadida en el caso del fluido número 2), lo que implica valores de pH alcalinos en los lixiviados de las muestras estabilizadas con CPO y cal, dentro del rango de pH de mínima solubilidad de algunos de los metales estudiados. Por el contrario, la adición de la misma cantidad de ácido provoca valores de pH neutros en los lixiviados de muchos de los sólidos estabilizados con geopolímeros, valores que están fuera de la zona de pH de mínima solubilidad para el Zn, Pb y Cd (Vale et al., 1998, Fernández Pereira et al., 2001). Por esta razón es en el test de lixiviación TCLP donde se suelen observar las mayores diferencias entre los dos tipos de sólidos E/S comparados.

De forma similar, aunque hay que tener en cuenta la influencia de la relación líquido/sólido utilizada, las curvas GANC también pueden predecir el comportamiento de los sólidos E/S en su lixiviación con agua (ensayo EN 12457-4), comprobando el valor de pH para  $0 \text{ eq}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Al hacerlo así, se puede apreciar que los geopolímeros y los aglomerantes hidráulicos presentan ahora valores de pH de lixiviado similares, todos ellos bastante alcalinos, lo que pronostica un comportamiento lixivatorio con menores diferencias, al menos por lo que respecta a la alcalinidad de las mezclas y al pH de los lixiviados, ya que no se puede descartar la existencia de otros posibles mecanismos suplementarios de estabilización de metales, sin una relación tan clara con el pH del lixiviado.

Por otra parte, teniendo en cuenta la cantidad de ácido consumida para mantener un pH de lixiviación determinado, primero a pH 7 y luego a pH 4, en el ensayo NEN 7341 de los sólidos E/S, este ensayo se corresponde en los casos estudiados con la adición de 3 o más  $\text{eq}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Como se puede apreciar en la Figura V. 23, para dicha cantidad de ácido añadida, los valores de pH alcanzados en los lixiviados de los sólidos E/S son también similares y están cerca de la neutralidad. Es decir, la diferencia entre los valores de pH del lixiviado que existe en el ensayo TCLP en los sólidos E/S preparados con los dos tipos de aglomerantes se reduce, y por ello se puede apreciar un mejor comportamiento de las matrices geopoliméricas en el ensayo NEN 7341. El ensayo TCLP puede considerarse pues un caso particular que no refleja por completo las cualidades de los sólidos E/S geopoliméricos.

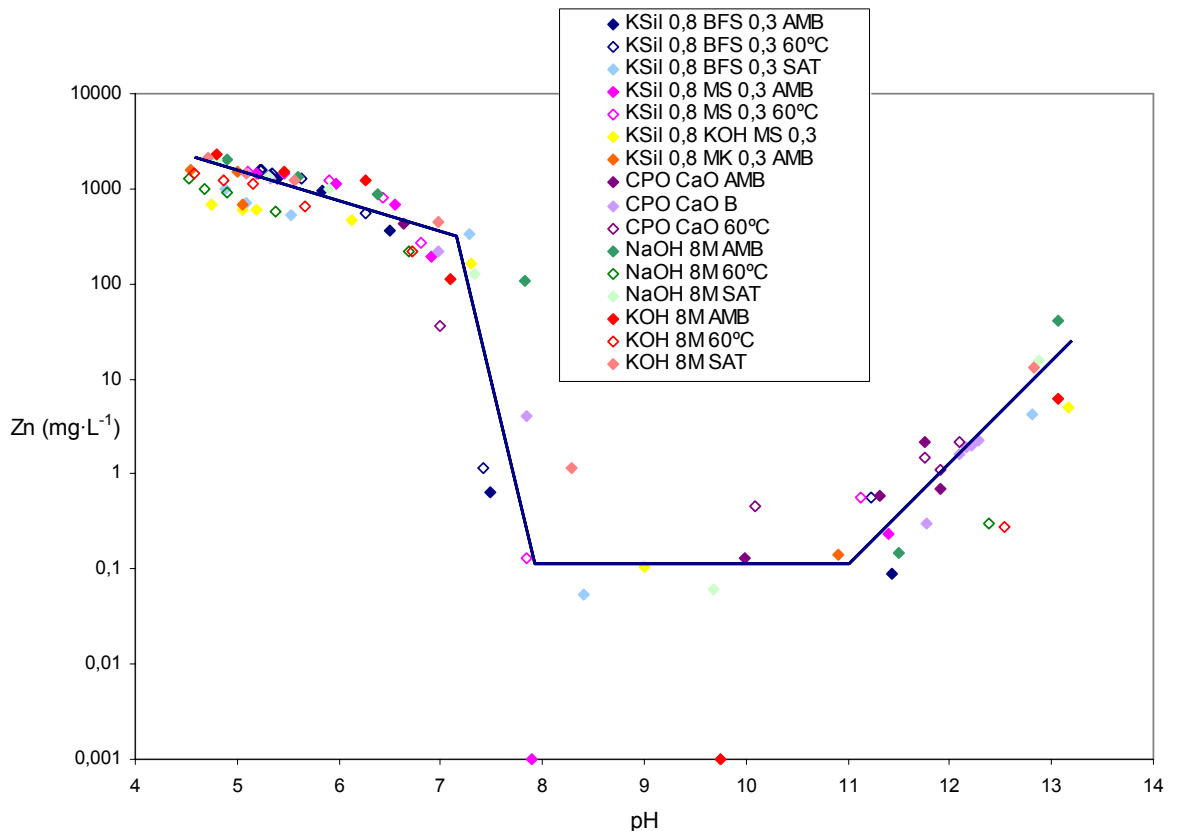
#### **V.3.1.2.9. Lixiviabilidad de metales en función del pH**

La capacidad de neutralización de ácidos determinada para los sólidos E/S mediante el ensayo GANC, además de ser importante para entender el comportamiento de los mismos frente a distintos agentes lixiviantes y conocer la alcalinidad de las distintas mezclas ensayadas, ha permitido obtener lixiviados a distintos valores de pH, lo que ha servido de base para el estudio de la concentración de metales frente al pH, que se describe a continuación. Dicho estudio consiste en la medida de las concentraciones de los metales analizados y su representación frente al pH del lixiviado, para extraer de ahí conclusiones respecto al comportamiento de los

distintos metales, el grado de inmovilización alcanzado para los mismos en las matrices E/S ensayadas y su posible especiación en las mismas.

En las Figuras VI.24 a VI.27 se representan las concentraciones de los metales Zn, Pb, Cr y Cd en diferentes muestras del residuo EAFD estabilizado/solidificado con agentes geopoliméricos y convencionales, para distintos valores de pH.

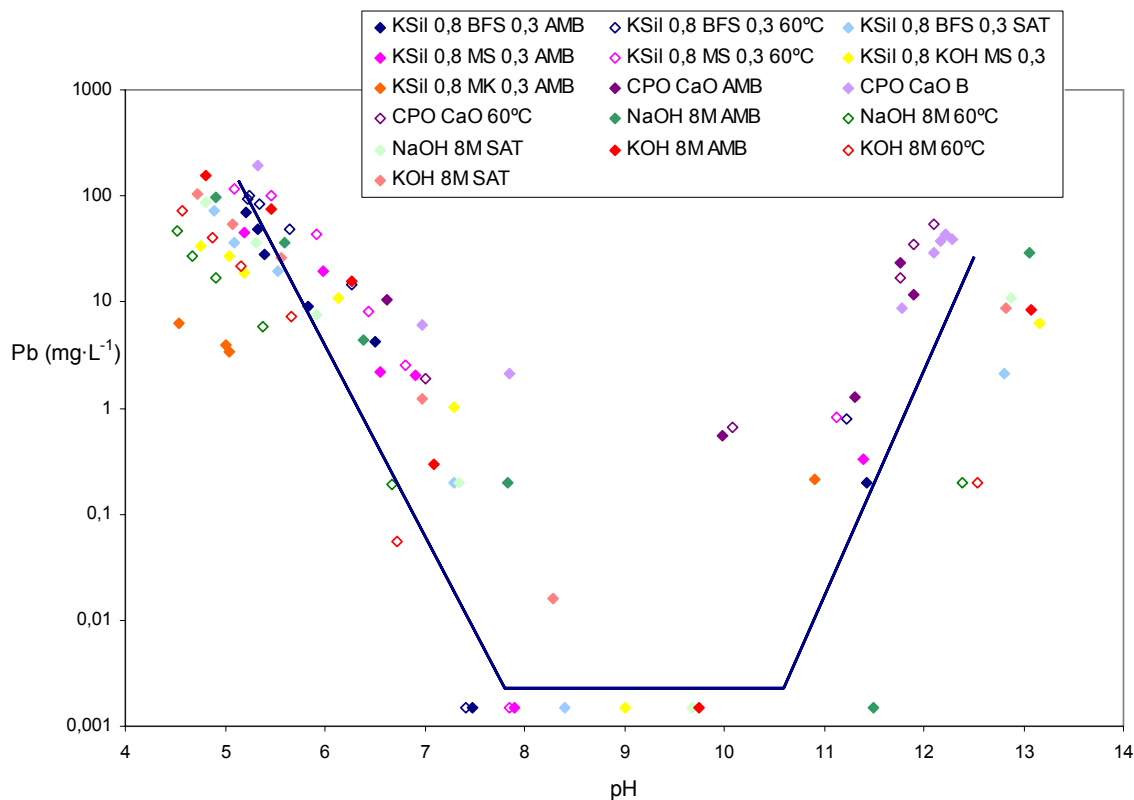
**Figura V.24. Concentración de Zn frente al pH del lixiviado del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**



En la Figura V.24 se puede observar el comportamiento anfótero del Zn, presentando un mínimo de solubilidad aproximadamente entre pH 8 y 11 y un aumento de la solubilidad en medio fuertemente básico y en medio ácido. Este comportamiento parece indicar que la lixiviación de Zn en los sólidos E/S del residuo EAFD puede estar controlada por la solubilidad de algunas formas de óxido o hidróxido de dicho elemento, tal como se ha descrito para la estabilización de este metal en distintos sistemas basados en cemento Pórtland (Fernández-Olmo et al., 2007, Conner, 1990, Fernández Pereira, 2001). En general, todas las mezclas estudiadas presentan un

comportamiento similar, siendo las lixiviabilidades de los sólidos E/S con geopolímeros ligeramente inferiores a las de los sólidos E/S con CPO y cal.

**Figura V.25. Concentración de Pb frente al pH del lixiviado del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

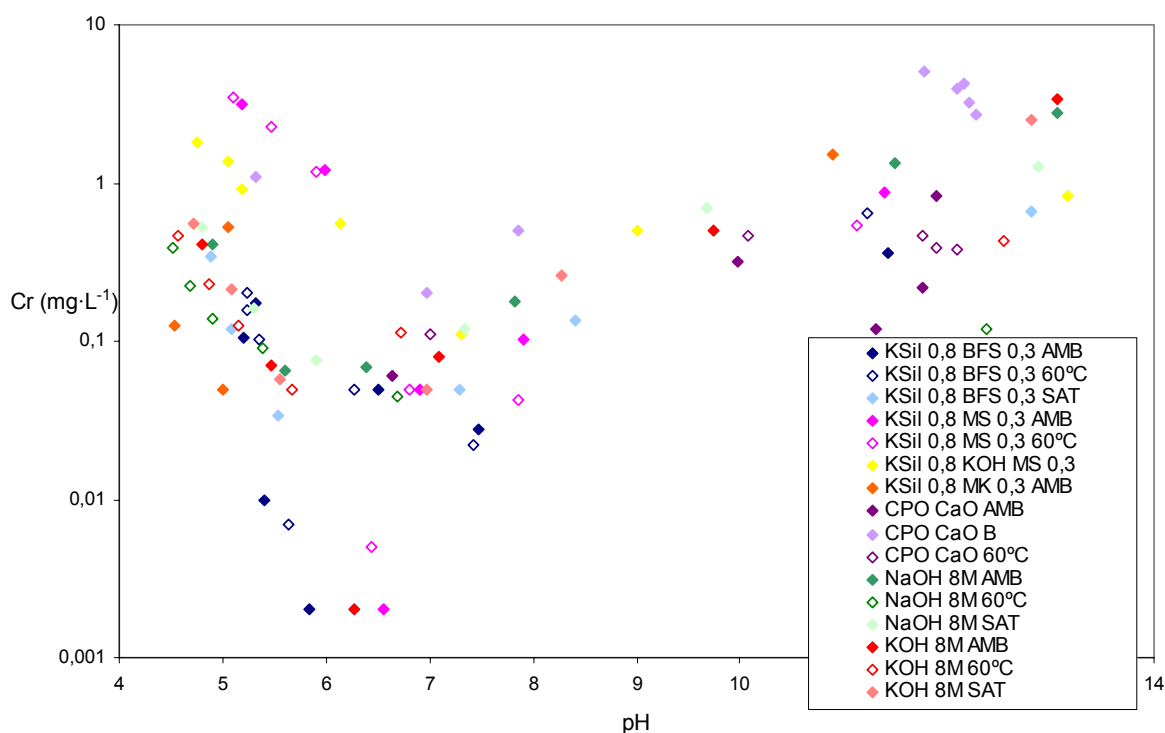


La solubilización del Pb presente en el residuo EAFD estabilizado (Figura V.25) también depende del pH, mostrando asimismo un comportamiento anfótero (Conner, 1990), con mínimos de solubilidad entre pH 7,5 y 10 que varían según sea el agente de estabilización/solidificación empleado. El Pb presenta una mayor diversidad de valores y no muestra la especie de meseta que se aprecia en la Figura V.24 para el Zn a valores de pH menores de 7. Aunque los comportamientos de Zn y Pb son bastante similares, claramente se observa en este último caso una mayor dispersión de las concentraciones en sentido vertical (valores diferentes para un mismo pH) que en el caso del Zn. Este hecho hace pensar que, aunque el pH del lixiviado desempeña un papel muy importante en la E/S de este elemento, pueden existir otros factores influyentes para conseguir la inmovilización del metal en la matriz E/S. La tendencia observada en la Figura V.25 parece indicar que la lixiviación del Pb podría estar



controlada por óxidos o hidróxidos tales como  $PbO$ ,  $Pb_2O(OH)_2$ ,  $PbO \cdot 0,3H_2O$  y  $Pb(OH)_2$  (Lasa, 2007). Las mezclas geopoliméricas presentan menores solubilidades de Pb que las preparadas con aglomerantes hidráulicos en todo el rango de pH, por lo cual no habría que descartar tampoco la existencia de otras fases en las que el Pb se encontrara en forma de silicato, como por ejemplo el  $Pb_3SiO_4$ , o ligado a la red de aluminosilicatos del geopolímero (Palomo y Palacios, 2003).

**Figura V.26. Concentración de Cr frente al pH del lixiviado del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

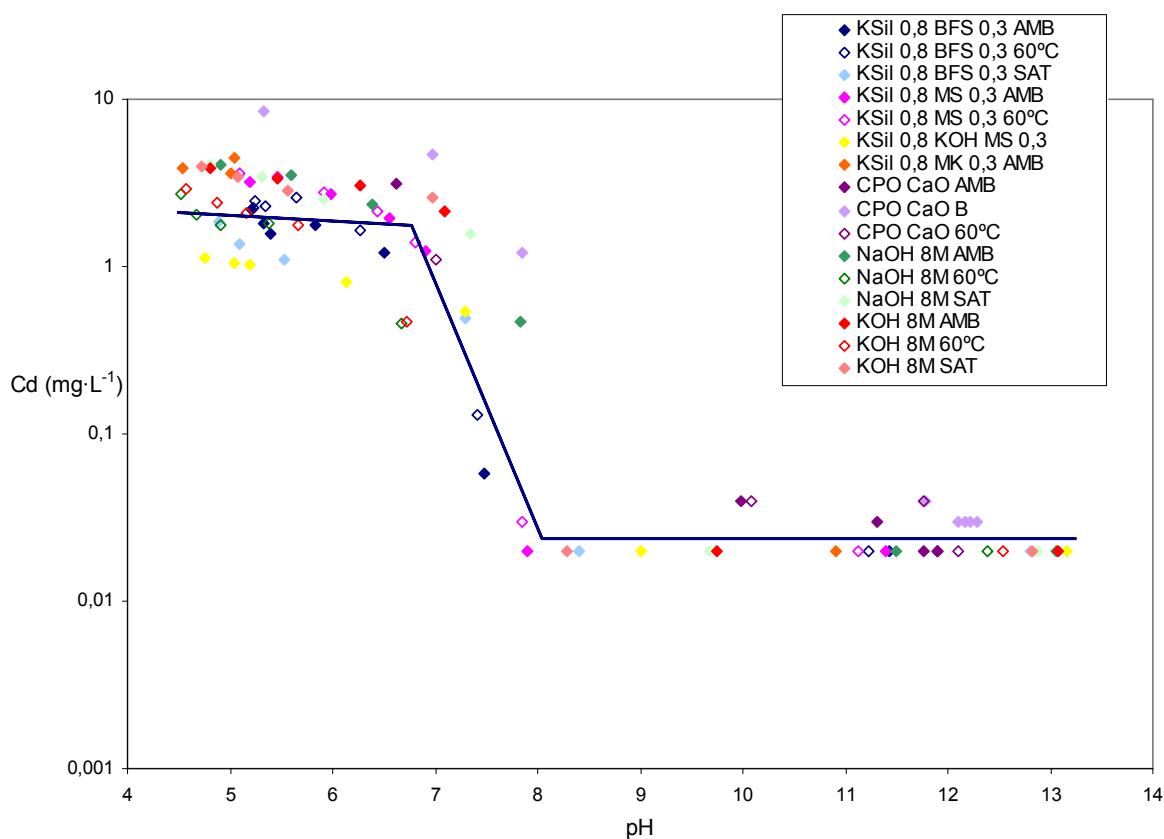


En conjunto, la lixiviación del Cr en función del pH presenta una variación en vertical mucho mayor que en los casos anteriores (Figura V.26). La mínima solubilidad se encuentra en un rango de pH entre 5,5 y 6,5, y depende claramente del agente aglomerante. Así, se puede comprobar que en todo el rango de pH del lixiviado las mezclas E/S geopoliméricas presentan menores valores de concentración de Cr que las convencionales. Además, de todos los sólidos geopoliméricos las mezclas con escorias son las que producen unos valores mínimos de concentración de Cr. Por otra parte, se aprecia también que los sólidos con CPO presentan muy poca variación de la concentración del metal con el pH del lixiviado. En general, para todos los casos estudiados, la solubilidad del cromo aumenta rápidamente por debajo de pH 6,

mientras que por encima de pH 8 el aumento de la concentración de Cr en el lixiviado es más suave.

La lixiviabilidad del cromo en los estabilizados del residuo EAFD es difícil de explicar. Para algunas mezclas cabría suponer que el comportamiento del Cr se debe a una especiación como Cr (VI), que es una especie muy soluble en todo el rango de pH. Los altos valores de la concentración de Cr cuando aumenta el pH (por encima de pH 11) también pueden ser parcialmente explicados por la redisolución del Cr (III) como  $\text{CrO}_2^-$  (Fernández Pereira, 2001). Aparte de las distintas posibilidades de especiación del elemento, la lixiviación del cromo puede que no dependa solo del control de la solubilidad de una fase sólida (como más o menos parece ocurrir en los casos anteriores con el Zn y el Pb), por lo que probablemente haya que tener en cuenta otros mecanismos de inmovilización del cromo, uno de los cuales podría ser la adsorción del Cr (III) en medio neutro o ligeramente ácido en la superficie de algunas de las fases sólidas existentes en el polvo de acería (Richard y Bourg, 1991), sin descartar las características redox de los sólidos, que presumiblemente deben desempeñar un papel importante en la inmovilización de este metal .

**Figura V.27. Concentración de Cd frente al pH del lixiviado del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**



El Cd tiene un comportamiento distinto al de los otros tres metales estudiados (Figura V.27). El Zn y el Pb (y el Cr en mucha menor medida) muestran un comportamiento anfótero, con un mínimo de concentración en un cierto rango de pH del lixiviado en la zona intermedia. En cambio, para pH superior a 8 las concentraciones de Cd están en un mínimo y en muchos casos por debajo del límite de detección de la técnica analítica. Este comportamiento parece indicar una solubilidad controlada por una fase constituida por  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$  (Conner, 1990). En cambio, la concentración de Cd en el lixiviado aumenta rápidamente cuando el pH disminuye por debajo de 8, para alcanzar un valor aparentemente constante a pH menor de 7, como si se alcanzase la máxima disponibilidad del Cd soluble (posiblemente en forma de  $\text{Cd}^{2+}(\text{ac})$ ) (Conner, 1990).

### **V.3.1.3. Estudio de la estabilización/solidificación del cromo en matrices geopoliméricas**

Con el fin de contribuir a aclarar el mecanismo de estabilización del cromo en matrices geopoliméricas se ha llevado a cabo un estudio particularizado de la E/S de residuos simulados con cromo en sus dos formas habituales, las formas trivalente y hexavalente, en diferentes matrices. En dicho estudio se han preparado mezclas de geopolímeros basados en la ceniza volante de Los Barrios y se han usado como soluciones activadoras: silicato sódico más hidróxido sódico, silicato potásico más hidróxido potásico y soluciones de hidróxido sódico e hidróxido potásico con una concentración 8M. Además, en algunos casos se ha utilizado también escorias de alto horno (BFS). Las matrices estudiadas se pueden comparar así con las correspondientes a los geopolímeros descritos en el apartado V.2.4.1. Las composiciones se detallan en la Tabla V.39. En cuanto al cromo, éste se ha añadido a unas muestras en forma de nitrato de cromo (III) y a otras como dicromato potásico, siempre de manera que el contenido de cromo ha supuesto el 1 % en peso del total de aglomerantes sólidos en la mezcla (CV y BFS).

La solución de silicato sódico de partida tiene una relación molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0,29; al añadirle NaOH en la proporción detallada en la Tabla V.39 pasa a tener una relación molar de 0,98. La solución de silicato potásico original con una relación molar

$K_2O/SiO_2$  de 0,41, alcanza, al añadirle KOH en la proporción detallada en la Tabla V.39, una relación molar de 1,45.

**Tabla V.39. Composición de las mezclas preparadas con Cr (VI) y Cr (III)**

	Composición (Proporción en peso)						
	CV	Cr	NaSil	KSil	NaOH	KOH	BFS
NaOH 8M	1,4	0,014	-	-	0,11	-	-
NaSil NaOH	1,4	0,014	0,8	-	0,16	-	-
NaSil NaOH BFS	1,4	0,017	0,8	-	0,16	-	0,3
KOH 8M	1,4	0,014	-	-	-	0,17	-
KSil KOH	1,4	0,014	-	0,8	-	0,42	-
KSil KOH BFS	1,4	0,017	-	0,8	-	0,42	0,3

Las mezclas se han curado durante 28 días a temperatura ambiente y tras este tiempo han sido sometidas a los ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP.

### V.3.1.3.1. Ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP de las mezclas preparadas con Cr (VI)

Los resultados de los ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP de las mezclas preparadas con cromo hexavalente se muestran en la Tabla V.40. En esta tabla, además de los valores de pH y la concentración de cromo total en los lixiviados, se detalla el porcentaje retenido en cada ensayo, calculado a partir de las cantidades de cromo total lixiviado y cromo total añadido:

$$\text{Cr retenido (\%)} = \left[ 1 - \frac{\text{Cr total lixiviado (mg}\cdot\text{L}^{-1})}{\text{Cr total en masa seca lixiviada (mg}\cdot\text{L}^{-1})} \right] \cdot 100$$

donde el Cr total en masa seca lixiviada, se puede obtener multiplicando el porcentaje de Cr en la mezcla seca por 1000 (UNE-EN 12457-4) o por 500 (TCLP), para obtener el valor correspondiente en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

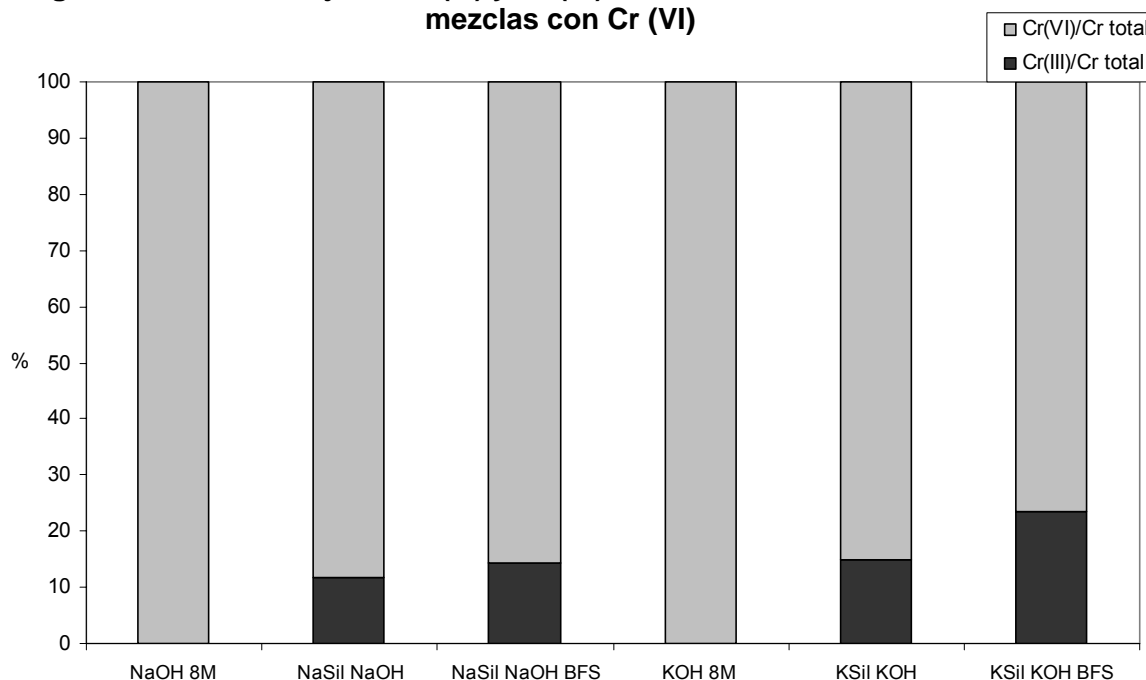
**Tabla V.40. pH, concentración de metales y porcentaje retenido en los lixiviados EN 12457-4 y TCLP de las mezclas con Cr (VI)**

	EN 12457-4			TCLP		
	pH	Cr total (mg·L <sup>-1</sup> )	Cr retenido (%)	pH	Cr total (mg·L <sup>-1</sup> )	Cr retenido (%)
NaOH 8M	12,6	832	7,9	5,2	392	13,2
NaSil NaOH	11,5	429	42,4	5,8	227	39,0
NaSil NaOH BFS	11,8	365	53,0	6,8	168	56,7
KOH 8M	12,4	920	-	4,6	484	-
KSil KOH	10,8	321	50,4	6,1	154	52,4
KSil KOH BFS	10,5	222	67,7	7,4	103	70,0

Como puede verse en la tabla anterior la concentración de cromo en los lixiviados depende del sistema geopolimérico utilizado y prácticamente no depende del pH. Como puede observarse las más bajas retenciones se presentan en los geopolímeros activados con hidróxidos alcalinos (en el caso del KOH no se han podido medir valores fiables, pero los resultados obtenidos indican valores de retención prácticamente nulos). En cambio, se observa que en las mezclas con silicato potásico las lixivabilidades son más bajas que con silicato sódico y que en ambos el cromo retenido se incrementa al utilizar escoria de alto horno. Este hecho corrobora un resultado ya obtenido en esta tesis que es la buena influencia de la escoria de alto horno en la inmovilización del cromo. Para intentar explicar estas bajas retenciones se ha medido en los lixiviados EN 12457-4, además del cromo total, el cromo hexavalente y por diferencia se ha obtenido el cromo trivalente. Los resultados se presentan en la Figura V.28.

Como se puede apreciar, en las mezclas NaOH y KOH 8M no se ha encontrado cromo trivalente en los lixiviados EN 12457-4, es decir, todo el cromo lixiviado se encuentra como cromo hexavalente. En cambio, si se ha determinado la presencia de cromo trivalente (con cifras del 12-23% del Cr total lixiviado) en las muestras preparadas con silicato soluble. Además, se puede observar una buena correlación entre el porcentaje de Cr (III) en el lixiviado y el de Cr total retenido (Tabla V.40), de manera que en las mezclas de hidróxidos, con los valores más bajos de retención de Cr, todo el Cr lixiviado es Cr (VI), mientras que en las que contienen silicato y escoria, con porcentaje de retención de Cr por encima del 53 %, son las que muestran unas mayores concentraciones de cromo trivalente en sus lixiviados EN 12457-4.

**Figura V.28. Porcentaje de Cr (III) y Cr (VI) en los lixiviados EN 12457-4 de las mezclas con Cr (VI)**



Todo parece indicar que parte del cromo hexavalente añadido se ha reducido a cromo trivalente en las muestras con silicato soluble, y al ser el Cr (III) una especie menos móvil que el Cr (VI), de ahí las menores retenciones. Este efecto es más importante en las mezclas con escoria, principalmente en la mezcla con escoria y silicato potásico, posiblemente por el efecto reductor que suelen presentar las escorias de alto horno (Park et al., 2008).

### V.3.1.3.2. Ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP de las mezclas preparadas con Cr (III)

Los valores de pH y las concentraciones de cromo total en los lixiviados de los ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP de las mezclas preparadas con cromo trivalente se muestran en la Tabla V.41.

Al igual que ocurre en el caso de las mezclas con Cr (VI), las mayores concentraciones de Cr se obtienen en los lixiviados de las mezclas activadas sólo con hidróxidos y las más bajas concentraciones en los geopolímeros preparados con

escoria de alto horno, mostrando de nuevo los mejores resultados la mezcla preparada con escoria de alto horno y silicato potásico. También se puede apreciar aquí que las concentraciones de Cr lixiviado en las mezclas NaOH y KOH 8M, las más elevadas de todas, son mayores en los lixiviados TCLP (a pH ligeramente ácido) que en los lixiviados EN 12457-4, fuertemente alcalinos. En cambio, en el caso de las mezclas con silicato soluble, las concentraciones son prácticamente idénticas en ambos lixiviados. Los porcentajes de Cr retenido en estas muestras con Cr (III) son siempre muy elevados y próximos al 100 % (excepto en los lixiviados TCLP de las muestras NaOH y KOH 8M, donde los % de retención son del 95-97 %), lo que está de acuerdo con la más fácil estabilización de la forma trivalente del Cr.

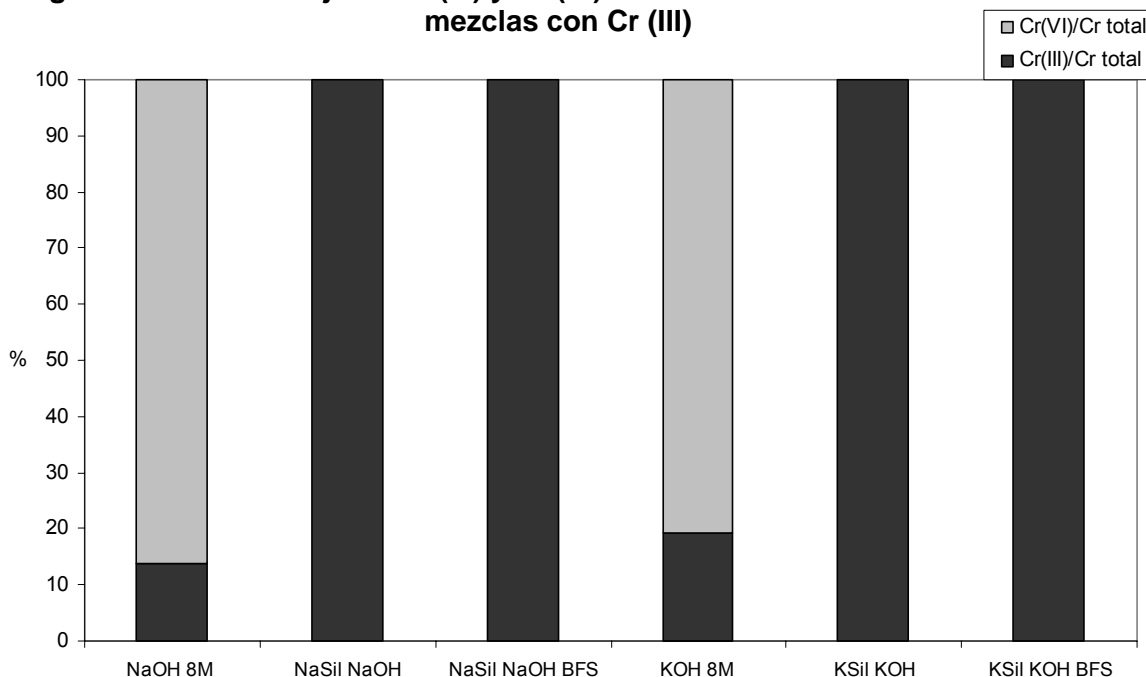
**Tabla V.41. pH, concentración de metales y porcentaje retenido en los lixiviados EN 12457-4 y TCLP de las mezclas con Cr (III)**

	EN 12457-4		TCLP	
	pH	Cr total (mg·L <sup>-1</sup> )	pH	Cr total (mg·L <sup>-1</sup> )
NaOH 8M	12,6	5,10	5,1	12,9
NaSil NaOH	11,6	0,75	5,5	1,58
NaSil NaOH BFS	11,3	0,31	6,5	0,32
KOH 8M	12,7	7,70	4,7	18,5
KSil KOH	11,6	0,27	8,1	0,20
KSil KOH BFS	11,2	0,10	9,1	0,10

En los lixiviados EN 12457-4 de estas muestras también se ha medido el cromo hexavalente y por diferencia se ha obtenido el cromo trivalente, al igual que se ha hecho para las muestras con Cr (VI). Los porcentajes de Cr (VI) y Cr (III) en los lixiviados se representan en la Figura V.29.

En esta figura se observa como los lixiviados EN 12457-4 de las mezclas de Cr (III) preparadas con silicato soluble no presentan cromo hexavalente. En cambio, los lixiviados de las mezclas preparadas con hidróxidos, sorprendentemente, si presentan una elevada proporción (mayor del 80 % del cromo lixiviado) de cromo hexavalente. Se pueden achacar pues las mayores concentraciones de Cr en los lixiviados de las muestras con hidróxidos a una oxidación, producida en una pequeña extensión, del cromo trivalente a cromo hexavalente, favorecida posiblemente por unos valores de pH más elevados en los lixiviados de dichas muestras que los observados en las muestras con silicato soluble.

