



UNIVERSIDAD DE CORDOBA



ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUAS POR LIXIVIACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES Y MINIMIZACIÓN MEDIANTE LA INMOVILIZACIÓN EN MATERIALES BASE CEMENTO

MÁSTER EN TECNOLOGÍA DEL AGUA EN INGENIERÍA CIVIL

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE BELMEZ

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

AUTOR:

ANGÉLICA LOZANO LUNAR

DIRECTORES:

JOSÉ RAMÓN JIMÉNEZ ROMERO

JOSÉ MARÍA FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a ENRESA la oportunidad de aportar este pequeño granito de arena a su iniciativa. Al Grupo PAIDI la confianza depositada, en especial a Jesús Ayuso Muñoz por toda la ayuda prestada en este trabajo, a Enrique Fernández Ledesma porque sin su colaboración en el laboratorio la labor realizada habría sido mucho más ardua, y a José Ramón Jiménez por su tiempo y disponibilidad en una agenda en la que encontrar un hueco debe suponer un reto diario. Y por último a Jose Manuel Navas por conservar su paciencia cuando la mía se agotaba por momentos.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS	9
INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN	10
1. Introducción.....	10
1.1. El problema de la contaminación de aguas	10
1.2. La industria del acero en España – Polvo de horno de arco eléctrico (EAFD)	10
1.3. Gestión de EAFD mediante la técnica de Estabilización/Solidificación (S/S).....	11
2. Justificación del presente Trabajo Fin de Máster.....	11
OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO FIN DE MÁSTER	12
ESTADO DEL ARTE DE LA INVESTIGACIÓN	13
1. Introducción.....	13
2. Composición química y mineralógica de EAFD	13
3. Morfología de las partículas de EAFD.....	13
4. EAFD, portador de metales pesados – Residuo peligroso.....	14
5. Producción de EAFD	15
6. Las tres posibles vías para el residuo EAFD	15
7. Valorización de EAFD	16
7.1. Tipos de vías de recuperación de metales.....	16
7.2. El uso de EAFD en construcción.....	16
7.3. Casos de valorización	17
8. La técnica de Estabilización/Solidificación	18
8.1. Mecanismos de S/S.....	19
8.2. Sistemas de base cemento para la inmovilización de residuos	20
8.3. Influencias de la adición de EAFD a las pastas de cemento.....	21
8.3.1. Influencia en la hidratación.....	21
8.3.2. Influencia en la lixiviación y en las resistencias a compresión.....	22
8.4. Factores que influyen en la inmovilización de metales pesados	24
MATERIALES Y MÉTODOS	26
1. Caracterización de materiales. Residuo de polvo de horno de arco eléctrico.....	26

1.1.	Procedencia de los residuos.....	26
1.2.	Lixiviación.....	26
1.3.	Fluorescencia de rayos X (FRX)	29
1.4.	Difracción de rayos X (DRX)	29
1.5.	Microscopio electrónico	29
1.6.	Superficie específica.....	30
1.7.	Densidad aparente en tolueno y densidad real mediante el volumenómetro de Le Chatelier 31	
1.8.	Medida de la distribución del tamaño de la partícula mediante difracción láser.....	31
2.	Desarrollo de morteros convencionales para el acondicionamiento de residuos EAFD .	32
2.1.	Puesta a punto de maquinaria.....	32
2.2.	Diseño experimental.....	33
2.3.	Estudio de las propiedades del mortero fresco.....	34
2.4.	Estudio de las propiedades del mortero endurecido	35
2.4.1.	Resistencia a compresión.....	35
2.4.2.	Análisis mediante técnicas de DRX de los morteros endurecidos.....	35
2.5.	Lixiviación.....	35
2.5.1.	Lixiviación norma francesa XP X31-211	35
2.5.2.	Lixiviación norma UNE EN 12457-3.....	35
3.	Desarrollo de morteros con áridos reciclados de RCD para el acondicionamiento de residuos EAFD	37
3.1.	Diseño experimental.....	37
3.2.	Estudio de las propiedades del mortero fresco.....	39
3.3.	Estudio de las propiedades del mortero endurecido	39
3.3.1.	Resistencia a compresión.....	39
3.4.	Lixiviación.....	40
3.4.1.	Lixiviación norma francesa XP X31-211	40
3.4.2.	Lixiviación norma UNE EN 12457-3.....	40
	RESULTADOS	41
4.	Caracterización de materiales. Residuo de polvo de horno de arco eléctrico.....	41
4.1.	Lixiviación.....	41
4.2.	Fluorescencia de rayos X (FRX)	42
4.3.	Difracción de rayos X (DRX)	44
4.4.	Microscópico electrónico.....	45

4.5.	Superficie específica.....	46
4.6.	Densidad aparente en tolueno y densidad real mediante el voluménmetro de Le Chatelier.....	47
4.7.	Medida de la distribución del tamaño de la partícula mediante difracción láser.....	48
5.	Desarrollo de morteros de referencia para el acondicionamiento de residuos EAFD.....	50
5.1.	Estudio de las propiedades del mortero fresco.....	50
5.2.	Estudio de las propiedades del mortero endurecido	50
5.2.1.	Resistencia a compresión.....	50
5.2.2.	Análisis mediante técnicas de DRX de los morteros endurecidos.....	53
5.3.	Lixiviación.....	58
5.3.1.	Lixiviación norma francesa XP X31-211	58
5.3.2.	Lixiviación norma UNE EN 12457-3.....	61
6.	Desarrollo de morteros con áridos reciclados de RCD para el acondicionamiento de residuos EAFD	66
6.1.	Estudio de las propiedades del mortero fresco.....	66
6.2.	Estudio de las propiedades del mortero endurecido	66
6.2.1.	Resistencia a compresión.....	66
6.3.	Lixiviación.....	67
6.3.1.	Lixiviación norma francesa XP X31-211	67
6.3.2.	Lixiviación norma UNE EN 12457-3.....	68
CONCLUSIONES.....		70
Caracterización de materiales. Residuo de polvo de horno de arco eléctrico.....		70
Desarrollo de morteros de referencia para el acondicionamiento de residuos EAFD.....		70
Desarrollo de morteros con áridos reciclados de RCD para el acondicionamiento de residuos EAFD.....		70
ANEJO DE RESULTADOS		71
ANEJO FOTOGRÁFICO		73
BIBLIOGRAFÍA.....		80

 ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Volteador actuando	27
Figura 2. Muestras después del volteo	27
Figura 3. Detalle de la muestra	27
Figura 4. Filtrado mediante membrana de 0,45 μm	28
Figura 5. Microscopio JSM-6300	29
Figura 6. Micromeritics ASAP 2010.....	30
Figura 7. Muestra en ensayo de superficie específica	30
Figura 8. Molde cilíndrico y probetas.....	32
Figura 9. Máquina electromecánica. Modelo ELECTROTEST-300-MD2.....	32
Figura 10. Rotura de probeta a resistencia a compresión	33
Figura 11. Curva granulométrica del ARH.....	39
Figura 12. Resultado DRX de los residuos de Olaberria y Zumárraga.....	44
Figura 13. Olaberria.....	46
Figura 14. Zumárraga	46
Figura 15. Granulometría del residuo R1	48
Figura 16. Granulometría Zumárraga.....	49
Figura 17. DRX de los materiales de partida	53
Figura 18. DRX de los morteros M1 y M2	54
Figura 19. DRX del efecto de los residuos en M1.....	55
Figura 20. DRX del efecto de los residuos en M2.....	56
Figura 21. Amasadora	73
Figura 22. Ensayo de consistencia.....	73
Figura 23. Moldes cilíndricos	74
Figura 24. Moldes cilíndricos rellenos de mortero y enrasados	74
Figura 25. Moldes con mortero de referencia	75
Figura 26. Probetas cilíndricas de mortero con residuo	75
Figura 27. Resistencia a compresión de probeta cilíndrica.....	76
Figura 28. Rotura de probeta a resistencia a compresión.....	76
Figura 29. Lixiviación según norma XP X31-212.....	77
Figura 30. Volteador actuando	77
Figura 31. Lixiviación según norma UNE EN 12457-3	78
Figura 32. Detalle de la muestra	78
Figura 33. Filtrado mediante membrana de 0,45 μm	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Directiva 2003/33/EC	28
Tabla 2. Nomenclatura utilizada para morteros convencionales	33
Tabla 3. Dosificaciones para morteros convencionales.....	34
Tabla 4. Nomenclatura utilizada para mortero de ARH.....	37
Tabla 5. Dosificaciones para los morteros de ARH.	38
Tabla 6. Características CEMI 42,5 R/SR	38
Tabla 7. Resultados de lixiviación de los residuos	41
Tabla 8. Resultados FRX	43
Tabla 9. Composición de los residuos R1 y R2	45
Tabla 10. Superficie específica de los residuos.....	46
Tabla 11. Densidad aparente de los residuos.....	47
Tabla 12. Densidad real de los residuos.....	47
Tabla 13. Resultados de granulometría Olaberría.....	48
Tabla 14. Resultados granulometría Zumárraga.....	49
Tabla 15. Resultados de consistencia de los morteros convencionales	50
Tabla 16. Resultados de resistencia a compresión	51
Tabla 17. Lixiviación (XP X31-211) de los morteros M1 y M2.....	58
Tabla 18. Lixiviación (XP X31-211) de los morteros con residuo R1	59
Tabla 19. Lixiviación (XP X31-211) de los morteros con residuo R2	60
Tabla 20. Lixiviación (UNE EN 12457-3) de los morteros M1 y M2	61
Tabla 21. Lixiviación (UNE EN 12457-3) de los morteros con residuo R1.....	62
Tabla 22. Lixiviación (UNE EN 12457-3) de los morteros con residuo R2.....	64
Tabla 23. Resultado de consistencia de los morteros con ARH.....	66
Tabla 24. Resistencias morteros fabricados con ARH.....	66
Tabla 25. Lixiviación (XP X31-211) de los morteros de ARH	67
Tabla 26. Lixiviación (UNE EN 12457-3) de los morteros de ARH.....	68
Tabla 27. Resistencia a compresión de morteros convencionales	71
Tabla 28. Resistencia a compresión de morteros fabricados con ARH.....	72

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

1. Introducción

1.1. El problema de la contaminación de aguas

El ciclo natural del agua tiene una gran capacidad de purificación. Pero esta facilidad de regeneración del agua y su aparente abundancia, hacen que sea el vertedero habitual de nuestras actividades. Pesticidas, desechos químicos, metales pesados, residuos radiactivos, etc., se encuentran, en cantidades mayores o menores, al analizar las aguas de los más remotos lugares del mundo. El agua tiende a disolver sustancias de los entornos por los cuales fluye o se acumula, por ello, muchas aguas están contaminadas hasta el punto de hacerlas peligrosas para la salud humana, y dañinas para la vida.

Algunos desechos industriales, incluidos los metales pesados, pueden incorporarse al ciclo del agua a través de los sistemas de drenaje, vertidos, lixiviación, percolación, etc., sin recibir tratamiento, contaminando de este modo las aguas. Las principales fuentes de contaminación de las mismas, debidas a la actividad humana, incluyen labores como la minería, la ganadería, la agricultura y la industria.

1.2. La industria del acero en España – Polvo de horno de arco eléctrico (EAFD)

La industria siderúrgica española es considerada una de las grandes productoras de acero a nivel europeo y mundial. De las 22 acerías presentes en España, 21 son acerías de horno de arco eléctrico. Este tipo de acerías utiliza fundamentalmente chatarra como materia prima en la producción de acero. Esta chatarra debe cumplir con una serie de requerimientos de seguridad, tales como no incluir elementos explosivos, ausencia de materiales peligrosos e inflamables y estar libre de contaminación radioactiva.

Durante el desarrollo de la fusión, los hornos de arco eléctrico generan gases de escape, que al salir del horno, arrastran numerosas partículas finas que son retenidas en los filtros. Estas partículas, denominadas polvos de horno de arco eléctrico (en adelante EAFD, por sus siglas en inglés), están compuestas por elementos provenientes del acero, de la escoria y de la carga, incluyendo hierro, cinc y metales pesados como plomo y cadmio. Debido al contenido en metales pesados, EAFD se considera residuo peligroso.

A pesar de la existencia de un importante marco normativo, no es posible evitar que puedan darse actuaciones deliberadas o involuntarias que ocasionen la aparición de materiales radiactivos en la chatarra y por ende en el EAFD, convirtiéndose este en un residuo radioactivo además de peligroso.

1.3. Gestión de EAFD mediante la técnica de Estabilización/Solidificación (S/S)

La generación y gestión del EAFD representa un grave problema ambiental, ya que una incorrecta gestión puede producir unos impactos ambientales irreversibles.

Para reducir la movilidad y toxicidad de los contaminantes presentes en EAFD, se utilizan los procesos de Estabilización/Solidificación (en adelante S/S, por sus siglas en inglés). Estos procesos consisten en el uso de aglomerantes y aditivos para obtener un producto final sólido. Para tal fin, se otorga a los monolitos dos características fundamentales: buenas propiedades mecánicas y de lixiviación. Las propiedades mecánicas, tales como resistencia a compresión, son necesarias para el manejo del monolito, haciendo posible su transporte y disminuyendo así el riesgo de polución por accidente y/o fractura del mismo. En segundo lugar, la inoculación al medio ambiente a través de agua es otro gran riesgo que debemos evitar. Por esto se exige que el fraguado presente unos parámetros de lixiviación que, en caso de entrar en contacto con agua, garanticen que la cantidad de residuo tóxico eluido sea lo más inocua posible.

La Empresa Nacional de Residuos Radioactivos (ENRESA) es la encargada de gestionar el EAFD con contenido radiactivo que, de forma esporádica y accidental, es producido en las diferentes aceras españolas. ENRESA junto con el Grupo PAIDI TEP-227 "Ingeniería de la Construcción" de la Universidad de Córdoba, formalizaron un acuerdo específico de colaboración científico-técnico para la creación del Proyecto I+D+i denominado: "*Desarrollo de nuevos morteros de acondicionamiento de residuos RBBA*". El presente trabajo se encuentra dentro de este marco, tratando de contribuir en la investigación que tiene como objetivo optimizar el proceso de gestión de este residuo peligroso, con la mejora en términos de contaminación medioambiental que ello conllevaría.

2. Justificación del presente Trabajo Fin de Máster

Frente a la suma importancia que la producción de acero tiene en España, uno de los inconvenientes que se derivan de esta industria es la generación de residuos EAFD. El EAFD, catalogado como residuo peligroso, no puede ser depositado en vertedero sin antes haberle realizado un tratamiento previo. Dicho tratamiento debe proporcionarle ciertas características mecánicas y de lixiviación a fin de garantizar, tanto la correcta inmovilización de sus elementos, como la no contaminación en caso de entrar en contacto con suelo o agua. La técnica de S/S otorga al EAFD las características mencionadas para su disposición final en vertedero sin poner en riesgo la salud humana o el medio ambiente.

Por todas las razones expuestas anteriormente queda justificado el presente Trabajo Fin de Máster denominado: "*Estudio de la contaminación de aguas por lixiviación de residuos industriales y minimización mediante inmovilización en materiales de base cemento*", en el que se van a analizar dos EAFD diferentes, denominados R1 y R2, que proceden de las aceras españolas de Olaberría y Zumárraga, respectivamente, situadas en la provincia de Guipúzcoa, en el Norte de España. Para ello se ensayarán morteros de referencia con y sin árido reciclado de RCD (M1, M2 y ARH) y probetas con diferentes dosificaciones de los residuos, a fin de inmovilizar los mismos y reducir así su potencial contaminante de lixiviación al medio.

OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO FIN DE MÁSTER

El principal objetivo del presente proyecto reside en la optimización del proceso de S/S para minimizar el potencial contaminante de EAFD catalogado como residuo peligroso. Para ello, se establecen los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterización de dos residuos de EAFD

- Caracterización de dos residuos EAFD, analizando principalmente la lixiviación de los metales pesados de los que se compone.
- Cotejo de los resultados de lixiviación según la Directiva 2003/33/CE a fin de determinar su potencial contaminante.

2. Estudio de la técnica de S/S mediante morteros convencionales

- Diseño de morteros de referencia y de sus respectivas amasadas mediante la adición de residuos en diferentes dosificaciones.
- Estudio de las propiedades mecánicas de los morteros de referencia y de los monolitos con contenido de residuos.
- Estudio de lixiviación de los morteros de referencia y de los monolitos con contenido de residuo.
- Estudio de lixiviación, previo triturado, de los morteros de referencia y monolitos con contenidos de residuo.
- Análisis y comparación de los resultados obtenidos en el estudio de propiedades mecánicas con criterios de aceptación fijados en el proyecto.
- Cotejo de los resultados de lixiviación según la Directiva 2003/33/CE a fin de determinar su potencial contaminante.

3. Estudio de la técnica de S/S mediante morteros con áridos reciclados de RCD

- Diseño de morteros de referencia y de sus respectivas amasadas mediante la adición de residuos en diferentes dosificaciones.
- Estudio de las propiedades mecánicas de los morteros de referencia y de los monolitos con contenido de residuos.
- Estudio de lixiviación de los morteros de referencia y de los monolitos con contenido de residuo.
- Estudio de lixiviación, previo triturado, de los morteros de referencia y monolitos con contenidos de residuo.
- Análisis y comparación de los resultados obtenidos en el estudio de propiedades mecánicas con criterios de aceptación fijados en el proyecto.
- Cotejo de los resultados de lixiviación según la Directiva 2003/33/CE a fin de determinar su potencial contaminante.

ESTADO DEL ARTE DE LA INVESTIGACIÓN

1. Introducción

El horno de acería más común en España es el denominado horno de arco eléctrico. Concretamente, 21 de las 22 acerías presentes en nuestro país, cuentan con un horno de dichas características. Durante el procesamiento de la chatarra de acero, metales como el Zn, Pb, Fe o Cd, se vaporizan dentro del horno, para después reaccionar con el oxígeno condensándose en partículas sólidas [1]. A través de tubos de refrigeración, estas partículas son recogidas mediante filtros de mangas para posteriormente recuperarlas en forma de polvo. Este es denominado polvo de horno de arco eléctrico (EAFD) y es un subproducto generado durante el proceso de fabricación del acero que podemos considerar como un residuo sólido.

2. Composición química y mineralógica de EAFD

La composición química de EAFD varía considerablemente dependiendo del tipo de acero fabricado en el horno y de la materia prima y aditivos usados durante el proceso. Un pequeño cambio en el horno conlleva una posible variación en la composición de EAFD, por tanto será necesaria la realización de una caracterización, lo más exacta posible, de manera previa a cualquier tratamiento. Los elementos generalmente imperantes en EAFD varían en concentraciones de 10-47% de Fe, 2-46% de Zn, 0,4 a 15,14% de Pb, 0,06-11% de Cr, 0,01 a 0,30% de Cd, 1-5% de Mn, <3% de Cu, 1-5% de Si, 1-25% de Ca, 1-12% de Mg, 0,1-1,5% de Al, 0,11-2,36% de C, 1,5 a 2,5% de S, 0,5-4% de Na, 0,35 a 2,3% de K, 0,01-4% de Cl y 0,01 a 0,9% de F [2-9, 12].

En cuanto a la composición mineralógica, EAFD es una mezcla de óxidos metálicos, silicatos y sulfatos [8]. La principal fase del Fe es la magnetita (Fe_3O_4) [13, 14], que constituye la matriz del polvo. Cuando el contenido de Pb es elevado, este se manifiesta en forma de laurionita ($PbOHCl$) [13]. Si por el contrario es bajo, se presenta en forma de óxido (PbO). Por otro lado, el Zn se presenta principalmente como dos compuestos que son la zincita (ZnO) y la ferrita de Zn ($ZnFe_2O_4$) [13, 15-21].

3. Morfología de las partículas de EAFD

En relación a la morfología de las partículas de EAFD, por lo general, tienen forma de grano fino separado, que crean agregados o cubren partículas más grandes [4, 18, 22-24]. Las fracciones individuales de EAFD generalmente son esféricas [8, 18, 20, 25]. La distribución granulométrica de las partículas de EAFD suele ser heterogénea [20, 24] y el tamaño del grano puede variar de 0,1 μm hasta aproximadamente 200 μm [8, 18]. Machado et al., [24] observaron que el diámetro medio de las partículas de EAFD era de 1,88 μm , y que el 60% de estas tienen un tamaño entre 0,90 y 4,30 μm . Lenz et al., [18] encontraron que aproximadamente el 90% de las partículas eran inferiores a 100 μm , el 40% eran menores de 10 μm y el 10% de las partículas eran inferiores de 1,7 μm . Por otro lado, Tsakiridis et al., [20] identificaron dos grandes fracciones de tamaño: una de grano muy fino (0,1 – 1

μm) y una más gruesa (1 – 100 μm). Se encontró que el 50% de ellas estaba por debajo de las 19,3 μm , mientras que la mayoría de las partículas (90%) estaban por debajo de las 100 μm . Laforest et al., [14] afirmaron que los tamaños de las partículas oscilaron entre 2,8 μm y 176 μm , siendo la mayoría de las partículas (94%) inferiores a 5,5 μm de diámetro. En la investigación realizada por Souza et al., [26] EAFD tenía un d50 de aproximadamente 8,5 μm . Al observar los resultados mencionados, podemos constatar que existe una significativa variabilidad en la morfología de los diferentes EAFDs. Queda pues, reflejado en todos estos estudios, la dependencia que el residuo posee de sus propias características.

4. EAFD, portador de metales pesados – Residuo peligroso

Dicho esto, la particularidad que nos ocupa y que trataremos en más profundidad es el contenido del EAFD en metales pesados. Este contenido puede resultar relevantemente elevado, llegando a alcanzar un 25% en peso en operaciones siderúrgicas basadas, exclusivamente, en fusión de chatarra [27]. La razón de esto, radica en que la chatarra de acero puede tener múltiples procedencias y, al derivarse de componentes manufacturados desechados, tiende a venir contaminada con metales pesados [28]. Estos metales pesados son de gran preocupación, particularmente si entran en contacto con el suelo [29], debido a los ácidos generados en los diferentes procesos desarrollados en este ecosistema. Estos ácidos atacan las matrices minerales de los óxidos metálicos de esta clase de residuos, pudiendo lixiviar bajo circunstancias naturales. Por lo tanto, EAFD es potencialmente contaminante de suelos y aguas generando peligro para la salud humana y el medio ambiente.

De acuerdo con la clasificación realizada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (en adelante USEPA, por sus siglas en inglés) en 1980, el polvo de fabricación de acero en horno de arco eléctrico entra en la categoría de residuos peligrosos, ya que contiene Pb (> 5 ppm), Cd (> 1 ppm) y Cr (> 5 ppm) [30]. En relación al Catálogo Europeo de Residuos (en adelante EWC, por sus siglas en inglés), el polvo de horno de arco eléctrico se encuentra en la categoría de residuos de procesos térmicos, con código 10 02 07, correspondiente a residuos sólidos del tratamiento de gases que contienen sustancias peligrosas [31]. Queda por tanto categorizado el EAFD como residuo peligroso. Es sin embargo, la lixiviabilidad de metales pesados, como Zn, Cu, Ni, Cd, Cr y Pb, lo más preocupante de estos residuos, requiriéndose que sean almacenados en lugar apropiado y protegidos de la lluvia [24].

5. Producción de EAFD

EAFD es generado en considerables cantidades. Se conoce que alrededor de 15 a 20 kg de EAFD se origina por cada tonelada de acero producida [26].

En cuanto a la producción de EAFD, las plantas europeas generan entre 500.000 y 900.000 Tn/año de EAFD. Las grandes productoras son Italia (170.000 Tn/año), Alemania (160.000 Tn/año), Francia (140.000 Tn/año) y España (115.000 Tn/año) [24]. En Grecia esta cantidad se reduce a un total de 15.000 Tn/año [32]. De 700.000 a 800.000 Tn/año de EAFD son generadas en los Estados Unidos de América, dato que está aumentando entre un 4% y un 6% al año [33]. En Canadá se producen 50.000 Tn/año de EAFD [34] y Egipto, en 2010 produjo a través de 5 empresas que emplean horno de arco eléctrico, alrededor de 50.000 Tn de EAFD provenientes de la producción de 5.000.000 Tn de acero líquido [35]. Estos datos revelan el problema de generación de EAFD, esclareciendo la necesidad de una adecuada gestión del mismo.

6. Las tres posibles vías para el residuo EAFD

Frente a tal cantidad de residuos peligrosos derivados de la industria del acero, la primera medida a considerar, si es posible, es generar menor cantidad de residuo o aprovecharlo en otros procesos. Continuamente surgen nuevas tecnologías que permiten mantener la producción reduciendo los residuos originados. Esto otorga la ventaja de disminuir el desperdicio de materia prima y el tratamiento del residuo, incurriendo en una deducción de costes. El mayor inconveniente en la implementación de estas tecnologías limpias radica en la inversión necesaria tanto para instaurarlas como para formar a los distintos grupos de trabajadores.

Dado que la legislación se ha vuelto más rigurosa, la eliminación del EAFD se ha convertido en una opción demasiado costosa. Es por ello que surge un planteamiento alternativo denominado valorización del residuo. Esta valorización consiste en no tratar el polvo como un residuo, sino como un material útil del que se puede sacar partido. La Unión Europea, el Estado español y las distintas Comunidades Autónomas avalan esta práctica de valorización, situándola dentro de la jerarquía de gestión de residuos por detrás del reciclado, y siempre por delante de la eliminación de los mismos en vertedero.

Como alternativa a los vertederos, diversos procesos han sido desarrollados para el tratamiento de estos polvos. Estos procesos de tratamiento producirían un residuo que podría ser reciclado de forma más segura o desechado sin afectar al medio ambiente. La etapa más importante en ellos es la separación de metales no ferrosos, tales como Zn y Pb.

7. Valorización de EAFD

No obstante, en cualquier proceso industrial siempre se genera residuo en mayor o menor medida. Con la tecnología actual sería posible reducir el impacto negativo de cualquier contaminante a prácticamente cero. Sin embargo, llevar a cabo esta práctica en todos los ámbitos desembocaría en la paralización de otras posibles actividades. Es por ello que, en la gestión de residuos peligrosos, como última vía, se persigue tratarlos y almacenarlos de forma que no entrañen ningún riesgo, dentro de un costo económico asumible. Aproximadamente, el 70% de EAFD se envía a vertedero, perdiendo los metales valiosos, y el 30% restante se procesa para la recuperación de Zn y otros fines [36].

En adelante pasaremos a analizar la gestión del residuo desde dos perspectivas alternativas a la reducción del mismo. Primero esbozaremos los variantes métodos que existen para valorizar o reciclar el EAFD. Posteriormente desarrollaremos más en detalle el estado actual en técnicas de S/S, deteniéndonos brevemente en examen de las características mecánicas y la lixiviación de los monolitos ensayados.

7.1. Tipos de vías de recuperación de metales

Tal y como apuntábamos anteriormente, el principal propósito en el proceso de valorización de EAFD es extraer la mayor cantidad posible de componentes valiosos, generalmente Zn y Pb. Para ello se han desarrollado diversas vías. Entre los métodos de separación física de las partículas de EAFD se incluye la separación magnética y mecánica [37]. Por otra parte, las vías pirometalúrgica e hidrometalúrgica o la combinación de ambas, suelen ser los medios más usados para tratar este tipo de residuos industriales. Como métodos pirometalúrgicos encontramos la recuperación de metales a alta temperatura [38]. Los mayores inconvenientes que este tipo de procesos presenta son el elevado consumo energético y la generación de un residuo sin valor, aunque tradicionalmente es la técnica más empleada. Por otro lado, la vía hidrometalúrgica puede suponer una alternativa de futuro para la recuperación del Zn, siempre que se controle la disolución del Fe [20]. Encontrar un proceso de recuperación de metales procedentes de EAFD eficaz y respetuoso con el medio ambiente ha sido siempre costoso y representa un desafío importante debido a un rendimiento insuficiente del Zn y de su forma mineral, así como a la presencia de diversas impurezas en los productos finales [39, 40]. Englobados en los métodos hidrometalúrgicos destacan la lixiviación alcalina con NaOH [41, 42], la lixiviación alcalina con NaOH seguida por la lixiviación de residuos por fusión de sosa cáustica [43, 44] y lixiviación cáustica asistida por microondas [23].

7.2. El uso de EAFD en construcción

En la construcción siempre ha existido una tendencia generalizada a emplear materiales de desecho en la fabricación del hormigón con el objetivo de reducir el consumo de cemento, disminuyendo así el costo del mismo y las emisiones de gases de efecto invernadero. De hecho se conoce que entre el 5% y el 8% de las emisiones de carbono antropogénico se deben a la producción de Cemento Portland Ordinario (en adelante OPC, por sus siglas en inglés) [45]. Tradicionalmente los materiales más empleados para sustituir al cemento han sido las cenizas volantes, el humo de sílice,

las puzolanas y las escorias básicas granuladas de alto horno. Además, estos materiales han sido estudiados, no sólo como sustitutos del cemento, sino también como reemplazo de una parte del árido fino en el hormigón [46, 47, 48, 49]. Por todo esto, otra de las posibilidades de valorización de EAFD es como refuerzo de las partículas de cemento [21] o como sustitución del árido fino [1] en la fabricación de hormigón. Autores como Balderas et al., [21] estudiaron las propiedades que la franklinita, de tamaño nanométrico obtenido a partir de EAFD, transfería a pastas de OPC. Finalmente expusieron que las pastas de OPC/EAFD tenían potencial para obtener una nueva formulación de partículas de cemento, siempre y cuando se desarrollasen tratamientos químicos adecuados para EAFD.

7.3. Casos de valorización

Además, otros autores como Maslehuddin et al., [36] no solo investigaron las propiedades de EAFD en pastas de OPC, sino que también evaluaron las características de los mismos en hormigones mixtos (de cenizas volantes y humo de sílice) consiguiendo buenas propiedades mecánicas y de durabilidad, disminuyendo el coste del hormigón entre un 0,6% y un 4,4% y aumentando la vida útil del mismo en un rango entre el 25% al 55%.

Castellote et al., [13] también evaluaron la disposición de EAFD como fotocatalizador para la degradación de NOx y rodamina B (RhB). Estos autores llegaron a la conclusión de que EAFD exhibía propiedades fotocatalíticas para la degradación de NOx y RhB bajo rayos UV y luz visible.

Ranitović et al., [50] llegaron incluso a investigar la posibilidad de estabilización y valorización de EAFD y vidrio de LCD de residuos electrónicos con el objetivo de convertirlos en residuos inertes para usarlos en la industria cerámica. Mediante este estudio se consiguió un método de síntesis y sinterización del EAFD y del vidrio de LCD. Se obtuvo gran estabilidad para los residuos desde el punto de vista de las propiedades mecánicas y de la lixiviación, concluyéndose que estos residuos se podrían utilizar como sustitución parcial de los materiales fundentes usados en la mejora de la plasticidad de la cerámica.

La gestión de EAFD supone un coste muy elevado para las acerías ya que, al estar clasificado como un residuo peligroso, no puede depositarse en vertedero sin un tratamiento adecuado previo realizado por gestores de residuos autorizados. El Zn es el elemento más dañino en los polvos de producción de acero al carbono, ya que dificulta el reciclado del polvo de manera directa en el horno. Sin embargo, es también el elemento más valioso de EAFD. El objetivo principal del tratamiento de polvos de producción de acero al carbono es extraer el Zn del EAFD. De esta forma, se facilita el reciclado de los materiales que contienen Fe y, recuperando aquellos con contenido en Zn, se posibilita otro uso de estos últimos. Autores como López y López-Delgado, [19] plantean una mejora del reciclado de EAFD en el horno de arco eléctrico. Esto permite tratar el residuo en la propia planta de forma simultánea al proceso productivo, maximizando la recuperación de los materiales valorizables sin generar residuo. Este estudio tenía el propósito de observar la influencia, tanto en el proceso como en los productos generados, al añadir briquetas. Estas briquetas, conformadas con EAFD, un agente reductor (coque) y un agente aglutinante (melaza), componían la herramienta

principal del estudio. Dicha investigación consistía en cargar el horno de arco eléctrico con las briquetas durante el proceso. Con esto se consigue que estas comiencen a reducirse, logrando por un lado la incorporación al baño fundido del Fe que contiene la briqueta, pudiendo recuperarse posteriormente el Fe líquido de la escoria inerte y, por otro lado, la evaporación del Zn reducido, que se oxida nuevamente, lo cual posibilita su recuperación como óxido de Zn a través del sistema de ventilación. Gracias a este estudio, se mejoró el rendimiento del horno en un 2,1%, obteniéndose aceros de similares características a aquellos en cuyo proceso de fabricación no se habían adicionado briquetas.

La recuperación de Zn desde EAFD no sólo ahorra recursos naturales y elimina problemas ambientales, sino que también incurre en una considerable reducción del consumo energético. El ahorro de energía gracias a la recuperación de Zn puede ser en torno al 30% en contraposición con la fabricación mediante fuentes primarias. Así mismo, los costes del proceso de recuperación de Zn y su rentabilidad son extremadamente dependientes del contenido en Zn de los residuos y del precio de mercado del mismo [51]. La volatilidad de estos parámetros puede influir de manera determinante en la elección de la estrategia de gestión del residuo EAFD.

8. La técnica de Estabilización/Solidificación

Por todo lo expuesto anteriormente, las estrategias para combatir la polución tienen como objetivo fundamental la reducción de la emisión de residuos tóxicos. Para ello, la política medioambiental propicia el reciclado de los residuos frente a su almacenamiento y el desarrollo de tecnologías limpias con baja producción de residuos. Sin embargo, un amplio espectro de la actividad humana, que comprende actividades tales como la minería, la metalurgia extractiva, la rehabilitación de primitivos emplazamientos industriales, etc., produce inevitablemente residuos que requieren tratamiento y almacenaje. Además, modernas tecnologías de innovadores materiales, producen nuevas corrientes de residuos. Por ejemplo, mientras que el As ha sido eliminado de los materiales de decoración por ser un elemento extremadamente tóxico, se ha convertido en imprescindible en la industria de los semiconductores. Es por esto que, a pesar de que la recuperación de Zn es técnicamente viable por procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos a partir del residuo EAFD, al ser considerado como un desecho peligroso en la mayoría de los países industrializados, su disposición final es en vertedero [52]. El grado de inspección con el que se lleva a cabo esta vía no es igual en todos los países, ya que en muchas ocasiones los residuos EAFD se disponen en vertederos o rellenos sanitarios de manera poco controlada [27]. Por tanto, no es de extrañar que procesos de inmovilización como S/S, con el respaldo de la legislación vigente que impone su uso en la gestión de muchos efluentes residuales, se haya convertido en un proceso estandarizado, único e imprescindible para el tratamiento y almacenamiento de residuos peligrosos líquidos [53, 54].

La solidificación y estabilización (S/S) son nombres genéricos aplicables a una amplia gama de tecnologías que están estrechamente relacionadas, ya que se utilizan productos químicos y/o procesos físicos para reducir el impacto potencial adverso tanto de residuos radiactivos, como peligrosos y mixtos sobre el medio ambiente [55]. Generalmente, los principales campos de aplicación de estas tecnologías son la recuperación de terrenos y la inmovilización de residuos procedentes de

actividades industriales. En España el EAFD se gestiona mediante la técnica de S/S y se deposita en vertederos adecuados después de su tratamiento [56].

El término *Estabilización* refiere a aquellas técnicas que reducen el riesgo potencial de un residuo al convertir sus contaminantes a sus formas menos solubles, móviles o tóxicas [57]. Consiste en transformar el residuo peligroso a una forma más estable física y químicamente. Normalmente, esto se logra mediante la adición de reactivos que mejoran el manejo y las características físicas del residuo. Estos aditivos disminuyen la superficie a través de la cual puede darse la liberación de los contaminantes, reduciendo o limitando la solubilidad de cualquiera de los que puedan estar presentes en el residuo, para así, mermar la toxicidad del mismo [59].

El término *Solidificación* refiere a las técnicas que inmovilizan los residuos en un conjunto sólido. Para conseguir este conjunto se puede utilizar tanto el residuo original como el residuo tratado previamente [13]. Con esta técnica se llevará a cabo una adición de reactivos que facilitan la solidificación de la masa creada para obtener una mayor resistencia, menor compresibilidad y menor permeabilidad del residuo [59]. La solidificación no implica necesariamente una interacción química entre los residuos y los reactivos solidificantes, pero puede ligar mecánicamente el residuo al monolito. La migración contaminante es restringida al decrecer drásticamente la superficie expuesta a lixiviación y/o al aislar los residuos dentro de una cápsula impenetrable [57].

8.1. Mecanismos de S/S

Los posibles mecanismos de inmovilización de metales pesados podrían ser (1) sorción, (2) la incorporación química (formación de complejos en superficie, precipitación, co-precipitación, diodochy) y (3) la encapsulación (micro o macro-encapsulación) [59, 60].