**Figura V.29. Porcentaje de Cr (III) y Cr (VI) en los lixiviados EN 12457-4 de las mezclas con Cr (III)**



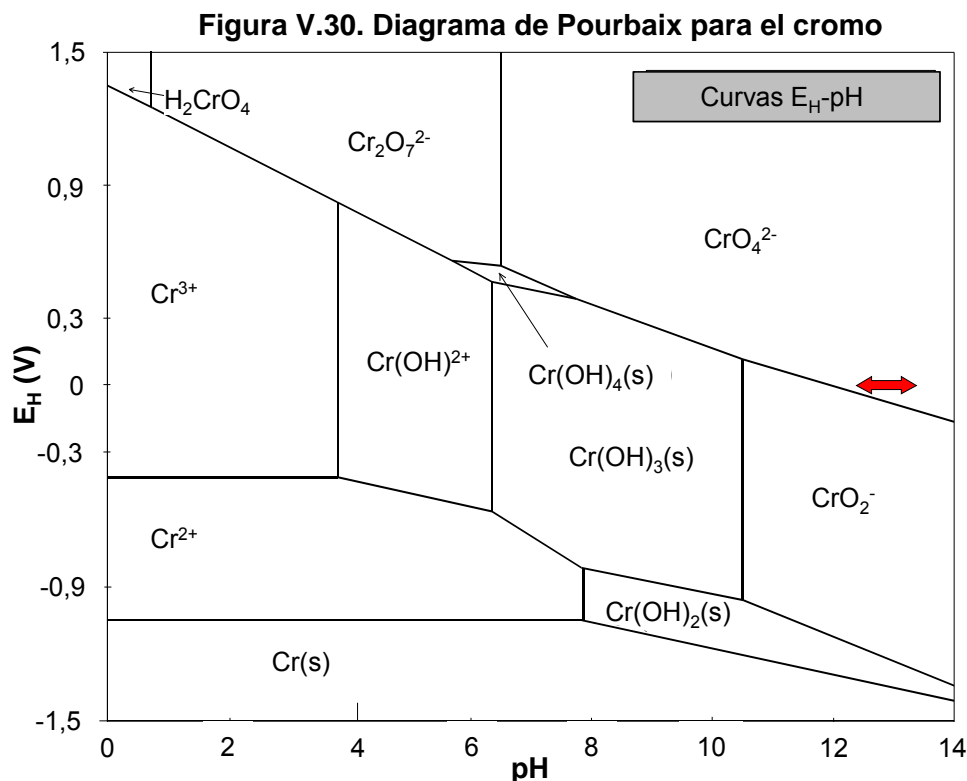
Asimismo, se han medido los porcentajes de Cr (III) y Cr (VI) en los lixiviados TCLP de las muestras con Cr (III), observándose también en ellos la presencia de Cr (VI), pero con unos porcentajes menores que los observados en los lixiviados EN 12457-4 (12-28 % frente a 81-86 %), lo que confirma la apreciación de que la oxidación del Cr (III) a Cr (VI) se ve favorecida a elevados valores de pH.

Para entender mejor este fenómeno se midió el potencial redox de los lixiviados EN 12457-4 y sus valores fueron 97 mV para la mezcla NaOH 8M y 110 mV para la KOH 8M. Utilizando un diagrama de Pourbaix (Pourbaix, 1966) para el cromo (Figura V.30), donde se representa gráficamente el potencial redox frente al pH para todas las especies acuosas del cromo y trasladando los valores de los pares E-pH de estas dos mezclas (NaOH 8M: 97-12,6 y KOH 8M: 110-12,7) a este diagrama se puede observar que dichos valores se encuentran en la zona del  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Esto parece indicar que en las condiciones indicadas, en las mezclas con hidróxidos podría haberse producido una redisolución de cromo trivalente a cromo hexavalente.

Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de las propiedades redox y la conveniencia de disponer de medidas del potencial redox en el seno de las matrices geopoliméricas, de cara a interpretar mejor la estabilización de elementos como el



chromo y otros similares, presentes en muchos casos en forma de oxianiones, susceptibles de cambiar su especiación (y su estabilización) en función de las características redox y ácido-base existentes en la matriz del estabilizado E/S.



#### V.3.1.4. Evolución con el tiempo

La evolución con el tiempo de los sólidos estabilizados/solidificados es un asunto de vital importancia, sobre todo desde el punto de vista de la lixiviabilidad, aunque también tiene interés conocer la variación de las propiedades mecánicas de los sólidos y su posible relación con cambios en la componente lixiviativa de los mismos. En la bibliografía correspondiente a la evolución con el tiempo de residuos que contienen metales estabilizados con aglomerantes hidráulicos convencionales (Fernández Pereira et al., 2007, Malviya y Chaudhary, 2006, Badreddine et al., 2004, Catalan et al., 2002, Fitch y Cheeseman, 2003, Klich et al., 1999), se describen variaciones significativas de la lixiviación, asociadas a reacciones sufridas entre componentes de las matrices de CPO y cal y los agentes atmosféricos, de forma que determinados

sólidos estabilizados que cumplieran en un momento determinado unos límites de concentración de metales en sus lixiviados, sobrepasan dichos límites con el paso del tiempo. También se ha descrito el comportamiento contrario, produciéndose en ciertos casos una mejora de la lixiviabilidad de algunos metales con el tiempo.

Teniendo en cuenta que en la presente tesis se han desarrollado diferentes mezclas geopoliméricas para estudiar su posible aplicación a la E/S de residuos con metales, y que los resultados se han comparado con los obtenidos en la E/S de los mismos residuos con agentes aglomerantes hidráulicos convencionales, parece razonable estudiar, de forma comparativa, la evolución con el tiempo de ambos tipos de matrices.

Para ello, al cabo de un cierto tiempo, algunas muestras de los sólidos E/S se sometieron a los ensayos de resistencia a compresión y a los ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4, TCLP y GANC, para así estudiar su comportamiento a largo plazo. Se han estudiado las mezclas CPO CaO; KSil 0,8 BFS 0,3; KSil 0,8 MS 0,3; KSil 0,8 KOH MS 0,3 y KSil 0,8 MK 0,3, que pueden considerarse representativas de los dos sistemas estudiados.

#### V.3.1.4.1. Resistencia a compresión

En la Tabla V.42 se muestran los valores de la resistencia a compresión de los sólidos E/S estudiados a los 28 días (1 m) y a los 18 meses (18 m).

**Tabla V.42. Evolución con el tiempo de la resistencia a compresión del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas**

	Resistencia a compresión (MPa)	
	1 m	18 m
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	6,8	6,9
KSil 0,8 BFS 0,3 60°C	8,0	7,1
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	4,3	4,8
KSil 0,8 MS 0,3 60°C	6,1	5,1
KSil 0,8 KOH MS 0,3 AMB	11	25
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	5,9	5,3

Como se puede apreciar, para las mezclas curadas al ambiente no existen diferencias significativas entre la resistencia a compresión al mes y a los 18 meses. La única excepción al comportamiento general es la que se produce en las muestras preparadas con silicato, KOH y escoria metalúrgica que sufren un aumento significativo de la resistencia a compresión en el periodo estudiado, hecho que debe ser estudiado con mayor detenimiento.

Los sólidos curados en estufa a 60 °C sufren una disminución de su resistencia a compresión con el tiempo, lo que podría tener que ver con los efectos negativos comentados en apartados anteriores acerca de los curados durante largos periodos de tiempo a alta temperatura (Puertas et al., 2000, Van Jaarsveld et al., 2002).

Como se ha hecho en casos anteriores, con fines comparativos se ha estudiado la evolución con el tiempo de la resistencia mecánica de algunas muestras E/S del mismo residuo, preparadas usando agentes cementicios convencionales, en periodos similares. En concreto, la mezcla CPO CaO, de la que se han analizado muestras curadas al ambiente en el laboratorio y en horno a 60 °C. Los resultados indican que la resistencia a compresión de las probetas permanece prácticamente constante tras 18 meses (o incluso se reduce en las muestras curadas a mayor temperatura).

#### **V.3.1.4.2. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4**

En la Tabla V.43 se muestra la evolución con el tiempo del pH y la de la concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4, a los 28 días y a los 18 meses, en los sólidos E/S seleccionados.

Como puede observarse en la tabla anterior, el pH de los lixiviados EN 12457-4 de los sólidos E/S geopoliméricos disminuye a lo largo del tiempo (en algunos casos más que otros), es decir, se produce una ligera pérdida de alcalinidad en las mezclas. En todo caso dicha pérdida no afecta sustancialmente a la lixivabilidad de los sólidos. En cambio, las mezclas preparadas con cemento Pórtland y cal mantienen el valor de pH del lixiviado.

**Tabla V.43. Evolución con el tiempo del pH y de la concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

1m	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	11,4	0,9	<2,0	3,6	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	11,2	5,7	8,0	6,5	≤0,2
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	11,4	2,3	3,3	5,4	≤0,2
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	11,1	5,6	8,2	4,3	0,2
KSil 0,8 KOH MS 0,3 AMB	13,2	50	64	8,3	≤0,2
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	10,9	1,4	2,1	15	≤0,2
CPO CaO AMB	11,9	7,1	115	8,3	≤0,2
CPO CaO 60 °C	12,1	22	536	3,8	≤0,2
18m	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	10,3	1,2	2,2	2,9	0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	10,2	2,4	1,8	1,0	0,2
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	10,9	2,4	2,2	7,6	<0,2
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	10,9	3,5	3,9	10	<0,2
KSil 0,8 KOH MS 0,3 AMB	12,1	4,5	2,6	8,1	<0,2
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	10,8	5,7	5,4	4,0	0,2
CPO CaO AMB	12,0	9,1	5,0	9,0	<0,3
CPO CaO 60 °C	12,3	38	465	46	<0,3
Límites EULFD (RI)		4	0,5	0,5	0,04
Límites EULFD (RNP)		50	10	10	1
Límites EULFD (RP)		200	50	70	5

Las mezclas geopoliméricas muestran, en general, una mejora de las lixiviabilidades de los metales Zn, Pb y Cr a lo largo del tiempo. En general, la lixiviabilidad de los sólidos preparados con CPO y cal curados al ambiente o a 60 °C sufren un aumento de la lixiviación del Zn y el Cr y una disminución del Pb (sobre todo en los sólidos curados a temperatura ambiente), a pesar de que prácticamente se mantiene un pH constante del lixiviado entre los 28 días y los 9 meses.

Al comparar los resultados de la lixiviabilidad EN 12457-4 con los límites de la Directiva Europea de Vertederos (EULFD), se observa que todas las mezclas geopoliméricas estudiadas cumplen los límites de los cuatro metales para vertederos de residuos no peligrosos. Por otro lado, los sólidos E/S con CPO curados al ambiente

pasan de no cumplir los límites para vertederos de residuos no peligrosos a los 28 días a cumplirlos a los 9 meses (lo que no le ocurre a las mismas mezclas, curadas a 60 °C).

### V.3.1.4.3. Ensayo de lixiviación TCLP

Al igual que se ha hecho en el caso de la lixiviación EN 12457-4, se han medido los valores del pH y las concentraciones de metales en los lixiviados TCLP de los sólidos E/S geopoliméricos y convencionales a los 18 meses y se han comparado con los valores a 28 días. Los resultados se detallan en la Tabla V.44.

**Tabla V.44. Evolución con el tiempo del pH y de la concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices**

1m	pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	6,50	362	4,2	<0,05	1,22
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	6,27	553	14,6	<0,05	1,63
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	6,90	196	2,1	<0,05	1,23
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	6,80	271	2,6	<0,05	1,40
KSil 0,8 KOH MS 0,3 AMB	7,30	163	1,0	0,11	0,54
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	5,05	690	4,4	0,52	4,51
CPO CaO AMB	11,3	0,64	1,3	0,12	0,03
CPO CaO 60 °C	11,7	1,50	17	0,47	0,04
18m	pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	6,30	654	9,1	<0,05	2,17
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	6,50	682	13	<0,05	2,21
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	6,76	264	0,6	<0,05	1,68
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	6,87	280	0,9	<0,05	1,56
KSil 0,8 KOH MS 0,3 AMB	7,10	199	2,2	0,11	0,63
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	5,20	896	11	0,50	2,93
CPO CaO AMB	7,00	350	0,5	0,27	2,13
CPO CaO 60 °C	7,80	103	0,3	2,20	0,93
Límites USEPA		300	5	5	0,5

Los valores del pH de los lixiviados TCLP de las muestras geopoliméricas se conservan en el entorno de la neutralidad durante todo el periodo de tiempo estudiado, en cambio el pH de los lixiviados de las muestras preparadas con cemento Pórtland y

cal disminuye claramente con el tiempo desde los valores fuertemente alcalinos a los 28 días, presentando también un pH cercano a la neutralidad a los 18 meses.

Las muestras preparadas con aglomerantes hidráulicos muestran en general una clara evolución en el periodo de tiempo estudiado. Como se ha indicado, en la mayoría de los casos, el pH alcanza la neutralidad, lo cual supone, en general, un aumento de las concentraciones de Zn, Cr y Cd en los lixiviados TCLP, y por otro lado una disminución de los niveles de Pb. Las concentraciones medidas se han comparado con los límites propuestos por la EPA americana, resultando que a los 28 días las muestras conservadas al ambiente presentan problemas de lixiviabilidad con el Cd y el Zn, posiblemente debido al bajo valor del pH del lixiviado. Las mezclas con CPO curadas a 60 °C, cumplen los límites de la EPA para todos los metales estudiados excepto para el Cd.

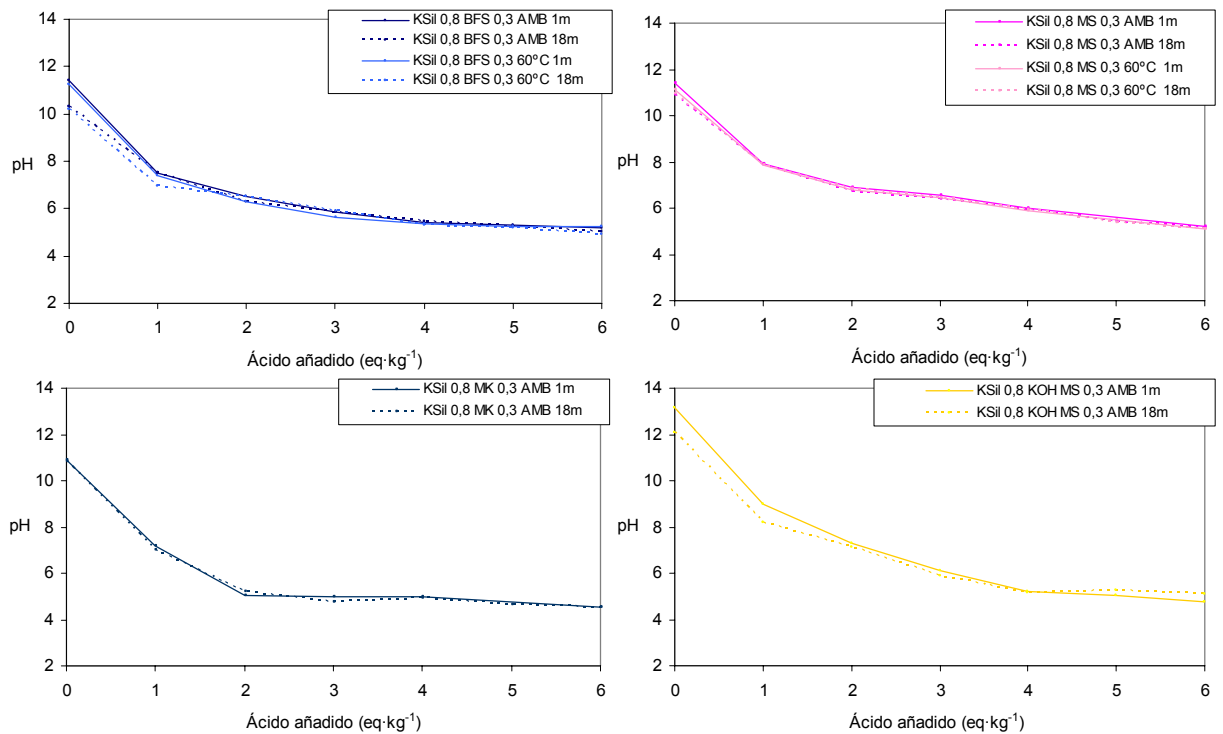
Como se ha señalado ya, las muestras geopoliméricas no sufren una variación apreciable del pH de los lixiviados TCLP, lo que podría explicar por qué las concentraciones de Cd y Cr en los lixiviados se mantienen aproximadamente constantes. El Cd sigue suponiendo un problema en las muestras geopoliméricas debido al pH de los lixiviados. El sólido E/S geopolimérico que presenta en general un mejor comportamiento es aquel que contiene un exceso de KOH en su formulación (y por tanto una mayor alcalinidad).

Como se ha comentado anteriormente, en general los sólidos con CPO tienen un mejor comportamiento que los geopoliméricos frente a una lixiviación ácida tipo TCLP a los 28 días, aunque la evolución con el tiempo de los primeros permite prever un peor comportamiento a más largo plazo, cosa que no debe ocurrir en las mezclas geopoliméricas. Por tanto, para hacer frente a una lixiviación ácida a largo plazo, quizás podría ser útil que las mezclas geopoliméricas dispusiesen de un exceso de alcalinidad, con unos valores de dicha variable mayores que los utilizados en las mezclas estudiadas, lo que les proporcionaría un mejor comportamiento lixivatorio a corto plazo y su mantenimiento con el paso del tiempo.

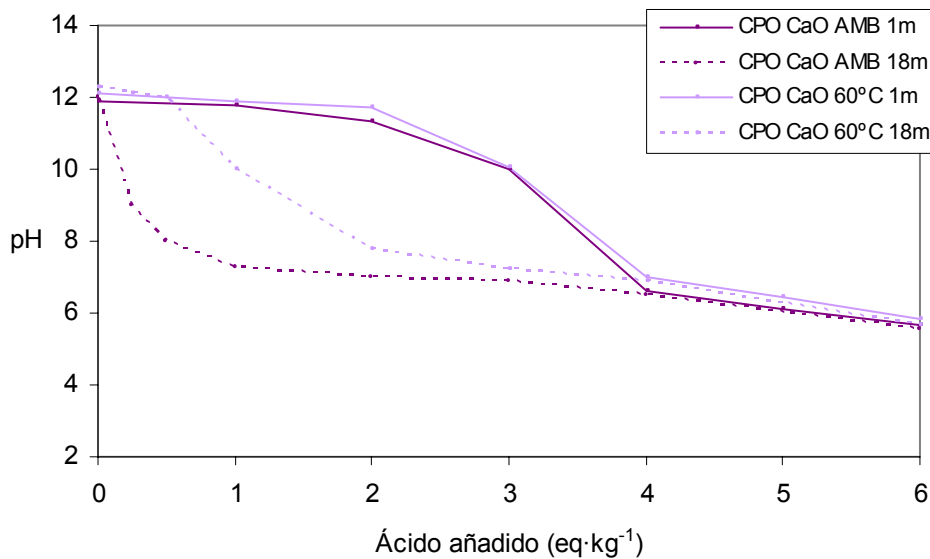
### V.3.1.4.4. Ensayo de lixiviación GANC

En la Figuras V.31A y V.31B se muestran las curvas GANC de las mezclas estudiadas en el rango de tiempo comprendido entre 1 mes y 18 meses para los sólidos geopoliméricos y convencionales respectivamente.

**Figura V.31A. Evolución con el tiempo de las curvas GANC del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas**



**Figura V.31B. Evolución con el tiempo de las curvas GANC del residuo EAFD estabilizado en una matriz convencional**



Como puede observarse en el caso de las mezclas preparadas con cemento Pórtland y cal (Figura V.31B), la evolución con el tiempo es bastante importante y pone de manifiesto un comportamiento muy diferente al que presentan los sólidos geopoliméricos. La evolución con el tiempo se aprecia especialmente en las muestras curadas al ambiente. Además de las reacciones debidas a la hidratación del cemento o las reacciones puzolánicas de la ceniza volante, cuando las mezclas con CPO y cal se curan al ambiente pueden sufrir además otras reacciones como por ejemplo reacciones de carbonatación, lo que no habría ocurrido si el curado se hubiese realizado en una bolsa hermética aislada del ambiente. También hay que mencionar las diferencias observadas entre los sólidos curados al ambiente y los curados a 60 °C a los 18 m. Como se puede apreciar, las muestras curadas a 60 °C sufren una menor evolución con el tiempo, lo que indica que mantienen su alcalinidad mejor que los sólidos curados a temperatura ambiente. Este hecho podría explicarse por la alteración que produce el aumento de la temperatura de curado en pastas cementicias. Según algunos autores (Ballester et al., 2009), al aumentar la temperatura de curado lo hace también la cantidad de especies  $\text{OH}^-$  adsorbidas en las superficies de los sólidos, lo que justificaría su mayor alcalinidad.

Con un comportamiento contrario, en la Figura V.31A se puede apreciar claramente que las muestras preparadas con distintos agentes geopoliméricos, tales como escorias o metacaolín, no sufren una variación apreciable de su alcalinidad con el paso del tiempo (salvo en algunos casos, en el comienzo de las curvas GANC). En el caso de los sólidos E/S geopoliméricos, ni la temperatura de curado, ni el tiempo, alteran su alcalinidad total, como evidencia el hecho de que las curvas GANC son prácticamente indistinguibles.

La conclusión de este estudio insiste en lo observado anteriormente, los sólidos estabilizados con aglomerantes hidráulicos sufren una pérdida de alcalinidad a lo largo del tiempo más significativa que los geopoliméricos, lo que permite predecir una mayor estabilidad para estos últimos, en relación a las reacciones que se puedan dar con el paso del tiempo afectando a la alcalinidad, y por tanto a la lixiviabilidad de los mismos.



### **V.3.1.5. Evolución con el tiempo de sólidos E/S. Efecto de la carbonatación**

En el campo de la E/S de residuos, el estudio del comportamiento de los sólidos E/S (los residuos estabilizados) a largo plazo implica el análisis del envejecimiento y de la carbonatación de la matriz estabilizada. Son muchos los estudios que se han llevado a cabo para analizar los efectos del fenómeno de la carbonatación sobre sólidos estabilizados con cemento Pórtland. Dicho fenómeno exige el concurso de un ambiente rico en  $\text{CO}_2$  (g), el cual frecuentemente promueve un rápido fortalecimiento de la estructura de la matriz. La consecuencia inmediata suele ser la alteración de las propiedades físicas y químicas del residuo inertizado (Cocke y Mollah, 1993, Fernández Bertos et al., 2004). En relación a la lixiviabilidad, en el caso de la E/S de residuos con metales, se han publicado resultados contradictorios. De acuerdo con algunos autores (Lang et al., 1996-3, Lang et al., 1997, Van Gerven et al., 2003), los efectos de la carbonatación parecen ser beneficiosos en el caso de residuos estabilizados con cemento, produciéndose una reducción significativa en la lixiviación de metales. Sin embargo, otros estudios muestran el efecto contrario, es decir, la carbonatación puede empeorar la inmovilización de metales en residuos inertizados con cemento Pórtland (Valls y Vázquez, 2001, Walton et al., 1997).

La carbonatación en un sólido E/S es el proceso por el cual el  $\text{CO}_2$  (g), tras su disolución e ionización en una fase acuosa, produce la disolución de los iones calcio desde la fase sólida, los cuales reprecipitan dentro de los poros de la matriz como  $\text{CaCO}_3$  (s) (Fernández Bertos et al., 2004). La reacción es fuertemente exotérmica y está controlada por difusión. El gas se difunde hacia el interior del sólido dando como resultado un frente de material carbonatado que protege una zona interna de material no carbonatado (Fernández Bertos et al., 2004). El agua es necesaria para promover la reacción del  $\text{CO}_2$ , pero cuando se encuentra en exceso limita la reacción debido al bloqueo de los poros del sólido. En cambio, si los poros están secos, la reacción con el  $\text{CO}_2$  no se produce (Lange et al., 1996-1). Por tanto, el contenido de agua influye claramente en la cantidad de producto carbonatado generado.

Como se ha señalado, durante la carbonatación de matrices cementicias se produce la precipitación de calcita en los poros, además se forma yeso por descomposición de la etringita y se produce la descalcificación del gel de silicato

cálcico hidratado (C-S-H), que acaba produciendo sílice (Fernández Bertos et al., 2004). En conclusión, tras la carbonatación, los granos residuales de cemento no carbonatados se pueden recubrir de una capa descalcificada rica en sílice que puede encapsular diversos metales pesados tales como Pb y Zn. Otros metales como el Ni y el Cr pueden ser inmovilizados en los poros rellenos de calcita (Lange et al., 1996-2).

En relación a los efectos físicos de la carbonatación, cabe destacar el aumento de volumen, provocado por la precipitación de carbonato cálcico en los poros de la estructura, lo cual puede provocar a su vez cambios estructurales y cambios en la permeabilidad de las matrices. La porosidad del sólido, que inicialmente suele ser grande, tiende a bajar conforme los poros abiertos se llenan de carbonato cálcico u otros carbonatos sólidos y, como resultado, se suele incrementar la resistencia a compresión (Lange et al., 1996-2). Aunque también es posible que la degradación de algunas fases sólidas de la matriz (C-S-H) pueda provocar una pérdida de resistencia (Chen et al., 2009), en general, los materiales experimentan una mejora de la integridad estructural. Así por ejemplo, se ha comprobado que la resistencia desarrollada en un residuo estabilizado con cemento, curado en una atmósfera con un 100 % de CO<sub>2</sub>, es un 45 % más alta que la de uno equivalente curado en atmósfera de nitrógeno (Lange et al., 1996-2).

La consecuencia química más importante de la carbonatación es la bajada del pH del sistema entre 2 y 3 unidades, lo cual puede alterar la solubilidad de ciertos metales, aumentándola o disminuyéndola (Walton et al., 1997). Este descenso del pH está relacionado con la disminución de la concentración de OH<sup>-</sup> provocada por la reacción de carbonatación (Johannesson et al., 2001). Ciertas especies metálicas, como es el caso de algunos compuestos de Pb, Zn, Cd, Ba, forman tanto carbonatos como bicarbonatos poco solubles, que se depositan junto con el silicato cálcico, consiguiéndose una buena estabilización por esta vía (Fernández Bertos et al., 2004). Para otros elementos puede ocurrir el efecto contrario, produciéndose un incremento en la velocidad de lixiviación debido a la bajada de pH (Fernández Bertos et al., 2004), como le ocurre a algunas especies de Cu, Cr y Mn. Los principales aniones (nitratos, sulfatos, cloruros y fluoruros) suelen presentar una baja solubilidad a alto pH manteniéndose retenidos en las matrices cementicias, mientras que al bajar el pH es más probable que se produzcan su disolución y lixiviación en agua (Venhuis y Reardon, 2001). Además, durante la carbonatación se pueden producir reducciones en

el potencial redox del sistema que también pueden afectar a la especiación de determinados componentes y a su estabilización en la matriz cementicia (Fernández Bertos et al., 2004). Por último, también hay que tener en cuenta que tras la carbonatación del silicato cálcico se puede producir un aumento de la capacidad de retención de metales pesados por adsorción, debido a la mayor superficie específica del gel C-S-H descalcificado y del carbonato cálcico (Chen et al., 2009).

Además de estudiar la evolución con el tiempo de los sólidos E/S, cuyo principal efecto es la pérdida de la alcalinidad de los mismos, en esta tesis también se ha estudiado el efecto de la carbonatación sobre la estabilización de algunos metales. Para ello, se han seleccionado tres composiciones de sólidos E/S correspondientes a la estabilización del residuo EAFD empleando geopolímeros de la ceniza de Los Barrios.

Los sólidos seleccionados han sido KSil 0,8 BFS 0,3; KSil 0,8 KOH BFS 0,3 y KSil 0,8 MK 0,3 que, tras su fraguado, se sometieron a un ensayo de carbonatación acelerada en dos etapas que duraron 28 y 84 días. Tras este periodo, se estudió el efecto del proceso sobre la resistencia a compresión (según norma ASTM D-1633-84) y la lixiviación (UNE-EN 12457-4, USEPA TCLP y GANC) de las muestras.

### V.3.1.5.1. Resistencia a compresión

En la Tabla V.45 se representa la resistencia a compresión de las mezclas seleccionadas, unas curadas al aire a temperatura ambiente o a 60 °C durante 28 días, y otras curadas en atmósfera carbonatada durante 28 o 84 días, para poder estudiar mejor el efecto de la carbonatación.

**Tabla V.45. Carbonatación. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas**

	Resistencia a compresión (MPa)		
	AMB	CARB 28	CARB 84
KSil 0,8 BFS 0,3	6,8	5,0	5,5
KSil 0,8 KOH BFS 0,3	12	9,6	57
KSil 0,8 MK 0,3	5,9	6,5	6,2

Como se pone de manifiesto en la tabla anterior, en general se observa un ligero efecto de la carbonatación sobre la resistencia mecánica, mostrándose una ligera disminución de la resistencia a compresión de los sólidos E/S geopoliméricos estudiados. Pandey y colaboradores (Pandey et al., 2012) han estudiado el efecto de la carbonatación sobre la resistencia a compresión de residuos sintéticos con metales (Cu, Zn, Cd, Pb y Zn) estabilizados con geopolímeros o con cemento Pórtland. En dicho estudio se menciona también que los sólidos geopoliméricos mostraron una clara disminución de la resistencia a compresión cuando se curaron en una atmósfera carbonatada, del orden del 4 al 13 %, con respecto a la resistencia a compresión de los sólidos curados en atmósfera normal. Aún así, con los pocos datos disponibles resulta difícil extraer conclusiones acerca de la repercusión de la carbonatación acelerada de los sólidos E/S en sus propiedades mecánicas. Hay que tener en cuenta además, la influencia sobre dichas propiedades de la humedad existente en la cámara, un factor que como se ha visto, por sí sólo, puede influir de manera notable en la resistencia a compresión. En este sentido se debe mencionar que durante la realización de los ensayos, en algún caso se observó la formación de una película de agua de condensación sobre las probetas, producida como consecuencia de encontrarse el interior de la bolsa saturado de humedad. Probablemente por la misma razón, tras la carbonatación también se pudo observar en la superficie de algunas muestras (aquellas ricas en KOH) la formación de una capa de pequeños cristales, cuyo origen podría encontrarse en la saturación de la película acuosa en algunas sales inorgánicas (KCl,  $K_2CO_3$ ...). Algunas de estas muestras dieron además valores de resistencia a compresión anormalmente altos, mucho más alto que los que se indican en la Tabla V.45.

En resumen, se puede adelantar que la falta de resultados concluyentes obtenidos en este estudio puede ser debida a un cierto “enmascaramiento” del efecto de carbonatación, provocado por el curado en una atmósfera saturada de humedad, lo que habría que tener en cuenta en futuros estudios de este fenómeno.

### V.3.1.5.2. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4

En la Tabla V.46 se muestran los valores de pH y las concentraciones de los metales analizados en los lixiviados EN 12457-4 de los sólidos sometidos al estudio de carbonatación acelerada, junto a los valores obtenidos para los mismos sólidos en otras condiciones de curado, para ver mejor el efecto de la carbonatación sobre la lixivabilidad.

**Tabla V.46. Carbonatación. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas**

	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	11,4	0,9	<2,0	3,6	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	11,2	5,7	8,0	6,5	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 CARB 28	9,57	0,8	5,4	≤0,5	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 CARB 84	9,85	1,3	3,7	1,0	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 SAT	12,8	43	21	6,6	0,2
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	12,7	18	17	8,0	≤0,2
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	12,8	41	16	6,4	≤0,2
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 CARB 28	10,7	0,7	15	1,6	0,2
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 CARB 84	10,4	4,1	48	2,9	≤0,2
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 SAT	12,9	88	31	3,7	0,2
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	10,9	1,4	2,1	15	≤0,2
KSil 0,8 MK 0,3 60 °C	11,0	5,5	8,0	8,3	0,2
KSil 0,8 MK 0,3 CARB 28	9,41	1,2	8,6	2,1	≤0,2
KSil 0,8 MK 0,3 CARB 84	9,53	3,5	7,6	1,0	≤0,2

En relación al efecto de la carbonatación, resulta evidente la reducción del pH que se origina en el lixiviado EN 12457-4 de las probetas carbonatadas con respecto a las no carbonatadas. Además, como se puede apreciar en la tabla, este menor pH supone en general una reducción de la lixivabilidad de los metales estudiados, sobre todo del Cr y del Zn.

### V.3.1.5.3. Ensayo de lixiviación TCLP

En la Tabla V.47 se muestran los valores de pH y las concentraciones de los metales analizados en los lixiviados TCLP de los sólidos sometidos a la carbonatación acelerada y a otras condiciones de curado.

**Tabla V.47. Carbonatación. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices geopoliméricas**

	pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	6,50	362	4,2	<0,05	1,22
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	6,27	553	8,1	<0,05	1,63
KSil 0,8 BFS 0,3 CARB 28	6,36	426	3,0	<0,05	1,41
KSil 0,8 BFS 0,3 CARB 84	6,42	417	0,2	≤0,05	1,21
KSil 0,8 BFS 0,3 SAT	7,29	328	0,2	<0,05	0,49
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	8,49	137	<0,2	<0,05	0,03
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	5,84	105	1,0	<0,05	0,22
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 CARB 28	7,25	135	0,3	<0,05	0,56
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 CARB 84	7,11	108	0,1	0,07	0,54
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 SAT	7,76	105	0,2	<0,05	0,12
KSil 0,8 MK 0,3 AMB	5,05	690	4,4	0,52	3,21
KSil 0,8 MK 0,3 60 °C	5,10	700	5,1	0,50	3,83
KSil 0,8 MK 0,3 CARB 28	6,79	804	7,6	<0,05	2,44
KSil 0,8 MK 0,3 CARB 84	6,30	782	4,2	≤0,05	2,04

Como se puede observar, la carbonatación no afecta significativamente al pH de los lixiviados TCLP de las muestras geopoliméricas, ya que los valores se mantienen en el rango de neutralidad o ligera acidez, evidenciando esa estabilidad a la que se ha hecho referencia en el apartado anterior.

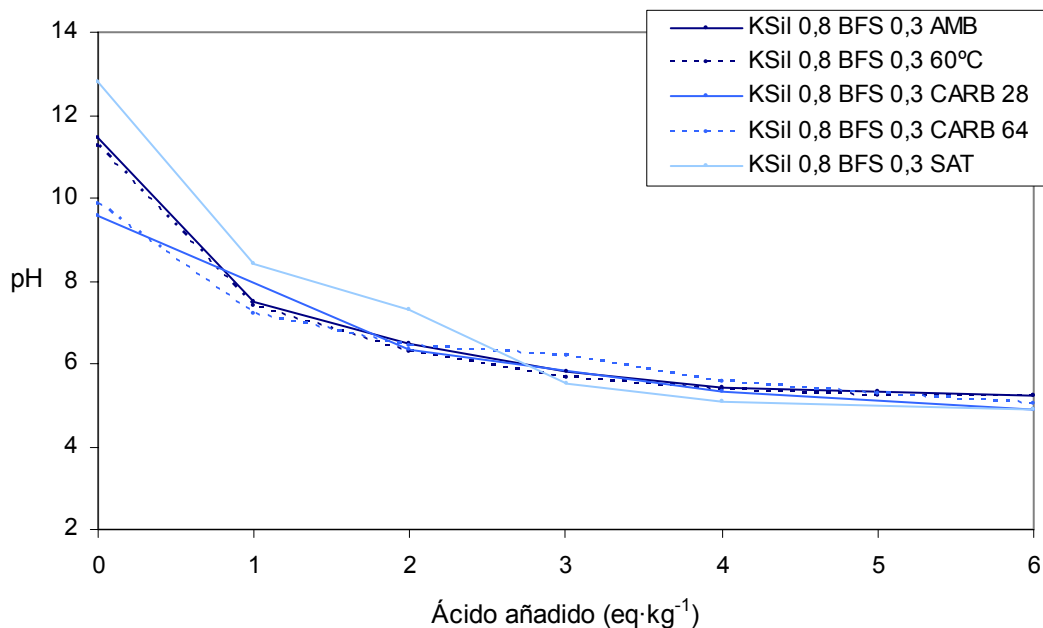
En general, las muestras geopoliméricas carbonatadas no muestran cambios importantes en la lixivabilidad de los 4 metales estudiados, con respecto a las no carbonatadas, lo que concuerda con la apreciación anterior y con el hecho de que la lixivabilidad de estos metales depende en gran medida del pH del lixiviado.

### V.3.1.5.4. Ensayo de lixiviación GANC

En la Figura V.32 se representan las curvas GANC de las muestras KSil 0,8 BFS 0,3 curadas al ambiente, a 60° C, en cámara húmeda a saturación durante 28 días y las sometidas al ensayo de carbonatación acelerada durante 28 días o 84 días.

Por lo que respecta al efecto de la carbonatación, sólo se aprecia una ligera diferencia con las curvas correspondientes a las muestras no carbonatadas, entre 0 y 1 eq·kg<sup>-1</sup>. Así, en el caso de las muestras sometidas a carbonatación acelerada durante 28 y 84 días, se puede observar la bajada de pH que se produce en el lixiviado para 0 eq·kg<sup>-1</sup> (cuando el agente lixiviante utilizado es agua), tal como se ha comentado anteriormente al analizar los resultados del ensayo UNE-EN-12457. Cuando el agente lixiviante es más ácido (> 2 eq·kg<sup>-1</sup>), la carbonatación no influye y las curvas tienen un trazado similar al de las muestras no carbonatadas.