Los fenómenos de sorción pueden ser físicos o químicos. La adsorción física se produce cuando los contaminantes de la solución son atraídos a las superficies de las partículas debido a las cargas insatisfechas de las mismas. La adsorción química se refiere a la alta afinidad, que generalmente se produce a través de un enlace covalente [61]. Sucede cuando hay interacción química entre el adsorbato y el adsorbente. También se conoce como quimiadsorción.

Tendrán también lugar mecanismos de incorporación química como la mencionada precipitación, el fenómeno diodochy o la formación de complejos en superficie. La precipitación se dará cuando, mediante la adición de reactivos, los contaminantes solubles se conviertan en formas insolubles o de menor solubilidad. La eliminación de la disolución será tanto más completa, cuanto más insoluble sea el compuesto formado. Las sustancias que son solubles cuando se forma un precipitado son arrastradas por este; se dice que quedan co-precipitadas. Por otro lado, el fenómeno Diodochy consiste en la sustitución de un elemento dentro de la red cristalina por otro de carga y tamaño similares. En otras ocasiones los sitios activos sobre la superficie pueden saturarse, pudiendo ser reemplazada la superficie acomplejada por la precipitación superficial, la cual conlleva la formación de un nuevo sólido o la gelificación de los hidróxidos metálicos sobre la superficie. Es la llamada formación de complejos en superficie.

Por último, la encapsulación es un proceso por el cual el residuo se incorpora dentro de un material que lo aísla del ambiente, sin que los componentes del residuo se fijen químicamente al material utilizado [62]. Dentro de esta técnica se pueden distinguir dos tipos: macroencapsulación y microencapsulación. La macroencapsulación, aísla los residuos a través de una envoltura impermeable y duradera. Mediante este mecanismo los constituyentes del residuo peligroso quedan atrapados físicamente en una matriz estructural de gran tamaño. Si se produjera una degradación física del material estabilizado, los compuestos atrapados quedarían libres para migrar. Por ello, los residuos estabilizados únicamente utilizando este mecanismo pueden aparecer en el medio ambiente si no se conserva la estabilidad de la masa. La microencapsulación tiene el mismo procedimiento que la macroencapsulación pero el residuo queda atrapado en la matriz solidificada a nivel microscópico. Al igual que ocurría en la macroencapsulación, el residuo no está ligado químicamente a la matriz por lo que el tratamiento tiene lugar gracias a un proceso físico. Es decir, si disminuye el diámetro de la partícula aumenta la velocidad de degradación [63].

En el caso de los metales pesados, hay que recurrir a técnicas de tipo S/S ya que estos compuestos son difíciles de eliminar mediante otros métodos o tratamientos. Además, no siempre es posible recuperar y reusar los metales presentes en el residuo por diferentes razones, normalmente de índole económica y tecnológica.

8.2. Sistemas de base cemento para la inmovilización de residuos

La utilización de sistemas de inmovilización basados en OPC es considerada pionera en su aplicación al campo de residuos radioactivos. Dicha aplicación consiste en elaborar una mezcla cementante en la cual se introduce el residuo, ya sea en forma acuosa o sólida, con el propósito de conseguir una pasta de fluidez variable en cada caso, que se vierte un contenedor válido para un transporte seguro al almacén.

El OPC y la cal son representativos de una familia de materiales que tienen ventajas prácticas y conceptuales como matrices de inmovilización de residuos. Son materiales de construcción relativamente probados y con una amplia historia de uso en distintas condiciones ambientales [57].

En la mayoría de los casos de S/S con materiales de base cemento, el mecanismo de fijación dominante para los metales pesados es a través de la precipitación química de las especies de baja solubilidad. Estos metales pesados pueden precipitar como hidróxidos, carbonatos, sulfatos y silicatos [64, 65, 66].

Lo que se pretende lograr con la técnica de S/S es evitar a toda costa la contaminación de ecosistemas por EAFD. Para tal fin, se trata de otorgar dos características fundamentales a los monolitos: buenas propiedades mecánicas y de lixiviación. Las propiedades mecánicas, tales como resistencia a compresión o a tracción indirecta, son necesarias para el manejo del monolito, haciendo posible su transporte y disminuyendo así el riesgo de polución por accidente y/o fractura del mismo. En segundo lugar, la inoculación al medio ambiente a través de agua es otro gran riesgo que debemos evitar. Por esto se exige que el fraguado presente unos parámetros de lixiviación que, en caso de

entrar en contacto con agua, garanticen que la cantidad de residuo tóxico eluido sea lo más inocua posible.

Los parámetros mencionados anteriormente son indispensables para conseguir la consecución de la técnica de S/S. La gran mayoría de estudios sobre inmovilización de metales pesados analizan estas medidas para así observar la eficacia del proceso.

8.3. Influencias de la adición de EAFD a las pastas de cemento

Comúnmente se observa como la adición del residuo EAFD afecta a una pasta de cemento en tres principales aspectos. En primer lugar, provoca un retraso en la hidratación, lo que incurre en un aumento en el tiempo de fraguado [21, 62]. Por otro lado, existen casos en los que la resistencia a compresión, respecto al monolito de referencia, mejora proporcionalmente con la cantidad de EAFD añadido hasta un porcentaje de sustitución en peso, a partir del cual esta desciende [35]. Por último, la lixiviabilidad del residuo peligroso disminuye conforme aumenta la proporción de EAFD incorporado, siempre que esta no alcance cierto límite por encima del cual la lixiviabilidad pasa a aumentar de manera directamente proporcional al contenido de EAFD [1]. Estos límites varían en función de las condiciones inherentes a cada estudio. A continuación se explicarán con mayor detalle estos fenómenos.

8.3.1. Influencia en la hidratación

La hidratación del cemento es una secuencia de superposición de reacciones químicas entre agua y compuestos de clinker y sulfatos de calcio. El silicato de cálcico hidratado (denominado también gel CSH por tener fórmula $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, en adelante C-S-H, por sus siglas en inglés) es un silicato de cálcico que ha sufrido una reacción de hidratación para convertirse en un gel cementoso. Es uno de los compuestos hidratados principales del OPC y es el responsable de las propiedades resistentes del cemento. En la hidratación del cemento se genera una consolidación, es decir, existe un cambio de estado líquido a plástico para terminar en sólido, dando lugar a una pasta continua de cemento rígida y endurecida.

La hidratación de la pasta de cemento puede ser modificada por la adición de metales pesados debido al recubrimiento que se origina alrededor de los granos de cemento [67]. Los metales que forman hidróxidos menos solubles retardan las reacciones de hidratación; los que forman hidróxidos más solubles exhiben sólo un ligero grado de retraso; y los metales que forman hidróxidos solubles se comportan como aceleradores de la hidratación del cemento [68, 69].

Souza et al. [26], atribuyeron este retraso en la hidratación al contenido químico de Zn del EAFD. Inicialmente el Zn está presente en forma de óxido (ZnO) pero posteriormente se transforma en un hidróxido amorfo ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) que forma una capa protectora en la superficie de los granos del cemento [70, 71]. Esta formación de revestimiento retrasa la hidratación del cemento, principalmente la fase C_3S , y después de esta dilación, las altas concentraciones de Ca^{2+} y OH^- , permiten que el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se transforme en hidróxido de Ca y Zn, que es un compuesto cristalino. En los estudios realizados

por Balderas et al., [21] sucede lo mismo en cuanto al retraso de la hidratación y de igual modo se atribuye este retraso a las diferentes formas del Zn.

8.3.2. Influencia en la lixiviación y en las resistencias a compresión

Autores como Korac et al. [1], estudiaron el comportamiento de la resistencia a compresión y la lixiviación en probetas de hormigón fabricadas con residuo EAFD y cenizas volantes, sustituyendo con estos distintas proporciones del árido fino y del cemento, respectivamente. Observaron que la resistencia a compresión de las probetas disminuyó rápidamente cuando el porcentaje de árido fino sustituido por EAFD se eleva por encima de un 15%. Esta reducción de la resistencia a compresión se atribuyó a la inestabilidad de los productos de hidrólisis del hormigón. También analizaron la lixiviación de dos metales, consiguiendo una inmovilización de Pb muy por debajo del límite incluso con una sustitución del 50% del árido fino con EAFD, mientras que los resultados para el Zn fueron distintos. En una de las series estudiadas la lixiviación de Zn aumentó a medida que incrementaba el contenido de EAFD, en otras series con adición de cenizas volantes la lixiviación disminuyó por debajo de las 50 ppm.

Otro estudio sobre la estabilización de EAFD en hormigón fue llevado a cabo por los autores Souza et al., [26]. Probaron que las muestras de hormigón con valores inferiores al 15% de EAFD presentaban fuerzas similares o incluso ligeramente mejores que las muestras de hormigón tradicional. Esto fue atribuido a que la adición de este residuo fino reduce la porosidad del hormigón, aumentando así su superficie útil. En este caso los resultados de lixiviación fueron favorables, manteniéndose por debajo de los límites para todos los metales excepto para el Al. Este hecho probablemente ocurriese por la disociación del aluminato de calcio presente en el clinker del OPC. Se estudió también la penetración de los cloruros y se observó que, gracias a la adición de EAFD en el porcentaje estudiado, se consigue una mayor resistencia a la penetración de los iones cloruro, debido probablemente al efecto de micro-llenado y la tendencia de las partículas finas a servir como sitios de nucleación para la hidratación del cemento.

Centrados concretamente en resistencias mecánicas, Balderas et al., [21] observaron que el cemento dopado con el 2% y el 5% en peso de EAFD tenía, desde el inicio de la hidratación, mayor resistencia que el cemento no dopado con residuo. Las adiciones superiores al 8% disminuyeron la resistencia a compresión antes del tercer día pero aumentaron drásticamente después del séptimo día. Este comportamiento fue atribuido a la demora en el proceso de hidratación. A pesar de este retardo en la adquisición de las características de resistencia a compresión, los cementos dopados con EAFD presentaron un comportamiento mecánico bastante interesante con dependencia al tiempo, consiguiendo resistencias a compresión tan válidas como las pastas de cemento no dopadas a partir de los 28 días.

Hekal et al., [35] también ensayaron probetas de cemento con sustitución de EAFD en diferentes porcentajes (0%, 1%, 3% y 5%). Todas las muestras experimentaron un aumento de la resistencia a compresión que dependía de la edad de hidratación. Este aumento se atribuye a la formación y posterior acumulación de productos de hidratación que actúan como centros de unión

entre las partes no hidratadas. Aun así, la pasta que mejor resistencia a compresión presentó en todas las etapas de hidratación, a excepción de la edad de un día, fue la que contenía un 99% de OPC y un 1% de EAFD. Una vez más los autores imputan este fenómeno al efecto de retraso que causan los óxidos de Zn y Pb del EAFD. Las pastas con valores de sustitución del 3% y del 5% mostraron resistencias a compresión peores que las de la pasta de referencia. Esto entra en conflicto con los resultados aportados por Balderas et al., [21] y puede deberse a las diferencias entre las condiciones de ambos estudios, por ejemplo al pretratamiento aplicado al EAFD con una solución de H_2SO_4 de pH 5 en el primero de ellos.

No solo se han utilizado pastas de OPC para inmovilizar metales pesados, sino que también se han usado escorias granuladas de alto horno (en adelante GGBFS, por sus siglas en inglés). El objetivo del estudio realizado por Fei Jin et al., [73] era comparar la eficiencia de inmovilización de dos activadores de la GGBFS. Los activadores eran MgO y $Ca(OH)_2$, que se mezclaron con Zn y Pb en distintas proporciones. Se llegó a la conclusión de que la activación de GGBFS con MgO fue más eficaz que la efectuada con $Ca(OH)_2$ durante la inmovilización de Zn. Sin embargo, para el tratamiento con mayores niveles de contaminación por Pb, es preferible la GGBFS activada con $Ca(OH)_2$.

Laforest et al., [14], perseguían controlar la lixiviabilidad de metales pesados como Cr, Pb, Ni y Zn, tratándolo con GGBFS y OPC. Para ello, realizaron tres tipos de muestras contaminadas con EAFD en un 25% y con diferentes proporciones de GGBFS y OPC. Para estudiar la lixiviación de los metales pesados, analizaron la influencia del tiempo, el tipo de solución, la relación de agua/sólido de la muestra y el tipo de ligante usado. Como era de esperar, la masa acumulada de lixiviado aumentó con el tiempo aunque los límites se mantuvieron por debajo de los exigibles. En este estudio se usaron dos tipos de soluciones: agua y solución alcalina. Los valores de pH del agua se mantuvieron en torno a 11,3 – 12,5, mientras que la solución alcalina presentó resultados mayores, alrededor de 12,5 – 13. Por lo tanto, el alto pH medio en la solución de agua es, principalmente, un indicador de la capacidad tampón de las muestras. Se demostró que cuanto menor es la relación de agua/sólido, la masa acumulada de metales lixiviados es menor, puesto que se reduce la porosidad de la pasta. En cuanto al tipo de ligante, se observó que GGBFS es más eficaz a la hora de retener los metales en los monolitos, ya que este ligante no mostró frontera alterada por descalcificación en contacto con el agua, mostrando por tanto, una alta resistencia a lixiviación.

Todos los metales no se comportan de la misma manera a la hora de lixiviar. Álvarez et al., [62] evaluaron la inmovilización de Cr, Pb y Zn en morteros de cemento modificados por la adición de un rango inexplorado de biopolímeros naturales de quitosanos y un derivado del mismo. Los valores máximos acumulativos de lixiviado (58 y 15 $mg\ m^{-2}$, para Pb y Zn respectivamente) se mantuvieron por debajo de los límites de la norma *Dutch Soil Quality Regulation*. Los metales pesados añadidos como sales fueron inmovilizados con gran eficacia en las matrices cementantes ensayadas (99,6% de retención de Pb y 99,9% para el Zn después de 64 días). Pero para el Cr, esta retención fue menor (70-75% después de 64 días). Estos valores están en concordancia con los resultados de inmovilización conseguidos por Król et al., [73]. Este distintivo comportamiento de lixiviación del Cr frente al Pb y Zn podría explicarse por medio del conocimiento de las diferentes fases de estado sólido del metal. El Cr

tiende a presentarse principalmente como cromato (CrO_4^{2-}) mientras que Pb y Zn aparecen en forma de hidroxilo o como parte de la red de silicatos, permitiendo así la inmovilización en las fases C-S-H.

La lixiviación de residuos tratados por S/S se ve condicionada por dos tipos de factores: (1) aquellos que son inherentes al material y (2) los originados en función de la prueba de lixiviación [54]. La norma UNE-EN 12457 se basa en la lixiviación de las sustancias solubles en agua, mientras que la prueba USEPA (1311-TCLP) se basa en la lixiviación de sustancias solubles en ácido, que simulan las condiciones de un vertedero municipal. Por lo tanto, la elección de las pruebas de lixiviación puede concluir en decisiones de diferente carácter.

Como se observa en los estudios anteriores, los porcentajes de variación de EAFD dependen de multitud de factores, entre ellos la composición del residuo, el tipo de cemento o ligante, adiciones, controles durante el proceso, tratamientos previos, selección de norma o método, etc.

8.4. Factores que influyen en la inmovilización de metales pesados

El grado de inmovilización de metales pesados, en general, es directamente proporcional al tiempo [73]. Los principales factores a tener en cuenta en la inmovilización mediante técnicas de S/S son el pH, el estado de oxidación y el potencial redox.

En cuanto al pH, la lixiviación de muchos metales depende de este valor. Generalmente son preferibles pHs elevados, ya que los hidróxidos metálicos tienen solubilidades mínimas en valores comprendidos entre 7,5 y 11. Salihoglu et al., [74] estudiaron la influencia del pH en la lixiviación de los metales y, a pesar de que los porcentajes de sustitución de EAFD son muy cambiantes a lo largo de toda la bibliografía, consiguieron estabilizar con éxito Zn y Pb hasta un 30% en peso del EAFD utilizando para ello cal y OPC en proporción 1:1, con un intervalo de pH entre 8,2 y 9,4. Con las muestras de cal se consiguió estabilizar Zn con un alto contenido de EAFD (70%), manteniendo este elemento por debajo de los criterios de vertido. Sin embargo, para el Pb, la estabilización fue insuficiente tanto para OPC como para cal, ya que este exhibió su carácter anfótero. En base a todo lo mencionado, estos autores llegaron a lanzar una formulación óptima para la estabilización del residuo: 30% EAFD + 35% cal + 35% OPC. Además, se ha de mencionar que la mayoría de los reactivos utilizados para la solidificación tienen carácter alcalino, actuando como agentes de control del pH y aglomerantes a la vez [63].

Es frecuente tratar de disminuir o incluso eliminar la toxicidad del producto proveniente de metales para su posterior precipitación mediante la utilización de agentes de oxidación-reducción. El potencial redox de los residuos nos proporciona el estado de oxidación de los metales. Este valor está directamente relacionado con la lixiviación del metal [75]. No es por ello de extrañar que el control del potencial redox sea comúnmente empleado para alterar la valencia inicial de ciertos metales a valores más apropiados.

Se ha analizado la S/S como una opción para la gestión de residuos que contienen metales pesados, que facilita su manejo previa eliminación final y reduce la emisión de contaminantes al

medioambiente. Ha sido examinado brevemente el estado actual de diferentes y diversas investigaciones que arrojan cada vez más luz a la incógnita que se plantea a la hora de afrontar el tratamiento de cualquier residuo antropogénico peligroso. No obstante, queda patente que la eficacia de esta técnica de S/S posee gran margen de mejora, ya sea mediante la modificación de composiciones de fase cemento y del control de la temperatura, las proporciones de agua/sólido, el tamaño de las partículas u otros factores que afectan al entorno y desarrollo de la fuerza y a la durabilidad a largo plazo de las formas de residuos solidificadas. Esto nos obliga a pensar que aún estamos lejos de salvaguardar el equilibrio medioambiental, pero también es alentador al tratar de batir las barreras que han surgido en las investigaciones que aquí se detallan y las que surgirán en investigaciones venideras. A partir de aquí, debe continuarse el camino ya recorrido teniendo como objetivo la certeza de la protección de los ecosistemas que, inevitablemente, alteramos con nuestro desarrollo industrial. Dentro de esto, será fundamental mantener unos adecuados parámetros de lixiviación y propiedades mecánicas como cánones inamovibles de futuros estudios, pues de esto dependerá en gran medida el logro de nuestro objetivo. Por último se destaca que, a pesar de ser la tercera de las vías en cuanto a prioridad, logra posicionarse como la más pragmática por su simplicidad frente al resto de técnicas y por una viabilidad económica que se apuntala en dicha sencillez, nutriéndola junto a ella de un intenso atractivo como aplicación en el tratamiento de residuos tóxicos y peligrosos.