**Figura V.32. Carbonatación. Curvas GANC del residuo EAFD estabilizado en la matriz KSil BFS**



En resumen, aunque tras el estudio de la carbonatación realizado surgen nuevas cuestiones y algunos aspectos necesitan de una profundización, en este estudio vuelve a confirmarse la buena estabilidad de los sólidos E/S geopoliméricos frente a los cambios que les pueden ocurrir en el ambiente. Esta característica es muy

deseable en los sólidos E/S y resulta ser una de las principales cualidades de los sólidos E/S basados en geopolímeros de cenizas volantes.

### **V.3.2. E/S del residuo EAFD en matrices geopoliméricas de una ceniza volante de co-combustión de carbón pulverizado y coque de petróleo (ceniza de Compostilla)**

En el presente apartado se describe el trabajo llevado a cabo para estudiar la influencia del tipo de ceniza en la preparación de geopolímeros usados como agentes de E/S. Para ello, se han realizado experiencias similares a las llevadas a cabo con la ceniza de Los Barrios, anteriormente descritas, con la ceniza volante de la Central Térmica de Compostilla Grupo 3. Como ya se ha señalado, se trata de dos cenizas volantes producidas en la combustión a gran escala de dos combustibles diferentes, carbón de importación en el caso de Los Barrios y una mezcla de carbón nacional y coque de petróleo en el caso de Compostilla. Esta ceniza, tal como se detalla en la Tabla IV.4., tiene un mayor porcentaje de fase amorfa que la ceniza de Los Barrios, por lo que con ella se ha pretendido ver como influye la fase amorfa y, en general, la distinta naturaleza de la ceniza utilizada para la preparación de los geopolímeros aplicados a la estabilización/solidificación de residuos.

Para poder comparar mejor las propiedades aportadas a los geopolímeros por ambas cenizas, se han realizado experiencias de estabilización del residuo EAFD en matrices geopoliméricas de la ceniza volante de Compostilla, usando las mismas composiciones anteriormente descritas en el apartado V.3.1.1 y V.3.1.2 (Tablas V.25 y V.28) para la ceniza de Los Barrios, tal como se muestra en la Tabla V.48.

En general, las pastas preparadas con la ceniza de Compostilla han necesitado menos agua que las preparadas con la ceniza de Los Barrios, excepto las que contienen caolín y metacaolín.



**Tabla V.48. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas de la ceniza volante de Compostilla**

	Composición (proporción en peso)									
	EAFD	CV Compostilla	NaSil	KSil	KOH	K	MK	BFS	MS	Agua
NaSil KOH	0,5	1,4	0,4	-	0,09	-	-	-	-	0,05
NaSil 0,8 BFS 0,3	0,5	1,4	0,8	-	-	-	-	0,3	-	0,50
KSil KOH	0,5	1,4	-	0,4	0,08	-	-	-	-	-
KSil 0,8 BFS 0,3	0,5	1,4	-	0,8	-	-	-	0,3	-	0,06
KSil 1,2 BFS 0,3	0,5	1,4	-	1,1	-	-	-	0,3	-	-
KSil 0,8 BFS 1	0,5	1,4	-	0,8	-	-	-	1,0	-	0,37
KSil 0,8 KOH BFS 0,3	0,5	1,4	-	0,8	0,42	-	-	0,3	-	-
KSil 0,8 MS 0,3	0,5	1,4	-	0,8	-	-	-	-	0,3	0,11
KSil 0,4 MK 0,22	0,5	1,4	-	0,4	-	-	0,22	-	-	0,46
KSil 0,4 K 0,22	0,5	1,4	-	0,4	-	0,22	-	-	-	0,59

Tras 28 días de curado a temperatura ambiente y a 60 °C, las muestras se sometieron a los mismos ensayos de resistencia a compresión (según norma ASTM D-1633-84) y de lixiviación (UNE-EN 12457-4, USEPA TCLP, NEN 7341 y NEN 7345) descritos anteriormente para los sólidos estabilizados usando la ceniza de Los Barrios.

De igual manera que en casos anteriores, también se han preparado sólidos E/S del residuo EAFD con CPO, cal y la ceniza de Compostilla, con fines comparativos. En los siguientes apartados se discuten los resultados obtenidos, incluyendo además un estudio comparativo con los obtenidos en las mismas condiciones para los sólidos preparados con la ceniza de Los Barrios, con el fin de estudiar la influencia del tipo de ceniza, tanto en matrices cementicias de CPO, como en las geopoliméricas.

### **V.3.2.1. Aspectos destacables observados durante la preparación y curado de las probetas del residuo EAFD**

Todas las mezclas preparadas con silicato potásico o con la mezcla silicato potásico y KOH, han presentado un comportamiento tixotrópico y una muy buena trabajabilidad.

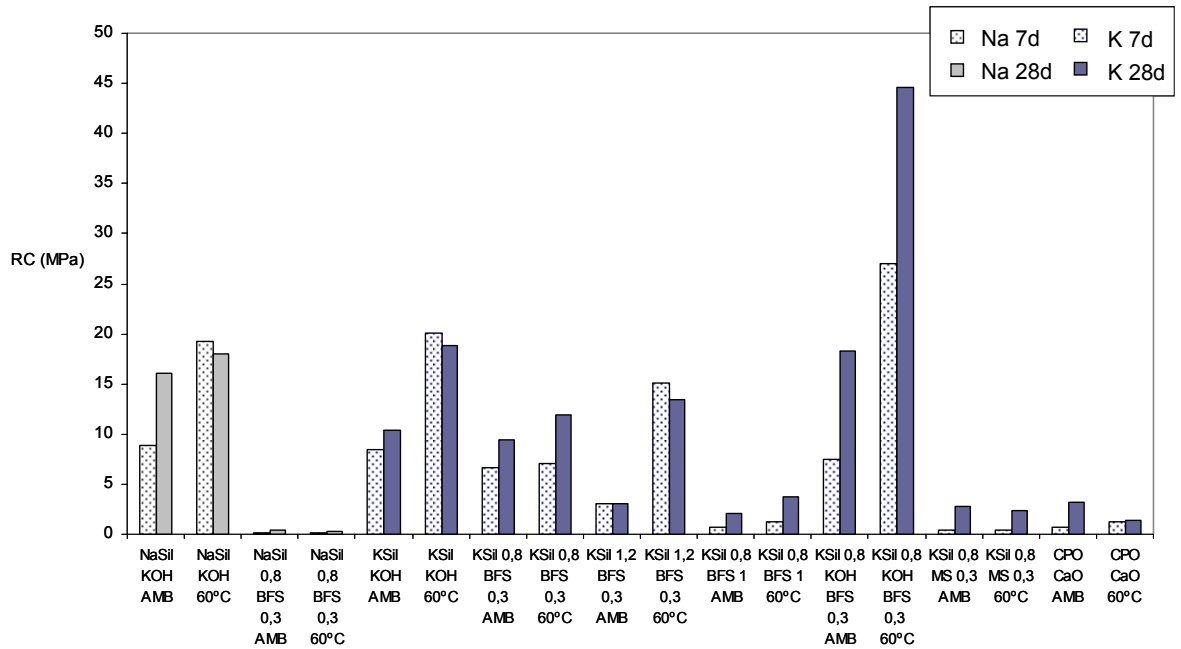
En cambio, no se han observado propiedades tixotrópicas en las muestras preparadas con silicato sódico sin la adición de KOH en la fase líquida, ni tampoco en aquellas preparadas con metacaolín (MK) o con caolín (K), que resultaron grumosas y poco manejables. Lo mismo ha pasado en el caso de la mezcla KSil 0,8 BFS 1, que contiene una gran cantidad de escoria, y al final ha resultado muy blanda y pastosa (este comportamiento no ocurría en la composición homóloga de la ceniza de Los Barrios). En general, la adición de KOH ha mejorado mucho las propiedades de manejabilidad y trabajabilidad de las pastas.

La mezcla KSil 0,8 MS 0,3 ha resultado poco manejable probablemente porque la escoria MS presenta una granulometría mucho mayor que la escoria BFS. Por esa razón, la homogenización no se llevó a cabo completamente, y la mezcla entre todos los componentes fue menos íntima. Esta podría ser una explicación, aunque este efecto no se observó en el caso de la ceniza de Los Barrios, donde la composición análoga sí que presentó características tixotrópicas. También se ha podido observar que las mezclas con MS necesitan menos cantidad de agua que las homólogas con BFS, debido a que la primera escoria presenta un mayor grado de humedad que la BFS. También se ha apreciado que en las mezclas formadas por la ceniza, EAFD y BFS existe cierta proporción de BFS por encima de la cual las pastas dejan de ser manejables.

### **V.3.2.2. Resistencia a compresión**

En la Figura V.33 se muestra la resistencia a compresión de todas las mezclas ensayadas, tanto de las probetas curadas a temperatura ambiente, como las de aquellas curadas en estufa a 60 °C, a los 7 y 28 días.

**Figura V.33. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de la ceniza volante de Compostilla**



Lo primero que se puede mencionar es que todos los valores de resistencia a compresión reflejados en la figura son mayores de 0,35 MPa, el límite de resistencia de la USEPA para sólidos estabilizados, exceptuando los obtenidos con la mezcla NaSil 0,8 BFS 0,3, probablemente por haberse utilizado un gran exceso de agua en su preparación.

Como se puede observar al comparar los sólidos E/S NaSil KOH y KSil KOH, la utilización de silicato potásico o sódico produce resultados similares de resistencia a compresión, siempre que la mezcla no contenga BFS. Cuando se introduce BFS en la composición (NaSil BFS y KSil BFS), las probetas con silicato potásico presentan mayores resistencias que aquellas que utilizan silicato sódico.

Además, se observa que un exceso de escoria en las mezclas resulta perjudicial para obtener probetas de alta resistencia, hecho que también ocurre en los sólidos preparados con la ceniza volante de Los Barrios.

Por lo que respecta al tipo de escoria utilizada, es clara la mayor resistencia obtenida con la escoria BFS en lugar de la MS. El uso de MS, reduce la resistencia a compresión en 10-15 MPa, un comportamiento también similar al obtenido con la ceniza volante de Los Barrios.

Al comparar las probetas KSil 0,8 BFS 0,3 y la KSil 1,2 BFS 0,3, cuya única diferencia es el contenido de silicato potásico, se observa una mayor resistencia en las probetas que contienen menos KSil, para el curado al ambiente. Por el contrario, en el caso del curado a mayor temperatura, la mezcla que contiene un exceso de KSil alcanza una mayor resistencia, probablemente porque se favorezca la formación de más gel geopolimérico. La adición de KOH a la solución activadora para aumentar la relación potasa/sílice, mejora también la resistencia, alcanzándose en este caso los mejores resultados de todas las mezclas ensayadas. En general, las probetas curadas en estufa a 60 °C presentan una mayor resistencia a compresión que las curadas al ambiente, lo que también ocurre con la ceniza de Los Barrios.

La utilización de caolín y metacaolín no produce buenos valores de resistencia a compresión. Este hecho probablemente tiene que ver con que durante la preparación de las mezclas se ha tenido que añadir mucha más fase líquida de la inicialmente prevista. Además, las pastas presentaron una baja trabajabilidad. A ninguna de las muestras se le ha podido hacer la prueba de compresión a los 7 días. A los 28 días se han obtenido unas probetas algo más consistentes, pero sin que se haya podido alcanzar una mínima resistencia.

En relación a la evolución con el tiempo a corto plazo, desde los 7 a los 28 días, en general se observa un aumento de la resistencia a compresión, excepto para algunas muestras curadas a 60 °C (CPO CaO, NaSil KOH, KSil KOH y KSil 1,2 BFS 0,3), en las que un curado prolongado a esta temperatura ha producido una disminución de la resistencia, posiblemente provocada por un debilitamiento de la estructura, hecho ya observado para otros sólidos en similares condiciones estudiados en esta tesis.

En la Tabla V.49 se muestra la resistencia a compresión a los 28 días de mezclas similares preparadas, o con las cenizas de Los Barrios o con las de Compostilla. Hay que señalar que, aunque sólo se han comparado las mismas composiciones, la preparación de las mezclas ha implicado algunas diferencias, en particular en lo que respecta a la cantidad de agua, lo que puede provocar diferencias en las propiedades mecánicas observadas, haciendo que resulten independientes de las características de las cenizas.

**Tabla V.49. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de las cenizas volantes de Los Barrios y de Compostilla**

	Resistencia a compresión (MPa)	
	Compostilla	Los Barrios
NaSil KOH AMB	16	22
NaSil KOH 60 °C	18	25
NaSil 0,8 BFS 0,3 AMB	0,4	0,3
NaSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	0,3	0,4
KSil (0,65) KOH AMB	10	17
KSil (0,65) KOH 60 °C	19	42
KSil (0,65) 0,8 BFS 0,3 AMB	9,4	4,1
KSil (0,65) 0,8 BFS 0,3 60 °C	12	6,8
KSil (0,65) 1,2 BFS 0,3 AMB	3,1	9,1
KSil (0,65) 1,2 BFS 0,3 60 °C	13	20
KSil (0,65) 0,8 BFS 1 AMB	2,1	3,3
KSil (0,65) 0,8 BFS 1 60 °C	3,8	3,8
KSil (0,65) 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	18	12
KSil (0,65) 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	45	27
KSil (0,65) 0,8 MS 0,3 AMB	2,8	4,3
KSil (0,65) 0,8 MS 0,3 60 °C	2,4	6,1
CPO CaO AMB	3,2	2,4
CPO CaO 60 °C	1,4	1,2

En general, con algunas excepciones, los sólidos E/S preparados con la ceniza de Los Barrios dan unos valores de resistencias a compresión algo mayores que los de la ceniza de Compostilla, en contra de lo observado para los geopolímeros de ambas cenizas, según se ha descrito en el apartado V.2.4.2.2. En este sentido hay que decir que además de los factores influyentes comentados en dicho apartado, tales como finura y porosidad de las cenizas y cantidad de fase líquida utilizada en la preparación de las mezclas, la presencia del residuo EAFD puede actuar como elemento distorsionador, dificultando la interpretación de los resultados.

En las mezclas que contienen BFS en su composición, se puede distinguir entre las que tienen KSil y las que tienen NaSil, presentando los geopolímeros con NaSil, tanto curados al ambiente como a 60 °C, unas propiedades mecánicas muy reducidas y muy diferentes de las obtenidas en los sólidos homólogos con KSil. Este hecho es

independiente del tipo de ceniza utilizada. En las mezclas que no contienen escorias no se ha observado una influencia clara del tipo de silicato soluble utilizado.

La adición de KOH a las mezclas con BFS afecta de forma diferente a ambos tipos de sólidos. Así, mientras que en los sólidos que contienen ceniza de Compostilla se produce un aumento claro de la resistencia a compresión al utilizar un exceso de KOH (sobre todo en los sólidos curados a 60 °C), en los de la ceniza de Los Barrios no hay prácticamente diferencias. Los sólidos de la ceniza de Los Barrios con un exceso de KOH muestran mayores resistencias cuando no tienen BFS en su composición.

La sustitución de la escoria BFS por la MS afecta de forma muy parecida a ambos tipos de sólidos, reduciéndose de forma clara la resistencia a compresión en los dos casos, especialmente en los geopolímeros de la ceniza de Compostilla.

### **V.3.2.3. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4**

En la Tabla V.50 se muestran los valores de pH y los contenidos de Zn, Pb, Cr y Cd en los lixiviados EN 12457-4 de los estabilizados del residuo EAFD preparados con la ceniza de Compostilla, a los 28 días.

El rango de pH de los lixiviados es siempre nítidamente alcalino, sin que se haya podido encontrar ninguna relación clara entre el valor del pH y la composición de la mezcla. La mayoría de las probetas curadas a 60 °C presentan valores de pH ligeramente inferiores a los de las probetas curadas a temperatura ambiente.

De nuevo, como se ha observado al emplear la ceniza de Los Barrios, los peores resultados para el Pb se obtienen en los sólidos estabilizados con cemento Pórtland y cal, siendo mayores los grados de inmovilización conseguidos para dicho metal y casi siempre también para el Zn en los sólidos E/S geopoliméricos.

Al comparar los resultados obtenidos con los límites de la Normativa de vertederos, hay que destacar que a los 28 días y salvo algunas excepciones, las mezclas preparadas con agentes geopoliméricos cumplen los límites establecidos por

la EULFD para residuos no peligrosos, en el caso de los cuatro metales estudiados, mientras que las mezclas con CPO superan el límite para residuos peligrosos, por culpa del Pb.

**Tabla V.50. pH y concentraciones de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de la ceniza volante de Compostilla**

	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
NaSil KOH AMB	12,3	0,60	<2,0	3,80	≤ 0,2
NaSil KOH 60 °C	11,7	3,90	1,1	1,70	≤ 0,2
NaSil 0,8 BFS 0,3 AMB	10,8	3,30	11	8,40	0,2
NaSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	10,8	7,40	11	5,40	0,4
KSil KOH AMB	12,6	32,9	0,3	14,1	0,03
KSil KOH 60 °C	11,8	8,97	2,3	2,19	0,03
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	12,2	3,30	0,3	11,2	0,03
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	11,2	7,82	2,7	8,40	0,03
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	11,9	26,6	19	13,0	0,4
KSil 1,2 BFS 0,3 60 °C	12,2	0,01	0,3	6,70	0,03
KSil 0,8 BFS 1 AMB	11,7	0,60	<2,0	8,40	≤ 0,2
KSil 0,8 BFS 1 60 °C	10,5	9,10	11	9,90	0,4
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	10,9	7,76	1,0	3,40	0,01
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	10,9	4,07	1,7	1,20	0,03
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	11,2	10,8	9,8	13	0,2
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	10,6	3,90	8,2	9,60	0,3
CPO CaO AMB	12,1	15,4	2360	<0,50	< 0,2
CPO CaO 60 °C	11,5	12,0	340	2,20	<0,2
Límites EULFD (RI)		4	0,5	0,5	0,04
Límites EULFD (RNP)		50	10	10	1
Límites EULFD (RP)		200	50	70	5

Las mezclas que presentan una más baja lixiviabilidad son la KSil 0,8 BFS 0,3 curada al ambiente y la KSil 1,2 BFS 0,3 curada a 60 °C, cuyos lixiviados cumplen los límites para residuos inertes de Zn, Pb y Cd, pero no de Cr.

En la Tabla V.51 se comparan los resultados obtenidos en la lixiviación EN 12457-4 a los 28 días de los sólidos estabilizados del residuo EAFD, en los que se han

usado como precursores geopoliméricos las cenizas de Los Barrios y las de Compostilla.

**Tabla V.51. Lixiviación UNE-EN 12457-4. Comparación entre los estabilizados del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de las cenizas de Los Barrios y de Compostilla**

	Compostilla					Los Barrios				
	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )				pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd		Zn	Pb	Cr	Cd
NaSil KOH AMB	12,3	0,60	<2,0	3,8	≤ 0,20	13,1	3,7	≤0,5	3,7	≤0,05
NaSil KOH 60 °C	11,7	3,90	1,1	1,7	≤ 0,20	12,4	19	≤9,9	1,1	≤0,05
NaSil 0,8 BFS 0,3 AMB	10,8	3,30	11	8,4	0,20	11,6	8,9	≤13	7,7	0,2
NaSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	10,8	7,40	11	5,4	0,40	11,3	11	≤6,5	11	0,2
KSil KOH AMB	12,6	32,9	0,3	14	0,03	12,3	2,6	1,6	4,5	≤0,2
KSil KOH 60 °C	11,8	8,97	2,3	2,2	0,03	11,8	0,8	≤2,0	0,9	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	12,2	3,30	0,3	11,2	0,03	11,4	0,9	<2,0	3,6	≤0,2
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	11,2	7,82	2,7	8,4	0,03	11,2	5,7	8,0	6,5	≤0,2
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	11,9	26,6	19	13	0,36	11,8	2,8	6,4	14	≤0,2
KSil 1,2 BFS 0,3 60 °C	12,2	0,01	0,3	6,7	0,03	11,9	5,0	4,8	5,0	≤0,2
KSil 0,8 BFS 1 AMB	11,7	0,60	<2,0	8,4	≤ 0,20	11,8	1,0	<2,0	4,0	≤0,2
KSil 0,8 BFS 1 60 °C	10,5	9,10	11	9,9	0,40	11,3	2,9	3,9	2,5	≤0,2
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	11,9	7,76	1,0	3,4	0,01	12,7	18	17	8,0	≤0,2
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	11,9	4,07	1,7	1,2	0,03	12,8	41	16	6,4	≤0,2
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	11,2	10,8	9,8	13	0,20	11,4	2,3	3,3	8,8	≤0,2
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	10,6	3,90	8,2	9,6	0,30	11,1	5,6	8,2	5,4	0,2
CPO CaO AMB	12,1	15,4	2360	<0,5	< 0,2	11,9	7,1	115	8,3	≤0,2
CPO CaO 60 °C	11,5	12,0	340	2,2	<0,2	12,1	22	536	3,8	≤0,3

Como se ha señalado anteriormente en el caso de la resistencia a compresión, en principio resulta difícil establecer comparaciones entre los sólidos preparados con las cenizas de Compostilla y de Los Barrios, porque aunque la composición de las mezclas sea la misma, la cantidad de agua añadida (el agua demandada para conseguir una cierta manejabilidad) ha sido diferente, lo que puede afectar también a la lixiviabilidad. Además, composiciones similares dan valores de pH de lixiviado diferentes y, como es sabido, el pH influye notablemente en la lixiviabilidad de los metales analizados.



Así, se puede observar que las mezclas con NaSil dan valores de pH mucho menores cuando se usa la ceniza de Compostilla en lugar de la de Los Barrios. Además, las mezclas KSil BFS enriquecidas en KOH dan, para la misma composición, valores de pH de lixiviado más altos en los sólidos de la ceniza de Los Barrios que en los de la ceniza de Compostilla. Estos hechos parecen indicar una mayor alcalinidad de la ceniza de Los Barrios, lo que para idénticas composiciones, se traduce en unos valores de pH en los lixiviados superiores. El elevado pH de los lixiviados de los geopolímeros KSil KOH BFS de la ceniza de Los Barrios podría justificar la mayor movilidad de los metales observada en estas muestras, y por tanto el mejor comportamiento de esta composición cuando se usa la ceniza de Compostilla.

#### **V.3.2.4. Ensayo de lixiviación TCLP**

En la Tabla V.52, se muestran los valores de pH y los contenidos de Zn, Pb, Cr y Cd medidos en los lixiviados del ensayo TCLP de los distintos sólidos E/S del residuo EAFD, preparados con la ceniza volante de Compostilla, tras 28 días de curado.

Como ocurre en el caso de los sólidos E/S basados en la ceniza de Los Barrios, los valores de pH de los lixiviados TCLP en las muestras geopoliméricas son neutros o ligeramente ácidos (los sólidos estabilizados/solidificados con cemento siguen mostrando valores alcalinos).

En general, las menores concentraciones de los metales estudiados se observan en los lixiviados correspondientes a los sólidos E/S preparados con aglomerantes hidráulicos (lo que también se ha observado en las muestras equivalentes de la ceniza de Los Barrios), ya que los valores de pH de sus lixiviados se alejan de la neutralidad. De todas las mezclas geopoliméricas, las que muestran mejores resultados son las preparadas con escoria metalúrgica, la que utiliza BFS en una proporción de 1 y aquella preparada con escoria de alto horno y una solución activadora rica en KOH.

**Tabla V.52. pH y concentraciones de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de la ceniza volante de Compostilla**

	pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
NaSil KOH AMB	5,47	798	8,10	0,05	2,13
NaSil KOH 60 °C	5,33	958	4,90	0,07	2,17
NaSil 0,8 BFS 0,3 AMB	6,30	970	29,5	<0,05	3,26
NaSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	5,09	1018	58,3	<0,05	3,03
KSil KOH AMB	5,01	524	4,76	0,25	1,51
KSil KOH 60 °C	4,49	395	10,6	0,15	1,38
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	5,55	418	0,91	0,002	1,38
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	5,10	637	12,0	0,002	1,57
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	5,40	767	26,2	0,05	1,20
KSil 1,2 BFS 0,3 60 °C	5,30	988	80,8	0,10	2,20
KSil 0,8 BFS 1 AMB	6,29	304	2,88	≤ 0,05	3,20
KSil 0,8 BFS 1 60 °C	6,43	432	1,31	≤ 0,05	5,00
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	4,83	293	9,06	0,08	0,64
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	4,62	294	8,16	0,09	0,55
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	6,28	224	0,48	<0,05	1,27
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	6,09	342	1,02	<0,05	1,48
CPO CaO AMB	11,5	0,35	3,45	0,18	0,03
CPO CaO 60 °C	10,0	0,12	0,26	0,17	0,03
Límites USEPA		300	5	5	0,5

En la Tabla V.53 se recogen los resultados obtenidos en la lixiviación TCLP a los 28 días de los estabilizados geopoliméricos del residuo EAFD, comparando sólidos homólogos en los que se han usado como precursores la ceniza de Los Barrios y la de Compostilla.

Al comparar el comportamiento lixivatorio de los sólidos preparados usando la ceniza de Los Barrios con los de la ceniza de Compostilla, se observa en general un mejor comportamiento en los sólidos preparados con la primera. Así, por ejemplo, ninguno de los sólidos preparados con la ceniza de Compostilla cumple los límites de la USEPA para los cuatro metales analizados, mientras que en el caso de los primeros hay tres composiciones que si los cumplen y cuatro que únicamente fallan en el límite del Cd (de este tipo sólo hay una composición de Compostilla similar).

**Tabla V.53. Lixiviación TCLP. Comparación entre los estabilizados del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de las cenizas de Los Barrios y de Compostilla**

	Compostilla					Los Barrios				
	pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )				pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd		Zn	Pb	Cr	Cd
NaSil KOH AMB	5,47	798	8,10	0,05	2,13	5,84	862	22,0	≤0,005	2,46
NaSil KOH 60 °C	5,33	958	4,90	0,07	2,17	5,48	508	17,2	≤0,005	2,45
NaSil 0,8 BFS 0,3 AMB	6,30	970	29,5	<0,05	3,26	6,68	528	10,7	<0,05	2,60
NaSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	5,09	1018	58,3	<0,05	3,03	6,55	590	7,30	<0,05	1,20
KSil KOH AMB	5,01	524	4,76	0,252	1,51	5,57	562	14,2	0,05	1,67
KSil KOH 60 °C	4,49	395	10,6	0,147	1,38	5,29	638	12,8	0,05	1,74
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	5,55	418	0,91	0,002	1,38	6,50	362	4,15	<0,05	1,22
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	5,10	637	12,0	0,002	1,57	6,27	553	14,6	<0,05	1,63
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	5,40	767	26,2	0,05	1,20	7,05	188	1,82	<0,05	0,95
KSil 1,2 BFS 0,3 60 °C	5,30	988	80,8	0,10	2,20	6,10	404	14,1	<0,05	1,04
KSil 0,8 BFS 1 AMB	6,29	304	2,88	≤ 0,05	3,20	7,27	163	0,32	<0,05	0,27
KSil 0,8 BFS 1 60 °C	6,43	432	1,31	≤ 0,05	5,00	7,07	371	3,99	<0,05	0,55
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	5,83	293	9,06	0,08	0,64	8,49	137	<0,20	<0,05	0,03
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	5,62	294	8,16	0,09	0,55	7,84	105	0,99	<0,05	0,22
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	6,28	224	0,48	<0,05	1,27	6,90	196	2,07	<0,05	1,23
KSil 0,8 MS 0,3 60 °C	6,09	342	1,02	<0,05	1,48	6,80	271	2,57	<0,05	1,40
CPO CaO AMB	11,5	0,35	3,45	0,18	0,03	11,3	0,6	1,3	0,12	0,03
CPO CaO 60 °C	11,0	0,12	0,26	0,17	0,03	11,7	1,5	17,0	0,47	0,04
Límites USEPA		300	5	5	0,5		300	5	5	0,5

En los geopolímeros sin escoria se puede observar que, tanto si se usa NaSil como KSil, los valores de pH del lixiviado TCLP siempre son mayores en el caso de las mezclas con la ceniza de Los Barrios. Este hecho se repite también en las mezclas que contienen BFS, indicando de nuevo (como se ha observado en la lixiviación EN 12457-4) una mayor alcalinidad de dicha ceniza comparada con la de Compostilla. Esta diferencia es especialmente notable en la mezcla KSil KOH BFS. Los valores más elevados del pH en los lixiviados TCLP de los sólidos de la ceniza de Los Barrios mejoran el comportamiento lixivatorio de metales como Pb, Zn y Cd, observándose concentraciones de los tres metales más bajas en los lixiviados de dichos sólidos que en los de los sólidos preparados con la ceniza de Compostilla.

### V.3.2.5. Ensayo de lixiviación NEN 7341

En la Tabla V.54 se recogen las fracciones lixiviadas de Zn, Pb, Cr y Cd en los sólidos del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas y en matrices cementicias convencionales usando la ceniza de Compostilla, tras ser sometidos al ensayo de lixiviación NEN 7341 a los 28 días de curado.

**Tabla V.54. Fracciones lixiviadas de metales en los lixiviados NEN 7341 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de la ceniza volante de Compostilla**

	Fracción lixiviada (%)			
	Zn	Pb	Cr	Cd
NaSil KOH AMB	10	43	1,27	38
NaSil 0,8 BFS 0,3 AMB	11	46	1,26	44
KSil KOH AMB	4,2	2,0	1,83	13
KSil KOH 60 °C	4,4	5,4	1,51	12
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	7,9	0,2	1,01	30
KSil 0,8 BFS 0,3 60 °C	8,1	20	1,25	23
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	7,2	0,2	1,01	29
KSil 1,2 BFS 0,3 60 °C	8,2	29	1,25	25
KSil 0,8 BFS 1 AMB	5,8	5,8	2,27	6,0
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	5,6	12	4,49	14
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 60 °C	4,1	7,7	1,26	11
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	10	13	4,17	32
CPO CaO AMB	18	100	1,40	54

En primer lugar hay que señalar que en los lixiviados NEN 7341 de las muestras estabilizadas con cemento, se ha vuelto a obtener una fracción lixiviable de Pb del 100%, como se había observado anteriormente en los sólidos homólogos de la ceniza de Los Barrios.

En general, el silicato sódico no resulta ser un agente geopolimérico tan eficaz como el silicato potásico. Además, no se observa un efecto claramente definido para la escoria BFS, ya que al aumentar la proporción de escoria en las mezclas se reducen los porcentajes lixiviados de algunos de los metales estudiados, pero aumentan los de otros. Las mezclas con la escoria MS presentan peor comportamiento que las que contienen BFS.

Las mezclas en las que se utiliza un exceso de KOH en la fase líquida de KSil, con y sin BFS, son las que en general muestran mejores propiedades lixiviatorias para los cuatro metales.

Como ya se ha indicado, los sólidos E/S con CPO no retienen el Pb en absoluto y además presentan los mayores índices de lixiviación para el Cd y el Zn. Los resultados del ensayo de disponibilidad, un ensayo que reproduce de forma más completa que otros ensayos de lixiviación discontinuos usados en esta tesis (p.e. EN-12457-4 o TCLP) el comportamiento lixivatorio de un residuo, ponen claramente de manifiesto las ventajas de las técnicas geopoliméricas con respecto a los métodos de estabilización convencionales.

Al comparar los resultados obtenidos para los sólidos estabilizados con geopolímeros homólogos de las dos cenizas utilizadas en esta tesis, a la luz del ensayo de lixiviación NEN 7341, se observa que los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios muestran en general mejores resultados, sobre todo para el Cd y el Pb. La lixiviación de Zn y Cr es más o menos similar en ambos casos.

### **V.3.2.6. Ensayo de lixiviación NEN 7345**

Los valores de pH y conductividad de los lixiviados de los estabilizados de EAFD con la ceniza de Compostilla en las distintas extracciones correspondientes al ensayo NEN 7345 de las muestras curadas durante 28 días muestran un comportamiento similar al descrito anteriormente para los sólidos E/S del residuo EAFD con la ceniza de Los Barrios.

En general, a lo largo del ensayo NEN 7345 el pH permanece constante entre pH 10 y 12. Algunas excepciones encontradas son las correspondientes a las mezclas preparadas con escorias (BFS 1 y MS 0,3), en cuyos lixiviados tiende a disminuir el valor del pH del lixiviado con el tiempo. En relación a los datos de conductividad, los valores tienden también a disminuir a lo largo del tiempo.

En la Tabla V.55, se muestran las concentraciones acumuladas a los 64 días en los lixiviados NEN 7345 de los metales estudiados.

**Tabla V.55. Concentración acumulada a 64 días de metales en los lixiviados NEN 7345 del residuo EAFD estabilizado en distintas matrices de la ceniza volante de Compostilla**

	Concentración acumulada (mg·m <sup>-2</sup> )			
	Zn	Pb	Cr	Cd
NaSil KOH AMB	<29,8	<17,4	50,0	≤3,70
NaSil 0,8 BFS 0,3 AMB	<265	365	49,7	8,00
KSil KOH AMB	<64,6	<15,9	<63,0	<0,41
KSil KOH 60 °C	<4,04	<30,8	<7,88	<3,08
KSil 0,8 BFS 0,3 AMB	<133	<41,5	<108	<0,67
KSil 1,2 BFS 0,3 AMB	166	101	165	1,50
KSil 0,8 BFS 1 AMB	127	70,2	49,8	≤3,56
KSil 0,8 KOH BFS 0,3 AMB	64,0	<20,2	<11,4	3,14
KSil 0,8 MS 0,3 AMB	58,2	<53,2	70,4	5,71
CPO CaO AMB	134	7800	<9,38	<3,33
Límites DSQ	800	400	120	4

Como se ha observado al analizar otros ensayos de lixiviación, el empleo de aglomerantes hidráulicos no resulta muy adecuado para la estabilización/solidificación del Pb presente en el residuo EAFD según se pone de manifiesto en el ensayo NEN 7345, ya que supera en casi 20 veces el límite establecido por el Decreto de Calidad del Suelo Holandés (DSQ). En cambio, si se obtiene una buena inmovilización de Zn, Cd y Cr, elementos que se sitúan por debajo del límite.

Por lo que respecta a los sólidos geopoliméricos, el hecho más destacable es la mejora que supone la adición de KOH en las mezclas que contienen escoria BFS con silicato, ya sea sódico o potásico, para la retención de los cuatro metales estudiados. También se observa que un exceso de silicato soluble (KSil) tiene un efecto negativo en la retención del Cr.

Al comparar los resultados obtenidos tras la realización del ensayo NEN 7345 a los sólidos basados en la ceniza de Compostilla con los obtenidos a partir de la ceniza volante de Los Barrios, resulta difícil extraer conclusiones por el hecho de que muchas concentraciones de metales en el lixiviado no se han podido cuantificar, y por la falta

de muestras de ambos tipos de sólidos que sean comparables. En general, el comportamiento en el ensayo del tanque de los sólidos de la ceniza de Los Barrios es algo mejor que el de los de la ceniza de Compostilla en las mezclas que contienen escorias (BFS o MS). Sólo la mezcla KSi1 KOH presenta una más baja lixiviabilidad en los sólidos basados en la ceniza de Compostilla.

En resumen, la comparación entre la estabilización del residuo EAFD conseguida en matrices geopoliméricas de los dos tipos de cenizas utilizadas, pone de manifiesto que en general el tipo de ceniza no desempeña un papel relevante en la E/S de los cuatro metales estudiados. Probablemente podría utilizarse cualquiera de las dos cenizas o incluso otras similares como precursores. Como se ha podido apreciar, la única característica que puede aportar alguna diferencia e influir indirectamente en la estabilización de metales como los estudiados es la debida a la mayor o menor alcalinidad de las cenizas.

## **V.4. E/S DE RESIDUOS MEDIANTE GEOPOLÍMEROS BASADOS EN CENIZAS VOLANTES. ENSAYOS DE GEOPOLIMERIZACIÓN A MAYOR ESCALA**

### **V.4.1. Estudio de la influencia de la secuencia de mezclado**

Una vez definida una composición óptima en los ensayos de E/S del residuo EAFD mediante geopolimerización a escala de laboratorio, se ha planteado la realización de ensayos a mayor escala con el objetivo puesto en avanzar hacia la definición de una planta industrial de estabilización/solidificación de residuos basada en la técnica de geopolimerización, empleando cenizas volantes como precursores.

Como primera etapa, se ha considerado necesario estudiar con detalle la influencia de la secuencia de mezclado de los distintos componentes de la mezcla utilizados en el proceso, ya que experiencias previas han puesto de manifiesto la repercusión del orden de mezcla en la manejabilidad de las pastas obtenidas. Aparte de la importancia de esta propiedad, la definición del orden de adición de los agentes geopoliméricos, aditivos y residuo a estabilizar es absolutamente necesaria en la planta real para poder determinar el diagrama de flujo de la misma.

El estudio planteado ha sido realizado para la mezcla KSil (0,65) 0,8 KOH MS 0,3, utilizando la ceniza de combustión de carbón de Los Barrios y la escoria MS, teniendo en cuenta los resultados obtenidos con esta formulación a escala de laboratorio. Se ha utilizado una solución activadora preparada a partir de una solución de silicato potásico a la que se le ha añadido KOH para aumentar la proporción potasa/sílice. Las alternativas estudiadas han sido las siguientes:

- A) Se mezcla primero la fase sólida: ceniza (CV), EAFD y escoria MS y a la misma se le añade la solución activadora compuesta por KSil y KOH (fase líquida). Esta mezcla es la denominada KSil KOH MS en el apartado V.3.1.2 (Tabla V.28).



- B) Se realiza una mezcla previa de la escoria MS con la solución activadora, obteniéndose una nueva fase líquida. Por otra parte, se mezcla la fase sólida, compuesta por CV + EAFD, y se añade la fase líquida a esta última.
- C) Se realiza una mezcla previa del residuo EAFD con la solución activadora y a continuación dicha mezcla se añade a una fase sólida constituida por CV + MS.
- D) Se mezclan las cenizas y la solución activadora y posteriormente a la mezcla anterior se le adiciona una fase sólida constituida por el residuo y la escoria mezclados previamente.

Aunque en principio no es necesaria la adición de agua, se ha empleado una pequeña cantidad para arrastrar los sólidos que se quedan en el recipiente en el que se han preparado las mezclas. Las probetas se han curado en el laboratorio a temperatura ambiente y en un horno a 60 °C. Tras 7 y 28 días de curado, las muestras se sometieron al ensayo de resistencia a compresión y a los ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y USEPA TCLP.

#### **V.4.1.1. Aspectos destacables observados durante el estudio de la secuencia de mezclado**

De forma similar a lo observado anteriormente, las pastas preparadas a partir de una fase líquida de KSil enriquecida en KOH producen una muy buena manejabilidad y trabajabilidad, presentando todas ellas propiedades tixotrópicas.

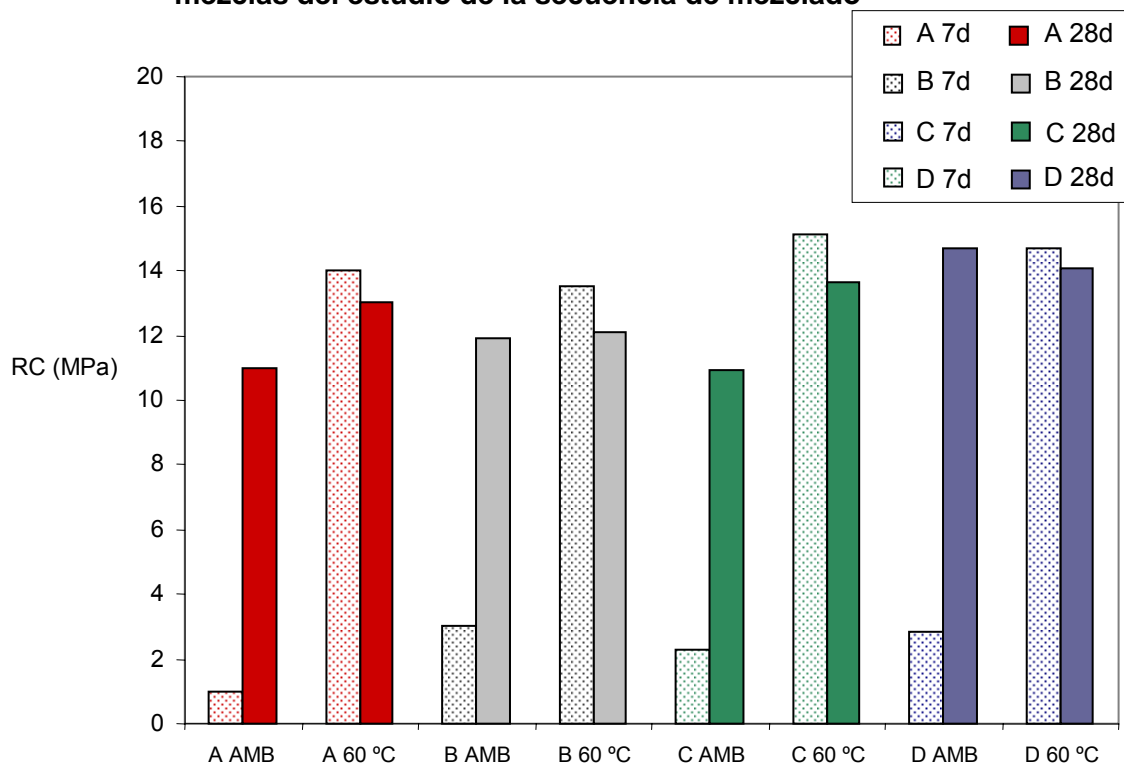
Para hacer las premezclas de algún sólido con la solución activadora se ha utilizado agitación magnética en un vaso de precipitados, para homogeneizar la mezcla resultante. Tanto la escoria MS, como el residuo EAFD, permiten alcanzar una buena homogenización, aunque siempre es necesario añadir un poco de agua. En el caso de la premezcla CV + solución activadora, resulta más difícil de conseguir la homogeneización, puesto que la cantidad de cenizas es muy superior a la de los otros componentes. Aun así, si se usa un poco de agua con el fin de arrastrar los restos de

ceniza a la mezcladora antes de proceder a la agitación de ambas fases, el resultado es una pasta tixotrópica, fluida y manejable.

#### V.4.1.2. Secuencia de mezclado. Resistencia a compresión

En la Figura V.34 se presentan los resultados de resistencia a compresión de las probetas curadas, tanto a temperatura ambiente como a 60 °C, a los 7 y a los 28 días de su preparación.

**Figura V.34. Resistencias a compresión de las probetas correspondientes a las mezclas del estudio de la secuencia de mezclado**



Como puede observarse, en general, los cuatro órdenes de mezcla estudiados muestran valores similares de resistencia a compresión, de manera que este parámetro no resulta especialmente sensible al orden de mezcla de los componentes. Únicamente merece destacarse que los sólidos curados al ambiente durante 7 días en la secuencia de mezcla A, se encuentran casi en el límite de mínima resistencia a compresión exigible a los sólidos E/S. El resto supera ampliamente dicho límite.

Por lo demás, para todas las secuencias de mezcla se observa que la resistencia aumenta nítidamente entre 7 y 28 días cuando las muestras se curan al ambiente, sin embargo se produce una ligera disminución de esta propiedad cuando las muestras se curan a 60 °C (aunque las resistencias de las probetas curadas a 60 °C son, en general, mayores a los 28 días que las de las probetas curadas al ambiente), tal como se ha descrito anteriormente en casos semejantes en esta tesis. Aparte de lo anterior, comparando los resultados a los 7 días de las probetas curadas a 60 °C con las curadas al ambiente, se confirma de nuevo que el curado a mayor temperatura es beneficioso en las primeras fases del fraguado, para que las piezas alcancen una buena resistencia. A 60 °C se produce un aumento en la resistencia de más de 10 MPa con respecto al curado al ambiente.

#### V.4.1.3. Secuencia de mezclado. Ensayos de lixiviación

Los resultados de los ensayos de lixiviación que se describen a continuación se han realizado para comparar las secuencias de mezclado, con vistas a seleccionar la que se va a utilizar en el estudio de la E/S a mayor escala. En la Tabla V.56 se recogen los resultados obtenidos en la lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP de las mezclas preparadas.

**Tabla V.56. Resultados de los ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP de las mezclas del estudio de la secuencia de mezclado**

	UNE-EN 12457-4					TCLP				
	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )				pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd		Zn	Pb	Cr	Cd
A) AMB	13,2	50	64	8,3	≤ 0,2	7,30	163	1,0	0,11	0,54
A) 60 C	12,5	7	12	1,8	< 0,2	7,10	198	7,6	0,37	0,56
B) AMB	13,2	33	11	7,4	≤ 0,2	5,80	174	2,3	0,16	0,62
B) 60 °C	12,2	4,4	1,4	1,8	≤ 0,2	5,20	229	5,9	0,46	0,61
C) AMB	13,1	37	16	10	0,2	6,19	179	1,8	0,20	0,64
C) 60 °C	12,2	4,5	≤ 2,0	1	≤ 0,2	5,53	272	4,5	0,30	0,73
D) AMB	13,1	40	14	13	0,2	6,08	199	2,3	0,24	0,67
D) 60 °C	12,1	4,6	1	2,2	≤ 0,2	5,09	217	7,4	0,54	0,63

En relación al ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4, en general, las cantidades lixiviadas de Zn, Pb, Cr y Cd lixiviadas son similares en todas las mezclas para las mismas condiciones de curado, con excepción del caso de las probetas A curadas al ambiente, donde la concentración de Pb en el lixiviado es muy elevada. La mezcla B, aquella en la que se realiza la disolución previa de la escoria en la fase líquida, es la que produce la menor lixivabilidad para los cuatro metales estudiados.

Como se ha visto repetidamente en estudios anteriores, los sólidos curados a 60 °C presentan valores de pH de lixiviado menores que los curados al ambiente, tanto en el ensayo TCLP como en el EN 12457-4. Estos menores valores de pH provocan que la lixivabilidad de Zn, Pb y Cr sea ligeramente mayor en el caso del TCLP y, por el contrario, sea menor en la lixiviación EN 12457-4.

En conclusión, aunque no se observan grandes diferencias, los mejores resultados de lixiviación obtenidos para las muestras curadas al ambiente son los correspondientes a la mezcla A (cosa que se puede apreciar sobre todo en el ensayo TCLP). En cambio, se puede considerar que la mezcla que ha mostrado un mejor comportamiento tras el curado a 60 °C ha sido la mezcla C.

A pesar de lo anterior, al observar los resultados obtenidos en los dos ensayos de lixiviación y en los de la resistencia a compresión de forma global, se puede concluir que no existe una secuencia de mezcla claramente más favorable que las demás.

## **V.4.2. E/S de residuos a mayor escala**

Tras la realización del estudio de la secuencia de mezclado, se han llevado a cabo las pruebas de E/S del residuo EAFD a mayor escala (ME), usando el sistema geopolimérico previamente definido (apartado V.4.1). La composición de las mezclas preparadas para estudiar la estabilización a mayor escala se muestra en la Tabla V.57. Los ensayos realizados se han designado con la notación ME1 a ME6. En la Figura V.35 se muestran algunas de las probetas obtenidas en estos ensayos cuyas dimensiones son 20 cm de altura y 7 cm de diámetro.

**Tabla V.57. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado en matrices geopoliméricas. Estudio a mayor escala**

	Composición (proporción en peso)					
	EAFD	CV	KSil	KOH	MS	Agua
ME1	0,5	1,4	0,8	-	0,3	0,33
ME2	0,5	1,4	0,42	0,21	0,3	-
ME3	0,5	1,4	0,42	0,21	0,3	-
ME4	0,5	1,4	0,42	0,21	0,3	-
ME5	0,5	1,4	0,44	0,21	0,3	-
ME6	0,5	1,4	0,42	0,21	0,3	0,06

**Figura V.35. Probetas obtenidas en el estudio a mayor escala**

#### V.4.2.1. Procedimiento de mezcla

Los ensayos ME1 a ME5 se han desarrollado usando el orden de mezcla A, es decir, mezclando primero la fase sólida y tras su homogeneización se añade la fase líquida (solución activadora más agua). El ensayo ME6 se ha realizado usando el orden de mezcla B, es decir, se realiza una premezcla de la escoria MS con la solución activadora. Al no haberse obtenido en el estudio previo de la secuencia de

mezclado ningún resultado concluyente, se decidió probar las secuencias A y B, la primera por su simplicidad y la secuencia B para tener algún contraste. Las características del proceso de mezcla seguido en cada ensayo, velocidades del equipo (rotor y cubeta) utilizadas para la mezcla de la fase sólida y de ambas fases (líquido-sólido), así como el tiempo total de mezcla se muestran en la Tabla V.58.

**Tabla V.58. Parámetros de trabajo correspondientes al estudio a mayor escala**

Ensayo	Fase	Velocidad		Tiempo total mezcla (min)
		Rotor	Cubeta	
ME1	Sólido	Lento	Lento	20
	Líquido Sólido	Lento	Lento	
ME2	Sólido	Intermedio	Intermedio	12
	Líquido Sólido	Lento	Lento	
ME3	Sólido	Lento	Lento	8
	Líquido Sólido	Lento	Lento	
ME4 y ME5	Sólido	Intermedio	Intermedio	9
	Líquido Sólido	Intermedio	Intermedio	
ME6	Sólido	Intermedio	Intermedio	29
	Líquido Sólido	Intermedio	Intermedio	

### ***Ensayo ME1***

La composición ensayada en esta primera prueba ha sido similar a la preparada a escala de laboratorio en los estudios previos de influencia de la secuencia de mezclado. Sin embargo, las cantidades previstas de agua y silicato (KSil), se han incrementado durante este ensayo porque así lo ha requerido la mezcla.

El procedimiento seguido en el mezclador ha sido prácticamente el mismo que el utilizado en los ensayos de laboratorio. En primer lugar, el contenedor se carga con la ceniza volante y el residuo y empieza a mezclarse, trabajando primero el rotor sólo durante 2 minutos y a continuación 2 minutos más con el rotor y el contenedor girando a mínima potencia (condiciones de mezcla 1/1). Este procedimiento se repite cuando a la mezcla se añade la escoria.

Una vez que toda la fase sólida resulta visiblemente homogénea se añade la solución de silicato potásico en tres o cuatro porciones. La mezcla de estas dos fases

se realiza lentamente, usando primero el rotor sólo y a continuación el rotor y el giro del contenedor. Por último, se añade el agua en cuatro porciones mezclando bien todos los componentes.

La pasta obtenida en este primer ensayo ha sido poco manejable y no ha manifestado propiedades tixotrópicas.

### ***Ensayos ME2 y ME3***

En estos ensayos la solución activadora utilizada se ha preparado añadiendo una cantidad extra de KOH a la solución de silicato potásico con el objetivo de aumentar la relación  $K_2O/SiO_2$  en la misma proporción usada en esta tesis. Para ello, se ha necesitado un paso previo de mezclado de la solución de silicato potásico y de potasa sólida en un mezclador auxiliar de 3 L equipado con un agitador adecuado. Además, para aumentar la velocidad de disolución del KOH en el silicato, el sólido se ha molido previamente.

Al igual que en el ensayo ME1, en primer lugar se han mezclado la ceniza volante y el residuo durante 2 minutos, a continuación se ha añadido la escoria metalúrgica y se ha mezclado otros 2 minutos. El mezclado de esta fase sólida se ha realizado con el rotor y el contenedor trabajando a media velocidad (condiciones de mezcla 2/2). Una vez que los sólidos parecen estar bien mezclados se les ha añadido la mezcla KSil+KOH en cuatro porciones, hasta obtener las propiedades deseadas en la pasta. En esta etapa el rotor y la cuba han vuelto a trabajar a su mínima potencia (condiciones 1/1), para así evitar salpicaduras de la pasta. El tiempo total de este ensayo ha sido de 12 minutos, cuatro minutos para la preparación de la fase sólida y ocho para la mezcla de las fases sólida y líquida.

El procedimiento seguido para el ensayo ME3 ha sido similar al utilizado en el ME2, pero en este caso el rotor y el contenedor se han ajustado a la velocidad mínima (1/1). La duración total del proceso ha sido de 8 minutos.

Como se aprecia en la Tabla V.57 la cantidad de solución de silicato potásico y KOH empleada en los ensayos ME2 y ME3 ha sido menor que la inicialmente prevista (KSil 0,8-KOH 0,42 en Tabla V.28), posiblemente debido a que el proceso de

mezclado y homogeneización de los materiales se ha realizado de manera más eficiente con el mezclador semiindustrial.

### ***Ensayos ME4 y ME5***

Aunque inicialmente se pensó utilizar en algunos ensayos las velocidades máximas del rotor y del contenedor, esto se descartó debido a los problemas de salpicaduras producidas en intentos previos al emplear dichas condiciones. Por ello, en los ensayos ME4 y ME5 se han utilizado las condiciones de mezcla intermedias (2/2). Por la misma razón, se ha optado por reducir la cantidad total de la mezcla. De nuevo se ha recurrido a la solución activadora KSil+KOH, usada en los ensayos anteriores.

En estos ensayos se ha intentado modificar el tiempo de mezclado. La idea inicial era mezclar la fase sólida (previamente mezclada y homogeneizada) y la líquida durante unos 10 minutos, usando siempre las mismas velocidades del rotor y del contenedor (2/2).

Durante la realización del ensayo ME4, antes de que la pasta cambiase desde una masa con una mayor o menor dificultad para mezclarse a una pasta mas fluida, como ocurre en las pastas geopoliméricas tixotrópicas, el rotor alcanzó su máxima potencia y se produjo una parada del equipo por fallo eléctrico. Como consecuencia de ello, cuando se pudo descargar la pasta del contenedor, la masa estaba caliente y su superficie se encontraba recubierta por una costra sólida. Durante el ensayo ME5 también se produjo una parada eléctrica en el mezclador, debido a los problemas derivados del mezclado y de la potencia necesaria para mover la pasta. Por estas circunstancias, la mezcla ME5 permaneció en el contenedor durante una hora. Después de esto, se añadió una pequeña cantidad de KSil para facilitar la evacuación de la pasta del mezclador.

### ***Ensayo ME6***

En este ensayo se ha cambiado el orden de mezcla. En primer lugar se ha realizado un premezclado de las cenizas volantes y el residuo en el reactor mezclador, como en los casos anteriores. Por otro lado, la escoria metalúrgica se ha mezclado con la solución activadora (KSil+KOH) en un recipiente de tamaño adecuado durante



20 minutos. A continuación, la mezcla de solución activadora y escoria se ha añadido a la fase sólida que ya estaba en el reactor, pero más rápidamente que en los casos anteriores para eliminar los problemas producidos en el ensayo ME5. Además de lo indicado anteriormente, este ensayo también ha necesitado una cierta cantidad de agua adicional para facilitar el mezclado. El tiempo total de mezclado ha sido de 5 minutos.

Una vez realizadas las mezclas correspondientes a los ensayos ME, se rellenaron los moldes con las pastas obtenidas. La mitad de ellos se curaron a la temperatura del laboratorio y la otra mitad en un horno a 60 °C. A los 7 y 28 días las probetas se sometieron a los ensayos de caracterización que se han utilizado en esta tesis para todos los sólidos E/S.

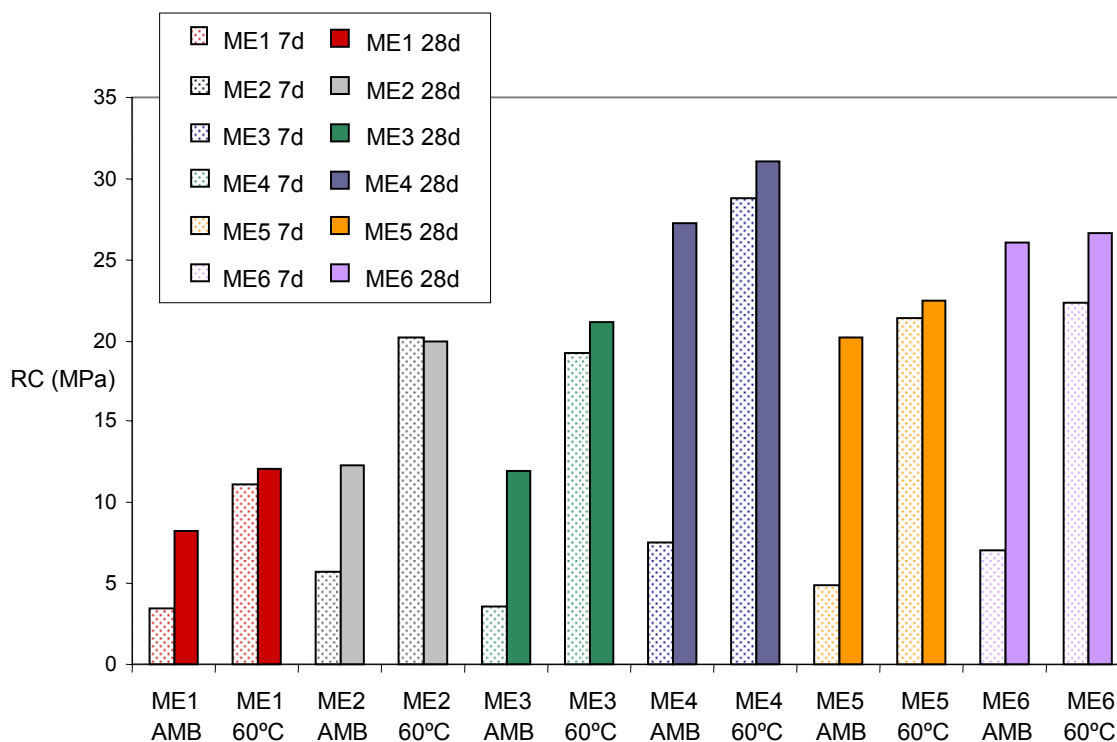
#### **V.4.2.2. Resistencia a compresión**

En la Figura V.36 se representan los valores de las resistencias a compresión obtenidas en las probetas correspondientes a los 6 ensayos planteados, tanto para las probetas curadas a temperatura ambiente como para las curadas a 60 °C, a 7 y a 28 días.

Como puede apreciarse, la mayoría de los sólidos presentan valores de resistencia a compresión a los 28 días por encima de 20 MPa. Las excepciones son las probetas ME2 y ME3 curadas al ambiente y las ME1 para cualquier condición de curado.

Como se puede observar también la resistencia a compresión aumenta con el tiempo de curado para las probetas curadas al ambiente. A los 28 días se produce un aumento de resistencia a compresión de entre 2 y 5 veces el valor obtenido a los 7 días, llegando en algún caso a alcanzarse resistencias superiores a 25 MPa. Las probetas curadas a 60 °C presentan en muchos casos un aumento de la resistencia a compresión a lo largo del periodo estudiado, pero, cuando se produce, este incremento no es tan grande como el de las probetas curadas al ambiente, lo que ya se ha comentado en esta tesis anteriormente.

**Figura V.36. Resistencias a compresión de las probetas obtenidas en el estudio a mayor escala**



En primer lugar hay que destacar que, tal como se ha observado en las muestras de laboratorio, se aprecia una mejora de la resistencia a compresión en las mezclas que contienen una cantidad extra de KOH en la solución activadora (ME2-ME6) con respecto a la no adición (ME1). Pero hay que tener en cuenta que de la mezcla ME1 se prepararon 10 kg, mientras que para el resto la cantidad total se quedó en unos 5 kg, lo cual también ha podido influir en la manejabilidad de la primera mezcla y la homogeneidad de las probetas ME1. También se puede ver que el orden de mezcla de los componentes (mezcla ME6) no parece afectar significativamente a la resistencia a compresión, tal como se ha observado en los ensayos previos relativos a la secuencia de mezclado.

Las pruebas a mayor escala se han desarrollado, entre otras razones, con el objetivo de establecer una correlación con los ensayos realizados a pequeña escala. En la Tabla V.59 se muestran las resistencias a compresión a los 28 días de algunas probetas ME y los valores correspondiente a los ensayos a menor escala para mezclas con la misma composición.

**Tabla V.59. Comparación entre las resistencias a compresión obtenidas en los ensayos en laboratorio y a mayor escala**

	Resistencia a compresión (MPa)		Resistencia a compresión (MPa)
KSil (0,65) 0,8 MS 0,3 AMB	4,3	ME1 AMB	8,3
KSil (0,65) 0,8 MS 0,3 60 °C	6,1	ME1 60 °C	12,1
A AMB	11	ME4 AMB	27,2
A 60 °C	13	ME4 60 °C	31,1
B AMB	11,9	ME6 AMB	26,1
B 60 °C	12,1	ME6 60 °C	26,6

Las resistencias obtenidas en las probetas correspondientes a las pruebas a mayor escala resultan, en general, bastante superiores a las obtenidas a escala de laboratorio. A los 28 días las resistencias de las probetas ME son aproximadamente 2 veces mayores que las de los sólidos preparados a escala de laboratorio.

El procedimiento seguido en la preparación de ambos tipos de probetas ha sido el mismo. En los dos casos se han usado exactamente las mismas materias primas, la única diferencia ha estado en las condiciones de mezcla, lo cual da una idea de la importancia de la velocidad de agitación y del tiempo de agitación en la preparación de las pastas geopoliméricas.

#### **V.4.2.3. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4**

En la Tabla V.60 se detallan los valores de pH y las concentraciones de Zn, Pb, Cr y Cd en los lixiviados EN 12457-4 de las probetas obtenidas en los ensayos a mayor escala, tras 28 días de curado.

A la vista de los resultados hay que señalar que al contrario de lo observado en relación a la resistencia a compresión, al comparar los resultados de lixiviación obtenidos ahora con los presentados por los sólidos E/S homólogos preparados a escala de laboratorio, los resultados obtenidos son bastante similares.

**Tabla V.60. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 de las mezclas preparadas en el estudio a mayor escala**

	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
ME1 AMB	12,1	10,1	6,1	18,9	0,03
ME1 60 °C	11,4	4,67	2,0	17,7	0,03
ME2 AMB	12,4	15,8	3,1	13,5	≤ 0,02
ME2 60 °C	11,7	0,60	<2,0	5,90	≤ 0,02
ME3 AMB	12,6	28,1	7,9	11,4	≤ 0,02
ME3 60 °C	11,8	1,40	1,0	5,50	≤ 0,02
ME4 AMB	12,8	41,7	8,0	9,31	0,02
ME4 60 °C	11,7	2,69	0,5	1,43	0,02
ME6 AMB	12,6	34,5	8,8	9,22	0,02
ME6 60 °C	11,5	2,10	0,4	1,65	0,01

Por otra parte, como cabía esperar, los valores de pH de los lixiviados de las muestras curadas al ambiente están por encima de 12, mientras que los de las muestras curadas a 60 °C se encuentran por debajo de 12. También se puede apreciar que el pH de los lixiviados de las mezclas formadas por una fase líquida KSil + KOH (ME2, ME3, ME4 y ME6) tiene un valor ligeramente superior al de las mezclas que utilizan sólo KSil (ME1).

Existe también una diferencia significativa entre la lixiviación de metales en los sólidos curados a temperatura ambiente y los curados a 60 °C. Las probetas curadas a 60 °C presentan una menor concentración de metales en sus lixiviados, lo que posiblemente está asociado a una reducción del pH del lixiviado.

#### V.4.2.4. Ensayo de lixiviación TCLP

En la Tabla V.61 se recogen los valores del pH y las concentraciones de Zn, Pb, Cr y Cd en los lixiviados TCLP de los sólidos E/S obtenidos a los 28 días de curado en los ensayos a mayor escala.

**Tabla V.61. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP de las mezclas preparadas en el estudio a mayor escala**

	pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
ME1 AMB	7,16	177	0,15	0,01	1,40
ME1 60 °C	6,83	317	0,50	0,01	1,64
ME2 AMB	6,12	253	11,6	0,58	0,91
ME2 60 °C	5,23	300	12,0	0,78	0,74
ME3 AMB	6,27	262	10,2	0,41	0,94
ME3 60 °C	5,51	298	10,7	0,68	0,75
ME4 AMB	6,34	165	1,31	0,38	0,53
ME4 60 °C	5,63	268	8,70	0,29	0,57
ME6 AMB	6,32	185	2,93	0,07	0,78
ME6 60 °C	5,11	218	6,53	0,41	0,55

Cuando se comparan los valores obtenidos con los de los sólidos homólogos a menor escala, se observa que los resultados de la lixiviación TCLP son también, en general, similares.

#### V.4.2.5. Ensayo de lixiviación NEN 7341

En la Tabla V.62 se muestran las fracciones lixiviadas de Zn, Pb, Cr y Cd medidas en los sólidos E/S del estudio a mayor escala, tras ser sometidos al ensayo de lixiviación NEN 7341.

En el caso de este ensayo de lixiviación, cuando se comparan estos porcentajes con los de las muestras preparadas a escala de laboratorio, en general se observa un ligero empeoramiento en la lixiviación de Zn, Pb y Cd, con unas fracciones lixiviadas mayores.

**Tabla V.62. Fracciones lixiviadas de metales en los lixiviados NEN 7341 de las mezclas preparadas en el estudio a mayor escala**

	Fracción lixiviada (%)			
	Zn	Pb	Cr	Cd
ME1 AMB	8,60	6,07	1,41	30,8
ME1 60 °C	7,50	0,01	1,17	25,4
ME2 AMB	8,70	15,6	1,27	27,8
ME2 60 °C	3,70	2,34	0,48	10,6
ME3 AMB	8,50	15,2	1,20	26,2
ME3 60 °C	2,30	2,84	0,21	4,48
ME4 AMB	8,60	14,1	0,98	21,3
ME4 60 °C	3,20	1,60	0,53	11,5
ME6 AMB	4,70	8,52	0,79	17,2
ME6 60 °C	3,10	1,34	0,41	8,91

Además, como en otros ensayos, se observa una reducción apreciable de los porcentajes de metales lixiviados en el caso de las mezclas curadas a 60° C. También puede observarse que los porcentajes lixiviados de Zn y Cr no varían apreciablemente de unas mezclas a otras, los de Zn son siempre inferiores al 10 % y los de Cr menores del 1,4 %. En cambio, las fracciones lixiviadas de Pb y Cd varían bastante de unas mezclas a otras.

#### V.4.2.6. Ensayo de lixiviación NEN 7345

Las concentraciones acumuladas a los 64 días de Zn, Pb, Cr y Cd en el lixiviado NEN 7345 de las mezclas ME curadas a temperatura ambiente durante 28 días aparecen detalladas en la Tabla V.63.

No resulta fácil comparar estos resultados con los obtenidos a escala de laboratorio, fundamentalmente por la falta de determinación en las medidas de elementos como el Pb y el Cd. Sin embargo, puede considerarse que la lixiviación es similar en ambos casos. Como se puede apreciar, en general, se obtienen muy buenas retenciones de los metales estudiados para todas las mezclas preparadas a

mayor escala analizadas, ya que ninguna de las concentraciones acumuladas supera los límites establecidos en el Decreto Holandés de Calidad del Suelo (DSQ).

**Tabla V.63. Concentraciones acumuladas de metales a los 64 días en los lixiviados NEN 7345 de las mezclas preparadas en el estudio a mayor escala**

	Concentración acumulada (mg·m <sup>-2</sup> )			
	Zn	Pb	Cr	Cd
ME1 AMB	15,1	<50,1	82,1	<0,18
ME2 AMB	2,50	<0,25	52,8	<0,17
ME3 AMB	261	<71,7	96,3	<0,16
ME4 AMB	174	19,5	11,7	<0,17
ME6 AMB	3,50	<0,21	14,0	<0,15
Límites DSQ	800	400	120	4

De forma más concreta, se puede afirmar que, por lo que respecta a la lixiviación en tanque, el mejor comportamiento lixivatorio se observa en la mezcla PP6. La adición de la escoria a la fase líquida, proporciona los mejores resultados, presentando la menor concentración acumulada de Cr en el lixiviado y valores muy bajos para Zn, Cd y Pb.

## **V.5. E/S DEL RESIDUO EAFD CON CENIZAS VOLANTES DE LOS BARRIOS PARCIALMENTE ZEOLITIZADAS**

Tras el estudio de la estabilización del residuo EAFD llevado a cabo usando distintos sistemas geopoliméricos, se describe a continuación la utilización de un sistema diferente, aunque muy relacionado con los anteriores, para conseguir el mismo fin. Se trata de la utilización, no de la ceniza volante de Los Barrios tal como se produce, sino tras haber sido sometida a un pretratamiento de zeolitización parcial, mediante un ataque hidrotérmico alcalino que transforma a la ceniza en un agente de E/S diferente. En resumen, el objetivo del estudio ha sido el de comparar dos sistemas de E/S muy próximos entre sí, uno basado exclusivamente en la geopolimerización y el otro en la zeolitización, ambos aplicados a una misma ceniza, la ceniza de la central térmica de Los Barrios, cuando dichos sistemas se aplican a la E/S de un mismo residuo, en nuestro caso el residuo siderúrgico EAFD.

### **V.5.1. Introducción**

Como se ha señalado en el capítulo de Antecedentes de esta memoria (sección III.3.2), las características químicas, mineralógicas y de textura de las cenizas volantes hacen de ellas un material, en principio muy adecuado, tanto para la obtención de geopolímeros, como para la síntesis de zeolitas (Höller y Wirsching, 1985; Shigemoto et al., 1992, 1993). Muchas patentes y publicaciones técnicas han propuesto varios métodos de activación hidrotérmica para sintetizar diferentes zeolitas a partir de cenizas volantes, usando soluciones alcalinas (principalmente soluciones de NaOH y KOH) (Querol et al., 2002). Los métodos clásicos de conversión difieren en la concentración de los reactivos alcalinos, la relación líquido/sólido, la temperatura (80-200 °C), el tiempo de reacción (3-48 h) y la presión, dependiendo del tipo de zeolita deseada (Querol et al., 2001, Steenbruggen y Hollman, 1996). El grado de conversión varía entre el 20 y el 65 % y es función de las propiedades de la ceniza volante y de las condiciones elegidas. Debido a la conversión incompleta, el producto contiene una fracción de ceniza volante no reactiva, compuesta de fases de aluminosilicato y otros



minerales tales como magnetita, hematites y cal (Querol et al., 2002). El tiempo de reacción también se ha reducido a cuestión de minutos mediante una activación por microondas (Querol et al., 1997-2).

Simultáneamente con el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, se han llevado a cabo intensivas investigaciones para estudiar las aplicaciones potenciales de las zeolitas sintetizadas a partir de la ceniza volante. La alta relación  $Al^{3+}/Si^{4+}$  de estas zeolitas justifica la elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC) de algunas de ellas como NaP1, 4A, X, KM, F, chabazita, herschelita y faujasita. Debido a su alta capacidad de intercambio catiónico (de hasta  $5 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ), estas zeolitas tienen un alto potencial de aplicación en la descontaminación de aguas (Querol et al., 1997-1, 2001, 2002); en particular, se ha estudiado ampliamente la eliminación de metales pesados (Lee, 1997, Moreno et al., 2001-1, Peña et al., 2006, Ríos et al., 2008, Wang et al., 2009) y compuestos amoniacaes (Luna Galiano et al., 2007, Chang et al., 2001, Jung et al., 2004, Lee, 1997, Otal et al., 2005) en aguas residuales y también la eliminación de metales pesados en suelos contaminados (Querol et al., 2002, 2006, Lin et al., 1998, Moreno et al., 2001-3).