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Caracterización de materiales. Residuo de polvo de horno de arco eléctrico

Una caracterización previa del residuo a tratar es necesaria para conocer las propiedades del mismo con el fin de poder realizar un tratamiento adecuado y por consiguiente, ejecutar una investigación de calidad.

1.1. Procedencia de los residuos

Los residuos que se tratan en el presente trabajo provienen de dos acerías del Norte de España, concretamente de la provincia de Guipúzcoa. Los residuos se denominarán R1 y R2 y son procedentes de las acerías de Olaberría y Zumárraga respectivamente.

1.2. Lixiviación

Para analizar la lixiviación de los residuos R1 y R2 se ha utilizado la norma *UNE EN 12457-3 (Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 3: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 2 L/kg y 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm)*.

La masa seca ensayada fue 0,175 kg. Se distinguen dos pasos claramente diferenciados en el ensayo.

- Paso 1: se añade una cantidad de lixivante (agua desionizada) de modo que se establezca una relación líquido/sólido (en adelante L/S) = 2 L/kg. Se agita en un volteador durante 6 horas a una velocidad de entre 5 y 10 revoluciones/minuto y después se procede al filtrado de la muestra a través de un filtro de 0,45 μm .
- Paso 2: sobre la muestra anterior se añade agua desionizada hasta conseguir una relación L/S = 10 L/kg. Se agita la muestra 18 horas y después se procede a su filtrado con filtros de 0,45 μm .

Los líquidos procedentes de la filtración son enviados al Servicio Centralizado de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba (SCAI) para su posterior análisis con el ICP de masas (Perkin Elmer ELAN DRC-e): Equipado de sistema de introducción de muestras con diluido, ionización por plasma de Argón y detección de iones tipo cuádruplo. Dispone de celda DRC para eliminación de interferencias.

Se han ensayado 2 muestras de cada residuo, de la parte superior y del fondo de cada bidón.



Figura 1. Volteador actuando



Figura 2. Muestras después del volteo



Figura 3. Detalle de la muestra


 Figura 4. Filtrado mediante membrana de 0,45 μm

Los resultados son analizados mediante el criterio de *EU Landfill*, según la *Directiva 2003/33/EC* (tabla 1).

Tabla 1. Directiva 2003/33/EC

Lixiviado (mg/kg ms)	Residuo Inerte		Residuo No Peligroso		Residuo Peligroso		Supera Residuo Peligroso	
	L/S = 2	L/S = 10	L/S = 2	L/S = 10	L/S = 2	L/S = 10	L/S = 2	L/S = 10
Cr Total	< 0,2	< 0,5	0,2 - 4	0,5 - 10	4 - 25	10 - 70	> 25	> 70
Ni	< 0,2	< 0,4	0,2 - 5	0,4 - 10	5 - 20	10 - 40	> 20	> 40
Cu	< 0,9	< 2	0,9 - 25	2 - 50	25 - 50	50 - 100	> 50	> 100
Zn	< 2	< 4	2 - 25	4 - 50	25 - 90	50 - 200	> 90	> 200
As	< 0,1	< 0,5	0,1 - 0,4	0,5 - 2	0,4 - 6	2 - 25	> 6	> 25
Se	< 0,06	< 0,1	0,06 - 0,3	0,1 - 0,5	0,3 - 4	0,5 - 7	> 4	> 7
Mo	< 0,3	< 0,5	0,3 - 5	0,5 - 10	5 - 20	10 - 30	> 20	> 30
Cd	< 0,03	< 0,04	0,03 - 0,6	0,04 - 1	0,6 - 3	1 - 5	> 3	> 5
Sb	< 0,02	< 0,06	0,02 - 0,2	0,06 - 0,7	0,2 - 2	0,7 - 5	> 2	> 5
Ba	< 7	< 20	7 - 30	20 - 100	30 - 100	100 - 300	> 100	> 300
Hg	< 0,003	< 0,01	0,003 - 0,05	0,01 - 0,2	0,05 - 0,5	0,2 - 2	> 0,5	> 2
Pb	< 0,2	< 0,5	0,2 - 5	0,5 - 10	5 - 25	10 - 50	> 25	> 50
Fluoruro	< 4	< 10	4 - 60	10 - 150	60 - 200	150 - 500	> 200	> 500
Cloruro	< 550	< 800	550 - 10000	800 - 15000	10000 - 17000	15000 - 25000	> 17000	> 25000
Sulfato	< 560	< 1000	560 - 10000	1000 - 20000	10000 - 25000	20000 - 50000	> 25000	> 50000

1.3. Fluorescencia de rayos X (FRX)

El equipo utilizado ha sido un: Espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda (WDFRX), con las siguientes características:

- Potencia: 4kW.
- Modelo: S4PIONEER.
- Marca: BRUKER.

El análisis realizado ha sido: Standardless. En WDFRX la medida de las intensidades netas puede ser realizada de dos maneras: como barrido o como medida relación pico/fondo. En este caso se hizo el barrido de toda la superficie del pico.

1.4. Difracción de rayos X (DRX)

La determinación de los componentes minerales cristalinos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. La muestra en polvo, triturada con un mortero de ágata, se analizó en un difractómetro SIEMENS D5000 con radiación monocromática de Cu K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$; 40 Kv; 30 mA).

Se usó una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$, utilizando un paso de 0.02° cada 0.6s y barriendo ángulos entre 3 y 80° en unidades de 2θ . La identificación de los principales minerales se hizo por comparación con la base de datos *JCPDS Powder Diffraction File*.

1.5. Microscopio electrónico

El análisis microscópico electrónico se ha realizado en el SCAI de la Universidad de Córdoba. El equipo usado ha sido un microscopio electrónico de barrido Jeol, con las siguientes características:

- Modelo: JSM-6300.
- Potencial de aceleración: 20 Kv.
- Distancia de trabajo: 15 mm.
- El software utilizado para la toma de imágenes es de Oxford Instruments "INCA Energy 250, versión 4.06".



Figura 5. Microscopio JSM-6300

1.6. Superficie específica

La superficie específica de los residuos se ha calculado usando el método *BET*, determinado por la absorción de N_2 con el equipo Micromeritics ASAP 2010. La idea central del método *BET* es que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido.



Figura 6. Micromeritics ASAP 2010



Figura 7. Muestra en ensayo de superficie específica

1.7. Densidad aparente en tolueno y densidad real mediante el volumenómetro de Le Chatelier

La densidad aparente de los residuos se mide aplicando la norma *NLT 179/1992*. Para determinar la densidad real se ha utilizado la norma *UNE 80103/1986*.

1.8. Medida de la distribución del tamaño de la partícula mediante difracción láser

El equipo utilizado ha sido Beckman-Coulter LS-230, el cual tiene un rango de medida de 0,04 μm a 2.000 μm .

2. Desarrollo de morteros convencionales para el acondicionamiento de residuos EAFD

2.1. Puesta a punto de maquinaria

Se han fabricado 30 moldes cilíndricos de 8 cm de altura y 4 cm de diámetro, según dicta la norma francesa *XP X 31-212*.



Figura 8. Molde cilíndrico y probetas

Se ha realizado una amasada de prueba para poner a punto la maquinaria electromecánica, con el fin de ajustar los parámetros de rotura de las probetas. El modelo es ELECTROTEST-300-MD2.



Figura 9. Máquina electromecánica. Modelo ELECTROTEST-300-MD2



Figura 10. Rotura de probeta a resistencia a compresión

2.2. Diseño experimental

Para la primera parte del estudio se realizaron 10 amasadas, con 2 tipos de morteros de referencia y 2 residuos diferentes.

En la tabla 2 se indica la nomenclatura adoptada para los distintos tipos de morteros.

Tabla 2. Nomenclatura utilizada para morteros convencionales

M1		M2	
R1	R2	R1	R2
M1R1/2:1	M1R2/2:1	M2R1/2:1	M2R2/2:1
M1R1/1:1	M1R2/1:1	M2R1/1:1	M2R2/1:1
-	M1R2/1:2	-	M2R2/1:2

A continuación, se identifican los códigos utilizados:

- **Morteros de referencia**
 - Mortero de referencia 1: M1
 - Mortero de referencia 2: M2

- **Residuos**
 - EAFD procedente de Olaberriá: R1
 - EAFD procedente de Zumárraga: R2
- **Dosificación**
 - El código de la nomenclatura es la relación en peso de mortero: residuo
- **Composición de M1 y M2**
 - M1 = 60% cemento + 40% filler calizo
 - M2 = 30% cemento + 30% filler calizo + 40% arena natural

En la tabla 3 se indica el peso de los materiales empleados para cada tipo de mortero, así como el porcentaje de agua para conseguir una consistencia dentro del intervalo de 220 – 240 mm. Para conseguir la consistencia deseada, el porcentaje de agua se ha añadido de manera experimental hasta quedar dentro de dicho intervalo.

Tabla 3. Dosificaciones para morteros convencionales

<i>Mortero</i>	<i>Dosificación (g)</i>				<i>Agua</i>	
	M1	M2	R1	R2	%	Peso (g)
<i>M1</i>	4000				34,5	1370
<i>M1R1/2:1</i>	2330		1170		41	1435
<i>M1R1/1:1</i>	1600		1600		46,1	1476
<i>M1R2/2:1</i>	2330			1170	41,86	1465
<i>M1R2/1:1</i>	1600			1600	47,56	1522
<i>M1R2/1:2</i>	1000			2000	53,07	1592
<i>M2</i>		4000			26,5	1060
<i>M2R1/2:1</i>		2330	1170		32,5	1137
<i>M2R1/1:1</i>		1600	1600		37,3	1194
<i>M2R2/2:1</i>		2330		1170	34,54	1209
<i>M2R2/1:1</i>		1600		1600	40,63	1300

2.3. Estudio de las propiedades del mortero fresco

En este apartado se analiza la consistencia de los morteros. Para ello, se ha utilizado la norma *UNE-EN 1015-3*, respectivamente.

2.4. Estudio de las propiedades del mortero endurecido

2.4.1. Resistencia a compresión

Se ha analizado la resistencia a compresión de las probetas mediante la norma francesa *XP X31-212*. Los resultados obtenidos se han comparado con el criterio de aceptación del presente proyecto de 1MPa para resistencias a compresión a los 28 días de edad.

2.4.2. Análisis mediante técnicas de DRX de los morteros endurecidos.

Los morteros endurecidos han sido analizados con un Difractómetro de Rayos-X – método de polvo, usando un equipo Siemens D5000.

2.5. Lixiviación

El ensayo de lixiviación se ha realizado siguiendo dos normas:

- Norma francesa *XP X31-211: Ensayo de lixiviación de un residuo sólido generado por un proceso de Solidificación.*
- Norma *UNE EN 12457-3 (Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 3: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 2 L/kg y 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm).*

Los líquidos procedentes de la filtración son enviados al Servicio Centralizado de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba (SCAI) para su posterior análisis con el ICP de masas (Perkin Elmer ELAN DRC-e): Equipado de sistema de introducción de muestras con diluido, ionización por plasma de Argón y detección de iones tipo cuádruplo. Dispone de celda DRC para eliminación de interferencias.

2.5.1. Lixiviación norma francesa XP X31-211

Con la norma francesa *XP X31-211* se determina la lixiviación de residuos en una única etapa con una relación $L/S = 10$ L/kg. La probeta cilíndrica se sumerge durante 24 horas en agua desmineralizada, la cual permanece agitada durante todo el ensayo. Después se procede a su filtrado con filtros de $0,45 \mu\text{m}$. Para este procedimiento se han ensayado 2 muestras de cada tipo de mortero.

2.5.2. Lixiviación norma UNE EN 12457-3

Se ha procedido a ensayar los distintos tipos de morteros, una vez triturados ($< 4\text{mm}$). Para ello se ha utilizado la norma *UNE EN 12457-3 (Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 3: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 2 L/kg y 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm).*

La masa seca ensayada fue 0,175 kg. Se distinguen dos pasos claramente diferenciados en el ensayo.

- Paso 1: se añade una cantidad de lixiviante (agua desionizada) de modo que se establezca una relación $L/S = 2 \text{ L/kg}$. Se agita en un volteador durante 6 horas a una velocidad de entre 5 y 10 revoluciones/minuto y después se procede al filtrado de la muestra a través de un filtro de $0,45 \mu\text{m}$.
- Paso 2: sobre la muestra anterior se añade agua desionizada hasta conseguir una relación $L/S = 10 \text{ L/kg}$. Se agita la muestra 18 horas y después se procede a su filtrado con filtros de $0,45 \mu\text{m}$.

3. Desarrollo de morteros con áridos reciclados de RCD para el acondicionamiento de residuos EAFD

3.1. Diseño experimental

Se han realizado 3 amasadas, con 1 tipo de mortero de referencia fabricado a partir de árido reciclado de hormigón (ARH) procedente de residuos de construcción y demolición y los 2 residuos, R1 y R2.

En la tabla 4 se indican las dosificaciones que se han empleado, así como, la nomenclatura adoptada para los distintos tipos de morteros.

Tabla 4. Nomenclatura utilizada para mortero de ARH

MORTERO REFERENCIA	
ARH	
R1	R2
ARHR1/2:1	ARHR2/2:1

A continuación, se identifican los códigos utilizados:

- **Morteros de referencia**
 - El mortero de referencia está fabricado con árido de construcción y demolición (ARH: Árido Reciclado Hormigón) proveniente de las instalaciones de El Cabril, un filler silíceo comercial proveniente de LORDA Y ROIG S.A. (SILICE-50) y un cemento Portland Valderribas CEMI 42,5 R/SR fabricado en la planta de Alcalá de Guadaira (Sevilla).
 - La dosificación empleada para el mortero es la siguiente:
 - Cemento: 30% en peso
 - Árido reciclado de hormigón: 40% en peso
 - Filler: 30% en peso
- **Residuos**
 - EAFD procedente de Olaberriá: R1
 - EAFD procedente de Zumárraga: R2
- **Dosificación**
 - El código de la nomenclatura es la relación en peso de mortero: residuo

En la tabla 5 se indica el peso de los materiales empleados para cada tipo de mortero, así como el porcentaje de agua a añadir para conseguir una consistencia dentro del intervalo de 220-240 mm. Para conseguir la consistencia deseada, el porcentaje de agua se ha añadido de manera experimental hasta quedar dentro de dicho intervalo.

Tabla 5. Dosificaciones para los morteros de ARH.

Mortero	Dosificación (g)					Agua	
	Árido	Cemento	Filler	R1	R2	%	Peso (g)
ARH	1600	1200	1200			30,8	1233
ARHR1/2:1	932	699	699	1170		37,6	1318
ARHR2/2:1	932	699	699		1170	40,7	1424

La tabla 6 presenta las características del cemento utilizado.

Tabla 6. Características CEMI 42,5 R/SR

Composición		
Clinker	95%	
Caliza	5%	
Químicas		
Trióxido de azufre (SO ₃)	≤3,4%	
Cloruros (Cl ⁻)	≤0,01%	
Pérdida por calcinación	≤ 3,1%	
Residuo insoluble	0,8%	
Mecánicas		
Compresión	7 días	≥ 41 MPa
	28 días	≥ 57 MPa
Físicas		
Tiempo de fraguado	Inicial	≥130 min
	Final	≤170 min
Expansión	(Le Châtelier)	≤1 mm

En la figura 11 se observa la curva granulométrica del ARH, donde el 93% de las partículas de éste son inferiores a 4 mm.

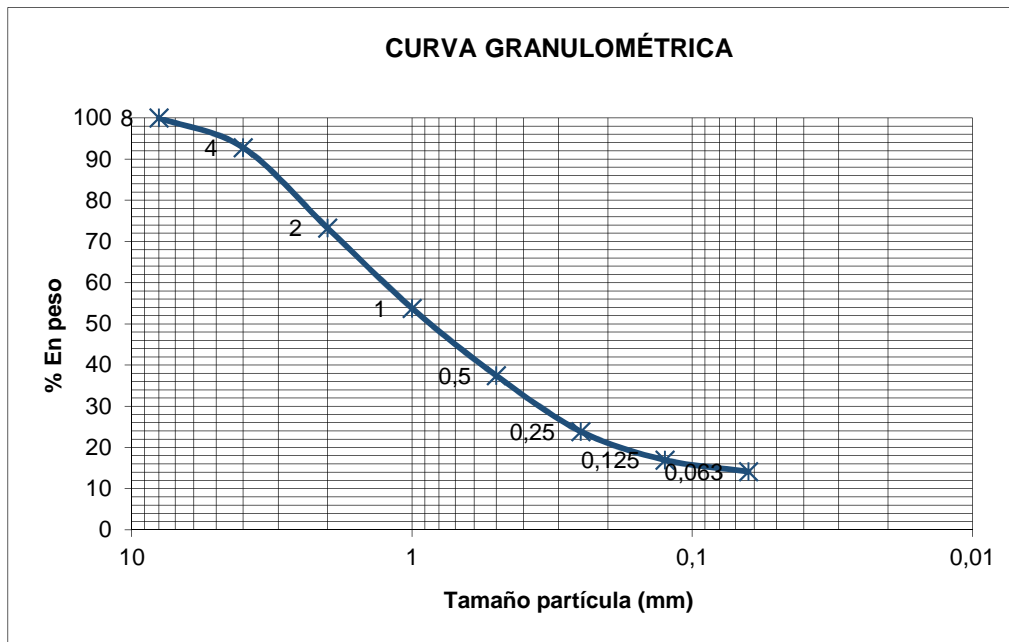


Figura 11. Curva granulométrica del ARH

El ARH posee un valor de equivalente de arena de 90, tiene una densidad de $2,27\text{gr/cm}^3$ y una absorción de agua del 5,7%.

3.2. [Estudio de las propiedades del mortero fresco](#)

En este apartado se analiza la consistencia de los morteros. Para ello, se ha utilizado la norma *UNE-EN 1015-3*, respectivamente.

3.3. [Estudio de las propiedades del mortero endurecido](#)

3.3.1. [Resistencia a compresión](#)

Se ha analizado la resistencia a compresión de las probetas mediante la norma francesa XP X31-212. Los resultados obtenidos se han comparado con el criterio de aceptación del presente proyecto de 1MPa para resistencias a compresión a los 28 días de edad.

3.4. Lixiviación

El ensayo de lixiviación se ha realizado siguiendo dos normas:

- Norma francesa *XP X31-211: Ensayo de lixiviación de un residuo sólido generado por un proceso de Solidificación.*
- Norma *UNE EN 12457-3 (Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 3: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 2 L/kg y 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm).*

Los líquidos procedentes de la filtración son enviados al Servicio Centralizado de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba (SCAI) para su posterior análisis con el ICP de masas (Perkin Elmer ELAN DRC-e): Equipado de sistema de introducción de muestras con diluido, ionización por plasma de Argón y detección de iones tipo cuádruplo. Dispone de celda DRC para eliminación de interferencias.

3.4.1. Lixiviación norma francesa XP X31-211

Con la norma francesa *XP X31-211* se determina la lixiviación de residuos en una única etapa con una relación $L/S = 10$ L/kg. La probeta cilíndrica se sumerge durante 24 horas en agua desmineralizada y permanece agitada durante todo el ensayo. Después se procede a su filtrado con filtros de $0,45 \mu\text{m}$. Para este procedimiento se han ensayado 2 muestras de cada tipo de mortero.

3.4.2. Lixiviación norma UNE EN 12457-3

Se ha procedido a ensayar los distintos tipos de morteros, una vez triturados ($< 4\text{mm}$). Para ello se ha utilizado la norma *UNE EN 12457-3 (Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 3: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 2 L/kg y 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm).*

La masa seca ensayada fue $0,175$ kg. Se distinguen dos pasos claramente diferenciados en el ensayo.

- Paso 1: se añade una cantidad de lixivante (agua desionizada) de modo que se establezca una relación $L/S = 2$ L/kg. Se agita en un volteador durante 6 horas a una velocidad de entre 5 y 10 revoluciones/minuto y después se procede al filtrado de la muestra a través de un filtro de $0,45 \mu\text{m}$.
- Paso 2: sobre la muestra anterior se añade agua desionizada hasta conseguir una relación $L/S = 10$ L/kg. Se agita la muestra 18 horas y después se procede a su filtrado con filtros de $0,45 \mu\text{m}$.

RESULTADOS

4. Caracterización de materiales. Residuo de polvo de horno de arco eléctrico

4.1. Lixiviación

La tabla 7 muestra los resultados de lixiviación obtenidos de los dos residuos R1 y R2. No se han detectado diferencias significativas entre las muestras correspondientes a la parte superior e inferior del bidón. Por ello, los datos que se muestran en la tabla 10 corresponden a la media entre estos dos valores. Ambos materiales se clasifican como residuos peligrosos.

Tabla 7. Resultados de lixiviación de los residuos

Elemento	R1		R2	
	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	0,015	0,016	1,592	1,970
Ni	0,030	0,043	0,046	0,053
Cu	0,070	0,084	1,686	2,157
Zn	0,607	1,285	13,203	24,047
As	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05
Se	4,262	4,560	3,072	2,762
Mo	0,579	0,868	15,706	20,494
Cd	3,426	2,712	0,119	0,138
Sb	0,006	0,002	0,004	0,001
Ba	1,267	1,862	<0,01	6,935
Hg	0,094	0,128	0,033	0,180
Pb	1,245	6,141	474,960	5483,866

Conductividad (µS/cm)	29400	7780	24800	8560
Tª (°C)	20,4	19,4	20,8	19,8
pH	9,35	9,6	13,25	13,28

Fluoruro	6,6	71,4	8,4	65,8
Cloruro	44700	41300	26900	24100
Sulfato	6100	10000	12000	16300
Cond. µS/cm 20°C	54400	12500	44900	13800

LEYENDA
Residuo Inerte
Residuo No Peligroso
Residuo Peligroso
Supera Residuo Peligroso

En el caso del residuo R1, se observan por un lado concentraciones elevadas de los metales Se, Cd, Hg y por otro, de cloruros, superando el límite de residuo peligroso para ambas relaciones de L/S. Se observa en la L/S = 2 que el valor del Se (4,262 mg/kg) supera el máximo que marca la *Directiva 2003/33/EC* (4 mg/kg).

En el caso del residuo R2, los metales en mayor concentración son Se, Mo, Pb. Se observan también altas concentraciones de sulfatos y cloruros. Estos últimos superan el límite permitido por la *Directiva 2003/33/EC* en la relación L/S = 2, con una concentración de 26.900 mg/kg. El valor del Pb sobrepasa los máximos para ambas relaciones de L/S (474,960 y 5.483,866 mg/kg, respectivamente).

4.2. [Fluorescencia de rayos X \(FRX\)](#)

Los componentes mayoritarios de ambos residuos se recogen en la tabla 8.

Tabla 8. Resultados FRX

<i>Compuesto</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>
	Concentración (%)	
<i>ZnO</i>	36,28	32,77
<i>Fe₂O₃</i>	28,32	30,48
<i>Cl</i>	4,82	11,37
<i>CaO</i>	4,563	2,93
<i>SiO₂</i>	3,17	2,649
<i>Na₂O</i>	3,07	2,59
<i>MnO</i>	2,92	2,51
<i>PbO</i>	2,766	2,226
<i>SO₃</i>	2,46	2,21
<i>K₂O</i>	2,13	1,96
<i>MgO</i>	1,5	1,67
<i>Al₂O₃</i>	0,988	0,942
<i>Cr₂O₃</i>	0,529	0,5
<i>F</i>	0,43	0,433
<i>P₂O₅</i>	0,289	0,2
<i>SnO₂</i>	0,138	0,0762
<i>Br</i>	0,135	0,071
<i>TiO₂</i>	0,0946	0,067
<i>CdO</i>	0,082	0,037
<i>BaO</i>	0,056	0,032
<i>NiO</i>	0,0342	0,017
<i>MoO₃</i>	0,01	0,0098
<i>ZrO₂</i>	0,0037	0,0032
	94,7885	95,7532

En ambos residuos se encuentra una mayor concentración de óxido de zinc (ZnO) y óxido de hierro (Fe₂O₃). Estos datos están en concordancia con los obtenidos por Sapina et al., Laforest et al., y Oustadakis et al., [13, 14, 20], donde estas son las principales fases presentes en el EAFD.

4.3. Difracción de rayos X (DRX)

Los residuos R1 y R2 son mezclas polimetálicas de diferentes óxidos. Los mayoritarios son la Espinela de zinc y hierro ($ZnFe_2O_4$) (patrón 22-1012) y la Zincita (ZnO) (patrón 36-1451). Según el análisis de FRX en el residuo R1 el contenido de Zn es mayor que en R2, sin embargo el contenido de Fe es superior en R2. En ambos residuos la especie mayoritaria es la Espinela de zinc e hierro ($ZnFe_2O_4$) y en el residuo R1 la cantidad de Zincita (ZnO) es mayor que en R2.

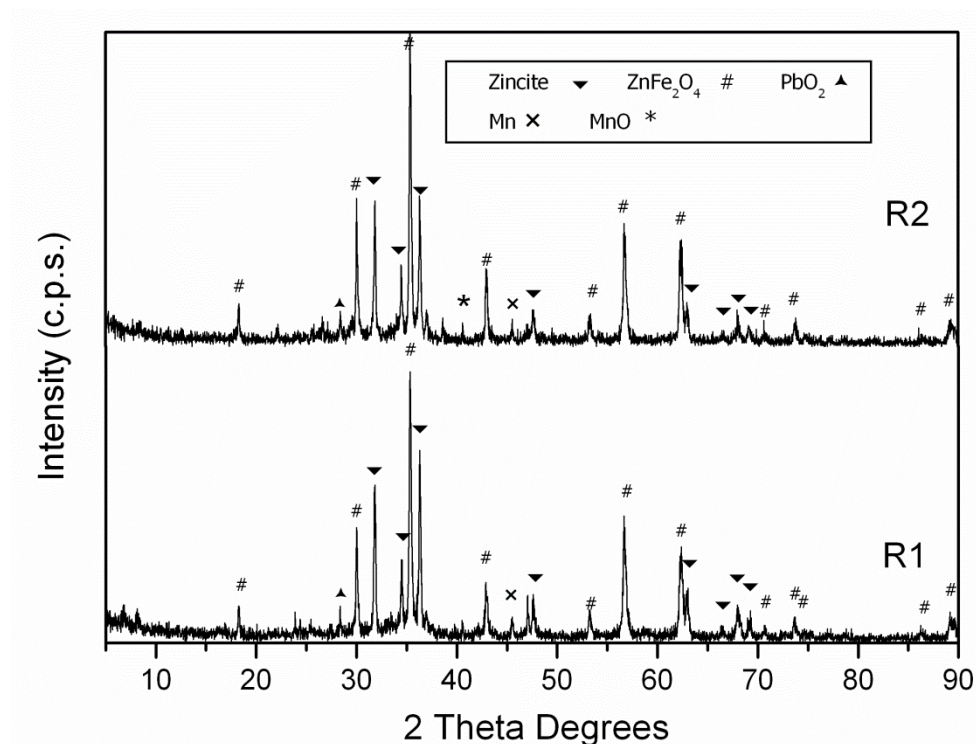


Figura 12. Resultado DRX de los residuos de Olaberria y Zumarraga

4.4. Microscópico electrónico

La tabla 9, muestra los porcentajes en peso de los elementos presentes en los residuos de R1 y R2.

Tabla 9. Composición de los residuos R1 y R2

<i>Elemento</i>	<i>R1 R2</i>	
	<i>% Peso</i>	
<i>C</i>	6.53	-
<i>O</i>	16.18	18.32
<i>Mg</i>	0.91	1.17
<i>Al</i>	0.37	0.53
<i>Si</i>	1.21	1.05
<i>S</i>	0.79	1.22
<i>Cl</i>	5.08	3.58
<i>K</i>	1.30	1.63
<i>Ca</i>	2.20	7.58
<i>Ti</i>	-	0.52
<i>Cr</i>	-	0.26
<i>Mn</i>	2.35	2.14
<i>Fe</i>	18.31	23.53
<i>Zn</i>	41.58	35.45
<i>Pb</i>	3.20	3.02
<i>Total</i>	100.00	100.00

Los elementos mayoritarios en ambos residuos corresponden con las especies de óxidos más abundantes en los mismos. Los elementos que se presentan en un mayor porcentaje en peso son el Zn, el Fe y el O. Tanto estos elementos como el resto están de acuerdo con la bibliografía estudiada [2-9, 12].

En las figuras 13 y 14 se muestra un detalle fotográfico de los residuos R1 y R2.

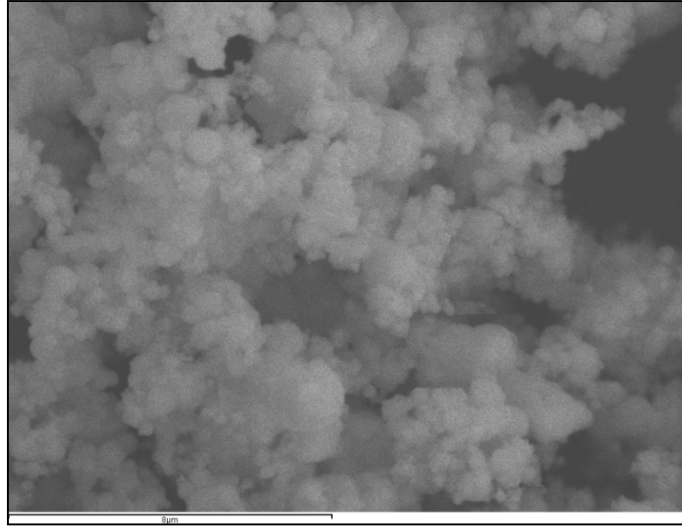


Figura 13. Olaberria

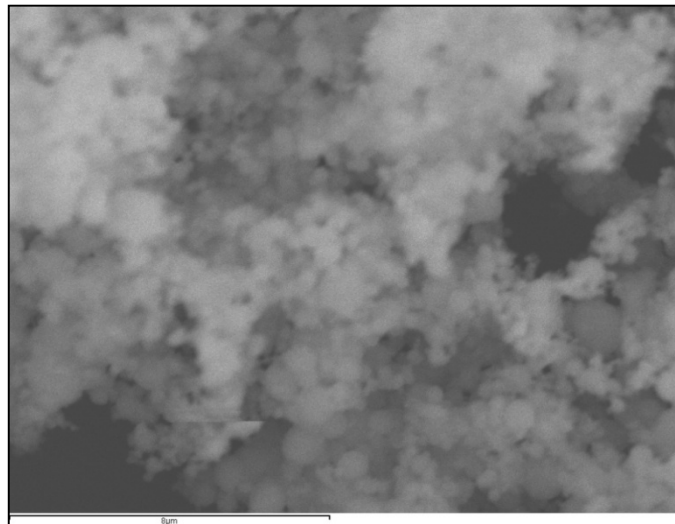


Figura 14. Zumarraga

4.5. Superficie específica

Los resultados de superficie específica obtenidos para ambos residuos se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Superficie específica de los residuos

<i>Residuo</i>	<i>Superficie específica (m²/g)</i>
R1	3,7
R2	4,6

Con los resultados obtenidos y teniendo en cuenta la precisión del equipo de medida, se puede afirmar que la superficie específica de ambos residuos es muy similar. Esta superficie específica es variante en cada caso, ya que autores como Souza et al., [26] obtuvieron una superficie específica de 7.310 cm²/g, mientras que el residuo de Salihoglu et al., [74] mostró una superficie específica de 1.800 cm²/g.

4.6. Densidad aparente en tolueno y densidad real mediante el voluménometro de Le Chatelier.

Las tablas 11 y 12 reflejan los resultados de densidad aparente y real.

Tabla 11. Densidad aparente de los residuos

<i>Residuo</i>	<i>Densidad aparente (g/cm³)</i>
R1	0,503
R2	0,436

Tabla 12. Densidad real de los residuos

<i>Residuo</i>	<i>Densidad real (g/cm³)</i>
R1	3,847
R2	3,809

Los valores de densidad real obtenidos están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía [26, 74].

4.7. Medida de la distribución del tamaño de la partícula mediante difracción láser

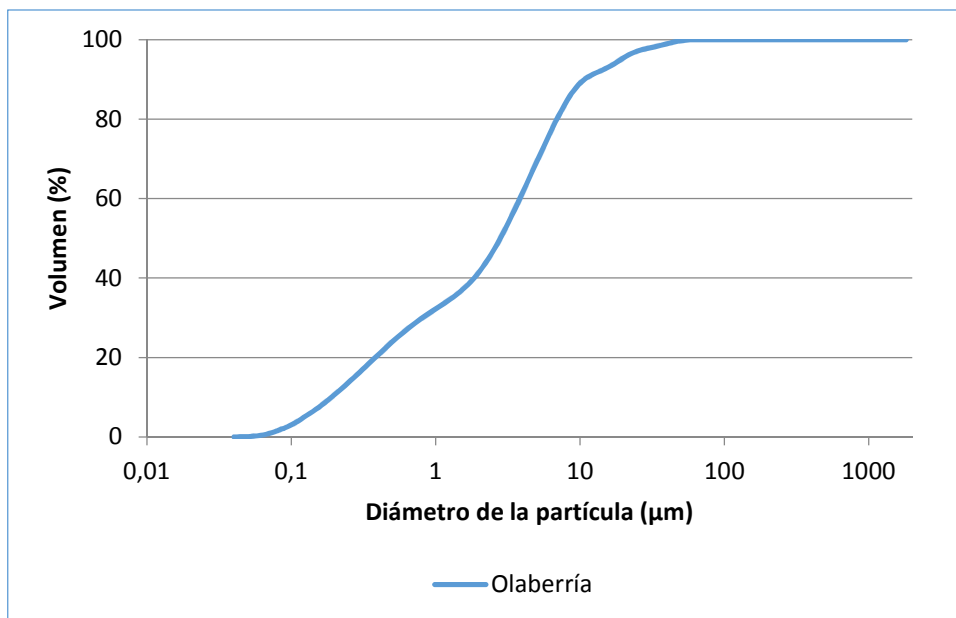


Figura 15. Granulometría del residuo R1

Tabla 13. Resultados de granulometría Olaberria

	<i>Media</i>	<i>SD</i>
<i>Media</i>	5,427 µm	0,907
<i>Mediana</i>	3,085 µm	0,450
<i>Superficie específica</i>	91969 cm ² /mL	8698
<i>D10</i>	0,210 µm	0,017
<i>D50</i>	3,085 µm	0,450
<i>D90</i>	12,19 µm	2,509

La figura 15 y la tabla 13 muestran los resultados granulométricos del residuo R1, mientras que la figura 16 y la tabla 14 son relativos al R2.

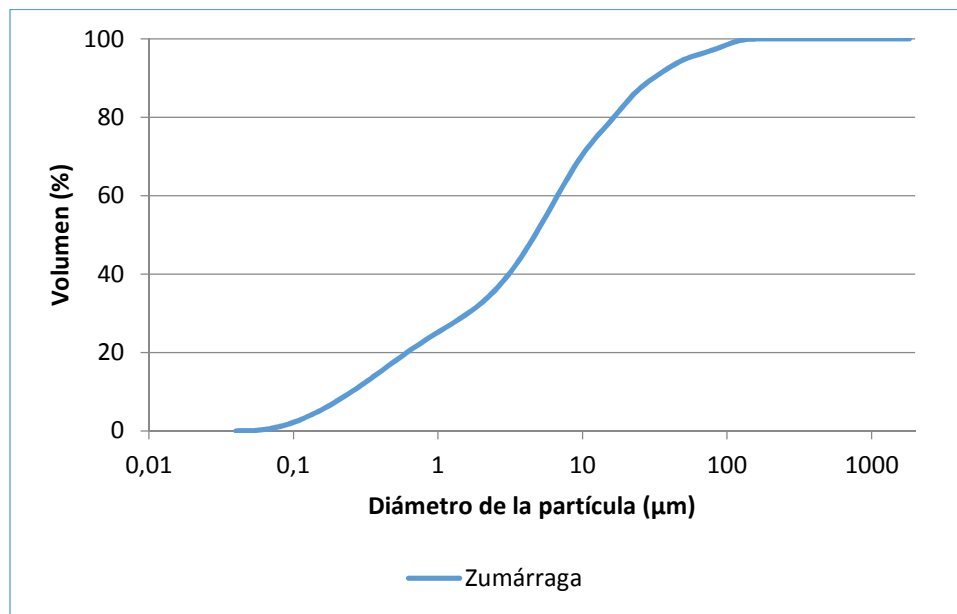


Figura 16. Granulometría Zumárraga

Tabla 14. Resultados granulometría Zumárraga

	Media	SD
Media	13,13 µm	0,105
Mediana	5,161 µm	0,191
Superficie específica	68750 cm ² /mL	2567
D10	0,278 µm	0,012
D50	5,161 µm	0,191
D90	33,83 µm	1,122

La distribución granulométrica de las partículas de EAFD suele ser heterogénea [20, 24] y el tamaño del grano puede variar de 0,1 µm hasta aproximadamente 200 µm [8, 18]. Machado et al., [24] observaron que el diámetro medio de las partículas de EAFD era de 1,88 µm, y que el 60% de estas tienen un tamaño entre 0,90 y 4,30 µm. Lenz et al., [18] encontraron que aproximadamente el 90% de las partículas eran inferiores a 100 µm, el 40% eran menores de 10 µm y el 10% de las partículas eran inferiores de 1,7 µm. Por otro lado, Tsakiridis et al., [20] identificaron dos grandes fracciones de tamaño: una de grano muy fino (0,1 – 1 µm) y una más gruesa (1 – 100 µm). Se encontró que el 50% de ellas estaba por debajo de las 19,3 µm, mientras que la mayoría de las partículas (90%) estaban por debajo de las 100 µm. Laforest et al., [14] afirmaron que los tamaños de las partículas oscilaron entre 2,8 µm y 176 µm, siendo la mayoría de las partículas (94%) inferiores a 5,5 µm de diámetro. En la investigación realizada por Souza et al., [26] EAFD tenía un d50 de aproximadamente 8,5 µm. Al observar los resultados mencionados, podemos constatar que existe una significativa variabilidad en la morfología de los diferentes EAFDs. Queda pues, reflejado en todos estos estudios, la dependencia que el residuo posee de sus propias características.