La capacidad para la absorción/adsorción de metales de las zeolitas ha dado pie para otras aplicaciones en el campo de la E/S de residuos. Así, se ha descrito la formación in situ de zeolitas en el cemento, con el fin de incrementar su potencial de inmovilización de metales (Atkins et al., 1995, Bakker et al., 1996, Bagosi y Csetenyi, 1999). Otro sistema formado por un material zeolítico natural con cal y yeso ha producido mejores resultados que sistemas cementicios basados en CPO, a la hora de estabilizar unos residuos con Cd, Cr y Pb (Cioffi et al., 1998). También se han descrito sistemas de E/S mixtos que contienen zeolitas y otros agentes aglomerantes (Mallow, 1999) e incluso sistemas convencionales basados en cemento Pórtland y cal, a los que se han añadido zeolitas como aditivos de la formulación (Wasiak et al., 2001).

## V.5.2. Antecedentes del tratamiento. Utilización de una ceniza volante parcialmente zeolitizada en un sistema de E/S convencional

A continuación se describen de manera resumida los resultados de un estudio de zeolitización realizado a la ceniza de Los Barrios llevado a cabo por el mismo grupo de investigación en el que se enmarca la presente Tesis Doctoral, la aplicación de la ceniza zeolitizada a la estabilización del residuo EAFD y la comparación de los resultados de dicho estudio con los obtenidos en la E/S del mismo residuo en matrices geopoliméricas. La zeolitización se ha realizado por vía hidrotérmica, mediante el ataque alcalino de la ceniza volante siguiendo dos rutas distintas: en sistema abierto (ver apartado IV.5.1) y en sistema cerrado (ver apartado IV.5.2), utilizando en este último caso una activación por microondas. En la Tabla V.64 se detallan los parámetros estudiados y la denominación de la ceniza zeolitizada obtenida durante el ataque en sistema abierto, mientras que en la Tabla V.65 se detallan las del sistema cerrado.

**Tabla V.64. Variables estudiadas en la zeolitización de la ceniza volante de Los Barrios. Sistema abierto**

	Solución alcalina	Concentración (M)	Sólido/Líquido	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
NaOH 2,5 M 24 h 1/5	NaOH	2,5	1/5	24	100
NaOH 2,5 M 48 h 1/5	NaOH	2,5	1/5	48	100
KOH 2,5 M 24 h 1/5	KOH	2,5	1/5	24	100
KOH 2,5 M 48 h 1/5	KOH	2,5	1/5	48	100
NaOH 10 M 24 h 1/5	NaOH	10	1/5	24	100
NaOH 2,5 M 24 h 1/10	NaOH	2,5	1/10	24	100

**Tabla V.65. Variables estudiadas en la zeolitización de la ceniza volante de Los Barrios. Sistema cerrado**

	Solución alcalina	Concentración (M)	Sólido/Líquido	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Presión (atm)
NaOH microondas	NaOH	2,5	1/10	8	150-200	4,7-15,3
KOH microondas	KOH	2,5	1/10	8	150-200	4,7-15,3

Partiendo de la idea de que la ceniza volante de la combustión del carbón es un material puzolánico ampliamente utilizado en el campo de la E/S de residuos, sólo o en combinación con cal o con cemento Pórtland, en este estudio se ha tratado de optimizar las propiedades de la ceniza mediante un pretratamiento que provoque su zeolitización, para conseguir así una mayor eficacia en la estabilización de residuos que contienen metales pesados, al mejorar la retención de dichos metales por la formación de la estructura zeolítica.

### **V.5.2.1. Caracterización de las cenizas zeolitizadas**

Tras el proceso de activación hidrotérmica alcalina aplicado a la ceniza de Los Barrios siguiendo el procedimiento descrito en el apartado IV.5, el sólido residual se ha secado antes de proceder a su caracterización para determinar el alcance del proceso de zeolitización. La caracterización ha consistido en un estudio de difracción de rayos X (DRX) (D8 Advance-Bruker) usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  y un monocromador de grafito, seguido por la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los productos obtenidos usando soluciones de amonio siguiendo la metodología del International Soils Reference and Information Centre (ISRIC, 1995).

Los materiales zeolíticos obtenidos han sido NaP1 y analcima, cuando se utiliza NaOH como agente de activación, y chabazita, tras la activación con KOH. Una estimación semicuantitativa de los contenidos de zeolita en los productos de la activación alcalina, obtenida a partir del estudio de DRX arroja unos valores de conversión que van desde el 40%, para el ensayo de NaOH 48 h, hasta un 20% en el ensayo con KOH (24 h). El ataque de la ceniza por microondas ha resultado ser poco eficaz. Los rendimientos de la zeolitización fueron mucho más bajos que los conseguidos en el ataque por calentamiento a reflujo, probablemente por la corta duración del proceso, unida a una relación líquido/sólido (10/1) posiblemente demasiado elevada para este ataque.

### V.5.2.2. Estabilización/solidificación del residuo EAFD

Los pasos seguidos para obtener las pastas correspondientes han sido similares a los empleados en la E/S del residuo EAFD con cemento Pórtland y cal. Se mezclan el residuo y el agente estabilizador (ceniza zeolitizada) en una proporción en peso de 1:1. Luego se añade CPO a la mezcla anterior en una proporción igual al 20 % en peso referido al residuo, y finalmente se añade agua hasta obtener una pasta manejable (esto puede suponer una relación agua/sólidos de aproximadamente 0,25). En la Tabla V.66 se recogen los datos correspondientes a las composiciones de los ocho casos estudiados.

**Tabla V.66. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado usando la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada en matrices convencionales**

	Composición (proporción en peso)			
	EAFD	CV	CPO	Agua
CV NaOH 2,5 M 24 h 1/5	1	1	0,2	0,32
CV NaOH 2,5 M 48 h 1/5	1	1	0,2	0,07
CV KOH 2,5 M 24 h 1/5	1	1	0,2	0,23
CV KOH 2,5 M 48 h 1/5	1	1	0,2	0,24
CV NaOH 10 M 24 h 1/5	1	1	0,2	0,33
CV NaOH 2,5 M 24 h 1/10	1	1	0,2	0,30
CV NaOH microondas	1	1	0,2	1,00
CV KOH microondas	1	1	0,2	0,87

Tras 28 días de curado en bolsas de plástico cerradas (para favorecer las reacciones de hidratación del cemento), las probetas se han desmoldado y se les ha medido la resistencia a compresión. Además, los sólidos E/S se han sometido a los ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y USEPA TCLP.

#### V.5.2.2.1. Resistencia a compresión

En la Tabla V.67 se muestran los resultados de resistencia a compresión a los 28 días de los sólidos del residuo EAFD estabilizado con la ceniza zeolitizada.

**Tabla V.67. Resistencias a compresión del residuo EAFD estabilizado usando la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada en matrices convencionales**

	Resistencia a compresión (MPa)
CV NaOH 2,5 M 24 h 1/5	11,4
CV NaOH 2,5 M 48 h 1/5	21,7
CV KOH 2,5 M 24 h 1/5	30,6
CV KOH 2,5 M 48 h 1/5	18,3
CV NaOH 10 M 24 h 1/5	8,80
CV NaOH 2,5 M 24 h 1/10	7,90
CV NaOH microondas	20,2
CV KOH microondas	2,60

En general, se puede observar que los valores de resistencia a compresión son superiores a los valores obtenidos en los sólidos E/S homólogos estabilizados con geopolímeros de la misma ceniza. Este hecho puede hacer pensar que en las condiciones hidrotérmicas de la zeolitización se produce un ataque de mayor alcance en la ceniza volante que durante la geopolimerización, lo que repercutiría en unas mejores propiedades mecánicas de las matrices que contienen la ceniza zeolitizada. Aunque también hay que tener en cuenta que, en realidad, las mezclas estudiadas se corresponden con un sistema E/S de características híbridas, en parte geopolimérico, en parte convencional, debido a la introducción de CPO en su composición. Por tanto, es posible que la introducción de CPO en la mezcla haya repercutido positivamente en la resistencia. Además hay que decir que las mezclas se han curado en bolsa, condiciones distintas a las del ambiente, que favorecen de manera significativa las reacciones de hidratación del cemento, y por consiguiente la mejora de sus propiedades mecánicas.

#### **V.5.2.2.2. Ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y USEPA TCLP**

En la Tabla V.68 se muestran los resultados de pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado con ceniza volante parcialmente zeolitizada. En todas las mezclas analizadas los valores de los pH de los lixiviados se encuentran cerca o ligeramente por encima de 12,5, aunque algunas

muestras han llegado a sobrepasar el valor de pH 13, unos valores de pH mayores que los observados en mezclas geopoliméricas similares, posiblemente debido a la presencia del CPO.

**Tabla V.68. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado usando la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada en matrices convencionales**

	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )				
		Zn	Pb	Cr	Cr(VI)	Cd
CV NaOH 2,5 M 24 h 1/5	12,4	3,8	3,0	185	163	< 0,2
CV NaOH 2,5 M 48 h 1/5	12,5	5,3	5,0	210	183	0,2
CV KOH 2,5 M 24 h 1/5	12,6	7,7	12	182	170	< 0,2
CV KOH 2,5 M 48 h 1/5	12,6	16	18	170	153	< 0,2
CV NaOH 10 M 24 h 1/5	13,1	480	610	87	75	0,2
CV NaOH 2,5 M 24 h 1/10	12,9	85	120	220	76	<0,2
CV NaOH microondas	11,9	3,8	9,5	183	179	< 0,2
CV KOH microondas	12,0	1,3	23	97	98	< 0,2

Como puede observarse en la tabla anterior, las concentraciones de Zn, Pb y Cd se pueden considerar similares a las observadas en los sistemas geopoliméricos. Sin embargo, la concentración de Cr en los lixiviados EN 12457-4 es significativamente elevada. Con el fin de aclarar este fenómeno, se ha medido el Cr (VI) en los lixiviados y se ha observado que la mayoría del cromo lixiviado está en forma de Cr hexavalente, una especie muy móvil y difícil de estabilizar. Por el contrario, los valores de las concentraciones de Pb en los lixiviados pueden considerarse valores bajos. La única excepción a dicho comportamiento se observa en las muestras que se han preparado con la ceniza atacada en una relación sólido/líquido de 1/10 y con la ceniza atacada por NaOH 10 M, posiblemente debido a que el pH de sus lixiviados es mucho más alcalino.

Comparando estos resultados con los valores obtenidos en el caso de las mezclas preparadas con geopolímeros en el mismo ensayo, se observa que la lixivabilidad del Cr es el hándicap principal para estos sólidos E/S, lo que en parte puede ser debido a la presencia de CPO en las composiciones, ya que es sabido que una parte del Cr lixiviado en sistemas E/S con CPO proviene del aglomerante (Moudilou et al., 2011, Grivé et al., 2011, CSTE, 2002, Hills y Johansen, 2007, Giergiczny y Król, 2008, Jain y Garg, 2008, Wang y Vipulanandan, 2000). En general,

cuando el pH del lixiviado es muy alcalino, como ocurre en estos casos, se producen concentraciones de Cr en el lixiviado elevadas, lo que, unido al hecho anteriormente mencionado en relación a la presencia de Cr (VI), indica una mayor facilidad para la oxidación del Cr en condiciones alcalinas extremas, algo que se ha podido comprobar en el estudio de especiación del Cr descrito en el apartado V.3.1.3.

Además de la lixiviación en agua, los sólidos también se han sometido al ensayo de lixiviación TCLP. En la Tabla V.69 se muestran los valores de pH y la concentración de metales en los lixiviados TCLP.

**Tabla V.69. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado usando la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada en matrices convencionales**

	pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
NaOH 2,5 M 24 h 1/5	7,6	12	0,4	0,5	0,22
NaOH 2,5 M 48 h 1/5	7,2	42	0,5	0,6	0,44
KOH 2,5 M 24 h 1/5	7,1	179	1,1	0,2	1,59
KOH 2,5 M 48 h 1/5	7,3	41	0,5	0,4	0,52
NaOH 2,5 M 24 h 1/10	10	0,05	<0,1	7,3	<0,02
NaOH microondas	7,2	250	1,7	0,1	2,47
KOH microondas	7,1	278	2,9	0,1	3,18

Como se puede apreciar, el pH de todos los lixiviados es ahora neutro, excepto en el caso de la mezcla NaOH 2,5M 24 h 1/10, que presenta un pH de lixiviado claramente alcalino (y que también es una de las que presentan un pH más básico en el ensayo UNE-EN 12457-4), posiblemente porque el lavado efectuado tras el ataque alcalino de las cenizas no ha debido ser suficientemente efectivo para eliminar del sólido los restos de NaOH del ataque. Las concentraciones de Cr en los lixiviados TCLP, en general presentan ahora valores bajos, con la excepción de la muestra más alcalina, confirmando la influencia del pH en la oxidación del cromo antes mencionada.

Al comparar la lixivabilidad TCLP obtenida en los sólidos E/S del residuo EAFD estabilizado con la ceniza parcialmente zeolitizada y aquellas mezclas del mismo residuo estabilizado con geopolímeros, se observa que, en general, la lixivabilidad es bastante similar para Cr y Cd. También se puede destacar la mayor lixivabilidad del

Cd en las mezclas preparadas con cenizas atacadas en microondas, cuando se comparan con aquellas composiciones que también contienen ceniza zeolitizada obtenida en sistema abierto y con el mismo valor de pH. Aunque los valores de pH de los lixiviados TCLP son bastante similares, hay que mencionar que éstos se encuentran en la zona donde se produce un salto brusco de la lixiviabilidad del Cd (como se puede apreciar en el estudio de lixiviabilidad y pH que se indica en la Figura V.27), donde una pequeña alteración puede modificar sustancialmente la concentración de Cd lixiviada. En cambio, las retenciones de Zn y Pb mejoran claramente en los sistemas con material zeolítico y con cemento Pórtland, de forma que de nuevo se vuelve a observar una mejora de la inmovilización del plomo.

### V.5.3. Estabilización/solidificación del residuo EAFD con la ceniza volante parcialmente zeolitizada en mezclas geopoliméricas

A la vista de la mejora relativa observada en el grado de inmovilización de algunos metales presentes en el residuo EAFD conseguida con la ceniza parcialmente zeolitizada, para completar este estudio, se decidió probar la utilización de la misma ceniza zeolitizada, no como un componente de una mezcla E/S convencional, tal como se ha visto en el apartado anterior, sino como un componente de una mezcla geopolimérica similar a las estudiadas en esta Tesis. En la Tabla V.70 se detalla la composición de los sólidos E/S del residuo EAFD usando geopolímeros basados en la ceniza volante atacada hidrotérmicamente por vía alcalina.

**Tabla V.70. Composición de las mezclas del residuo EAFD estabilizado usando geopolímeros de la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada**

	Composición (Proporción en peso)					
	EAFD	CV	CV atacada	BFS	NaSil	NaOH
CV NaOH 2,5 M	0,7	-	1,40	0,3	1,16	0,23
CV KOH 2,5 M	0,7	-	1,40	0,3	0,88	0,18
CV NaOH 5 M/CV	0,7	0,56	0,84	0,3	0,78	0,16
CV KOH 5 M/CV	0,7	0,56	0,84	0,3	0,78	0,16



La solución activadora se ha preparado disolviendo NaOH sólido previamente en la solución de NaSil, en una proporción tal que la relación molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  resulta ser de 0,98, relación frecuentemente usada en esta tesis. Como puede observarse en la tabla anterior, las dos primeras mezclas se han preparado con el residuo, la escoria BFS y la ceniza atacada por vía hidrotérmica durante 24 horas (con NaOH 2,5 M y con KOH 2,5 M, ambas con una relación sólido/líquido de 1/5) y se han mezclado en una proporción en peso de 0,7/1,4. Las dos últimas mezclas también se han preparado con el residuo, la escoria BFS y la ceniza atacada por vía hidrotérmica (ahora con NaOH 5 M y con KOH 5 M, ambas con una relación sólido/líquido de 1/5), pero a la mezcla EAFD-BFS-CV atacada se le ha añadido la ceniza volante original, de modo que la ceniza volante atacada supone un 60 % de la cantidad total de ceniza empleada en la composición. En estas dos últimas muestras de nuevo se tiene que la proporción en peso residuo/ceniza (atacada más original) es 0,7/1,4. La cantidad de residuo usada en estos sólidos E/S ha sido mayor que la utilizada previamente en la síntesis de los sólidos E/S con geopolímeros (0,5 partes en peso de residuo por cada 1,4 de ceniza), habiéndose obtenido una pasta manejable. Las composiciones estudiadas se manejaron siguiendo el mismo proceso de mezcla definido anteriormente para las pastas geopoliméricas. A continuación se rellenaron los moldes de plástico con las pastas y se dejaron curar al ambiente durante 28 días.

Junto a la posible zeolitización de la ceniza, con los consiguientes efectos beneficiosos para la inmovilización de metales, el ataque de la misma en condiciones hidrotérmicas también persigue estudiar la posible repercusión de las transformaciones sufridas por la ceniza tras el ataque, en las propiedades físicas de los geopolímeros obtenidos con ella. Por dicha razón, se ha medido también la resistencia a compresión (ASTM C39/C39 M-05e2) de los geopolímeros obtenidos. Además, otra posible ventaja de este tratamiento podría derivarse de la posible reutilización de la solución alcalina residual, rica en sílice y alúmina, de cara a poder ser utilizada como sustituto parcial de las soluciones de silicato soluble generalmente utilizadas en la geopolimerización, contribuyendo a reducir los costes del proceso y mejorando quizás algunas propiedades del producto final.

Tras los 28 días de curado, además de romperse, las probetas se sometieron a los ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y TCLP.

### V.5.3.1.1. Resistencia a compresión

En la Tabla V.71 se muestran los resultados de resistencia a compresión a los 28 días de los sólidos del residuo EAFD estabilizado con geopolímeros preparados a partir de la ceniza parcialmente zeolitizada.

**Tabla V.71. Resistencias a compresión a 28 días del residuo EAFD estabilizado usando geopolímeros de la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada**

	Resistencia a compresión (MPa)
CV NaOH 2,5 M	4,7
CV KOH 2,5 M	9,0
CV NaOH 5 M/CV	11
CV KOH 5 M/CV	14

Como se puede observar, los sólidos E/S geopoliméricos de la ceniza atacada con sosa tienen menor resistencia que los de la ceniza atacada con potasa. Además, la incorporación de ceniza volante original a la mezcla, o la utilización de una ceniza previsiblemente más alterada—por el hecho de ser la solución de ataque más concentrada (5M frente a 2,5M)—o el efecto combinado de ambos factores, también mejora claramente la resistencia a compresión de las probetas.

Al comparar los valores de resistencia a compresión con los correspondientes a la mezcla geopolimérica NaSil BFS (Tabla V.26)—la que tiene una composición más parecida a la de los nuevos geopolímeros de la ceniza atacada—cuya resistencia a compresión a los 28 días es de 12,6 MPa, parece observarse en los geopolímeros de la ceniza volante atacada una pequeña reducción de la resistencia, aunque en el caso de las muestras 5M, bien por la presencia de la ceniza volante sin atacar, o bien por las distintas características de la ceniza atacada en estas condiciones, los valores de resistencia son similares.

Estos resultados pueden tener que ver con el hecho de que durante el proceso de ataque la solución activadora extrae la sílice y alúmina reactivas, produciendo un defecto de sílice y alúmina en la ceniza volante atacada que podría afectar a las reacciones de geopolimerización. No obstante, habría que corroborar dicha hipótesis en un estudio de mayor alcance.

### V.5.3.1.2. Ensayos de lixiviación UNE-EN 12457-4 y USEPA TCLP

En la Tabla V.72 se muestran los resultados del pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado con geopolímeros de la ceniza volante parcialmente zeolitizada, comparados con los del sólido NaSil BFS (Tabla V.23).

**Tabla V.72. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo EAFD estabilizado usando geopolímeros de la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada**

	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
CV NaOH 2,5 M	12,4	1,14	4,46	1,29	≤0,01
CV KOH 2,5 M	12,1	0,25	1,41	4,86	≤0,01
CV NaOH 5 M/CV	12,3	8,16	2,15	7,43	≤0,01
CV KOH 5 M/CV	12,1	0,24	1,02	0,41	≤0,01
NaSil BFS	11,6	8,90	<13,0	2,70	0,2

Como puede observarse en esta tabla, las concentraciones de Cd en los lixiviados son muy bajas, encontrándose en todos los casos por debajo del límite de detección de la técnica analítica usada para su medida, lo que probablemente es una consecuencia de los elevados valores de pH de los lixiviados. Al comparar los nuevos geopolímeros obtenidos con la ceniza atacada con el sólido NaSil BFS preparado con la ceniza volante sin atacar, se observa que con la ceniza volante atacada las concentraciones de Zn, Pb y Cd son, en general, más bajas (a pesar de que tienen una mayor cantidad de residuo que la mezcla NaSil BFS), lo que en parte podría ser debido también al menor pH del lixiviado del geopolímero de la ceniza sin atacar. En general, la ceniza atacada con potasa parece comportarse mejor a los efectos de la lixiviación que la tratada con NaOH, y claramente la ceniza atacada con KOH 5 M, es la que produce los geopolímeros que proporcionan los mejores resultados de lixiviación en agua.

Las concentraciones de Pb medidas en estas muestras son, bastante menores que las medidas en la mayoría de todos los sistemas geopoliméricos estudiados, para idénticos valores de pH de los lixiviados EN 12457 (ver Figura V.25). En cambio, las concentraciones de Zn, Cr y Cd se pueden considerar similares.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en los sólidos de las cenizas parcialmente zeolitizadas en sistemas E/S convencionales (Tabla V.66) se observa una mejora muy importante en la lixiviación del cromo y también en la del Pb, y en general unos resultados ligeramente mejores en el resto de metales estudiados.

En la Tabla V.73 se muestran los valores de pH y la concentración de metales en los lixiviados TCLP de los sólidos del residuo EAFD estabilizado con geopolímeros de la ceniza volante atacada y también los del sólido NaSil BFS (Tabla V.22).

**Tabla V.73. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo EAFD estabilizado usando geopolímeros de la ceniza volante de Los Barrios parcialmente zeolitizada**

	pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Zn	Pb	Cr	Cd
CV NaOH 2,5 M	6,12	416	5,02	0,045	0,732
CV KOH 2,5 M	6,79	291	0,17	0,009	0,583
CV NaOH 5 M/CV	6,87	285	4,07	0,012	0,623
CV KOH 5 M/CV	7,11	179	0,71	0,005	0,349
NaSil BFS	6,68	528	10,7	≤0,05	2,000

Al comparar los dos tipos de geopolímeros se observa, de nuevo, una mejora en los niveles de Zn, Pb y Cd cuando se usa la ceniza parcialmente zeolitizada. También se aprecia claramente que el ataque de la ceniza con KOH parece dar mejores resultados que el ataque con NaOH. En particular, la mezcla KOH 5M, presenta la más baja lixiviación simultánea de los cuatro metales, como también ocurría en el caso de la lixiviación EN 12457.

La comparación entre los resultados de la lixiviación TCLP obtenidos en los geopolímeros de la ceniza de Los Barrios atacada o parcialmente zeolitizada y los generales mostrados en las Figuras VI.24-VI.27 muestra que los resultados obtenidos para la lixiviación del Zn se pueden considerar del mismo orden que los obtenidos en el caso de otros geopolímeros. La lixiviación del Pb varía mucho dependiendo de cual haya sido el agente alcalino atacante de la ceniza. Así, las muestras con la ceniza volante atacada con NaOH (CV NaOH 2,5M) son similares al resto, mientras que los resultados de las muestras con la ceniza atacada con KOH (CV KOH 2,5M) se pueden considerar bastante bajos. Los resultados obtenidos para el Cr se pueden considerar

también similares, aunque para algunos valores de pH del lixiviado son los más bajos de todos. En cambio, llaman la atención los bajos valores de la lixivabilidad del Cd. No se han observado niveles tan bajos, para los mismos pH en casi ninguna de las mezclas geopoliméricas estudiadas en esta tesis.

Finalmente, si se comparan estos resultados con los obtenidos en los sólidos convencionales de las cenizas parcialmente zeolitizadas (Tabla V.67) se aprecia un empeoramiento importante en la lixiviación del Zn, ya que el pH del lixiviado es neutro y con estos valores de pH se produce habitualmente un aumento de la lixivabilidad de este metal. En cambio, en relación al Cr, se puede observar una reducción de su lixivabilidad, cuando se usa el sistema geopolimérico.

En resumen, las bajas lixivabilidades de Pb y Cd observadas en algunas de estas mezclas, de forma semejante a lo observado en los sólidos E/S convencionales fabricados con una ceniza parcialmente zeolitizada, y el buen comportamiento lixivatorio de la mezcla de la ceniza atacada con KOH 5M en los dos ensayos de lixiviación analizados, EN 12457 y TCLP, un comportamiento que no suele ser frecuente en este tipo de sólidos E/S, permite albergar unas razonables esperanzas de optimización y mejora de la inmovilización de metales peligrosos como los estudiados para el residuo EAFD en matrices geopoliméricas, como consecuencia del pretratamiento alcalino de las cenizas.

## **V.6. ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN DE UN RESIDUO DE INCINERADORA DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS**

En este capítulo se describe la estabilización de un residuo de incineradora de residuos sólidos urbanos (residuo APC) mediante técnicas de E/S usando métodos geopoliméricos.

Para ver las posibilidades que ofrece el método de la geopolimerización en la E/S de otro residuo industrial peligroso bastante diferente del residuo EAFD, se ha hecho un estudio de lixiviación de mayor alcance que el realizado en el caso anterior, incluyendo otros elementos no estudiados previamente. Por su propia naturaleza, y por lo que se refiere a los componentes que le dan características de residuo peligroso, las cenizas de incineración de residuos urbanos pueden presentar una problemática mucho más amplia y variable de lo que ocurre en el residuo EAFD. Por ello, y dado que el destino previsible del residuo APC debe ser un vertedero de residuos, en el estudio de lixiviación llevado a cabo se han analizado en los lixiviados todos los elementos metálicos y semi-metálicos que aparecen regulados en la Directiva Europea de Vertederos de Residuos (EULFD).

### **V.6.1. E/S del residuo APC en matrices geopoliméricas**

La composición de las muestras preparadas para estudiar la Estabilización/Solidificación del residuo de incineradora APC mediante métodos geopoliméricos se muestra en la Tabla V.74. Como precursores geopoliméricos se han utilizado las cenizas procedentes de la Central Térmica de Los Barrios y las de Compostilla. Además, se han utilizado aditivos como la escoria de alto horno (BFS), metacaolín (MK) y caolín (K). Como solución activadora se ha empleado silicato potásico con una relación molar  $K_2O/SiO_2$  de 0,65. Como puede observarse en esta tabla los sólidos preparados con la ceniza volante de Compostilla necesitaron, en general, menos agua que los preparados con la ceniza de Los Barrios, para obtener

una pasta con buena manejabilidad. Hay que destacar además la menor proporción de residuo utilizada en estas mezclas (relación en peso CV/APC = 1,4/0,3), cuando se comparan con los sólidos E/S del residuo EAFD (CV/EAFD = 1,4/0,5). Durante las experiencias de preparación de pastas con el residuo APC se evidenció una falta total de tixotropía y de manejabilidad cuando la proporción del residuo era más elevada (CV/APC = 1,4/0,5), por lo que se decidió ensayar una cantidad de residuo menor. La cantidad de silicato potásico utilizada también ha sido mayor que la utilizada en los sólidos del residuo EAFD, porque así lo demandaba la mezcla para obtener una pasta manejable. Estas mayores dificultades para conseguir una pasta geopolimérica con las características adecuadas son posiblemente debidas a la alta concentración de inquemados del residuo APC, de un 24,2 % en peso.

**Tabla V.74. Composición de las mezclas del residuo APC estabilizado en matrices geopoliméricas**

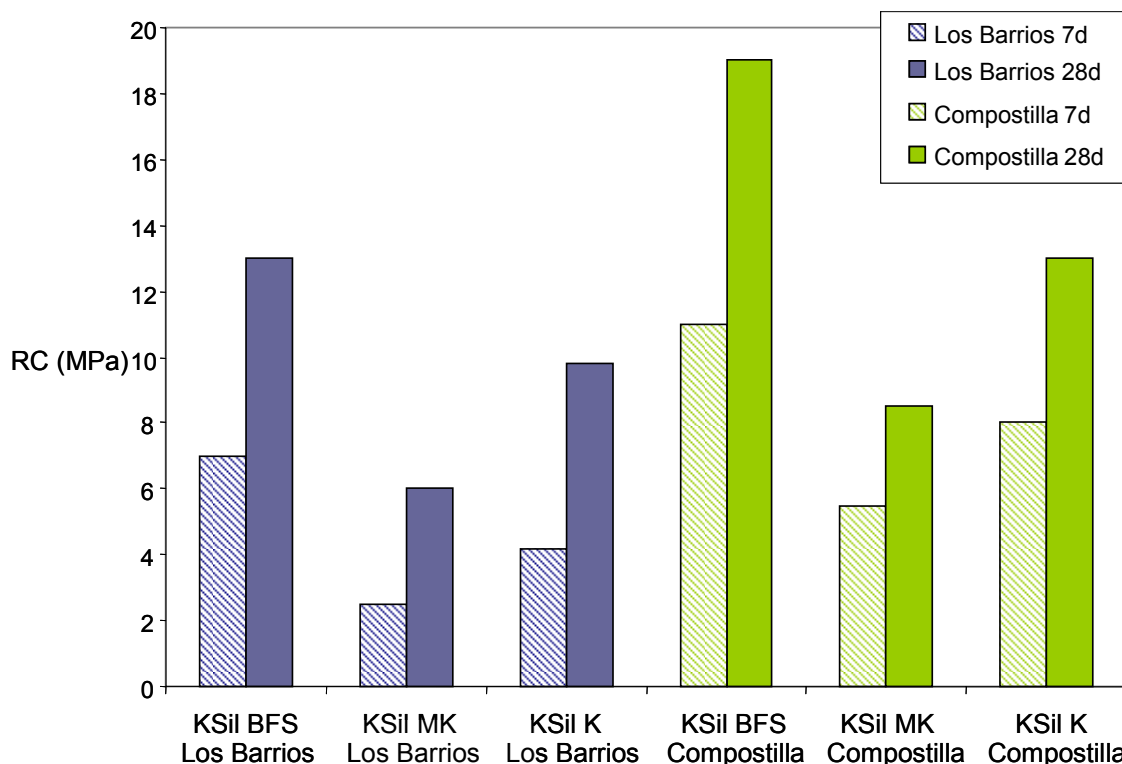
	Composición (proporción en peso)							
	Los Barrios	Compostilla	APC	KSil	BFS	MK	K	Agua
KSil BFS Los Barrios	1,4	-	0,3	1,9	0,3	-	-	0,02
KSil MK Los Barrios	1,4	-	0,3	1,9	-	0,3	-	0,02
KSil K Los Barrios	1,4	-	0,3	1,9	-	-	0,3	0,01
KSil BFS Compostilla	-	1,4	0,3	1,9	0,3	-	-	0,01
KSil MK Compostilla	-	1,4	0,3	1,9	-	0,3	-	0,01
KSil K Compostilla	-	1,4	0,3	1,9	-	-	0,3	0,01

Tras 7 y 28 días de curado a temperatura ambiente, los sólidos E/S obtenidos se sometieron al ensayo de resistencia a compresión (según norma ASTM D-1633-84). Los sólidos curados durante 28 días fueron sometidos además a diferentes ensayos de lixiviación (UNE-EN 12457-4, USEPA TCLP, NEN 7345 y GANC).

## V.6.2. Resistencia a compresión

Los valores de la resistencia a compresión de las probetas tras 7 y 28 días de curado al ambiente se detallan en la Figura V.37.

**Figura V.37. Resistencias a compresión del residuo APC estabilizado en distintas matrices**



Como se puede observar, todos los sólidos E/S cumplen ampliamente la resistencia a compresión mínima de 0,35 MPa requerida por la USEPA y la de 1 MPa establecida en la normativa de vertederos de residuos del Reino Unido. Además, se puede apreciar que en todos los casos la resistencia a compresión aumenta en el periodo comprendido entre 7 y 28 días.

Los sólidos E/S preparados con la ceniza de Compostilla presentan mayores valores de resistencia a compresión que los sólidos preparados con la ceniza de Los Barrios. Esta tendencia también se ha evidenciado en los geopolímeros de ambos tipos de cenizas (ver apartado V.2.4.2-Tabla V.19), aunque no ha sido así en el caso de los sólidos E/S del residuo EAFD obtenidos con ambas cenizas (ver apartado V.3.2.2-Tabla V.33). A los comentarios efectuados en ese último apartado, en relación a la mayor dificultad para la interpretación de este fenómeno debida a la presencia del residuo, hay que añadir el hecho antes comentado de la diferente relación CV/residuo utilizados en los casos con EAFD y APC.



En relación a los aditivos utilizados (BFS, MK y K), los mejores resultados mecánicos se han observado en los sólidos con la escoria de alto horno, seguidos por los de caolín y los peores han sido los sólidos E/S de metacaolín. La utilización de la escoria BFS en las mezclas geopoliméricas produce un incremento significativo de la resistencia a compresión, un hecho que también se ha observado en otros geopolímeros estudiados en esta tesis, posiblemente por su elevado contenido en calcio y por la posibilidad de formación del gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H) simultáneamente con el gel geopolimérico. Como se ha señalado, los sólidos E/S con caolín muestran unas mejores propiedades mecánicas que sus homólogos con metacaolín, lo que está de acuerdo con los datos publicados en la bibliografía (Van Jaarsveld et al., 1998, Van Jaarsveld et al., 2004).

### **V.6.3. Ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4**

En la Tabla V.75 se muestran los resultados del ensayo de lixiviación UNE-EN 12457-4 de los sólidos del residuo APC, estabilizado usando agentes geopoliméricos, curados durante 28 días al ambiente. Como se puede apreciar, todos los lixiviados EN 12457-4 son alcalinos con valores de pH comprendido entre 11,8 y 12,1.

Como puede verse también las concentraciones de los metales Co, Pb, Cr, Ni, Cu, Cd y Sn están por debajo del límite de detección de la técnica de análisis utilizada. En cambio, los elementos As, Mo, Zn, Sb, Se y V presentan unas concentraciones apreciables, siendo el As y el Sb los que presentan una mayor peligrosidad relativa.

Elementos que a menudo se encuentran en forma de oxianiones, tales como Sb, Se, As, Mo y V muestran concentraciones relativamente elevadas en los lixiviados de la mayoría de las mezclas. En general, el elemento más problemático en los sólidos geopoliméricos es el Sb (en parte por los bajos límites establecidos para este elemento), para el que unos pocos sólidos E/S superan, por poco, el límite para Residuos Peligrosos de la Directiva de Vertederos (EULFD) y la mayoría sobrepasa el límite para Residuos No Peligrosos.