5. Desarrollo de morteros de referencia para el acondicionamiento de residuos EAFD

5.1. Estudio de las propiedades del mortero fresco

Los resultados de consistencia se observan en la tabla 15.

Tabla 15. Resultados de consistencia de los morteros convencionales

<i>Mortero</i>	<i>Consistencia (mm)</i>
<i>M1</i>	230
<i>M1R1/2:1</i>	235
<i>M1R1/1:1</i>	235
<i>M1R2/2:1</i>	226
<i>M1R2/1:1</i>	233
<i>M1R2/1:2</i>	227
<i>M2</i>	236
<i>M2R1/2:1</i>	240
<i>M2R1/1:1</i>	234
<i>M2R2/2:1</i>	223
<i>M2R2/1:1</i>	226
<i>M2R2/1:2</i>	222

5.2. Estudio de las propiedades del mortero endurecido

5.2.1. Resistencia a compresión

En la tabla 16, se muestran los resultados obtenidos de resistencias a compresión. En la columna final se indica si cumple o no con los criterios de aceptación del presente proyecto.

Tabla 16. Resultados de resistencia a compresión

<i>Mortero</i>	<i>Compresión (MPa)</i>	<i>¿Cumple criterios de aceptación?</i>
M1	17,66	SI
M1R1/2:1	0,22	NO
M1R1/1:1	0,13	NO
M1R2/2:1	7,93	SI
M1R2/1:1	4,88	SI
M1R2/1:2	2,17	SI
M2	18,52	SI
M2R1/2:1	0,15	NO
M2R1/1:1	0,10	NO
M2R2/2:1	8,47	SI
M2R2/1:1	4,58	SI
M2R2/1:2	1,51	SI

Los resultados obtenidos fueron insatisfactorios para todas las amasadas correspondientes al residuo R1 por poseer unas resistencias inferiores a las exigidas en las bases del proyecto. En cambio, el residuo R2 sí cumplía los criterios de aceptación para la fabricación de morteros de acondicionamiento de residuos EAFD.

Balderas et al., [21] observaron que el cemento dopado con el 2% y el 5% en peso de EAFD tenía, desde el inicio de la hidratación, mayor resistencia que el cemento no dopado con residuo. Las adiciones superiores al 8% disminuyeron la resistencia a compresión antes del tercer día pero aumentaron drásticamente después del séptimo día. Este comportamiento fue atribuido a la demora en el proceso de hidratación. A pesar de este retardo en la adquisición de las características de resistencia a compresión, los cementos dopados con EAFD presentaron un comportamiento mecánico bastante interesante con dependencia al tiempo, consiguiendo resistencias a compresión tan válidas como las pastas de cemento no dopadas a partir de los 28 días.

Hekal et al., [35] también ensayaron probetas de cemento con sustitución de EAFD en diferentes porcentajes (0%, 1%, 3% y 5%). Todas las muestras experimentaron un aumento de la resistencia a compresión que dependía de la edad de hidratación. Este aumento se atribuye a la formación y posterior acumulación de productos de hidratación que actúan como centros de unión entre las partes no hidratadas. Aun así, la pasta que mejor resistencia a compresión presentó en todas las etapas de hidratación, a excepción de la edad de un día, fue la que contenía un 99% de OPC y un 1% de EAFD. Una vez más los autores imputan este fenómeno al efecto de retraso que causan los óxidos de Zn y Pb del EAFD. Las pastas con valores de sustitución del 3% y del 5% mostraron resistencias a compresión peores que las de la pasta de referencia. Esto entra en conflicto con los resultados aportados por Balderas et al., [21] y puede deberse a las diferencias entre las condiciones de ambos estudios, por ejemplo al pretratamiento aplicado al EAFD con una solución de H_2SO_4 de pH 5 en el primero de ellos.

El presente trabajo tiene un mayor porcentaje de sustitución de residuo, por tanto, la no consecución de los criterios de resistencia a compresión exigibles a los morteros de R1, podría atribuirse a este hecho.

5.2.2. Análisis mediante técnicas de DRX de los morteros endurecidos

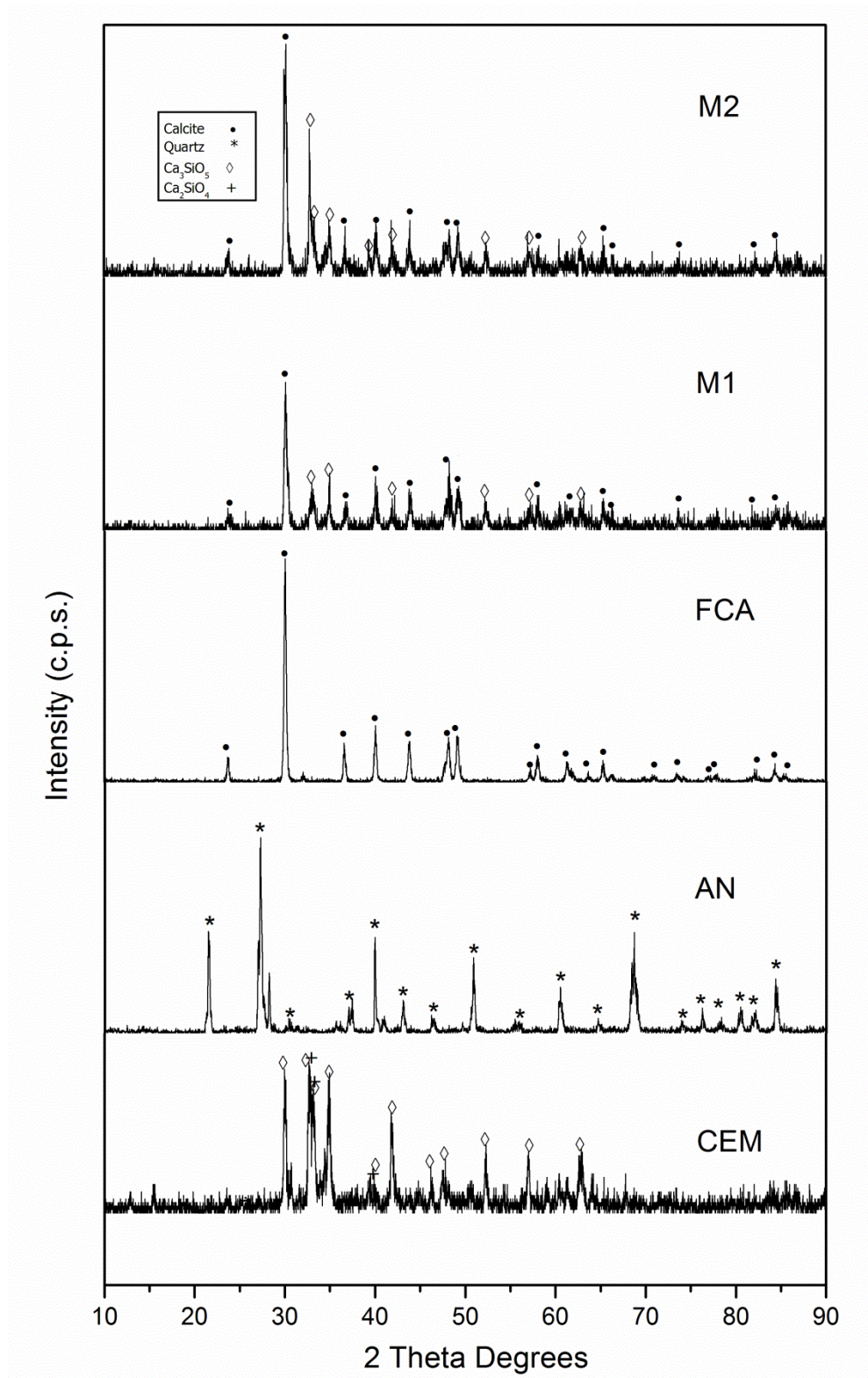


Figura 17. DRX de los materiales de partida

La figura 17 muestra los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de partida, pudiendo observarse que la arena natural (AN) es sílice (SiO_2) y el filler calizo (FCA) es caliza (CaCO_3). Tal y como se observa en dicha figura, la cristalinidad de FCA es mayor que la de AN, ya que sus picos son más intensos. Los difractogramas de los morteros M1 y M2 se caracterizan por picos más intensos del material más cristalino (filler calizo, CaCO_3). Esto se debe a la diferencia en la composición de los mismos. Mientras que el mortero M2 es una mezcla del 30% de cemento, 30% de filler calizo y 40% de arena natural, el mortero M1 no cuenta en su composición con arena natural. Esta es la razón de que en el mortero M2 aparezcan reflexiones asignadas a cuarzo.

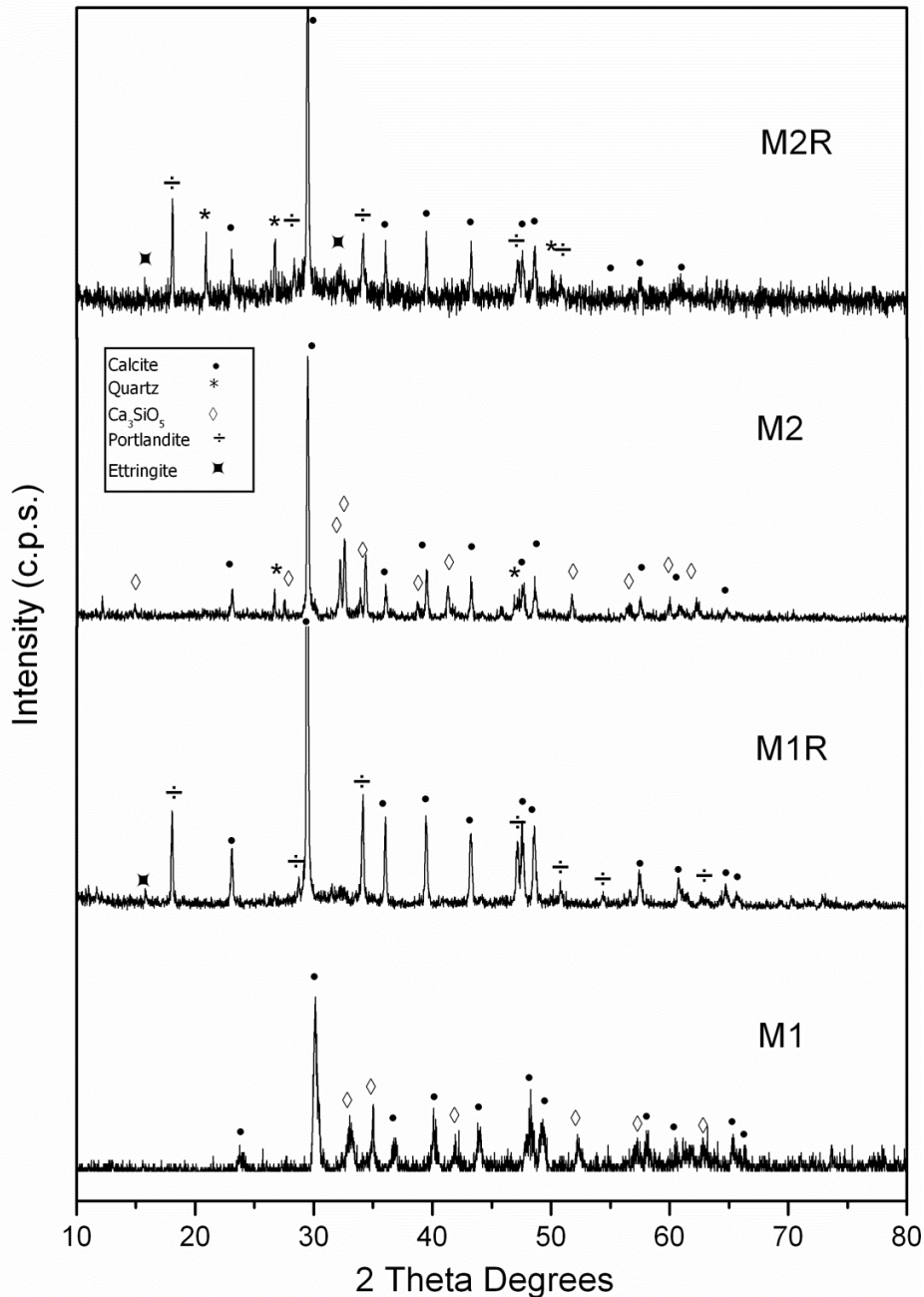


Figura 18. DRX de los morteros M1 y M2

La figura 18 muestra los morteros M1 y M2 antes y después del fraguado. Estos últimos aparecen identificados por una R. En ambos morteros fraguados se observa la presencia de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como consecuencia de la hidratación (fraguado) del cemento Portland, así como pequeñas cantidades de Etringita. Las líneas de difracción del cemento sin fraguar no se observan. En ambas muestras la especie mayoritaria es el CaCO_3 .

Las figuras 19 y 20 recogen los resultados del efecto de los residuos R1 y R2 en el fraguado de los morteros M1 y M2.

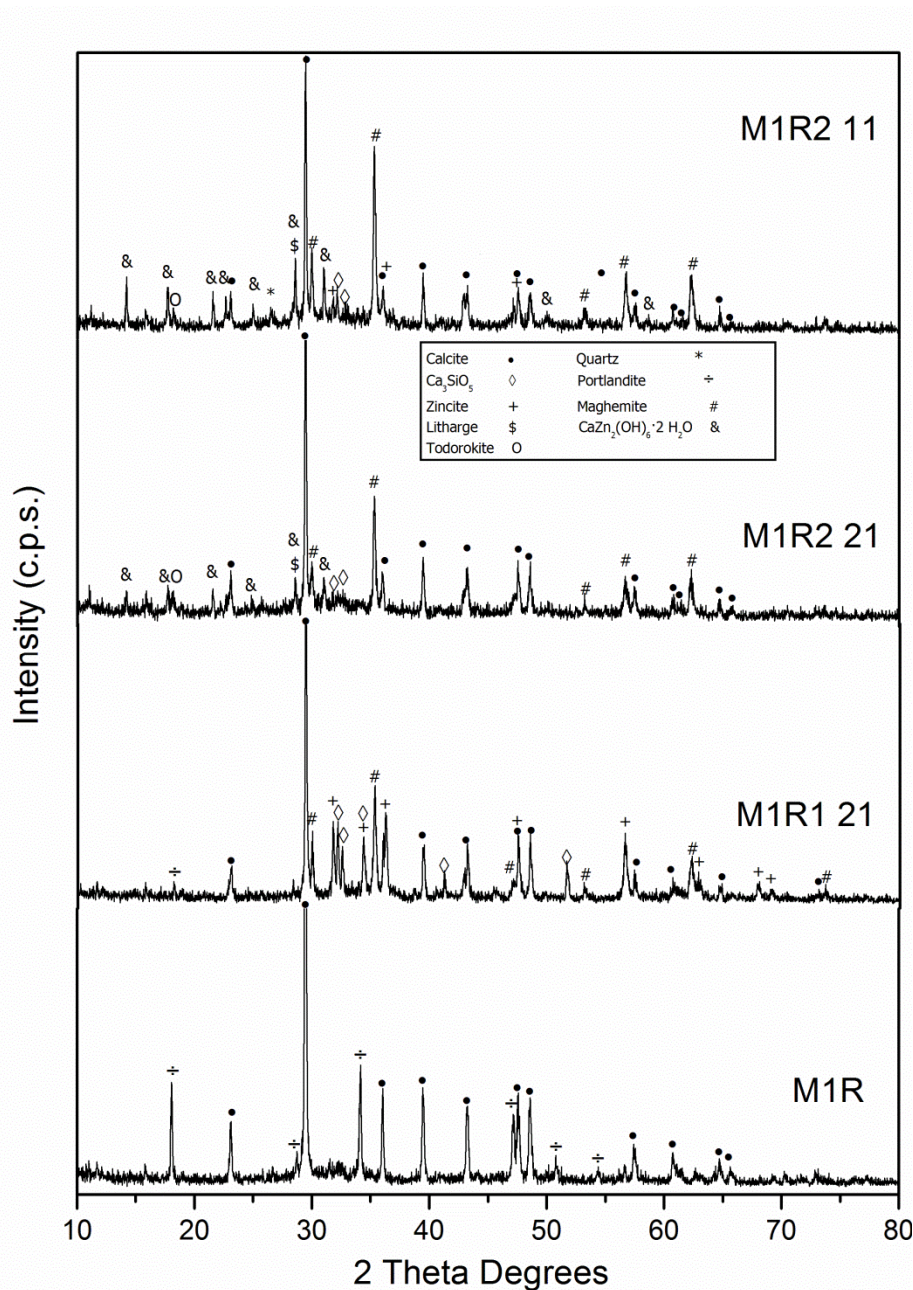


Figura 19. DRX del efecto de los residuos en M1

En el caso del R1 mezclado con ambos morteros, se observa la presencia mayoritaria de Calcita (CaCO_3) y Alita (Ca_3SiO_5). Además, en ambos casos se observa la presencia de cemento sin reaccionar.

En el caso de la mezcla M1R1, en proporción 2:1, se observa una ligera formación de la fase Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) pero sin presencia de Etringita. Por otra parte, se observa la presencia de Zincita (ZnO) (patrón 36-1451) además de Maghemita ($\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$).

En el caso de la mezcla M2R1, en proporción 2:1, no se observa la formación de la fase Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) pero sí Etringita, aunque en una pequeña proporción. Por otra parte se advierte la existencia de Zincita (ZnO) (patrón 36-1451) y de Espinela de zinc e hierro (ZnFe_2O_4) (patrón 22-1012).

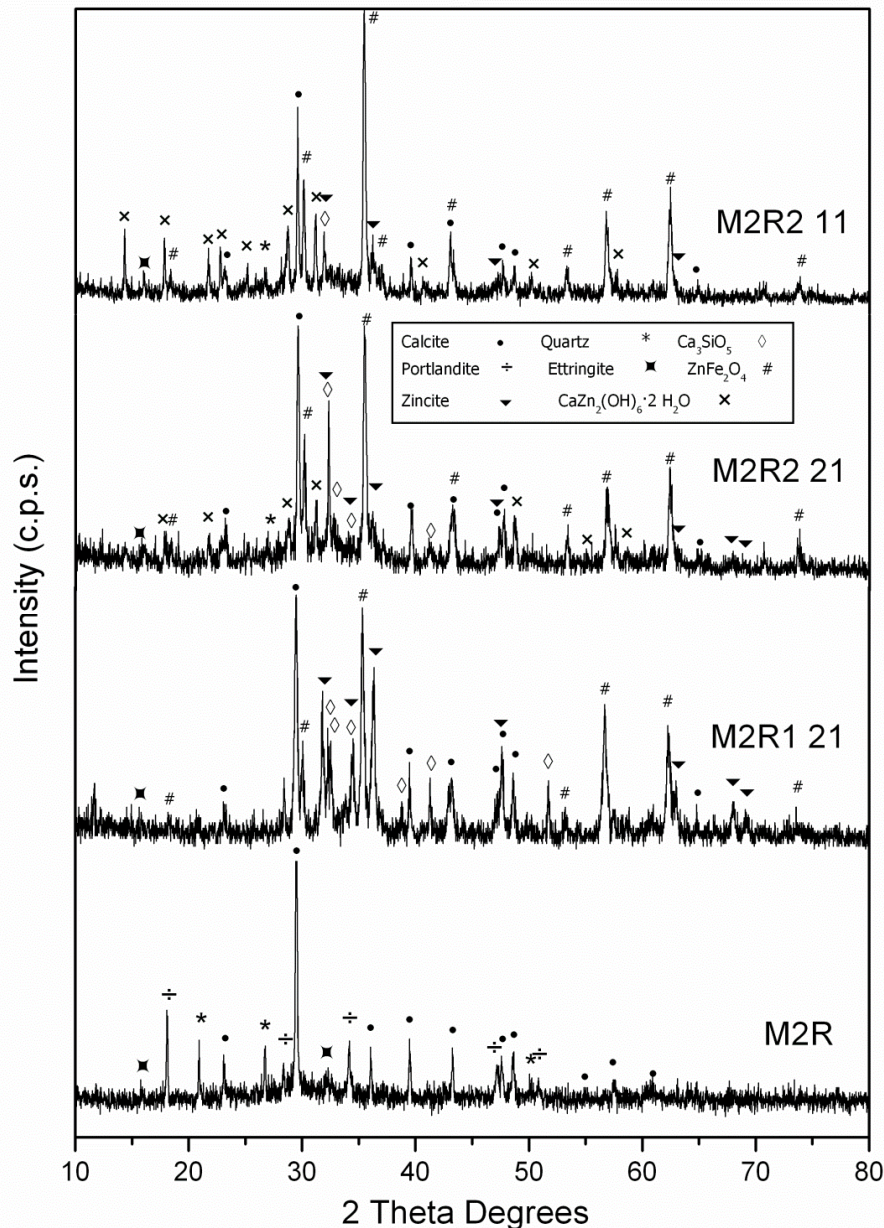


Figura 20. DRX del efecto de los residuos en M2

En el caso del residuo R2, con ambos morteros, tanto en la relación 2:1 como en la 1:1, no se observa la presencia de la fase Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Se aprecia en todos los casos de fraguado con R2, la formación de un óxido hidratado de Ca y Zn ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (patrón 25-1449), que no aparece en el fraguado de R1. La mayor reacción del cemento con el residuo R2 contribuye a unas mejores prestaciones mecánicas.

La formación de la nueva fase del óxido hidratado de Ca y Zn ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) puede justificar la ausencia de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y contribuir a la adquisición de las resistencia mecánicas exigibles en los morteros con residuo R2.

5.3. Lixiviación

5.3.1. Lixiviación norma francesa XP X31-211

Se comprueba que en los morteros M1 y M2 no se produce lixiviación de metales, ni de aniones. En la tabla 17 se muestran los resultados obtenidos de los monolitos.

Tabla 17. Lixiviación (XP X31-211) de los morteros M1 y M2

Elemento	M1	M2
	L/S=10	L/S=10
	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	0,015	0,020
Ni	0,010	0,024
Cu	0,003	0,009
Zn	0,076	0,082
As	< 0.05	< 0.05
Se	0,003	0,000
Mo	0,022	0,011
Cd	0,000	0,000
Sb	0,001	0,001
Ba	2,010	0,609
Hg	0,001	0,000
Pb	0,023	0,013

Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	711	400,5
Tª (°C)	20,7	20
pH	11,7	11,5

Fluoruro	< 10	< 10
Cloruro	7,463	12,825
Sulfato	19,790	25,250
Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$ 20°C	1185,667	580

LEYENDA
Residuo Inerte
Residuo No Peligroso
Residuo Peligroso
Supera Residuo Peligroso

Tabla 18. Lixiviación (XP X31-211) de los morteros con residuo R1

Elemento	M1R1/2:1	M2R1/2:1
	L/S=10	L/S=10
	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	0,088	0,094
Ni	0,021	0,020
Cu	0,094	0,037
Zn	< 4	< 4
As	< 0.05	< 0.05
Se	0,215	0,240
Mo	1,525	1,285
Cd	0,001	0,001
Sb	0,002	0,002
Ba	1,220	1,652
Hg	0,002	0,003
Pb	1,110	2,815

Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2865	3065
Tª ($^{\circ}\text{C}$)	24,5	25,45
pH	11,44	11,82

Fluoruro	< 10	< 10
Cloruro	11425	11325
Sulfato	1217,1	2129,850
Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$ 20°C	4790	5120

LEYENDA
Residuo Inerte
Residuo No Peligroso
Residuo Peligroso
Supera Residuo Peligroso

Al emplear el residuo R1, con los dos morteros de referencia, se observa que los metales que superan los límites de la *Directiva 2003/33/EC* (tabla 1) para ser considerados inertes son: Se, Mo, Hg y Pb, así como, los cloruros y sulfatos (tabla 18). No obstante, dichos resultados, se encuentran dentro de la categoría de residuo no peligroso.

Tabla 19. Lixiviación (XP X31-211) de los morteros con residuo R2

Elemento	M1R2/2:1	M2R2/2:1	M1R2/1:1	M2R2/1:1	M1R2/1:2	M2R2/1:2
	L/S=10	L/S=10	L/S=10	L/S=10	L/S=10	L/S=10
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	0,029	0,038	0,064	0,039	0,071	0,051
Ni	0,009	0,010	0,018	0,016	0,015	0,006
Cu	0,012	0,015	0,038	0,023	0,058	0,037
Zn	7,930	11,350	12,401	10,002	13,600	12,886
As	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Se	< 0,1	< 0,1	0,815	0,760	1,557	1,352
Mo	< 0,5	0,870	2,023	2,120	5,000	5,192
Cd	0,001	0,001	0,002	0,002	0,010	0,009
Sb	0,003	0,008	0,007	0,005	0,009	0,009
Ba	2,829	2,810	5,090	3,688	4,581	3,704
Hg	0,001	0,002	0,024	0,019	0,083	0,065
Pb	14,050	16,700	48,808	35,821	99,643	73,130

Conductividad (µS/cm)	2850	2280	3615	3160	4460	4070
Tª	19,2	21,4	22,25	19,65	25,1	24,6
pH	12,57	12,38	12,84	12,85	12,8	12,71

Fluoruro	< 10	< 10	< 10	< 10	17,95	15,6
Cloruro	3250	3800	6375	6100	14600	14300
Sulfato	754,525	93,425	58,65	186,175	852,55	1026
Cond. 20°C µS/cm	4720	3965	6205	5210	7410	6680

LEYENDA
Residuo Inerte
Residuo No Peligroso
Residuo Peligroso
Supera Residuo Peligroso

En la tabla 19 se indican los resultados obtenidos con todas las dosificaciones realizadas con el residuo R2. Los metales que presentan cantidades superiores a los límites de la *Directiva 2003/33/EC* (tabla 1) para ser considerados materiales inertes son Zn, Se, Mo, Hg y Pb. Este último metal supera el límite establecido incluso para materiales peligrosos. Los cloruros superan el límite de materiales inertes para todas las dosificaciones empleadas, sin embargo para los fluoruros y sulfatos solo ocurre cuando aumenta la proporción de residuo al doble de la cantidad de mortero.

Sin embargo, autores como Korac et al. [1] consiguieron una inmovilización de Pb muy por debajo del límite incluso con una sustitución del 50% del árido fino con EAFD, mientras que los resultados para el Zn fueron distintos. En una de las series estudiadas la lixiviación de Zn aumentó a medida que incrementaba el contenido de EAFD, en otras series con adición de cenizas volantes la lixiviación disminuyó por debajo de las 50 ppm.

En los estudios realizados por Salihoglu et al., [74] se consiguió estabilizar Zn con un alto contenido de EAFD (70%), manteniendo este elemento por debajo de los criterios de vertido. Sin embargo, para el Pb, la estabilización fue insuficiente tanto para OPC como para cal, ya que este exhibió su carácter anfótero.

5.3.2. Lixiviación norma UNE EN 12457-3

Los morteros M1 y M2 presentan todos los metales y aniones como materiales inertes. En la tabla 20, se reflejan los resultados de lixiviación de los morteros M1 y M2.

Tabla 20. Lixiviación (UNE EN 12457-3) de los morteros M1 y M2

Elemento	M1		M2	
	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	0,045	0,114	0,029	0,097
Ni	0,009	0,030	0,009	0,028
Cu	0,002	0,005	0,002	0,003
Zn	0,012	0,066	0,014	0,048
As	<0.01	<0.05	<0.01	<0.05
Se	0,002	0,000	0,006	0,003
Mo	0,008	0,025	0,008	0,022
Cd	0,000	0,000	0,000	0,000
Sb	0,000	0,000	0,000	0,000
Ba	6,330	18,6	3,368	10,002
Hg	0,000	0,001	0,000	0,000
Pb	0,001	0,006	0,002	0,011

Conductividad (µS/cm)	6590	5060	4430	4270
Tª (°C)	19,5	18,1	19,6	18,5
pH	12,99	13	12,78	12,9

Fluoruro	<2	<10	<2	<10
Cloruro	8,54	41,6	16,8	<50
Sulfato	21,08	51,6	41,4	55,8
Cond. µS/cm 20°C	10930	8220	7490	7430

LEYENDA
Residuo Inerte
Residuo No Peligroso
Residuo Peligroso
Supera Residuo Peligroso

Tabla 21. Lixiviación (UNE EN 12457-3) de los morteros con residuo R1

Elemento	M1R1/2:1		M2R1/2:1	
	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	0,160	0,257	0,098	0,183
Ni	0,010	0,020	0,021	0,027
Cu	0,344	0,399	0,142	0,173
Zn	4,570	14,700	3,810	12,900
As	<0.01	<0.05	<0.01	<0.05
Se	0,260	0,240	0,280	0,290
Mo	1,860	2,900	1,350	2,090
Cd	0,002	0,003	0,002	0,002
Sb	0,001	0,002	0,001	0,002
Ba	0,412	1,612	0,447	1,437
Hg	0,015	0,020	0,013	0,023
Pb	7,800	36,000	17,300	28,200

Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	11690	3640	12350	3610
Tª (°C)	19,5	18,4	19,7	18,5
pH	12,13	12,23	12,04	12,06

Fluoruro	<2	28	21	23,9
Cloruro	14050	11900	13700	12400
Sulfato	3600	4066,1	3650	6900
Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$ 20°C	23800	6260	23100	6150

LEYENDA
Residuo Inerte
Residuo No Peligroso
Residuo Peligroso
Supera Residuo Peligroso

En la tabla 21 se muestran los resultados de los morteros con contenido de residuo R1. Se observan cantidades considerables de lixiviado de los metales: Zn, Se, Mo y Hg, superando el límite de residuos inertes que marca la *Directiva 2003/33/EC* (tabla 1). El Pb queda dentro del intervalo de residuo peligroso. Los fluoruros, cloruros y sulfatos también superan los límites de residuos inertes, observándose que los cloruros con $L/S = 2$ pertenecen al intervalo de residuo peligroso (tabla 28).

Tabla 22. Lixiviación (UNE EN 12457-3) de los morteros con residuo R2

Elemento	M1R2/2:1		M2R2/2:1		M1R2/1:1		M2R2/1:1		M1R2/1:2		M2R2/1:2	
	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	0,075	0,108	0,085	0,150	0,185	0,913	0,156	0,229	0,132	0,189	0,095	0,155
Ni	0,014	0,040	0,008	0,024	0,010	0,055	0,010	0,024	0,012	0,019	0,011	0,019
Cu	0,055	0,053	0,028	0,036	0,047	0,251	0,063	0,061	0,078	0,076	0,061	0,105
Zn	9,000	23,700	6,350	15,900	7,240	36,109	6,108	14,737	4,513	11,941	4,335	11,931
As	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05
Se	0,080	0,110	0,120	0,140	1,022	5,276	1,036	1,177	1,588	1,552	1,374	1,485
Mo	1,530	1,810	3,530	4,430	6,094	30,628	7,707	9,651	8,852	10,558	10,212	12,080
Cd	0,003	0,003	0,004	0,004	0,011	0,053	0,013	0,015	0,019	0,019	0,022	0,023
Sb	0,001	0,003	0,001	0,003	0,002	0,010	0,002	0,005	0,002	0,004	0,002	0,005
Ba	2,238	19,286	0,911	7,873	0,563	2,791	0,453	3,805	0,557	4,002	0,611	3,788
Hg	0,006	0,017	0,024	0,032	0,049	0,271	0,062	0,076	0,058	0,158	0,064	0,185
Pb	38,600	108,000	22,600	47,800	69,910	335,757	41,544	76,512	75,016	159,608	110,452	164,943

Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	15420	6200	12040	4160	16420	4960	14820	3960	15650	4660	15190	4040
Tª	15,3	17,4	15,7	17,6	18,2	18,8	18,6	18,7	20,6	20	20,5	20
pH	13,3	13,02	13,16	12,8	13,44	13,13	13,29	12,91	13,35	13,22	13,2	13,01

Fluoruro	6,85	18,5	2,65	16,3	< 2	< 10	< 2	21,0	10,32	36,35	11,4	37,85
Cloruro	5200	4900	5800	5600	9400,0	8600,0	9550,0	8500,0	15720	14250	14200	13850
Sulfato	185,35	298,4	303,3	406	1055,1	1060,0	1178,9	1273,2	2280	2650	2400	3100
Cond, 20°C $\mu\text{S}/\text{cm}$	24200	10270	19340	7160	26400	8150	23500	6900	27500	7600	26500	7170

LEYENDA
Residuo Inerte
Residuo No Peligroso
Residuo Peligroso
Supera Residuo Peligroso

La tabla 22 recoge los resultados obtenidos de la lixiviación de monolitos con contenido de residuo R2. Al igual que para la norma francesa *XP X31-211*, todas las dosificaciones se clasifican como materiales peligrosos por las altas concentraciones en los lixiviados de Zn, Se, Mo, Hg, sobre todo Pb. Así mismo, es de destacar las altas concentraciones de cloruros.

Analizando conjuntamente los resultados que se obtienen con el uso de las dos normas, se comprueba que se dan valores más altos con la norma *UNE 12457-3*. Esto es algo lógico, puesto que en este caso, existe una mayor superficie de contacto entre el líquido y el material, dando lugar a una mayor concentración de lixiviado.

La lixiviación de residuos tratados por S/S se ve condicionada por dos tipos de factores: (1) aquellos que son inherentes al material y (2) los originados en función de la prueba de lixiviación [54]. Por lo tanto, la elección de las pruebas de lixiviación puede concluir en decisiones de diferente carácter.

6. Desarrollo de morteros con áridos reciclados de RCD para el acondicionamiento de residuos EAFD

6.1. Estudio de las propiedades del mortero fresco

Los resultados de consistencia para los morteros fabricados con ARH se muestran en la tabla 23.

Tabla 23. Resultado de consistencia de los morteros con ARH

Mortero	Consistencia (mm)
ARH	234
ARHR1/2:1	238
ARHR2/2:1	236

6.2. Estudio de las propiedades del mortero endurecido

6.2.1. Resistencia a compresión

En la tabla 24, se muestran los resultados obtenidos de resistencias a compresión para los morteros de ARH. En la columna final se indica si cumple o no con los criterios de aceptación del presente proyecto.

Cabe decir que las resistencias obtenidas para los morteros con ARH, son muy similares a las obtenidas con los morteros convencionales. Se vuelve a apreciar que los morteros con sustitución de residuo R1, no consiguen las resistencias mínimas exigidas en el presente proyecto. Sin embargo, el residuo R2, se comporta de forma similar que con los morteros convencionales.

Tabla 24. Resistencias morteros fabricados con ARH

Mortero	Compresión (MPa)	¿Cumple criterios de aceptación?
ARH	16,46	SI
ARHR1/2:1	0,08	NO
ARHR2/2:1	7,35	SI

6.3. Lixiviación

6.3.1. Lixiviación norma francesa XP X31-211

En la tabla 25 se indican los resultados de lixiviación obtenidos. Dichos ensayos se realizaron únicamente para los morteros que cumplían las exigencias mecánicas (ARH y ARHR2/2:1).

El mortero de ARH de referencia es un material inerte. En el mortero ARHR2/2:1, los metales que se presentan en cantidades superiores a los límites de la *Directiva 2003/33/EC* (tabla 1) para materiales inertes son Zn, Se, Mo, Hg y Pb. Este último está en el intervalo de residuo peligrosos. También los cloruros superan el límite de inertes.