Tabla V.75. pH y concentración de metales en los lixiviados EN 12457-4 del residuo APC estabilizado en matrices geopoliméricas

	pH	Concentración de metales (mg·kg <sup>-1</sup> )													
		As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Cd	Sn	Hg	Sb	Se	V
KSil BFS Los Barrios	11,9	4,8	3,8	1,7	≤ 1,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,3	≤ 0,4	4,0	5,8	15
KSil MK Los Barrios	12,0	2,4	2,3	1,0	≤ 1,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,3	≤ 0,4	0,4	5,4	14
KSil K Los Barrios	11,8	4,2	4,2	4,6	≤ 1,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,3	≤ 0,4	4,2	5,8	18
KSil BFS Compostilla	12,0	19	5,4	1,1	≤ 1,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,3	≤ 0,4	6,0	≤ 1,0	7,7
KSil MK Compostilla	12,1	17	4,6	2,4	≤ 1,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,3	≤ 0,4	5,8	≤ 1,0	8,1
KSil K Compostilla	12,0	23	6,0	6,0	≤ 1,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,3	≤ 0,4	6,0	≤ 1,0	9,4
Límites EULFD (RI)		0,5	0,5	4	0,5		0,5	0,4	2	0,04		0,01	0,06	0,1	
Límites EULFD (RNP)		2	10	50	10		10	10	50	1		0,2	0,7	0,5	
Límites EULFD (RP)		25	30	200	50		70	40	100	5		2	5	7	

En relación a la utilización de la ceniza de Los Barrios o la de Compostilla se evidencia que usando la ceniza de Los Barrios empeora la lixiviación de Se, mientras que la de Compostilla reduce los niveles de Se, pero incrementa los de As. Los estabilizados de ambas cenizas presentan en general en sus lixiviados EN 12457-4 cantidades apreciables de Sb y Mo. Con respecto a los aditivos utilizados, BFS, MK o K, se observa una ligera mejora de la lixiviación cuando se usa metacaolín y un empeoramiento cuando se usa caolín, mostrando la escoria de alto horno un comportamiento intermedio.

Como se puede apreciar, los cuatro metales analizados en el caso del residuo EAFD (Zn, Cr, Cd y Pb) no presentan ahora con este residuo APC ningún problema de liberación al medio en los sólidos E/S geopoliméricos, siendo sus concentraciones en los lixiviados EN-12457 apreciablemente bajas. Esto es especialmente notable en el caso de un residuo que, como se ha señalado en el apartado V.1.3 (ver Tabla V.5), presenta unos niveles de liberación de Pb elevados.

Por último, hay que mencionar que, como se puede apreciar en el estudio de lixiviación llevado a cabo para las propias cenizas (apartado V.1.1), la ceniza de Los Barrios (denominada entonces AICIA), es una de las que presenta un índice de lixiviabilidad de Se más elevado de todas (Tablas V.1-V.3), y en todos los casos superior al mostrado por la ceniza de Compostilla, por lo que no se puede descartar que una parte sustancial de la responsabilidad de la lixiviación de este elemento en los sólidos E/S de APC proceda de la ceniza.

#### **V.6.4. Ensayo de lixiviación TCLP**

En la Tabla V.76 se muestran los resultados del ensayo TCLP de los sólidos del residuo APC estabilizado usando agentes geopoliméricos y curados durante 28 días al ambiente. Como se puede apreciar, todos los lixiviados TCLP son ligeramente alcalinos, con valores de pH alrededor de 8,5, un pH que está dentro del rango de pH de mínima solubilidad de algunos de los metales estudiados.

Tabla V.76. pH y concentración de metales en los lixiviados TCLP del residuo APC estabilizado en matrices geopoliméricas

	pH	Concentración de metales (mg·L <sup>-1</sup> )													
		As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Cd	Sn	Hg	Sb	Se	V
KSil BFS Los Barrios	8,54	0,23	0,22	≤ 0,01	≤ 0,06	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,05	0,23	0,40
KSil MK Los Barrios	8,49	0,21	0,24	≤ 0,01	≤ 0,06	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,05	0,29	0,24
KSil K Los Barrios	8,41	0,27	0,25	≤ 0,01	≤ 0,06	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,05	0,31	0,21
KSil BFS Compostilla	8,78	0,98	0,27	≤ 0,01	≤ 0,06	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,05	1,19
KSil MK Compostilla	8,45	0,88	0,24	≤ 0,01	≤ 0,06	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,05	1,35
KSil K Compostilla	8,40	1,11	0,31	≤ 0,01	≤ 0,06	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,05	1,52
Límites USEPA		5		300	5		5			1		0,2		1	

Los contenidos de los elementos traza analizados en los lixiviados TCLP se han comparado con los límites propuestos por la USEPA para algunos de dichos elementos, sin que se haya observado en ningún caso que se superen los límites.

En general, la utilización de cualquiera de las dos cenizas proporciona resultados lixiviatorios similares, que, en general se pueden considerar excelentes. Sólo se observa una mejora de la concentración de As cuando se emplea la ceniza de Los Barrios (y un ligero empeoramiento en el nivel de Se) y una mejora en el Se y un pequeño incremento de las concentraciones de As, cuando se usa la ceniza de Compostilla (más o menos igual que en el caso de EN 12457). En cambio, el Sb, que no está regulado por USEPA, muestra unos valores de concentración muy bajos siempre, un comportamiento mucho mejor que el que se observa para la lixiviación en agua. En relación a los aditivos empleados, no se aprecian diferencias significativas entre la utilización de unos u otros.

### **V.6.5. Ensayo de lixiviación NEN 7345**

En la Tabla V.77 se muestran los valores de las concentraciones acumuladas (a 64 días) de los elementos analizados en los lixiviados NEN 7345 y los límites propuestos por el Decreto Holandés de Calidad del Suelo (DSQ) para algunos de ellos, en materiales de construcción moldeados.

Como se puede apreciar, todas las mezclas estudiadas muestran concentraciones de los elementos regulados en el lixiviado NEN 7345 por debajo de los límites del DSQ, salvo algunos de los sólidos de la ceniza de Los Barrios que sobrepasan ligeramente el límite del Se. En general, los resultados obtenidos son similares a los mostrados por los otros ensayos de lixiviación. En la normativa mencionada tampoco aparece regulado el Sb, pero en todo caso sus concentraciones en los lixiviados NEN 7345 han estado siempre por debajo del límite de detección.

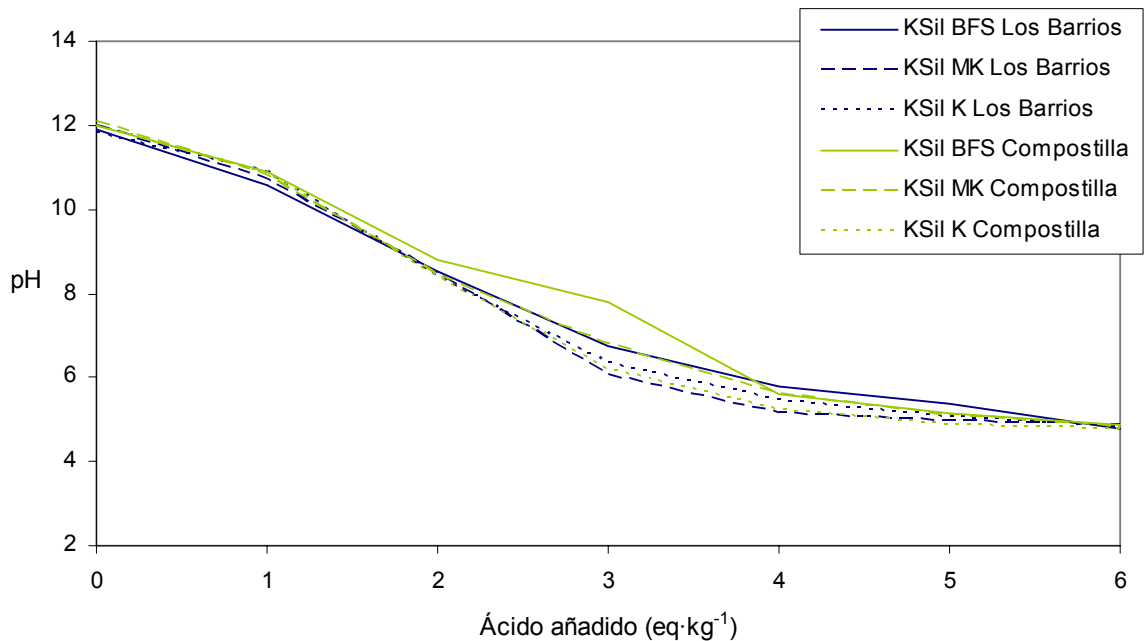
**Tabla V.77. Concentración acumulada a los 64 días de metales en los lixiviados NEN 7345 del residuo APC estabilizado en matrices geopoliméricas**

	Concentración acumulada (mg·m <sup>-2</sup> )													
	As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Cd	Sn	Hg	Sb	Se	V
KSil BFS Los Barrios	39	32,4	4,79	≤ 1,69	≤ 0,56	10,7	≤ 1,69	≤ 0,56	≤ 0,56	≤ 1,41	≤ 1,13	≤ 2,81	5,69	159
KSil MK Los Barrios	34	43,6	9,01	≤ 1,69	≤ 0,56	29,5	≤ 1,69	≤ 0,56	≤ 0,56	≤ 1,41	≤ 1,13	≤ 2,81	4,11	140
KSil K Los Barrios	40	37,2	7,24	≤ 1,69	≤ 0,56	26,4	≤ 1,69	≤ 0,56	≤ 0,56	≤ 1,41	≤ 1,13	≤ 2,81	5,38	151
KSil BFS Compostilla	158	43,9	12,4	≤ 1,69	≤ 0,56	5,35	≤ 1,69	≤ 0,56	≤ 0,56	≤ 1,41	≤ 1,13	≤ 2,81	≤ 1,41	68,1
KSil MK Compostilla	180	54,4	11,4	≤ 1,69	≤ 0,56	10,9	≤ 1,69	≤ 0,56	≤ 0,56	≤ 1,41	≤ 1,13	≤ 2,81	≤ 1,41	89,7
KSil K Compostilla	122	33,3	17,7	≤ 1,69	≤ 0,56	11,5	≤ 1,69	≤ 0,56	≤ 0,56	≤ 1,41	≤ 1,13	≤ 2,81	≤ 1,41	53,4
Límites DSQ	260	144	800	400		120			3,8		1,4		4,8	320

### V.6.6. Ensayo de lixiviación GANC

Finalmente, se ha llevado a cabo también un estudio de la capacidad de neutralización de los sólidos E/S geopoliméricos del residuo APC, utilizando el ensayo GANC. En la Figura V.38 se indican las curvas GANC correspondientes a las seis composiciones ensayadas. Como se puede apreciar todas las curvas son bastante parecidas y únicamente se puede observar una ligera diferencia en el caso de la mezcla KSil BFS de la ceniza de Compostilla para 3 eq·kg<sup>-1</sup>.

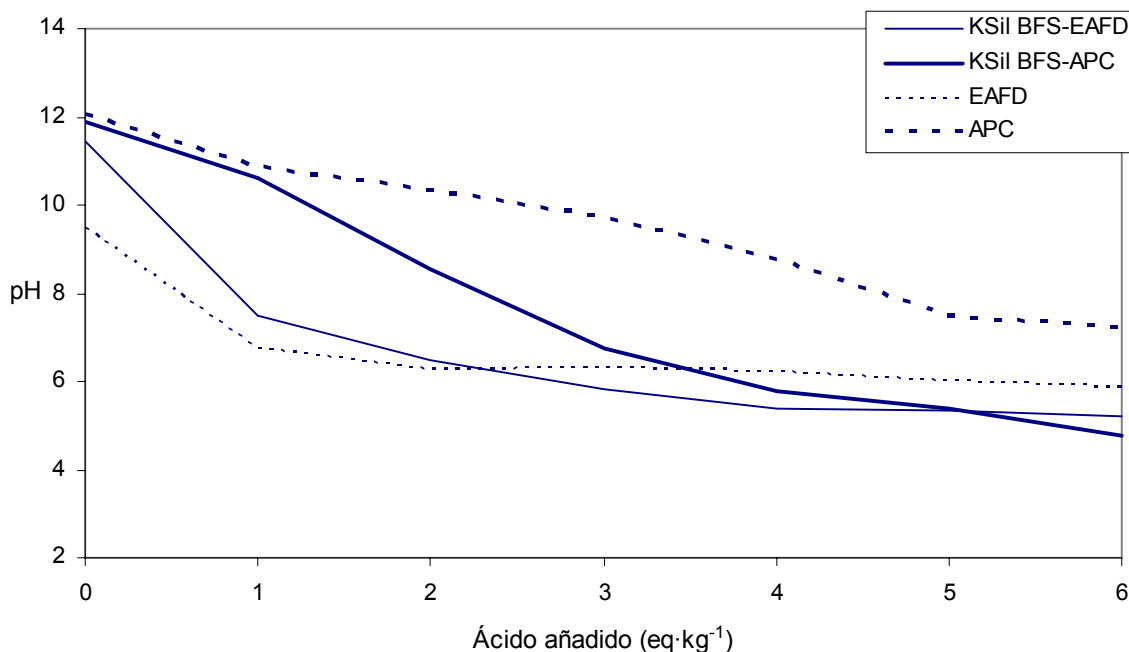
**Figura V.38. Curvas GANC del residuo APC estabilizado en distintas matrices**



Asimismo, utilizando este mismo ensayo de lixiviación se han comparado los comportamientos de sólidos E/S geopoliméricos homólogos de los dos residuos estudiados, EAFD y APC. Las curvas correspondientes se recogen en la Figura V.39. En la misma se puede apreciar la clara diferencia existente entre ambas, sobre todo para valores intermedios de ácido añadido (1-3 eq·kg<sup>-1</sup>), lo que se traduce en valores de pH de lixiviado diferentes en ensayos de lixiviación como el TCLP, lo que a su vez puede afectar a la lixivabilidad de algunos metales. En la misma figura se han incorporado los datos de las curvas GANC de los propios residuos, que justifican el comportamiento anterior, ya que la mayor alcalinidad manifestada por los sólidos KSil

BFS-APC se puede ver que es consecuencia de la alcalinidad del residuo APC, mucho mayor que la manifestada por el residuo EAFD.

**Figura V.39. Curvas GANC de los residuos APC y EAFD estabilizados y sin estabilizar**



Como se ha señalado ya anteriormente en relación a la E/S del residuo EAFD, la naturaleza de las cenizas volantes utilizadas como material fuente en la E/S con geopolímeros del residuo APC (Los Barrios y Compostilla) no parece tener una gran influencia en la estabilización conseguida.

### V.6.7. Lixiviación de metales en función del pH

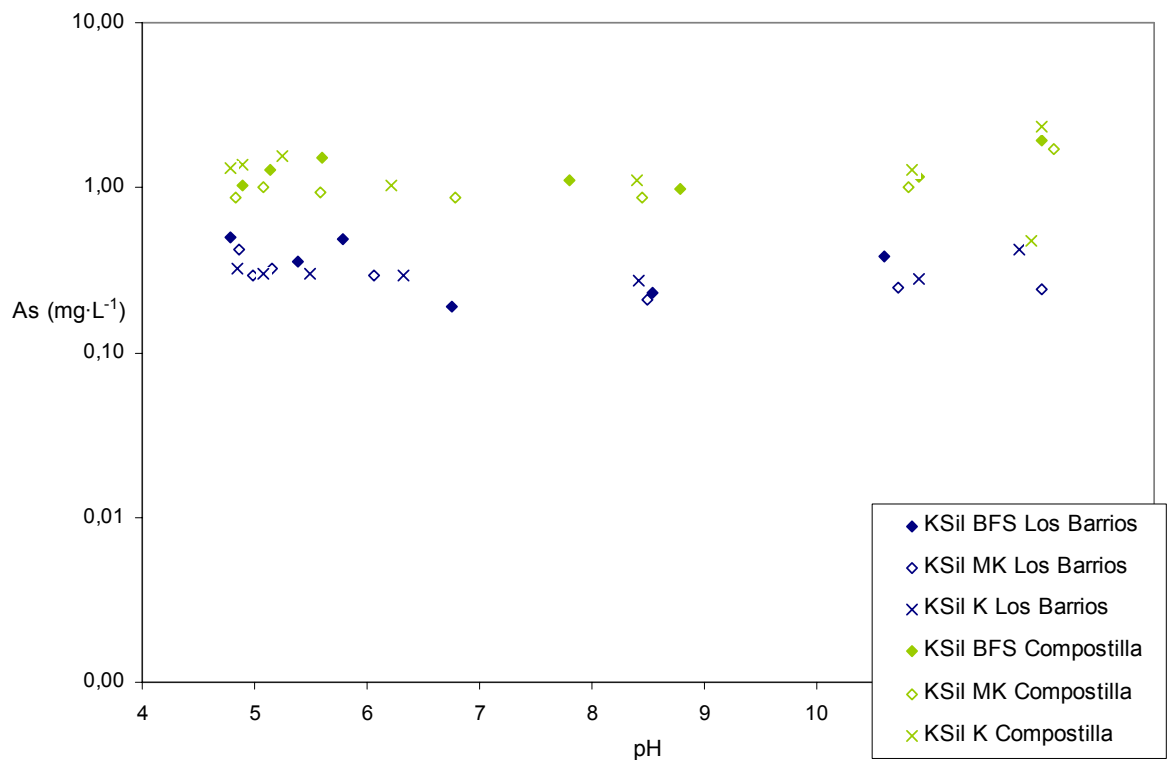
El ensayo GANC, además de ser útil para estudiar la alcalinidad de los sólidos E/S, ha servido también para obtener lixiviados de los sólidos estabilizados, a diferentes valores de pH, lo que, como en casos anteriores, ha permitido realizar un estudio de lixiviabilidad y pH. A la vista del comportamiento lixivatorio observado por los sólidos E/S del residuo APC en los ensayos EN 12457-4, TCLP y NEN 7345, se ha prestado especial atención a los elementos más problemáticos en este residuo, As, Se, Mo y Sb, para ver si se pueden extraer conclusiones respecto al comportamiento



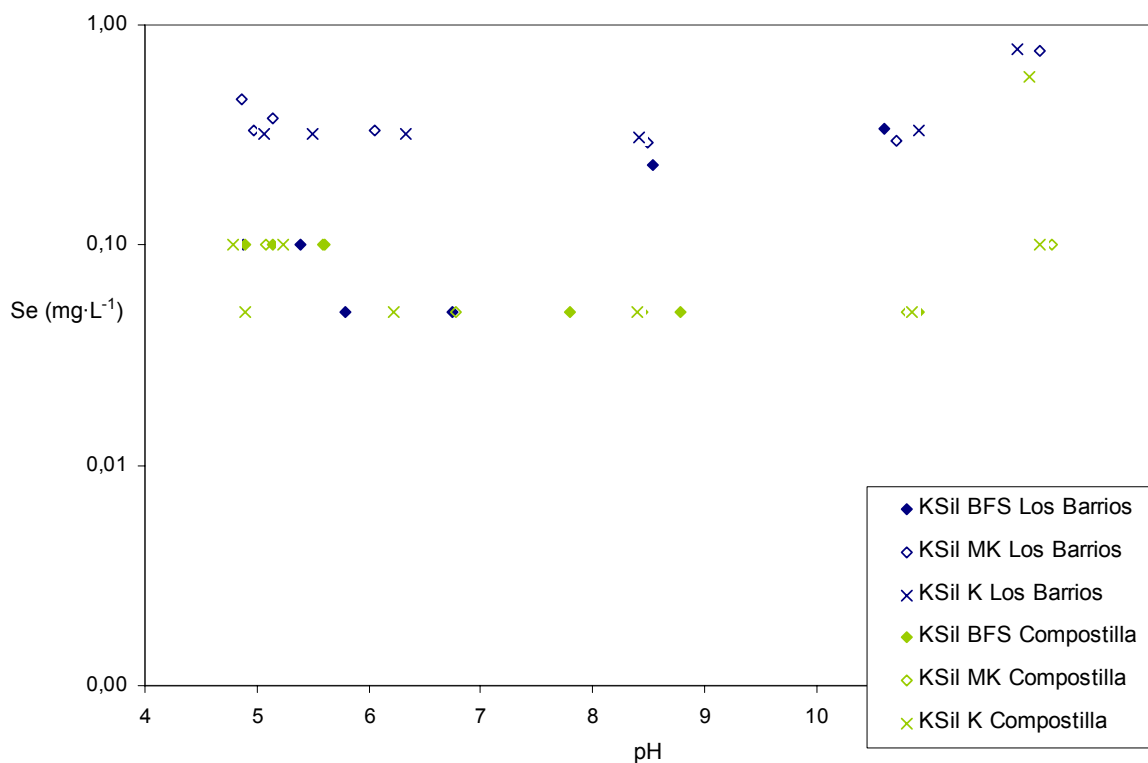
de dichos elementos y el grado de inmovilización alcanzado en las matrices geopoliméricas estudiadas.

En las Figuras VI.40 y VI.41 se muestran las concentraciones de As y Se para diferentes valores de pH en los lixiviados de los distintos sólidos geopoliméricos estudiados. No se han representado los valores para Sb, porque salvo en los puntos que se refieren a valores de pH claramente alcalinos (pH alrededor de 12), que son los correspondientes a la lixiviación en agua EN 12457, el resto siempre ha presentado concentraciones de este elemento por debajo del límite de detección. Puede afirmarse por tanto que la liberación del Sb de las matrices geopoliméricas estudiadas únicamente se producirá en condiciones fuertemente alcalinas, que habría que tratar de evitar.

**Figura V.40. Concentración de As frente al pH del lixiviado del residuo APC estabilizado en distintas matrices**



**Figura V.41. Concentración de Se frente al pH del lixiviado del residuo APC estabilizado en distintas matrices**



Por lo que respecta al As y Se, en ambos casos se puede observar un comportamiento muy similar y claramente diferente al manifestado por los metales estudiados anteriormente en la E/S del residuo EAFD, comportamiento posiblemente asociado a una especiación de los mismos en forma de oxianiones. En general, aunque en el caso del Se hay bastantes valores indeterminados, por encontrarse las concentraciones medidas por debajo del límite de detección, se puede considerar que los valores medidos de ambos elementos prácticamente permanecen constantes en todo el rango de pH. Un comportamiento similar se ha establecido también para el Mo, con valores de concentración con poca variación entre unos y otros, para cualquier pH de lixiviado.

La lixiviación de As es bastante compleja y su movilidad en sólidos se ve influenciada principalmente por las especies de As presentes, el pH de los lixiviados, la presencia de otros componentes, como por ejemplo ciertos óxidos de manganeso o de hierro o ciertas arcillas, y el potencial redox (Izquierdo y Querol, 2012). Las principales especies de As en suelos y en agua natural se refieren a formas de As (V) y As (III), siendo las formas del As trivalente ( $\text{As(OH)}_3$ ,  $\text{As(OH)}_2^-$ ,  $\text{AsO}_2\text{OH}^{2-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) las

especies más móviles, solubles y tóxicas. Los arseniatos se forman preferiblemente en ambientes aerobios, ricos en oxígeno disuelto, a pH alcalino, alto potencial redox y para contenidos reducidos de materia orgánica, mientras que la formación de As (III) se ve favorecida por las condiciones opuestas, típicamente en aguas subterráneas (Mohan y Pittman, 2007).

El selenio es un elemento fuertemente enriquecido en el carbón y en los productos de la combustión de carbón que, por esa razón pueden ser considerados como una fuente importante de este elemento (Dubikova et al., 2006). El Se (IV) parece ser la especie dominante en las cenizas volantes y sus lixiviados (Cornelis et al., 2008; Iwashita et al., 2005; Shah et al., 2008; Van der Hoek et al., 1994). Los selenitos y selenatos son relativamente móviles y muestran una solubilidad alta en comparación con otros elementos (Cornelis et al., 2008).

Aunque como se ha comentado anteriormente, la lixiviación de Se (y quizás otros) en buena medida, más que del residuo APC en sí, puede ser debida a las propias cenizas, en todo caso el estudio realizado evidencia que la estabilización de los dos semi-metales indicados y alguno más como el Mo, no depende de la alcalinidad de las matrices, como ocurre en el caso de metales como el Zn o el Cd. Por ello, la E/S de estos semi-metales en matrices geopoliméricas hace necesario un estudio de especiación más detallado para poder plantear otras vías de inmovilización de dichos elementos por precipitación, adsorción sobre determinadas fases sólidas o modificación de sus características redox.



**CONCLUSIONES**



## VI. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en esta tesis y la discusión de los mismos, se procede a enumerar las conclusiones que se desprenden del trabajo desarrollado.

### 1. GEOPOLÍMEROS

1.1. La resistencia a compresión de los geopolímeros de las dos cenizas estudiadas (Compostilla y Los Barrios) disminuye cuando disminuye el tamaño de partícula de la ceniza, en contra de lo que cabría esperar. Este comportamiento puede explicarse, por la menor cantidad de fase líquida requerida para preparar los geopolímeros de la ceniza original. Además, la ceniza original, al tener una composición más equilibrada entre fracciones finas y gruesas, podría acabar produciendo un geopolímero con mayor resistencia que el originado solo por las fracciones finas de la misma ceniza.

1.2. La resistencia a compresión de los geopolímeros se ve favorecida por la utilización de activadores alcalinos a base de silicatos, por las mayores temperaturas de curado y por la adición de escorias, siendo peor el comportamiento de la escoria metalúrgica que el de la de alto horno, probablemente debido a la mayor granulometría y menor reactividad de la primera.

1.3. La resistencia a compresión de los geopolímeros, en general, aumenta con el paso del tiempo, pero la tasa de aumento varía con las condiciones de curado, siendo máxima para algunas probetas curadas al ambiente o en atmósfera saturada. Por el contrario, las muestras curadas a 60 °C presentan unas resistencias a compresión elevadas a los 7 días, pero con el paso del tiempo el aumento de la resistencia es pequeño.

1.4. El estudio microscópico realizado a los geopolímeros ha puesto de manifiesto que la activación con silicatos produce un cambio mucho más profundo en la ceniza que el provocado por los hidróxidos, obteniéndose un material bastante más homogéneo y compacto.

1.5. El proceso de activación geopolimérica con silicatos solubles produce sólidos de más baja porosidad que el que se realiza con hidróxidos. Además la porosidad se ve reducida cuando se usan escorias, ya sea de alto horno o metalúrgicas, y cuando los geopolímeros se curan al ambiente, en lugar de a 60 °C.

1.6. Aunque del estudio porosimétrico realizado parecen deducirse algunas tendencias, no se ha observado una relación clara entre las propiedades mecánicas y la porosidad de los sólidos geopoliméricos preparados.

1.7. El grado de reacción de los geopolímeros depende principalmente del grado de reacción de los componentes de la mezcla y de la solución activadora utilizada. Además, para una formulación específica determinada, el mayor grado de reacción se obtiene cuando el geopolímero se cura en horno a 60 °C, condiciones de curado que, en general, se corresponden con los mayores valores de resistencia a compresión alcanzados para dicha formulación.

1.8. A pesar de lo anterior, no se ha observado ninguna relación de proporcionalidad directa bien definida entre resistencia a compresión y grado de reacción en el rango de tiempo estudiado. Mezclas geopoliméricas con grados de reacción similares pueden presentar diferentes comportamientos mecánicos, lo que parece indicar que dichos comportamientos, más que con el grado de reacción, están relacionados con la naturaleza y composición de los productos formados en el transcurso de la geopolimerización.

## **2. E/S DEL RESIDUO EAFD**

### ***En relación a la resistencia a compresión:***

2.1. Todos los sólidos E/S geopoliméricos cumplen la resistencia mínima requerida por la USEPA, de 0,35 MPa a los 28 días. También cumplen el límite de 1 MPa, para residuos estabilizados que se llevan a vertedero en Reino Unido. En general, los sólidos E/S preparados con cemento Pórtland (CPO) presentan una resistencia a compresión menor que los geopoliméricos.

2.2. La resistencia a compresión aumenta con el tiempo (entre 7 y 28 días) para la mayoría de los sólidos E/S, observándose los mayores incrementos en las muestras



curadas a temperatura ambiente. Además, los sólidos E/S geopoliméricos curados a 60 °C muestran mayores resistencias que aquellos curados a temperatura ambiente. El efecto de la temperatura de curado sobre la resistencia a compresión es mayor en los sólidos activados con soluciones de hidróxidos que en los activados con silicatos solubles.

2.3. Al contrario de lo que ocurre en los geopolímeros, la naturaleza del silicato soluble utilizado como activador, ya sea sódico o potásico, no ha producido diferencias significativas en la resistencia a compresión de los sólidos E/S.

***En relación a la lixiviación:***

2.4. Los sólidos E/S curados a 60 °C producen lixiviados EN 12457-4 con valores de pH menores que los lixiviados de los curados a temperatura ambiente. Además, cuando las probetas se curan a temperatura ambiente en un recipiente cerrado con una humedad del 100 %, los valores de pH de los lixiviados son más alcalinos que cuando el curado se hace al aire. Las razones de estos cambios obedecen a la distinta pérdida de la alcalinidad de las matrices geopoliméricas, provocada por las condiciones de curado.

2.5. La lixiviación en agua (EN 12457) de los sólidos E/S geopoliméricos del residuo EAFD produce menores cantidades lixiviadas de los cuatro metales estudiados (Zn, Pb, Cd y Cr) que la de los sólidos E/S homólogos del mismo residuo, cuando éste se estabiliza con aglomerantes convencionales de CPO y cal.

2.6. En general, las mezclas que presentan mejores resultados lixiviatorios en el ensayo UNE-EN 12457-4 son las curadas a temperatura ambiente. Esto se cumple para todos los metales excepto el Cr, para el que las muestras curadas a 60 °C poseen un mayor poder de retención de dicho elemento. Este comportamiento podría ser debido a una más favorable reducción del Cr hexavalente a Cr trivalente, al ser ésta una forma de cromo más fácilmente inmovilizable.

2.7. La lixiviableidad EN 12457 de los sólidos E/S geopoliméricos preparados con NaOH y KOH 8 M es bastante sensible a la temperatura de curado, siendo muy positivo el efecto del aumento de la temperatura de curado, con una reducción notable de la lixiviación de Zn, Pb y Cr.

2.8. Las cantidades lixiviadas de Zn, Pb y Cd, al someter los sólidos E/S al ensayo de lixiviación ácida TCLP, son despreciables en los sistemas con CPO y mucho más altas en los sistemas geopoliméricos. En cambio, en las muestras estabilizadas con cemento, cuando se utiliza otro ensayo de lixiviación ácida como el NEN 7341, se ha obtenido una fracción inmovilizada de Pb prácticamente nula.

2.9. La lixivabilidad TCLP de los sólidos E/S geopoliméricos preparados con NaOH y KOH 8 M también depende de la temperatura de curado, pero, al contrario de lo que ocurre en la lixiviación EN 12457, el efecto del aumento de la temperatura de curado en la lixiviación de los metales estudiados es ahora negativo.

2.10. Los sólidos que en general presentan en el ensayo de lixiviación de muestras monolíticas NEN 7345 los menores valores de las concentraciones acumuladas para todos los metales estudiados, son aquellos preparados con silicato potásico y escoria de alto horno.

2.11. Las lixivabilidades del Zn, Pb y Cd en los sólidos E/S, tanto en los geopoliméricos como en los convencionales, muestran una clara dependencia del pH del lixiviado, observándose que la mínima solubilización de dichos metales se produce cuando el pH del lixiviado se encuentra en la zona alcalina comprendida entre pH 8,5-10,5. Cualquier característica de los sólidos que haga que el pH del lixiviado se salga de dicho rango, tal como el curado a 60 °C, la utilización de caolín, o la disminución de la cantidad de escoria, influirá negativamente en la lixiviación TCLP.

Este comportamiento, asociado a una especiación de los metales en forma de óxido o hidróxido y al carácter anfótero de dichas formas, explica porque la lixiviación ácida TCLP produce un pH de lixiviado alcalino en los sistemas E/S convencionales—y por tanto una menor lixivabilidad—, mientras que el pH es neutro o ligeramente ácido en los lixiviados de los sólidos E/S geopoliméricos, menos alcalinos que los anteriores, con lo que las concentraciones lixiviadas aumentan.

2.12. A pesar de lo anterior, hay que destacar la baja lixivabilidad del Pb encontrada en los sólidos E/S geopoliméricos, para valores de pH del lixiviado similares a los de los sólidos E/S con cemento y cal, lo que podría indicar la existencia

en el caso de los geopolímeros de algún otro mecanismo de estabilización distinto al de la formación del hidróxido (óxido).

2.13. La lixiviación del Cr en los sólidos E/S también se ve influenciada por el pH, aunque en este caso se observan unas concentraciones diferentes para un mismo pH del lixiviado que no se dan en los casos de Zn, Cd y Pb. Además, para todo el rango de pH, las mezclas geopoliméricas presentan menores valores de la concentración de Cr en los lixiviados que las convencionales con CPO.

2.14. En el estudio de la estabilización de residuos simulados con Cr(III) y Cr(VI) se ha observado que en algunas condiciones se producen reacciones de oxidación de Cr (III) a Cr (VI) y reacciones inversas de reducción, que pueden afectar nítidamente a la lixivabilidad de este elemento. Este hecho pone de manifiesto la conveniencia de controlar el potencial redox en el seno de las matrices geopoliméricas, para garantizar la estabilización de elementos como el cromo y otros similares, presentes en muchos casos en forma de oxianiones, susceptibles de cambiar su especiación (y su estabilización) en función de las características redox y ácido-base existentes en la matriz del estabilizado.

2.15. A pesar de su mayor alcalinidad, los sólidos estabilizados con aglomerantes hidráulicos sufren una pérdida de la misma a lo largo del tiempo más significativa que los geopoliméricos, lo que parece indicar una mayor estabilidad de los geopolímeros en relación a las posibles reacciones que se puedan dar en los sólidos E/S con el paso del tiempo. Por tanto, para hacer frente a una lixiviación ácida a largo plazo de metales como los estudiados, quizás podría ser útil que las mezclas geopoliméricas tuviesen una mayor reserva de alcalinidad, lo que les proporcionaría un mejor comportamiento a corto plazo y su mantenimiento con el paso del tiempo.

2.16. En relación a los sólidos del residuo EAFD estabilizado con geopolímeros de la ceniza de Compostilla y su comparación con los sólidos homólogos de la ceniza de Los Barrios, la conclusión que se puede extraer es que las diferencias existentes entre unos sólidos y otros dependen más de los aditivos y las soluciones activadoras usadas que de las propias cenizas. Solo se ha podido apreciar una mayor alcalinidad en los sólidos E/S de la ceniza de Los Barrios que en los de Compostilla, lo que, para idénticas composiciones, se traduce en unos valores superiores del pH de sus

lixiviados, hecho que puede afectar a la lixiviabilidad de los metales anteriormente comentados.

2.17. En general, los resultados obtenidos en esta tesis ponen de manifiesto que casi cualquier ceniza volante de la combustión de carbón (o la combustión combinada con otro combustible auxiliar) en Centrales Térmicas puede ser utilizada en la E/S de residuos por vía geopolimérica. Prácticamente los únicos requisitos exigibles serían unos elevados contenidos de sílice y alúmina, con una importante proporción de fase amorfa, junto a un bajo contenido de inquemados.

2.18. El orden de mezcla de los componentes en la preparación de los sólidos E/S del residuo EAFD no produce diferencias significativas, ni en la resistencia a compresión, ni en la lixiviación de metales de los mismos.

2.19. Se ha comprobado que el sistema de E/S de residuos por vía geopolimérica desarrollado en el laboratorio puede ser implementado a una escala semi-industrial sin grandes dificultades.

2.20. Las resistencias a compresión obtenidas en las probetas correspondientes a las pruebas a mayor escala han resultado, en general, bastante superiores a las obtenidas a escala de laboratorio, lo cual da una idea de la importancia de la velocidad y el tiempo de agitación en la preparación de las pastas geopoliméricas y, en conclusión, de la importancia de la escala de trabajo.

2.21. En cambio, los resultados obtenidos en las pruebas de lixiviación de las probetas de sólidos E/S geopoliméricos obtenidos a mayor escala son bastante similares a los presentados por los sólidos E/S homólogos, preparados a escala de laboratorio.

### **3. E/S CON CENIZAS PARCIALMENTE ZEOLITIZADAS**

3.1. El empleo de la ceniza de Los Barrios atacada por vía hidrotérmica con KOH como material precursor en la síntesis de geopolímeros para la E/S del residuo EAFD, produce unos sólidos E/S cuyos resultados de lixiviación han sido los mejores de todos los obtenidos en esta tesis, especialmente en los casos del Pb y del Cd, lo que parece

indicar la existencia en estos casos de un mecanismo mejorado de estabilización de metales, como consecuencia de la zeolitización de la ceniza.

#### **4. E/S DEL RESIDUO APC**

4.1. Todos los sólidos E/S del residuo APC cumplen ampliamente la resistencia a compresión mínima de 1 MPa establecida en la normativa de vertederos de residuos del Reino Unido. Los sólidos E/S preparados con la ceniza de Compostilla presentan mayores valores de resistencia a compresión que los sólidos preparados con la ceniza de Los Barrios, posiblemente debido a la menor finura y porosidad de la ceniza de Compostilla.

4.2. A la vista del comportamiento lixiviatorio observado en los sólidos E/S del residuo APC en los ensayos EN 12457-4, TCLP y NEN 7345, se puede concluir que los elementos más problemáticos en este residuo son: As, Se, Mo y Sb. A pesar de ello, con la excepción del Sb, casi todos los sistemas geopoliméricos ensayados cumplen los límites de concentración de elementos en los lixiviados indicados en la Directiva Europea para Vertederos de Residuos No Peligrosos.

4.3. La lixiviabilidad de Mo, As y Se en el residuo APC muestra un comportamiento muy similar y claramente diferente al manifestado por los metales estudiados anteriormente en la E/S del residuo EAFD, comportamiento posiblemente asociado a una especiación de los mismos en forma de oxianiones, con valores de concentración independientes de la alcalinidad de las matrices. Por ello, la E/S de estos semi-metales en matrices geopoliméricas hace necesario un estudio de especiación más detallado para poder plantear otras vías de inmovilización para dichos elementos.

4.4. En resumen, los resultados obtenidos en la Estabilización /Solidificación de los dos residuos peligrosos estudiados en esta tesis, usando geopolímeros basados en cenizas volantes, evidencian las excelentes cualidades de las matrices geopoliméricas para conseguir un grado de inmovilización elevado de metales y otros elementos peligrosos, presentando ventajas sustanciales con respecto a otros sistemas tradicionales de E/S de residuos. Además, el estudio realizado ha puesto de manifiesto que los sistemas E/S geopoliméricos son susceptibles de optimización y

mejora para conseguir una mayor estabilización a largo plazo de los componentes peligrosos de los residuos.

## **5. TRABAJOS FUTUROS**

Tanto en el campo de la E/S de residuos peligrosos como en otros campos, el abanico de trabajos futuros, cuya realización se puede plantear tras la finalización de esta tesis es bastante amplio. Dentro de dichos trabajos se encuentran los siguientes:

5.1. Profundización en la estabilización de los metales principalmente estudiados en esta tesis (Zn, Pb, Cr y Cd) en distintas matrices geopoliméricas, considerando a los metales de forma individual en forma de residuos simulados, y en algún caso el mismo metal con una distinta especiación, tratando de optimizar la inmovilización de cada uno de los metales por separado.

5.2. Estudio de las posibilidades de utilización de sistemas E/S mixtos, combinando la tecnología convencional basada en aglomerantes hidráulicos, como CPO y cal, y la geopolimérica, para aprovechar las ventajas de ambos tipos de aglomerantes, la mayor alcalinidad de los aglomerantes hidráulicos y la estabilidad e integridad de los geopoliméricos.

5.3. Ampliación del estudio de la porosidad de los geopolímeros y la posible relación entre este parámetro y la resistencia mecánica de los mismos. También se debería estudiar más en profundidad la relación entre la porosidad de los sólidos E/S geopoliméricos y la inmovilización de metales peligrosos. El control de la porosidad de las mezclas geopoliméricas permitiría además plantear desarrollos en otros campos, como por ejemplo en el de la fabricación de filtros cerámicos geopoliméricos.

5.4. Estudio de la implantación de un proceso de Estabilización/Solidificación de residuos peligrosos a escala piloto, basado en la tecnología de la geopolimerización.

5.5. Estudio de la posible aplicación de los geopolímeros a la E/S de residuos peligrosos de naturaleza orgánica y a la inmovilización de otros residuos que contienen elementos peligrosos en forma de oxianiones.

## **BIBLIOGRAFÍA**





## VII. BIBLIOGRAFÍA

Al-Zaid. R.Z.; Al-Sugair. F.H.; Al-Negheimish. A.I. 1997. *Investigation of potential uses of electric-arc furnace dust (EAFD) in concrete*. Cement and Concrete Research 27 (2), 267–278.

Al-Zboon, K.; Al-Harabsheh, M. S.; Hani, F. B. 2011. *Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials 188 (1-3), 414-421.

Alonso, J.L.; Wesche, K. 1991. *Fly ash in concrete - Properties and Performance*. In: K, Wesche (Eds.). Report of Technical Committee 67-FAB. Use of Fly Ash in Building.

Anderson, M.; Jones, R.; McCarthy, M. 2008. *Established uses of combustion residues*. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications. Wiley and Sons Ltd. Chichester, England.

Anderson, A. 2008. *Combustion residues in heavy clayware building products*. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications. Wiley and Sons Ltd. Chichester, England.

Andini, S.; Cioffi, R.; Colangelo, F.; Ferone, C.; Montagnaro, F.; Santoro, L. 2010. *Characterization of geopolymer materials containing MSWI fly ash and coal fly ash*. In: Proceeding of the 12th International Ceramics Congress, Part H. Advances in Science and Technology. Stafa-Zuerich, Switzerland. Volumen 69, 123-128.

Andreola, F.; Barbieri, L.; Lancellotti, I.; Bignozzi, M. C.; Sandrolini, F. 2010. *New blended cement from polishing and glazing ceramic sludge*. International Journal of Applied Ceramic Technology 7, 546-555.

ASTM D-3682-78. Test for major and minor elements in coal and coke ash by the atomic absorption method.

ASTM C39/C39 M-05e2. Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens.

Arjuan, P.; Silbee, M.R.; Roy, D.M. 1997. *Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ash*. In: Proceedings of the 10th International Congress of the Chemistry of Cement. Gothenburg, Suecia. Volumen 3, 2-6.

Ahmaruzzaman, M. 2010. *A review on the utilization of fly ash*. Progress in Energy and Combustion Science 36, 327-363.

Asokan, P; Saxena, M.; Asolekar, S.R. 2005. *Coal combustion residues-environmental implications and recycling potentials*. Resources, Conservations and Recycling 43, 239-262.

Atkins, M.; Glasser, F.P.; Jack, J.J. 1995. *Zeolite P in cements: Its potential for immobilizing toxic and radioactive waste species*. Waste Management 15 (2), 127-135.

Badreddine, R.; Humez, A.-N.; Mingelgrin, U.; Benchara, A.; Meducin, F.; Prost, R. 2004. *Retention of trace metals by solidified/stabilized wastes: assessment of long-term metal release*. Environmental and Science Technology 38 (5), 1383-1398.

Bagosi, S.; Csetenyi, L.J. 1999. *Immobilization of caesium-loaded ion exchange resins in zeolite-cement blends*. Cement and Concrete Research 29, 479-485.

Bakharev, T. 2005-1. *Resistance of geopolymer materials to acid attack*. Cement and Concrete Research 35 (4), 658-670.

Bakharev, T. 2005-2. *Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing*. Cement and Concrete Research 35 (6), 1224-1232.

Bakharev, T. 2006. *Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing*. Cement and Concrete Research 36 (6), 1134-1147.

Bakker, M.G.; Turner, G.L.; Brown, P. 1996. *Studies of the mechanism of containment of a novel zeolite/cement medium for arsenic stabilization*. Fluid/Particle Separation Journal 9 (1), 26-31.

Ballester, P.; Hidalgo, A.; Mármol, I.; Morales, J.; Sánchez, L. 2009. *Effect of brief heat-curing on microstructure and mechanical properties in fresh cement based mortars*. Cement and Concrete Research 39, 573-579.

Bankowski, P.; Zou, L.; Hodges, R. 2004-1. *Reduction of metal leaching in brown coal fly ash using geopolymers*. Journal of Hazardous Materials 114 (1-3), 59-67.

Bankowski, P.; Zou, L.; Hodges, R. 2004-2. *Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash*. Minerals Engineering 17, 159-166.

Barbieri, L.; Lancellotti, I.; Michelazzi, M. 2010. *Stabilizing industrial wastes through geopolymerization processes*. Ceramica Informazione 485-486, 111-115.

Barth, E.F.; De Percin, P.; Arozarena, M.M.; Zieleniewski, J.L.; Dosani, M.; Maxey, H.R.; Hokanson, S.A.; Pryately, C.A.; Whipple, T.; Kravitz, R.; Cullinane, M.J.; Jones, L.W.; Malone, P.G. 1990. *Stabilization and solidification of hazardous wastes*, Noyes Data Corp. New Jersey.

Bell, J.L.; Gordon, M.; Kriven, W.M. 2005. *Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 26 (3), 407-413.

Bhowmick, A.; Ghosh, S. 2012. *Effect of synthesizing parameters on workability and compressive strength of Fly ash based geopolymer mortar*. International Journal of Civil and Structural Engineering 3 (1), 168-177.

Birat, J.P. 2000. *A future study analysis of the technological evolution of EAF by 2010*. La Revue de Métallurgie. Cahiers D'Informations Techniques. 97 (11). 1347-1363.

Blanco, F.; Garcia, P.; Mateos, P.; Ayala, J. 2000. *Characteristics and properties of lightweight concrete manufactured with cenospheres*. Cement and Concrete Research 30, 1715–1722.

Braymand-Morel, S.; Clastres, P.; Pellequer, A. 2000. *Mineralogical, hydraulic and mechanical characterisation of solidified and stabilised MSWI fly ash. Contribution of blast furnace slag*. In: G.R. Wooley, J.J.J.M. Goumans, P.J. Wainwright (Eds.). Waste Materials in Construction, Elsevier Science Ltd. 260-266.

Bridgeman, T.G.; Darvell, L.I.; Jones, J.M.; Williams, P.T.; Fahmi R.; Bridgewater A.V.; Barraclough, T.; Shield, I.; Yates, N.; Thain, S.C.; Donnison I.S. 2007. *Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops*. Fuel 86, 60–72

Catalan, L.J.J.; Merliere, E.; Chezick, C. 2002. *Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long-term environmental stability of natrojarosite waste treated by stabilization/solidification*. Journal of Hazardous Materials 94 (1), 63-88.

Catalfamo, P.; Di Pasquale, S.; Corigliano, F.; Mavilia, L. 1997. *Influence of the calcium content on the coal fly ash features in some innovative applications*. Resources, Conservation and Recycling 20, 119-125.

Chang, W.; Hong, S.; Park, J. 2001. *Effect of zeolite media for the treatment of textile wastewater in a biological aerated filter*. Process Biochemistry 37, 693-698.

Chen, Q.Y.; Tyrer, M.; Hills, C.D.; Yang, X.M.; Carey, P. 2009 (1). *Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review*. Waste Management 29, 390-403.

Cheng, T.W.; Chiu, J.P. 2003. *Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag*. Minerals Engineering 16, 205-210.

Chervonnyi, A.D.; Chervonnaya, N.A. 2003. *Geopolymeric agent for immobilization of radioactive ashes after biomass burning*. Radiochemistry 45 (2), 182-188.

Cioffi, R.; Maffucci, L.; Martone, G.; Santoro, L. 1998. *Feasibility of manufacturing building materials by recycling a waste from ion exchange process*. Environmental Technology 19 (11), 1145-1150.

Cioffi, F. 2008. *Reinforced materials: Fibres containing fly ash*. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications. Wiley and Sons Ltd. Chichester, England.

Cocke, D.L.; Mollah, M.Y.A., 1993. *Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms*. R.D. Spence (Eds.), Lewis, Boca Raton.

Conner, J.R. 1990. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. Van Nostrand-Reinhold. New York.

Conner, J.R.; Hoeffner, S.L. 1998. *Critical review of stabilisation/solidification technology*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 28 (4), 397-462.

Cornelis, G.; Johnson, C.A.; Van Gerven, T.; Vandecasteele, C. 2008. *Leaching mechanism of oxianionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes: a review*. Applied Geochemistry 23, 955-976.

Coté, P.L. 1986. *Contaminant leaching from cement based waste forms under acidic conditions*. Ph. D. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.

Cozzi, A.D.; Bannochie, C.J.; Burket, P.R.; Crawford, C.L.; Jantzen, C.M. 2011. *Immobilization of radioactive waste in fly ash based geopolymers*. In: Proceeding of the 4th World of Coal Ash Conference, a48/1-a48/9. Denver, Colorado, United States.

Criado, M.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Sobrados, I.; Sanz, J. 2008. *Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash*. Part II: 29Si MAS-NMR Survey Microporous and Mesoporous Materials 109 (1-3), 525-534.

Criado, M.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2010. *Alkali activation of fly ash*. Part III: *Effect of curing conditions on reaction and its graphical description*. Fuel 89, 3185-3192.

Cruells, M.; Roca, A.; Nuñez, C. 1992. *Electric arc furnace flue dusts: characterizations and leaching with sulphuric acid*. Hydrometallurgy 31, 213-231.

CSTEE, 2002. European Commission, Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE). *Risk to health from chromium VI in cement*. European Commission, Brussels, Belgium. 2002.

Daux, V.; Guy, C.; Advocat, T.; Crovisier, J.L.; Stille, P. 1997. *Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium*. Chemical Geology 14 (1-2), 109-126.

Davidovits. 1982. US Patent. 4 349 386.

Davidovits, J. 1988. *Soft mineralogy and geopolymers*. In: Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymers'88. Compiègne, Francia. Volumen 1, 19-23.

Davidovits, J. 1991. *Geopolymers: inorganic polymeric new materials*. Journal of Thermal Analysis 37, 1633-1656.

Davidovits, J. 1993. *From ancient concrete to geopolymers*. Arts et Metiers Mag 180, 8-16.

Davidovits, J. 1994. *Properties of geopolymers cements*. In: P. V. Krivenko (Eds.). Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes. Kiev, Ucrania. 131-149.

Davidovits, J.; Comrie, D. 1998. *Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposal*. In: J. Davidovits and J. Orlinski (Eds.). Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymers'88. Compaigne, Francia. Volumen 1, 125-134.

Davidovits, J. 1999. *Chemistry of geopolymeric systems, terminology*. In: Proceedings of 2nd International Conference Geopolymere'99. Saint-Quentin, Francia. 9-39.

Davidovits, J. 2002. *Environmentally driven geopolymer cement applications*. In: Proceedings of International Conference Geopolymer 2002. Melbourne, Australia.

Davidovits, J. 2007. *Fly ash-based geopolymers*. In: J. Davidovits (Eds.). Geopolymer chemistry and applications. 2nd Edition. Saint-Quentin, Francia. 275-306.

DBMD, 1995. The Building Materials Decree (Bouwstoffenbesluit) (nr.12689/165). The Netherlands Ministry of Housing. Spatial Planning and the Environment (VROM).

Deja, J. 2002. *Immobilization of  $Cr^{6+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  in alkali-activated slag binders*. Cement and Concrete Research, 32 (12), 1971-1979.

Diamond, S. 2000. *Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials*. Cement and Concrete Research 30, 1517-1525.

DSQ, 2007. Soil Quality Decree. (nº DJZ2007113029). The Netherlands Ministry of Housing. Spatial Planning and the Environment (VROM). 22 Noviembre de 2007

Dermatas, D.; Meng, X. 2003. *Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils*. Engineering Geology 70, 377-394.

Directiva del Consejo 91/156/CEE, de 18 de Marzo de 1991, relativa a los residuos.

Directiva del Consejo 2006/12/CE, de 5 de Abril de 2006, relativa a los residuos.

Directiva del Consejo 2000/76/CE, de 4 de Diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos.

Directiva del Consejo 2008/98/CE, de 19 de Noviembre de 2008, relativa a los residuos.

Donald, J.R.; Pickles, C.A. 1996. *Reduction of electric arc furnace dust with solid iron powder*. Canadian Metallurgical Quarterly 35 (3), 255-267.

Donatello, S.; Fernandez-Jimenez, A.; Palomo, A. 2012. *An assessment of Mercury immobilisation in alkali activated fly ash (AAFA) cements*. Journal of Hazardous Materials 213-214, 207-215.

Dubikova, M.; Jankowski, J.; Ward, C.R.; French, D. 2006. *Modelling element mobility in water fly ash interactions*. Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable Development. Research Report 61. <http://pandora.nla.gov.au/pan/64389/20080828-1328/www.ccsd.biz/publications/635.html>.

Duchesne, J.; Laforest, G. 2004. *Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders*. Cement and Concrete Research 34 (7), 1173-1177.

Dutra, A.J.B.; Paiva, P.R.P.; Tavares, L. M. 2006. *Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust*. Minerals Engineering 19, 478-485.

Duxson, P.; Lukey, G.C.; Separovic, F.; Van Deventer, J.S.J. 2005-1. *Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels*. Industrial and Engineering Chemistry Research 44 (4), 832-839.

Duxson, P.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. Mallicoat, S.W.; Kriven, W.M. 2005-2. *Microstructural characterization of metakaolin-based geopolymers*. Ceramics Transactions 165, 71-85.

Duxson, P.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2006-1. *Thermal evolution of metakaolin geopolymer: part 1-physical evolution*. Journal of Non-Crystalline Solids 352 (52-54), 5541-5555.

Duxson, P.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2006-2. *Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity*. Industrial and Engineering Chemistry Research 45 (23), 7781-7788.

Duxson, P.; Mallicoat, S.W.; Lukey, G.C.; Kriven, W.M.; Van Deventer, J.S.J. 2007-1. *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 292, 8-20.

Duxson, P.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2007-2. *The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'*. Cement and Concrete Research 37, 1590-1597.

Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Palomo, A.; Van Deventer, J.S.J. 2007-3. *Geopolymer technology: the current state of the art*. Journal of Materials Science 42, 2917-2933.

Eighmy, T.T.; Eusden Jr., J.D.; Krzanowski, J.E.; Domingo, D.S.; Staempfli, D.; Martin, J. R.; Erickson, P.M. 1995. *Comprehensive Approach towards Understanding Element Speciation and Leaching Behavior in Municipal Solid Waste Incineration Electrostatic Precipitator Ash*. Environmental Science and Technology 29 (3), 629-646.

EIPPCB 2001-1. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel.

EIPPCB 2001-2. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Reference Document on Best Available Techniques on Non Ferrous Metal Process.

EIPPCB 2006-1. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incinerator.

EIPPCB 2006-2. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Reference Document on Best Available Techniques for Waste Treatments Industries.

EIPPCB 2008. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel.

Ekaputri, J.J.; Maekawa, K.; Ishida, T. 2010. *The use of geopolymerization process for boron fixation in fly ash*. In: Proceedings in PRO 72-First International Conference on Advances in Chemically-Activated Materials, RILEM. 225-232.

Ensayo TCLP. US EPA, 1986. Test methods for evaluating solid wastes, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311 SW-846, Third edition. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

Ensayo UNE-EN 12457-4, 2003. Norma española UNE-EN 12457-4. Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 4: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 10 mm (con o sin reducción de tamaño). Julio 2003.

Ensayo NEN 7341, 1994. Leaching characteristics of soil, construction materials and wastes-leaching tests – determination of the availability of inorganic constituents for leaching from construction materials and waste materials. NNI (Dutch Standardization Institute), Delft, The Netherlands. 1994.

Ensayo NEN 7345, 1995. Leaching Characteristics of Soil and Stony Building and Waste Materials-Leaching test. Determination of the Leaching of Inorganic Components from Building and Monolithic Waste Materials with the Diffusion Test. NNI (Dutch Standardization Institute), Delft, The Netherlands. 1995.

Ensayo NEN 7375, 2005. Leaching Characteristics of Moulded or Monolithic Building and Waste Materials. Determination of Leaching of Inorganic Components with the Diffusion Test. The tank test. NNI (Netherlands Normalization Institute Standard), Delft, The Netherlands. 2005.

Environment Agency Guidance for waste destined for disposal in landfills, version 2. Interpretation of the waste acceptance requirements of the landfill (England and Wales) regulations (as amended). 2006. <http://www.environment-agency.gov.uk>.

EULFD. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste.

Federal Register, 1991. Land disposal restriction for electric arc furnace dust; Final rule. Rules and regulations. Federal Register, Volumen 56, nº 160, 1991. (Environmental Protection Agency, 40 CFR-261, 268 y 271).

Feng, D.; Tan, H.; Van Deventer, J.S.J. 2004. *Ultrasound enhanced geopolymerisation*. Journal of Materials Science 39 (2), 571-580.

Fernandez Bertos, M.; Simons, S.J.R.; Hills, C.D.; Carey, P.J. 2004. *A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>*. Journal of Hazardous Materials 112 (3), 193-205.

Fernández Pereira, C.; Rodríguez-Piñero, M.A.; Vale, J. 2001. *Solidification/Stabilization of electric arc furnace dust using fly ash. Analysis of the stabilization process*. Journal of Hazardous Materials B82 (2), 183-195.

Fernández Pereira, C.; Luna Galiano, Y.; Rodríguez-Piñero, M.A.; Vale, J.; Querol, X.; 2002. *Utilization of zeolitised coal fly ash as immobilising agent of a metallurgical waste*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, 305-310.

Fernández Pereira, C.; Luna Galiano, Y.; Rodríguez-Piñero, M.A.; Vale, J. 2007. *Long and short-term performance of a stabilized/solidified electric arc furnace dust*. Journal of Hazardous Materials 148 (3), 701-707.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, J. G.; Puertas, F. 1999. *Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour*. Cement and Concrete Research 29 (8), 1313-1321.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2003. *Characterization of fly ashes. Potencial reactivity as alkaline cements*. Fuel 82 (8), 2259-2265.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2005. *Mid-infrared spectroscopy studies of alkali-activated fly ash structure*. Microporous and Mesoporous Materials 86, 207-214.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Macphee, D.E.; Lachowski, E.E. 2005-1. *Fixing arsenic in alkali-activated cementitious matrices*. Journal of American Ceramic Society 88 (5), 1122-1126.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Macphee, D.E.; Lachowski, E.E. 2005-2. *Immobilization of cesium in alkaline-activated fly ash matrix*. Journal of Nuclear Materials 346 (2-3), 185-193.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, M. 2005-3. *Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model*. Cement and Concrete Research 35, 1204-1209.

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Sobrados, I.; Sanz, J. 2006-1. *The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes*. Microporous and Mesoporous Materials 91, 111-119.



Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, J. 2006-2. *Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators*. *Materiales de Construcción* 56 (281), 51-65.

Fernández-Jiménez, A.; de la Torre, A.G.; Palomo, A.; López-Olmo, G.; Alonso, M.M.; Aranda, M.A.G. 2006-3. *Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction*. *Fuel* 85, 1960-1969.

Fernández-Olmo, I.; Lasa, C.; Irabien, A. 2007. *Modeling of zinc solubility in stabilized/solidified electric arc furnace dust*. *Journal of Hazardous Materials* 144 (3), 720-724.

Ferreira, C.; Ribeiro, A.; Ottosen, L. 2003. *Possible applications for municipal solid waste fly ash*. *Journal of Hazardous Materials* 96 (2-3), 201-216.

Fischer, J.; Lorenz, W.; Bahadir, M. 1992. *Leaching behaviour of chlorinated aromatic compounds from fly ash of waste incinerators*. *Chemosphere* 25 (4), 543-552.

Fitch, J.R.; Cheeseman, C.R. 2003. *Characterisation of environmentally exposed cement-based stabilised/solidified industrial waste*. *Journal of Hazardous Materials* 101, 239-255.

Fletcher, R.A.; MacKenzie, K.J.D.; Nicholson, C.L.; Shimada, S. 2005. *The composition range of aluminosilicate geopolymers*. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (9), 1471-1477.

Fuoco, R.; Ceccarini, A.; Tassone, P.; Wei, Y.; Brongo, A.; Francesconi, S. 2005. *Innovative stabilization/solidification processes on fly ash from an incinerator plant of urban solid waste*. *Microchemical Journal* 79, 29-35.

Glasser, F.P. 1993. *Chemistry of cement-solidified waste forms*. *Chemistry and Microstructure of Solid Waste Forms*. Lewis Publishers. Chelsea, MI

Gebler, S.H.; Klieger, P. 1986. *Effect of Fly Ash on Physical Properties of Concrete*. ACI Special Publication (SP-91) on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. 1-50.

GEOASH: UNDERSTANDING AND MASTERING COAL FIRED ASHES GEOPOLYMERIZATION PROCESS IN ORDER TO TURN POTENTIAL INTO PROFIT (2004-2007). Research Fund for Coal and Steel of the European Community. RFC-CR-04005.

Glukhovskiy, V.D. 1959. *Soil silicates*. Gosstroyizdat. 154.

González, A.; Navia, R.; Moreno, N. 2009. *Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: current and innovative potential applications*. *Waste Management and Research* 27, 976-987.

Grivé, M.; Pérez G.; Cara G.; Colás E.; García D.; Morillo D.; Valiente M. 2011. *Evaluation of Cr (VI) mobility in cement pastes*. In: *Proceedings of the International Congress on the Chemistry of Cement. "Cementing a Sustainable Future"*. XIII ICCM Madrid, España.

Giergiczny Z.; Król A. 2008. *Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites*. Journal of Hazardous Materials 160 (2-3), 247-255.

Guo, X.; Shi, H. 2011. *Leaching behavior of heavy metals from the class C fly ash-based geopolymers*. Advanced Materials Research. Zuerich, Switzerland. 194-196 (Pt. 1, Advanced Engineering Materials, 798-801).

Hardjito, D.; Wallah, S.E; Sumajouw, D.M.J.; Rangan, B. V. 2004. *On the development of fly ash-based geopolymer concrete*. ACI Materials Journal 101, 467-472.

Havlík, T.; Vidor e Souza, B.; Bernardes, A.M.; Homrich, I.A.; Miskufová, A. 2006. *Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust*. Journal of Hazardous Materials B135, 311-318.

Haiying, Z.; Youcai, Z.; Jingyu, Q. 2007. *Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile*. Journal of Hazardous Materials 141 (1), 106-114.

Hebatpuria, V.M.; Arafat, H.A.; Bishop, P.L.; Pinto, N.G. 1999. *Leaching behaviour of selected aromatics in cement-based solidification/stabilization under different leaching tests*. Environmental Engineering Science 16 (6), 451-463.

Hermann, E.; Kunze, C.; Gatzweiler, R.; Kiebig, G.; Davidovits, J. 1999. *Solidification of various radioactive residues by geopolymer with special emphasis on long-term stability*. In: Proceedings of the 2nd International Conference Geopolymere`99. Saint-Quentin, Francia. 211-228.

Hills, C.D.; Sollars, C.J.; Perry R., 1993. *Ordinary Portland cement based solidification of toxic waste: The role of OPC reviewed*. Cement Concrete and Research 23, 196-212.

Hills, L.; Johansen, V.C. 2007. *Hexavalent Chromium in Cement Manufacturing: Literature Review*. SN2983, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA.

Hjelmar, O. 1996. *Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues*. Journal of Hazardous Materials 47 (1-3), 345-368.

Hjelmar, O.; Birch, H.; Hansen, J.B. 1999. *Development of a process for treatment of APC residues from MSW incinerators prior to landfilling*. In: T.H. Christensen, R. Cossu, R. Stegemann (Eds.). Proceedings of the Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, SARDINIA`99, Cagliari, Italy. Volumen I, 543-548.

Höller, H.; Wirsching, U. 1985. *Zeolite formation from fly ash*. Fortschritte der Mineralogie 63 (1), 21-43.

Huajun, Z.; Xiao, Y.; Zuhua, Z.; Sudong, H.; Yue, C. 2009. *Effect of slag dosage on compressive strength and pore structure of metakaolin-based geopolymeric cement*. Nanjing Gongye Daxue Xuebao, Ziran Kexueban 31 (2), 1-4

Huber, J.C.; Rocabois. P.; Faral. M.; Birat. J.P.; Patisson. F.; Ablitzer. D. 2001. *La formation des poussières dans un réacteur sidérurgique*. La Revue de Métallurgie. Cahiers D'Informations Techniques 4, 399-410.

IAWG. 1997. Municipal solid waste incinerator residues. Elsevier.

Isenburg, J.; Moore, M. 1992. *Generalized acid neutralization capacity test*. In: T.M. Gilliam and C.C. Wiles (Eds.). *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes 2*, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, PA. ASTM STP 1123. 361–377.

Izquierdo, M.; Querol, X. 2012. *Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview*. International Journal of Coal Geology 94, 54-66.

ISRIC. 1995. Procedures for soils analysis, Technical paper 9. International Soil Reference and Information Centre. FAO-UN. 9.1-9.13.

Iyer, R.S.; Scott, J.A. 2001. *Power station fly ash-a review of value-added utilization outside of the construction industry*. Resources, Conservation and Recycling 31, 217-228.

Izquierdo, M.; Moreno, N.; Font, O.; Querol, X.; Álvarez, E.; Antenucci, D.; Nugteren, H.; Luna, Y.; Fernández Pereira, C. 2008. *Influence of the co-firing on the leaching of trace pollutants from coal fly ash*. Fuel 87, 1958-1966.

Izquierdo, M.; Querol, X.; Phillipart, C.; Antenucci, D.; Towler, M. 2010. *The role of open and closed curing conditions on the leaching properties of fly ash-slag-based geopolymers*. Journal of Hazardous Materials 176 (1-3), 623-628.

Iwashita, A.; Sakaguchi, Y.; Nakajima, T.; Takanasi, H.; Ohki, A.; Kambara, S. 2005. *Leaching characteristic of boron and selenium for various coal fly ashes*. Fuel 84, 479-486.

Jain, N.; Garg, M. 2008. *Effect of Cr (VI) on the hydration behaviour of marble dust blended cement: Solidification, leachability and XRD analyses*. Constructing and Building Materials 22, 1851-1856.

Jin, M.; Huang, C.; Chen, L.; Sun, X.; Wang, L. 2011. *Immobilization of MSWI fly ash with geopolymers*. From Advanced Materials Research (Zuerich, Switzerland), 150-151(Pt. 2, Advances in Composites, 1564-1569).

Juan, R.; Hernández, S.; Andrés, J.M.; Querol, X.; Moreno, N. 2002. *Zeolites synthesized from fly ash: use as cationic exchangers*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, 299-304.

Jung, Y.J.; Chung, Y.C.; Shin, H.S.; Son, D.H. 2004. *Enhanced ammonia nitrogen removal using existen biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process*. Water Research 38, 347-358.

Kamon, M.; Katsum, T.; Sano, Y. 2000. *MSW fly ash stabilized with coal ash for geotechnical application*. Journal of Hazardous Materials 76, 265-283.

Kamseu, E.; Bignozzi, M. C.; Melo, U.C.; Leonelli, C.; Sglavo, V.M. 2013. *Design of inorganic polymer cements: Effects of matrix strengthening on microstructure*. Construction and Building Materials 38, 1135–1145.

Kang, H-J.; Ryu, G-S.; Koh, G-T.; Kang, S-T.; Park, J-J. 2011. *Relationship between microscopic structures and compressive strength of alkali-activated fly ash mortar*. Key Engineering Materials. 452-453 (Advances in Fracture and Damage Mechanics IX, 737-740).

Karlfeldt, K.; Steenari, B-M. 2007. *Assessment of metal mobility in MSW incineration ashes using water as the reagent*. Fuel 86 (12-13), 1983-1993.

Kavouras, P.; Kehagias, T.; Tsilika, I.; Kaimakamis, G.; Chrissafis, K.; Kokkou, S.; Papadopoulos, D.; Karakostas, T. 2007. *Glass-ceramic materials from electric arc furnace dust*. Journal of Hazardous Materials 139 (3), 424-429.

Khale, D.; Chaudhary, R. 2007. *Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review*. Journal of Materials Science 42 (3), 729-746.

Khalil, M.Y.; Merz, E. 1994. *Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers*. Journal of Nuclear Materials 211, 141-148.

Kirso, U.; Reinik, J.; Irha, N.; Urb, G.; Steinnes, E. 2010. *Sustainable development of oil shale processing: Synthesis and environmental challenges of oil shale wastes based geopolymers*. Abstracts of Papers, 239 th ACS National Meeting. San Francisco, California, United States, ENVR-222.

Klich, I.; Batchelor, B.; Wilding, L.P.; Drees, L. R. 1999. *Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized wastes*. Cement and Concrete Research 29 (9), 1433-1440.

Komnitsas, K.; Zaharaki, D. 2007. *Geopolymerization: A review and prospect for the minerals industry*. Minerals Engineering 20, 1261-1277.

Komnitsas, K. 2011. *Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities*. Procedia Engineering 21, 1023-1032.

Kourti, D.; Rani, A.; Deegan, D.; Boccaccini, A.R.; Cheeseman, C.R. 2010. *Production of geopolymers using glass produced from DC plasma treatment of air pollution control (APC) residues*. Journal of Hazardous Material 176, 704-709.

Kovalchuck, G.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2008. *Alkali activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry*. Materiales de Construcción 58 (291), 35-52.

Kriven, W.M.; Bell, J.L. 2004. *Effect of alkali choice on geopolymer properties*. Ceramic Engineering and Science Proceedings 25 (3-4), 99-104.

Kumar, S.; Kumar, R.; Alex, T.C.; Bandopadhyay, A.; Mehrotra, S.P. 2005. *Effect of mechanically activated fly ash on the properties of geopolymer cement*. In: Proceeding of the World Congress Geopolymer 2005. Saint-Quentin, Francia. 113-116.

Kumpiene, J.; Lagerkvist, A.; Maurice, C. 2008. *Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review*. Waste Management 28, 215-225.

Laforest, G.; Duchesne, J. 2006-1. *Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel*. Journal of Hazardous Materials B135, 156-164.

Laforest, G.; Duchesne, J. 2006-2. *Stabilization of electric arc furnace dust by the use of cementitious materials: Ionic competition and long-term leachability*. Cement and Concrete Research 36, 1628-1634.

LaGrega, M.D.; Buckingham, P.L.; Evans, J.C. 1996. *Gestión de residuos tóxicos: tratamiento, eliminación y recuperación de suelos*. McGraw Hill.

Lancellotti, I.; Kamseu, E.; Michelazzi, M.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Leonelli, C. 2010. *Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash*. Waste Management 30, 673-679.

Lange, L.C.; Hills, C.D.; Poole, A.B. 1996-1. *The influence of mix parameters and binder choice on the carbonation of cement solidified wastes*. Waste Management 16 (8), 749-756.

Lange, L.C.; Hills, C.D.; Poole, A.B. 1996-2. *The effect of accelerated carbonation on the properties of cement-solidified waste forms*. Waste Management 16 (8), 757-763.

Lange, L.C., Hills, C.D., Poole, A.B. 1996-3. *Preliminary investigation into the effects of carbonation on cement-solidified hazardous wastes*. Environmental Science and Technology 30, 25-30.

Lange, L.C., Hills, C.D.; Poole, A.B. 1997. *Effect of carbonation on properties of blended and non-blended cement solidified waste forms*. Journal of Hazardous Materials 52, 193-212.

Lasa, M<sup>a</sup> Cristina. 2007. *Estudio y modelado de la solubilidad de metales pesados en polvo de acería estabilizado/solidificado con cemento Portland*. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. España.

Law, S.L.; Lowry, W.F.; Snyder, J.G.; Kramer, G.W. 1983. *Characterization of steel-making dusts from electric arc furnaces*. Report of Investigations 8750. United States Department of the Interior. Bureau of Mines. Pittsburgh. PA.

Leclerc, N.; Meux, E.; Lecuire, J. 2002. *Hydrometallurgical extraction of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride*. Journal of Hazardous Materials B91, 257-270.

Lee, J.H. 1997. *Treatment of municipal landfill leachates using artificial zeolite*. Fuel and Energy Abstracts 38 (6), 445-445.

Lee, W.K.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-1. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based concretes. Cement Concrete Research 32 (4), 577-584.

Lee, W.K.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-2. *Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 211 (1), 49-66.

Lee, S.T.; Lee, J.H.; Koh, K.T.; Ryu, G.S.; Jung, H.S.; Kim, D.S.; Hwang, J.N.; Kim, H.J. 2010. *Microstructural observations of fly ash-based geopolymer composites with different curing conditions*. In: Proceedings in PRO 72-First International Conference on Advances in Chemically-Activated Materials, RILEM. 155-161.

Leonelli, C.; Perera, D. S.; Melo, U. C.; Lemougna, P. N.; Kamseu, E. 2009. *Investigation of volcanic ash based geopolymers as potential building materials*. Interceram 58, 136-140.

Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. BOE número 96 de 22 de abril de 1998.

Ley 7/2007 de 9 de julio de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental. BOJA número 143 de 20 de julio de 2007.

Ley 22/2011, de 28 de julio, de Residuos. BOE número 181 de 29 de julio de 2011.

Li, X. D.; Poon, C. S.; Sun, H.; Lo, I. M. C.; Kirk, D. W. 2001. *Heavy metal speciation and leaching behaviour in cement based solidified/stabilized waste materials*. Journal of Hazardous Materials A 82, 215-230.

Li, Z.; Liu, S. 2007. *Influence of Slag as Additive on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer*. Journal of Material in Civil Engineering 19 (6), 470-474.

Li, K. L.; Jiang, L. H.; Cai, Y. B. 2010. *Investigation on heavy metal and radioactive metal solidification by geopolymer materials*. In: Proceedings in PRO 72-First International Conference on Advances in Chemically-Activated Materials, RILEM. 233-241.

Lin, C-F.; Hsi, H-C. 1995. *Resource Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis of Zeolite-like Materials*. Environmental Science and Technology 29, 1109-1117.

Lin, C.F.; Lo, S.S.; Lin, H.Y.; Lee, Y. 1998. *Stabilization of Cadmium Soils Using Synthesized Zeolite*. Journal of Hazardous Materials 60, 217-226.

Lin, K.L.; Wang, K.S.; Lin, C.Y.; Lin, C.H. 2004. *The hydration properties of pastes containing municipal solid waste incinerator fly ash slag*. Journal of Hazardous Materials 109 (1-3), 173-181.

Ling, Y.; Hui-Sheng, S. 2004. *Leaching behaviors of heavy metals in MSWI fly ash and the immobilization mechanism of cement*. Jianzhu Cailiao Xuebao 7 (1), 76-80.

Liu, Y.; Zheng, L.; Li, X.; Xie, S. 2008. *SEM/EDS and XRD characterization of raw and washed MSWI fly ash sintered at different temperatures*. Journal of Hazardous Materials 162 (1), 161-173.

Liu, S-F.; Wang, P-M. 2010. *Mechanism of immobilization of nickel by fly ash geopolymers*. Jianzhu Cailiao Xuebao 13 (5), 665-668.

Llorente M.J.F.; Garcia, J.E.C. 2006. *Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature*. Fuel 85, 1273–1279.

Lloyd, R.R.; Provis, J.L.; Smeaton, K.J.; Van Deventer, J.S.J. 2009. *Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion*. Microporous Mesoporous Materials 126, 32–39.

López, F. A.; López-Delgado, A. 2002. *Enhancement of Electric Arc Furnace Dust by Recycling to Electric Arc Furnace*. Journal of Environmental Engineering 128 (12), 1169-1174.

Lothenbach, B.; Winnefeld, F.; Alder, C.; Wieland, E.; Lunk, P. 2007. *Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research 37, 483-491.

Luna Galiano, Y.; Otal, E.; Vilches, L.F.; Vale, J.; Querol, X.; Fernández-Pereira, C. 2007. *Use of zeolitised coal fly ash for landfill leachate treatment: A pilot plant study*. Waste Management 27, 1877-1883.

Lyon, R.E.; Balaguru, P.N.; Foden, A.; Sorathia, U.; Davidovits, J.; Davidovits, M. 1997. *Fire-resistant aluminosilicate composites*. Fire Materials 21 (2), 67-73.

Lundtorp, K.; Jensen, D.L.; Sorensen, M.A.; Morgensen, E.P.B. 1999. *Stabilization of APC-Residues with FeSO<sub>4</sub>*. In: T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegemann (Eds.). Proceeding in the Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, SARDINIA'99. Cagliari, Italy. Volumen I, 549-556.

Machado, J.; Brehm, F.A.; Mendes, C.A.; dos Santos, C.A.; Faria, A.C.; Marimon, J.B. 2006. *Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust*. Journal of Hazardous Materials 136 (3), 953-960.

Machado, F.; dos Reis, J. M.; da Cunha, C. J. 2008. *Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust*. Journal of Hazardous Materials 154 (1-3), 417-425.

Madani, A.; Aznar, A.; Sanz, J.; Serratosa, J.M. 1990. *Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites: influence of thermal preactivation*. Journal of Physical Chemistry 94 (2), 760-5.

Mallow, W.A. 1999. *Fixation of Hazardous Wastes and Related Products*. 1999. United States Patent 5976244.

Malviya, R.; Chaudhary, R. 2006. *Factors affecting hazardous waste solidification / stabilization: a review*. Journal of Hazardous Materials B137, 267-276.

Mangialardi, T. Paolini. A.E.; Poletti. A.; Sirini. P. 1999. *Optimization of the solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementitious matrices*. Journal of Hazardous Materials B70, 53-70.

Mangialardi, T. 2003. *Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilisation process*. Journal of Hazardous Materials B98, 225-240.

Masia, A.A.T.; Buhre, B.J.P.; Gupta R.P.; Wall, T.F. 2007. *Use of TMA to predict deposition behaviour of biomass fuels*. Fuel 86, 2446–2456.

Mattigod, S.V.; Danphat, R.; Eary, L.E.; Ainsworth, C.C. 1990. *Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: I. Review of the major elements*. Journal of Environmental Quality 19, 188-201.

McCarthy, G.J.; Hazte, D.J.; Bender, J.A. 1992. *Synthesis, crystal, chemistry and stability of ettringite, a material with potencial applications in hazardous waste immobilization*. In: Proceedings of Material Research Society Symposium 245, 129-140.

Meng, L-F.; Zheng, J-R. 2010. *Chemical speciation of Pb<sup>2+</sup> solidified by geopolymer based on fly ash*. Guisuanyan Tongbao 29 (5), 1031-1035.

Metroke, T. L.; Henley, M. V.; Hammons, M. I. 2010. *Effect of curing conditions on the porosity characteristics of metakaolin-fly ash geopolymers*. In: Proceedings of Ceramic Engineering and Science. Volumen 31 (10, Strategic Materials and Computational Design), 11-15.

Mikhail, S. A.; Turcotte, A. M.; Aota, J. 1996. *Thermoanalytical study of EAF dust and its vitrification product*. Thermochemica Acta 287 (1), 71-79.

Mohan, D.; Pittman, C.U. 2007. *Arsenic removal from water-wastewater using adsorbent-A critical review*. Journal of Hazardous Materials 142, 1-53.

Moon, D.H.; Dermatas, D. 2007. *Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils Under modified semi-dynamic leaching conditions*. Journal of Hazardous Materials 141, 388-394.

Moreno, N.; Querol, X.; Ayora, C. 2001-1. *Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters*. Environmental Science and Technology 35, 3526-3534.



Moreno, N.; Querol, X.; Ayora, C.; Alastuey, A.; Fernández Pereira, C.; Janssen, M. 2001-2. *Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash*. Journal of Environmental Engineering 127, 994-1002.

Moreno, N.; Querol, X.; Alastuey, A.; García, A.; López, A.; Ayora, C. 2001-3. *Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash*. In: Fly Ash Utilization Symposium 2001. Lexington, Kentucky, Estados Unidos.

Moreno, N. 2002. *Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña y Consejo Superior de Investigaciones científicas. España.

Moudilou, E.; Cassat, P.; Rousseau, F.; Germaneau, B. 2011. *Hexavalent chromium release mechanisms due to Portland clinker mineralogy*. In: Proceedings of the International Congress on the Chemistry of Cement. "Cementing a Sustainable Future". XIII ICCM Madrid, España.

Muñiz-Villarreal, M.S.; Manzano-Ramírez, A.; Sampieri-Bulbarela, S.; Ramón Gasca-Tirado, J.; Reyes-Araiza, J.L.; Rubio-Ávalos, J.C.; Pérez-Bueno, J.J.; Apatiga, L.M.; Zaldivar-Cadena, A.; Amigó-Borrás, V. 2011. *The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer*. Materials Letters 65, 995–998.

Nemecek, J.; Smilauer, V.; Kopecky, L.; Nemeckova, J. 2010. *Nanoidentation of alkali-activated fly ash*. Transportation Research Record, 2141. Nanotechnology in Cement and Concrete 1, 36-40.

Nugteren, H. W.; O, M. B.; Witkamp, G-J.; Kreutzer, M. T. 2011. *Coal fly ash activated by waste sodium aluminate solutions as an immobilizer for hazardous waste*. In: Proceedings of 4 th World of Coal Ash Conference. Denver, Colorado, United States. a14/1-a14/10.

Nyirenda, R.L. 1991. *The processing of steelmaking flue-dust: A review*. Minerals Engineering 4 (7-11), 1003-1025.

Nyirenda, R.L.; Lugtmeijer, A.D. 1993. *Ammonium carbonate leaching of carbon steelmaking dust. detoxification potential and economic feasibility of a conceptual process*. Minerals Engineering 6 (7), 785-797.

Oelkers, E.H.; Schott, J.; Devidal, J.L. 1994. *The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions*. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 2011-2024.

Oh, J.E.; Monteiro, P.J.M.; Jun, S.S.; Choi, S.; Clark, S.M. 2010. *The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers*. Cement and Concrete Research 40, 189-196.

Okada, K.; Ooyama, A.; Isobe, T.; Kameshima, Y.; Nakajima, A.; MacKenzie, K.J.D. 2009. *Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications*. Journal of European Ceramic Society 29, 1917–1923

Orden MAM/304/2002 de clasificación de residuos peligrosos.

Otal, E.; Vilches, L.F.; Moreno, N.; Querol, X.; Vale, J.; Fernández Pereira, C. 2005. *Application of zeolitised coal fly ashes to the depuration of liquid wastes*. Fuel 84, 1440-1446.

Palacios, M.; Palomo, A. 2004. *Alkali-activated fly ash matrices for lead immobilisation: a comparison of different leaching test*. Advances in Cement Research 16, 137-144.

Palomo, A.; Blanco-Varela, M.T.; Granizo, M.L. Puertas, F.; Vazquez, T.; Grutzeck, M.W. 1999-1. *Chemical stability on cementitious materials based on metakaolin*. Cement and Concrete Research 29 (7), 997-1004.

Palomo, A.; Grutzeck, M.W.; Blanco-Varela, M.T. 1999-2. *Alkali-activated fly ashes. A cement for the future*. Cement and Concrete Research 29 (8), 1323-1329.

Palomo, A.; López de la Fuente, J.I. 2003. *Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous waste. Part II. Stabilisation of boron*. Cement and Concrete Research 33 (2), 281-288.

Palomo, A.; Palacios, M. 2003. *Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous waste. Part II. Stabilisation of chromium and lead*. Cement and Concrete Research 33 (2), 289-295.

Palomo, A.; Alonso, S.; Fernández-Jiménez, A.; Sobrados, I.; Sanz, J. 2004. *Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products*. Journal of the American Ceramic Society 87 (6), 1141-1145.

Pandey, B.; Kinrade, S.D.; Catalan, L.J.J. 2012. *Effects of carbonation on the leachability and compressive strength of cement-solidified and geopolymer-solidified synthetic metal wastes*. Journal of Environmental Management 101, 59-67

Park, D.; Lin, S-H.; Lee, H.W.; Park, J.M. 2008. *Mechanism and kinetics of Cr (VI) reduction by waste slag generated from iron making industry*. Hydrometallurgy 93, 72-75.

Park, S-S.; Kang, H-Y. 2006. *Strength and microscopic characteristics of alkali-activated fly ash-cement*. Korean Journal of Chemical Engineering 23(3), 367-373.

Pelino, M.; Karamanov, A.; Pisciella, P.; Crisucci, S.; Zonetti, D. 2002. *Vitrification of electric arc furnace dusts*. Waste Management 22 (8), 945-949.

Peña Penilla, R.; Guerrero Bustos, A.; Goñi Elizalde S. 2006. *Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash*. Fuel 85 (5-6), 823-832.

Perera, D.S.; Blackford, M.G.; Vance, E.R.; Hanna, J.V.; Finnie, K.S.; Nicholson, C.L. 2004. *Geopolymers for the immobilization of radioactive waste*. Materials Research Society Symposium Proceedings 824, 607-612.

Perera, D.S.; Vance, E.R.; Aly, Z.; Davis, J.; Nicholson, C.L. 2006. *Immobilization of Cs and Sr in geopolymers with Si/Al molar ratio of approximately 2*. Ceramic Transactions 176, 91-96.

Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J. 2001. *Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers*. Minerals Engineering 14 (3), 289-304.

Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-1. *Characterization of fly ash-based geopolimetric binders activated with sodium aluminate*. Industrial and Engineering Chemistry Research 41, 4242-4251.

Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-2. *Effect of silicate pH on the microstructural characteristic of waste-based geopolymers*. International Journal of Mineral Processing 66, 121-143.

Pickles, C.A. 2009. *Thermodynamic modelling of the multiphase pyrometallurgical processing of electric arc furnace dust*. Minerals Engineering 22 (11), 977-985.

Polettini, A.; Pomi, R.; Sirini, P.; Testa, F. 2001. *Properties of Portland cement-stabilised MSWI fly ashes*. Journal of Hazardous Materials B88, 123-138.

Poon, C. S.; Peters, D.J.; Perry, R.; Barnes, P.; Barker, A.P. 1985. *Mechanisms of metal stabilization by cement based fixation processes*. The Science of the Total Environment 41, 55-71.

Poon, C.S. 1989. *A critical review of evaluation procedures for stabilization/solidification processes*. Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes, ASTM STP 1033. P. L., Coté and T. M., William (Eds.). 114-124.

Pourbaux, M. 1966. *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solution*. Pergamon Press, Oxford.

Provis, J.L.; Duxson, P.; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C. 2005-1. *The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology*. Chemical Engineering Research and Design 83 (7), 853-860.

Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J.; 2005-2. *Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A re-examination of existing results*. Chemistry of Materials 17, 3075-3075.

Provis, J. L.; Rose, V.; Bernal, S. A.; Van Deventer, J. S. J. 2009. *High-resolution nanoprobe X-ray fluorescence characterization of heterogeneous calcium and heavy metal distributions in alkali-activated fly ash*. Langmuir 25 (19), 11897-11904.

Provis, J.L., Van Deventer, J.S.J., 2009. (Eds) *Geopolymers. Structures, processing, properties and industrial applications*. Woodhead publishing. Cambridge, UK.

Provis, J. L.; Myers, R. J.; White, C. E.; Rose, V.; Van Deventer, J. S. J. 2012. *X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders*. Cement and Concrete Research 42, 855–864.

Puertas, F.; Martínez-Ramírez, S.; Alonso, A.; Vázquez, T. 2000. *Alkali activated fly ash/slag cements: strength behaviour and hydration products*. Cement and Concrete Research 30 (10), 1625–1632.

Querol, X.; Plana, F.; Alastuey, A.; López-Soler, A. 1997-1. *Synthesis of Na-zeolites from fly ash*. Fuel 76, 793-799.

Querol, X.; Alastuey, A.; López-Soler, A.; Plana, F.; Andrés, J.M.; Ferrer, P.; Juan R.; Ruiz, C.R. 1997-2. *A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis*. Environmental Science and Technology 31 (9), 2527-2533.

Querol, X.; Umaña, J.C.; Plana, F.; Alastuey, A.; López-Soler, A.; Medinaceli, A.; Valero, A.; Domingo, M.J.; García-Rojo, E. 2001. *Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications*. Fuel 80, 857-865.

Querol, X.; Moreno, N.; Umaña, J.C.; Alastuey, A.; Hernández, E.; López-Soler, A.; Plana, F. 2002. *Synthesis of zeolites from coal fly ash: An overview*. International Journal of Coal Geology 50, 413-423.

Querol, X.; Alastuey, A.; Moreno, N.; Álvarez-Ayuso, E.; García-Sánchez, A.; Cama, J.; Ayora, C.; Simón, M. 2006. *Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash*. Chemosphere 62, 171-180.

Querol, X.; Moreno, N. 2008. Zeolites. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). *Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications*. Wiley and Sons Ltd, (2008) Chichester, England.

Quian, G.; Cao, Y.; Chui, P.; Tay, J. 2006. *Utilization of MSWI fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge*. Journal of Hazardous Materials B129, 274-281.

Quina, M.J.; Bordado, J.C.; Quinta-Ferreira, R.M. 2008. *Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview*. Waste Management 28, 2097-2121.

Ramezaniapour, A.A.; Malhotra, V.M. 1995. *Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or sílica fume*. Cement and Concrete Composites 17, 125-133.

Rangan, B. V.; Hardjito, D.; Wallah, S. E.; Sumajouw, D. M. J. 2005. *Studies on fly ash-based geopolymer concrete*. In J. Davidovits (Eds.). *Proceeding of the World Congress Geopolymer*. Saint-Quentin, Francia. 133-137.

Rapazote, J. G.; Laginhas, C.; Teixeira-Pinto, A. 2011. *Development of building materials through alkaline activation of construction and demolition waste (CDW)-Resistance to acid attack*. Advances in Science and Technology 69, 159-163.

Razzel, W.E. 1990. *Chemical fixation, solidification of hazardous waste*. Waste Management and Research 8 (2), 105-111.

Real Decreto 833/1988, de 20 de Julio, por el que se aprueba el reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, básica de residuos tóxicos y peligrosos.

Real Decreto 363/1995, de 10 de Marzo, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas.

Real Decreto 952/1997, de 20 de Junio, por el que se modifica el Reglamento para la Ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, aprobado mediante Real Decreto 833/1988, de 20 de julio. BOE número 160 de 5 de julio de 1997.

Real Decreto 134/1998 (Andalucía), de 23 de Junio, por el que se aprueba el Plan de Gestión de Residuos Peligrosos de Andalucía. BOJA 91, de 13-08-98.

Real Decreto 99/2004 (Andalucía), de 9 de Marzo, por el que se aprueba la revisión del Plan de Gestión de Residuos Peligrosos de Andalucía. BOJA 91, de 13-08-98.

Real Decreto 99/2004 (Andalucía), de 9 de Marzo, Plan de Prevención y Gestión de Residuos Peligrosos de Andalucía 2004-2010.

Real Decreto 7/2012 (Andalucía), de 10 de Febrero, Plan de Prevención y Gestión de Residuos Peligrosos de Andalucía 2011-2020.

Rémond, S.; Pimienta, P.; Bentz, D.P. 2002. *Effects of the incorporation of Municipal Solid Waste Incineration fly ash in cement pastes and mortars: I. Experimental study*. Cement and Concrete Research 32 (2), 303-311.

Richard, F.C.; Bourg, A.C. 1991. *Aqueous geochemistry of chromium: A review*. Water Research 25, 807-816.

Ríos, C.A.; Williams, C.D.; Roberts, C.L. 2008. *Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites*. Journal of Hazardous Materials 156, 23-35.

Rodríguez, J.J.; Irabien, A. 1999. *Los residuos peligrosos. Caracterización, tratamiento y gestión*. Editorial Síntesis.

Rodríguez-Piñero, M. 1996. *Estudio de las aplicaciones de las cenizas volantes a la estabilización-solidificación de residuos industriales*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, España.

Rodríguez-Piñero, M.; Fernández Pereira, C.; Ruiz de Elvira Francoy, C.; Vale Parapar, J.F. 1998. *Stabilization of a chromium-containing solid waste: immobilization of hexavalent chromium*. Journal of the Air and Waste Management Association 48, 1093-1099.

Rose, V.; Provis, J.L.; Bernal, S.A.; Holt, M.V.; Winars, R.P.; Maser, J.; Van Deventer, J.S.J. 2010. *High-resolution nanoprobe X-ray fluorescence characterization of heterogeneous calcium and heavy metal distributions in alkali-activated fly ash*. From Abstracts of Papers, 239th ACS National Meeting, San Francisco, California, United States, GEOC-43.

Ruiz, O.; Clemente, C.; Alonso, M.; Alguacil, F.J. 2007. *Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO*. Journal of Hazardous Materials 141 (1), 33-36.

Shah, P.S.; Prince, V.; Nelson, P.F. 2008. *Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions*. Fuel 87, 1859-1869.

Shi, C.; Stegemann, J.A.; Caldwell, R.J. 1995-1. *Quality analysis/quality control tests for field stabilization/solidification-1. Dry cementing additives*. Waste Management 15 (4), 265-270.

Shi, C.; Stegemann, J.A.; Caldwell, R.J. 1995-2. *Quality analysis/quality control tests for field stabilization/solidification—2. Untreated waste, sodium silicate solution and solidified waste*. Waste Management 15 (7), 507-513.

Shi, C. 1996. *Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortar*. Cement and Concrete Research 26, 1789-1799.

SIES. 1997. *Stabilization and solidification*. Studies in Environmental Science 67, 763-790.

Shigemoto, N.; Shirakami, K., Hirano, S.; Hayashi, H. 1992. *Preparation and characterization of zeolites from coal ash*. Nippon Kagaku Kaishi. 484-492.

Shigemoto, N.; Hayashi, H.; Miyaura, K. 1993. *Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction*. Journal of Materials Science 28, 4781-4786.

Shirley, R.; Black, L. 2011. *Alkali activated solidification/stabilization of air pollution control residues and co-fired pulverized fuel ash*. Journal of Hazardous Materials 194, 232-242.

Silvestrim, T.; Martin, J.; Rostami, H. 1999. *Geopolymeric fly ash cement*. In: Proceedings of the 2nd International Conference Geopolymere'99. Saint-Quentin, Francia. 107-108.

Sindhunata; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C.; Xu, H. 2006-1. *Effect of curing temperature and silicate concentration on fly ash-based geopolymerization*. Industrial and Engineering Chemistry Research 45, 3559-3568.

Sindhunata. 2006-2. *The mechanisms and kinetics of fly ash based geopolymerization*. Ph.D. Thesis of University of Melbourne. Australia.

Singh, P.S.; Trigg, M.; Burgar, I.; Bastow, T. 2005. *Geopolymer formation processes at room temperature studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR*. Materials Science and Engineering A 396 (1-2), 392-402.

Singh, T.S.; Pant, K.K. 2006. *Stabilization/solidification of arsenic containing solid wastes using Portland cement, fly ash and polymeric materials*. Journal of Hazardous Materials B131, 29-36.

Singh, I.B.; Chaturvedi, K.; Morchhale, R.K.; Yegneswaran, A.H. 2007. *Thermal treatment of toxic metals of industrial hazardous wastes with fly ash and clay*. Journal of Hazardous Materials 141, 215-222.

Sloss, L.L.; Smith, I.M.; Adams, D.M.B. 1996. *Pulverized coal ash – requirements for utilization*. IEA Coal Research. Londres. UK.

Smilauer, V.; Hlavacek, P.; Skvara, F.; Sulc, R.; Kopecky, L.; Nemecek, J. 2011. *Micromechanical multiscale model for alkali activation of fly ash and metakaolin*. Journal of Materials Science 46 (20), 6545-6555.

Smith, R.L. 1991. *Procedure for evaluating coal fly ash for use in waste stabilization/solidification*. In: Proceedings of the 9th International Ash Use Symposium. GS-7162. Orlando, Florida, Estados Unidos. Volumen 2. 30-1/30-15.

Sofi, M.; Van Deventer, J.S.J.; Mendis, P.A.; Lukey, G.C. 2007. *Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs)*. Cement and Concrete Research 37 (2), 251-257.

Sofilic, T.; Rastovcan-Mioc, A.; Cerjan-Stefanovic, S.; Novosel-Radovic, V.; Jenko, M. 2004. *Characterization of steel mill electric-arc furnace dust*. Journal of Hazardous Materials B109, 59-70.

Sorensen, M.A.; Stackpoole, M.; Bender-Koch, C.; Bordia, R.; Benjamin, M.M.; Christensen, T.H. 2000. *Thermal treatment of iron oxide stabilized APC residues from waste incineration and the effect on heavy metal binding*. In: G.R. Wooley, J.J.J.M. Goumans and P.J. Wainwright (Eds.). Waste Materials in Construction, Elsevier Science Ltd. 281-286.

Spears, D.A. 2000. *Role of clay minerals in UK coal combustion*. Applied Clay Science 16, 87-95.

Spence, R.D.; Shi, C. 2005. *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*. CRC Press.

Steenbruggen, G.; Hollman, G.G. 1998. *The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products*. Journal of Geochemical Exploration 62, 305-309.

Stegemann, J.A.; Caldwell, R.J.; Schilling, P.J.; Shi, C. 1997. *Variability of field solidified waste*. Journal of Hazardous Materials 52 (2-3), 335-348.

Stegemann, J.A.; Roy, A.; Caldwell, R.J.; Schilling, P.J.; Tittsworth, R. 2000. *Understanding environmental leachability of electric arc furnace dust*, Journal of Environmental Engineering 126, 112–120.

Srivastava, S.; Chaudhary, R.; Khale, D. 2008. *Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash*. Journal of Hazardous Materials 153 (3), 1103-1109.

Swanepoel, J.C.; Strydom, C.A. 2002. *Utilization of fly ash in a geopolymeric material*. Applied Geochemistry 17, 1143-1148.

Tavor, D.; Wolfson, A.; Shamaev, A.; Shvarzman, A. 2007. *Recycling of industrial wastewater by its immobilization in geopolymer cement*. Industrial Engineering Chemistry Research 46, 6801-6805.

Tavor, D.; Meyohas, T.; Ronen, S.; Wolfson, A. 2010. *Recycling of industrial wastewater by its immobilization in geopolymer cement*. From Advances in Science and Technology 69. In F. Delogu and G. Mulas (Eds.). Proceedings of the 12th International Ceramics Congress, Part H. Stafa-Zuerich, Switzerland. 180-185.

Temuujin, J.; Van Riessen, A.; Williams, R. 2009. *Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes*. Journal of Hazardous Materials 167 (1-3), 82-88.

Thompson, A. 2008. *The current and future nature of combustion ashes*. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications. Wiley and Sons Ltd, Chichester, England.

Thy, P.; Jenkins, B.M.; Grundvig, S.; Shiraki, R.; Leshner, C.E. 2006. *High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes*. Fuel 85, 783-795.

Uchida, T.; Itoh, I.; Harada, K. 1996. *Immobilization of heavy metals contained in incinerator fly ash by application of soluble phosphate—Treatment and disposal cost reduction by combined use of “High Specific Surface Area Lime”*. Waste Management 5/6 16, 475-481.

UE, 2001. Decisión de la Comisión 2001/118/CE, de 16 de Enero de 2001 por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE en lo que se refiere a la lista de residuos.

UNE-EN 197-1. 2000. Cemento. Parte 1. Composición, especificaciones y criterios de conformidad para cementos comunes.

UNE-EN 83492 EX. Septiembre, 1996. Adiciones al hormigón. Escorias granuladas molidas de alto horno. Determinación del contenido de cloruros.

Vadillo, L.; López, C.; González, J.; González, A.; Navarro, E.; Vazquez, A. 1995. *Manual de reutilización de residuos de la industria minera siderometalúrgica y termoeléctrica*. Instituto Tecnológico Geominero de España.



Vale, J.F., Ruiz de Elvira Franco, C., Rodríguez-Piñero, M., Salvador, L., Fernández Pereira, C. 1998. *Stabilization/solidification of hazardous metallic wastes: prediction of leach test performance to optimize S/S mixtures*. Waste Management Research 16 (2), 175-182.

Valls, S.; Vázquez, E. 2001. *Accelerated carbonation of sewage sludges-cement-sands mortars and its environmental impact*. Cement and Concrete Research 31 (9), 1271-1276.

Van der Hoek, E.E.; Bonouvie, P.A.; Comans, R.N.J. 1994. *Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: Relevance for leaching processes*. Applied Geochemistry 9, 403-412.

Van der Sloot, H.A.; Heasman, L.; Quevauviller, Ph. 1997. *Harmonization of leaching extraction test*. Studies in Environmental Science 70. Elsevier. 1997.

Van Deventer, J.S.J.; Provis, J.L.; Duxson, P.; Lukey, G.C. 2007. *Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products*. Journal of Hazardous Materials A139 (3), 506-513.

Van Gerven, J.; Van Baelen, D.; Dutré, V.; Vandecasteele, C. 2003. *Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars*. Cement and Concrete Research 34 (1), 149-156.

Van Herck, P.; Van der Bruggen, B.; Vogels, G.; Vandecasteele, C. 2000. *Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metal from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method*. Waste Management 20, 203-210.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lorenzen, L. 1997. *The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications*. Minerals Engineering 10 (7), 659-669.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lorenzen, L. 1998. *Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerized fly ash*. Metallurgical and Materials Transactions B29, 659-669/283-291.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Schwartzman, A. 1999. *The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Materials and leaching characteristics*. Minerals Engineering 12 (1), 75-91.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J. 1999-1. *The effects of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers*. Cement and Concrete Research 29 (8), 1189-1200.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J. 1999-2. *The effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash based geopolymers*. Industrial and Engineering Chemistry Research 38 (10), 3932-3941.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2000. *The stabilization of mine tailings by reactive geopolymerization*. In: P. Griffiths and S. Spry (Eds.). Proceeding in MINPREX 2000

International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy. The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia. 363-371.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C. 2002. *The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers*. Chemical Engineering Journal 89, 63-73.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C. 2003. *The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers*. Chemical Engineering Community 191, 531-549.

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C. 2004. *A comparative study of kaolinite versus metakaolinite in fly ash based geopolymers containing immobilized metals*. Chemical Engineering Communications 191, 531-549.

Vandenbusch, M.B.; Sell, N.J. 1992. *Fly ash as a sorbent for the removal of biologically resistant organic matter*. Resources, Conservation and Recycling 6, 95-116.

Vaou, V.; Panias, D. 2010. *Thermal insulating foamy geopolymers from perlite*. Mineral Engineering 23, 1146-1151.

Vargas de, A.S. Masuero, A.B.; Vilela, A.C.F. 2006. *Investigations on the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in Pozzolan-modified Portland cement I (MP) pastes*. Cement and Concrete Research 36 (10), 1833-1841.

Venhuis, M.A.; Reardon, E.J. 2001. *Vacuum method for carbonation of cementitious wastefoms*. Environmental Science and Technology 35 (20), 4120-4125.

Walton, J.C.; Bin-Shafique, S.; Smith, R.; Gutierrez, N.; Tarquin, A. 1997. *Role of Carbonation in Transient Leaching of Cementitious Wastefoms*. Environmental Science and Technology 31 (8), 2345-2349.

Wang, S.; Vipulanandan, C. 2000. *Solidification/stabilization of Cr (VI) with cement leachability and XRD analyses*. Cement and Concrete Research 30, 385-389.

Wang, K.; Shah, S.P.; Mishulovich. 2004. *Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders Original*. Cement and Concrete Research 34, 299-309.

Wang, H.; Li, H.; Yan, F. 2005. *Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE*. Wear 258 (10), 1562-1566.

Wang, K-S.; Lin, K-L.; Lee, C-H. 2008. *Melting of municipal solid waste incinerator fly ash by waste-derived termite reaction*. Journal of Hazardous Materials 162 (1), 338-343.

Wang, C.; Li, J.; Sun, X.; Wang, L.; Sun, X. 2009. *Evaluation of zeolites syntehsized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals*. Journal of Environmental Science 21, 127-136.

Wang, D-M.; Cheng, P-F.; Yun, F-F.; Hou, F.; Zhang, L.; Li, Q. 2011. *Effects of Activators on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymers*. *Advanced Materials Research* 197-198, 830-836

Wasiak, W.; Rozalska, S.; Urbaniak, W. 2001. *Zeolites, fly ash and water-glass in the processes of solidification of mineral waste*. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 8, 391-397.

Webb, P. A.; Orr, C. 1997. *Analytical methods in fine particle technology*. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Ga USA 1997.

Wey, M-T.; Liua, K-Y.; Tsai, T-H.; Choua. J-T. 2006. *Thermal treatment of the fly ash from municipal solid waste incinerator with rotary kiln*. *Journal of Hazardous Materials* B137, 981-989.

Wiles, C.C. 1987. *A review of solidification/stabilization technology*. *Journal of Hazardous Materials* 14 (1), 5-21.

Wiles, C.C.; Barth, E. 1992. *Solidification/Stabilization: Is it always appropriate?*. In: T.M. Gilliam and C.C. Wiles (Eds.). *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes 2*, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, Pennsylvania, United States. ASTM STP 1123.

Wiselogel, A.E.; Agblevor, F.A.; Johnson, D.K.; Deutch, S.; Fennell, J.A.; Sanderson, M.A. 1996. *Compositional changes during storage of large round switchgrass bales*. *Bioresource Technology* 56, 103–109.

Wu, H-C.; Sun, P. 2007. *New building materials from fly ash-based lightweight inorganic polymer*. *Construction and Building Materials* 21 (1), 211-217.

Xie, J.; Yin, J.; Chen, J.; Xu, J. 2010. *Solidification of municipal solid waste incineration fly ash by geopolymer*. *Huanjing Gongcheng Xuebao* 4 (4), 935-939.

Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2000. *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals*. *Internacional Journal of Mineral Processing* 59 (3), 247-266.

Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2002. *Geopolymerisation of multiple minerals*. *Minerals Engineering* 15 (12), 1131-1139.

Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2003-1. *Effect of source materials on geopolymerisation*. *Industrial Engineering and Chemical Research* 42, 1698-1706.

Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2003-2. *The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 216 (1-3), 27-44.

Xu, J.Z.; Zhou, Y.L. Chang, Q.; Qu, H.Q. 2006. *Study on the factors affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers*. *Materials Letters* 60, 820-822.

Xue, Y.; Hou, H.; Zhu, S.; Zha, J. 2008. *Utilization of municipal solid waste incinerator ash in stone mastic asphalt mixture: Pavement performance and environmental impact*. Construction and Building Materials 23, 989-996.

Yip, C.K.; Van Deventer, J.S.J. 2003. *Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder*. Journal of Materials Science 38 (18), 3851-3860.

Yip, C.K.; Lukey, J.S.J.; Van Deventer, J.S.J. 2005. *The coexistence of the geopolymeric gel and calcium silicate hydrated at the early stage of alkaline activation*. Cement and Concrete Research 35, 1688-1697.

Yunsheng, Z.; Wei, S.; Qianli, C.; Lin, C. 2007. *Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer*. Journal of Hazardous Materials 143 (1-2), 206-213.

Yvon, J.; Antenucci, D.; Jdid, E-A.; Lorenzi, G.; Dutrec, V.; Leclercq, D.; Nielsen, P.; Veschkens, M. 2006. *Long-term stability in landfills of Municipal Solid Waste Incineration fly ashes solidified/stabilized by hydraulic binders*. Journal of Geochemical Exploration 90, 143-155.

Zhang, J.; Provis, J.L.; Feng, D.; Van Deventer, J.S.J. 2008-1. *Geopolymers for immobilization of  $Cr^{6+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$* . Journal of Hazardous Materials 157, 587-598.

Zhang, J.; Provis, J.L.; Feng, D.; Van Deventer, J.S.J. 2008-2. *The role of sulphide in the immobilization of Cr (VI) in fly ash geopolymers*. Cement and Concrete Research 38 (5), 681-688.

Zheng, L.; Wang, W.; Shi, Y-C. 2010. *The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer*. Chemosphere 79 (6), 665-671.

Zheng, L.; Wang, C; Wang, W.; Shi, Y.; Gao, X. 2011. *Immobilization of MSWI fly ash through geopolymerization: Effects of water-wash*. Waste Management 31 (2), 311-317.

Zhu, Q.; Lu, D. 2010. *Preparation and compatibility of geopolymer matrix for stabilization/solidification of heavy metal ions*. Nanjing Gongye Da. Xue Xuebao 32 (3), 61-66.