Tabla 25. Lixiviación (XP X31-211) de los morteros de ARH

Elemento	ARH	ARHR2/2:1
	L/S=10	L/S=10
	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	0,110	0,131
Ni	0,023	0,022
Cu	0,013	0,029
Zn	0,167	10,035
As	0,012	-0,007
Se	0,027	0,353
Mo	0,020	0,502
Cd	0,001	0,003
Sb	0,010	0,016
Ba	2,240	5,284
Hg	0,000	0,011
Pb	0,073	35,993

C (μS/cm)	1284	2850
Tª	30,5	28,9
pH	11,74	11,96

Fluoruro	< 10	< 10
Cloruro	< 10	4072,700
Sulfato	< 50	105,650
Cond. 20°C μS/cm	2090	4840

LEYENDA
Residuo Inerte
Residuo No Peligroso
Residuo Peligroso
Supera Residuo Peligroso

6.3.2. Lixiviación norma UNE EN 12457-3

Tabla 26. Lixiviación (UNE EN 12457-3) de los morteros de ARH

Elemento	ARH		ARHR2/2:1	
	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Cr	0,185	0,639	0,230	0,324
Ni	0,016	0,079	0,012	0,063
Cu	0,010	0,027	0,026	0,045
Zn	0,035	0,140	4,123	17,175
As	0,002	0,007	-0,022	-0,009
Se	0,014	0,068	0,496	0,647
Mo	0,026	0,105	1,564	2,511
Cd	0,000	0,001	0,004	0,008
Sb	0,001	0,003	0,002	0,006
Ba	3,096	12,213	1,488	10,422
Hg	0,001	0,001	0,011	0,030
Pb	0,037	0,191	36,405	120,655

C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	4900	4550	11770	5160
T ^a	22,9	22,6	22,9	23
pH	12,91	12,82	13,12	12,92

Fluoruro	< 2	< 10	2,8	79,2
Cloruro	< 10	< 50	5460	5000
Sulfato	75	350	373,6	460,9
Cond. 20°C $\mu\text{S}/\text{cm}$	8150	7600	19250	8610

LEYENDA
Residuo Inerte
Residuo No Peligroso
Residuo Peligroso
Supera Residuo Peligroso

Los resultados obtenidos para el mortero de referencia de ARH y para la dosificación ARHR2/2:1 se muestran en la tabla 26. Los metales que presentan cantidades superiores a los límites de la *Directiva 2003/33/EC* (tabla 1) para materiales inertes son el Cr para el mortero ARH de referencia y el Cr, Zn, Mo, Hg, fluoruros y cloruros para el mortero ARHR2/2:1. El metal Se, lixivia en el intervalo de residuo peligroso y una vez más el Pb, supera los límites establecidos para materiales peligrosos.

Prácticamente vuelven a lixiviar los mismos metales que en el apartado anterior, pero en esta lixiviación se obtienen mayores concentraciones, ya que al encontrarse el material triturado, existe mayor superficie de contacto.

CONCLUSIONES

Caracterización de materiales. Residuo de polvo de horno de arco eléctrico

- ✓ Los lixiviados de ambos residuos (R1 y R2) presentan elevadas concentraciones de metales pesados, superando los límites, de la categoría de residuo peligroso, marcados por la *Directiva 2003/33/EC*.
- ✓ Las fases mineralógicas mayoritarias en los residuos R1 y R2 son el óxido de Zn (Zincita) y el óxido de Fe (Hematita), respectivamente.
- ✓ Ambos residuos presentan tanto una superficie específica como densidad aparente y real similares.
- ✓ Ambos residuos poseen granulometría bien graduada que indica una tendencia heterogénea, siendo la de R1 más fina que la de R2.

Desarrollo de morteros de referencia para el acondicionamiento de residuos EAFD

- ✓ Los morteros con R2 cumplen las exigencias mecánicas impuestas dentro del proyecto consiguiendo proporciones de sustitución de hasta 1:2 (mortero: residuo), por el contrario, para el residuo R1 no se obtuvieron resultados favorables.
- ✓ La formación de la nueva fase del óxido hidratado de Ca y Zn ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) puede justificar la ausencia de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en los morteros de R2 y contribuir a la adquisición de las resistencias mecánicas exigibles.
- ✓ Se reduce la lixiviación de R1 y R2 mediante su incorporación a un monolito (XP X31-211), logrando mantener los niveles de R1 por debajo de los establecidos para residuos peligrosos en todos sus elementos. No obstante, resultó imposible mantener todos los elementos de los morteros con R2 bajo los intervalos de residuos peligrosos. Concretamente el Pb superó incluso los límites de dichos intervalos.
- ✓ Los valores de concentración de metales pesados en el lixiviado obtenidos mediante la norma *UNE 12457-3* aumentan considerablemente respecto a los anteriores. Esto se debe al incremento de la superficie de contacto entre el líquido y el material.

Desarrollo de morteros con áridos reciclados de RCD para el acondicionamiento de residuos EAFD

- ✓ Las resistencias obtenidas para los morteros con ARH, son muy similares a las obtenidas con los morteros convencionales. Se vuelve a apreciar que los morteros con sustitución de residuo R1, no consiguen las resistencias mínimas exigidas en el presente proyecto. Sin embargo, el residuo R2, se comporta de forma similar que con los morteros convencionales.
- ✓ Se reduce la lixiviación de R2 mediante su incorporación a un monolito (XP X31-211), siendo el Pb el único elemento cuyos niveles quedan dentro del intervalo de residuos peligrosos.

ANEJO DE RESULTADOS

Tabla 27. Resistencia a compresión de morteros convencionales

	Compresión (MPa)		¿Cumple criterios de aceptación?
	Probeta	Media	
M1	18,15	17,66	SI
	16,49		
	18,35		
M1R1/2:1	0,22	0,22	NO
	0,22		
	0,22		
M1R1/1:1	0,12	0,13	NO
	0,13		
	0,13		
M1R2/2:1	7,84	7,93	SI
	8,71		
	7,24		
M1R2/1:1	5,58	4,88	SI
	3,94		
	5,11		
M2	18,11	18,52	SI
	18,85		
	18,61		
M2R1/2:1	0,12	0,15	NO
	0,15		
	0,17		
M2R1/1:1	0,09	0,10	NO
	0,10		
	0,11		
M2R2/2:1	9,06	8,47	SI
	7,33		
	9,02		
M2R2/1:1	4,41	4,58	SI
	4,45		
	4,86		

Tabla 28. Resistencia a compresión de morteros fabricados con ARH

	Compresión (MPa)		Cumple criterios de aceptación
	Probeta	Media	
ARH	17,85	16,46	SI
	17,13		
	14,39		
ARHR1/2:1	0,09	0,08	NO
	0,08		
	0,07		
ARHR2/2:1	7,21	7,35	SI
	7,67		
	7,16		

ANEJO FOTOGRÁFICO



Figura 21. Amasadora



Figura 22. Ensayo de consistencia

En la figura 21 se ve la mezcla de mortero en la amasadora, posteriormente se realiza el ensayo de consistencia (figura 22) para dar por válida la amasada (220-240mm).



Figura 23. Moldes cilíndricos



Figura 24. Moldes cilíndricos rellenos de mortero y enrasados

En la figura 23 se muestran los moldes cilíndricos de dimensiones 80 mm x 40 mm de diámetro preparados para ser llenados de mortero (figura 24).



Figura 25. Moldes con mortero de referencia

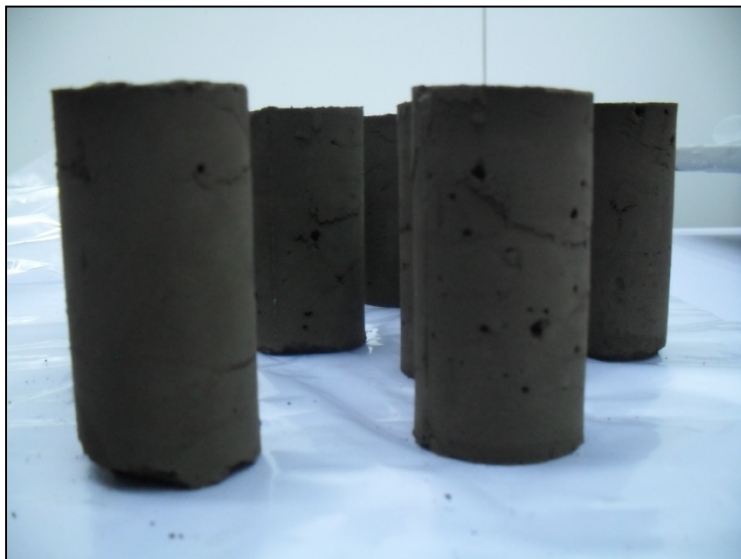


Figura 26. Probetas cilíndricas de mortero con residuo



Figura 27. Resistencia a compresión de probeta cilíndrica



Figura 28. Rotura de probeta a resistencia a compresión



Figura 29. Lixiviación según norma XP X31-212



Figura 30. Volteador actuando



Figura 31. Lixiviación según norma UNE EN 12457-3



Figura 32. Detalle de la muestra



Figura 33. Filtrado mediante membrana de $0,45 \mu\text{m}$

 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hatim Issa, Marija Korac, Milorad Gavrilovski, Milan Pavlovic, Zeljko Kamberovic, 2012. *Possibility of Carbon Steel EAFD Solidification/Stabilization in Concrete*, REVISTA DE CHIMIE. 63(10), 1008-1012.
- [2] Orhan, G. 2005, Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. HYDROMETALLURGY. 78, 236-245.
- [3] Jha M.K., Kumar, V., Singh, R.J. 2001, *Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes*. RESOURCES CONSERVATION & RECYCLING. 33, 1-22.
- [4] Xia D.K., Pickles, C.A. 1999. *Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust*. CANADIAN METALLURGICAL QUARTERLY. 38 (3), 175- 186.
- [5] Youcai Z., Stanforth, R. 2000. *Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIAL. B80, 223-240.
- [6] 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.
- [7] Nyirenda, R.L. 1991. *The processing of steelmaking flue-dust: A review*. MINERALS ENGINEERING 4 (7-11), 1003-1025.
- [8] Sofilic T., rastovcan-mioc, A., Cerjan-Stefanovic, S., Novoselradovic V., Jenko M. 2004. *Characterization of steel mill electric-arc furnace dust*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIAL. B109, 59-70.
- [9] Caravaca, C., Cobo, A., Alguacil, F.J. 1994. *Considerations about the recycling of EAF flue dusts as source for the recovery of valuable metals by hydrometallurgical processes*. RESOURCES CONSERVATION & RECYCLING. 10, 34-41.
- [10] 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 MATERIAL. 141, 33-36.
- [11] Jarupisitthorn, C., Pimtong, T., Longhongkum, G. 2002. *Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dust by sodium hydroxide*. MATERIAL CHEMISTRY AND PHYSICS. 77, 531-532.
- [12] Dreisinger, D.B., Peters, E., Morgan, G. 1990. *The hydrometallurgical treatment of carbon steel electric arc furnace dusts by the UBC Chaparral process*. HYDROMETALLURGY. 25, 137-152.
- [13] Sapina, M., Jimenez-Relinque, E., Castellote, M. 2014. *Turning waste into valuable resource: potential of electric arc furnace dust as photocatalytic material*. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH. 21 (20), 12091-12098.
- [14] Laforest. Guylaine, Duchesne. Josee. 2007. *Investigation of stabilization/solidification for treatment of electric arc furnace dust: Dynamic leaching of monolithic specimens*. CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. 37 (12), 1639-1646.

- [15] Nakamura T., Shibata, E., Takasu, T., Itou, H. 2008. *Basic Consideration on EAF Dust Treatment Using Hydrometallurgical Processes*. RESOURCES PROCESSING. 55, 144-148.
- [16] Leclerc, N., Meux, E., Lecuire, J-M 2002. *Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using monitroltriacetate anion and hexahydrated ferric chloride*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIAL. B91, 257-270.
- [17] 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.
- [18] Lenz, D.M., Martins, F.B. 2007. *Lead and zinc selective precipitation from leach electric arc furnace dust solutions*. REVISTA MATÉRIA. 12(3), 503-509.
- [19] Lopez, FA., Lopez-Delgado, A. 2002. *Enhancement of electric arc furnace dust by recycling to electric arc furnace*. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING-ASCE. 128 (12), 1169-1174.
- [20] Oustadakis, P., Tsakiridis, P. E., Katsiapi, A. 2010. *Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. 179 (1-3), 1-7.
- [21] Balderas, A., Navarro, H., Flores-Velez, LM. 2001. *Properties of portland cement pastes incorporating nanometer-sized franklinite particles obtained from electric-arc-furnace dust*. JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY. 84 (12), 2909-2913.
- [22] *Chapter 8, Metallurgical slags, dust and fumes. In: Waste Management Series: Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*, ed. RAO, S.R. 2006, 269-327.
- [23] Xia D.K., Pickles, C.A. 2000, *Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust*. MINERALS ENGINEERING. 13 (1), 79-94.
- [24] Machado, J.G.M.S., Brehm, F.A., Moraes, C.A.M., Santos C.A., Vilela, A.C.F., Cunha, J.B.M. 2006. *Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIAL. B136, 953-960.
- [25] Mordogan, H., Cicek, T., Isik, A. 1999. *Caustic Soda Leach of Electric Arc Furnace Dust*. TR. J. OF ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL SCIENCE. 23, 199-207.
- [26] Caldas de Souza, Carlos Alberto., Machado, Alexandre Teixeira., Pinho de Andrade Lima, Luiz Rogerio. 2010. *Stabilization of Electric-Arc Furnace Dust in Concrete*. MATERIALS RESEARCH-IBERO-MERICAN JOURNAL OF MATERIALS. 13 (4), 513-519.
- [27]. Delvasto, Pedro, Ibanez Aldao, Bettiana., Sandoval Ravotti, Daniela. 2011. *Characterization of electric arc furnace steel dust generated in Venezuela and preliminary assessment of its leachability with diluted organic acids*. DYNA-COLOMBIA. 78 (169), 221-229.
- [28] Castells, X. 2000. *Reciclaje de residuos industriales*. Ediciones Díaz de Santos, Madrid.
- [29] Sun, Y., Xie., ZM. Li, J. 2006. *Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure*. CONFERENCE: 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN THE TROPICS LOCATION: HAIKOU. PEOPLES R CHINA Date: MAR 21-26, 2004 Sponsor(s): ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY AND HEALTH. 28 (1-2), 73-78.

- [30] U. S. Environmental Protection Agency: *Compilation of Air Pollutant Emission Factors*. 1995. AP-42. Fifth Edition.
- [31] U. S. Environmental Protection Agency: *European Waste Catalogue and Hazardous Waste List*. 2002. Published by the Environmental Protection Agency, Ireland.
- [32] P. Kavouras, Th. A. Ioannidis, Th. Kehagias, I. Tsilika, K. Chrissafis, S. Kokkou, A. Zouboulis, Th. Karakostas. 2007. *EAFD-loaded vitreous and glass-ceramic materials*. JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY. 27 (5), 2317–2323.
- [33] G.G. Néstor, G.E.V. Borja. *The situation of EAF dust in Europe and the upgrading of the Waelz process*. In: *Global Symposium on Recycling*. WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY. 99 (2), 1511–1520.
- [34] J.A. Stegemann, A. Roy, R.J. Caldwell, P.J. Schilling, R. Tittsworth. 2000. *Understanding environmental leachability of electric arc furnace dust*. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING. 126, 112–120.
- [35] Hekal, Eisa E., Abo-El-Enein, Salah A., El-Korashy, S. A. 2013. *Utilization of electric arc furnace dust as an admixture to Portland cement pastes*. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY. 114 (2), 613-619.
- [36] Maslehuddin, M., Awan, F. R., Shameem, M. 2011. *Effect of electric arc furnace dust on the properties of OPC and blended cement concretes*. CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS. 25 (1), 308-312.
- [37] Sekula, R., Wnek, M., Selinger, A., Wrobel, M. 2001. *Electric arc furnace dust treatment: investigation on mechanical and magnetic separation methods*. WASTE MANAGE. 19 (4), 271– 275.
- [38] Yoo, J.M., Kim, B.S., Lee, J.C., Kim, M.S., Nam, C.W. 2005. *Kinetics of the volatilization removal of lead in electric arc furnace dust*. MATERIALS TRANSACTIONS. 46 (2), 323–328.
- [39] A.T. Machado, F.R. Valenzuela-Díaz, C.A.C de Souza, L.R.P. de Andrade Lima. 2011. *Structural ceramics made with clay and steel dust pollutants*. APPLIED CLAY SCIENCE. 51 (2011), 503.
- [40] P. Kavouras, T. Kehagias, I. Tsilika, G. Kaimakamis, K. Chrissafis, S. Kokkou, D. Papadopoulos, Th. Karakostas. 2007. *Glass-ceramic materials from electric arc furnace dust*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. 139, 424.
- [41] Orhan, G. 2005. *Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium*. HYDROMETALLURGY. 78 (3– 4), 236–245.
- [42] Jarupisitthorn, C., Pimtong, T., Lothongkum, G. 2003. *Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dust by sodium hydroxide*. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS. 77 (2), 531–535.
- [43] Zhao, Y.C., Stanforth R. 2000. *Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. 80 (1–3), 223–240.

- [44] Zhao, Y.C., Stanforth, R. 2004. *Extraction of zinc from electric arc furnace dust by alkaline leaching followed by fusion of the leaching residue with caustic soda*. CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING. 12 (2), 174–178.
- [45] Scrivener, K.L., Kirkpatrick, R.J., 2008. *Innovation in use and research on cementitious material*. CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. 38, 128–136.
- [46] Anastasiou, E., Filikas, K. Georgiadis, Stefanidou, M. 2014. *Utilization of fine recycled aggregates in concrete with fly ash and steel slag*. CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS. 50, 154-161.
- [47] Ghafoori, N; Diawara, H. 1999. Abrasion resistance of fine aggregate replaced silica fume concrete. ACI MATERIALS JOURNAL. 96 (5), 559-567.
- [48] Valcuende, M., Benito, F., Parra, C. 2015. *Shrinkage of self-compacting concrete made with blast furnace slag as fine aggregate*. CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS. 76, 1-9.
- [49] Binici, H., Durgun, M. Y., Rizaoglu, T. 2012. *Investigation of durability properties of concrete pipes incorporating blast furnace slag and ground basaltic pumice as fine aggregates*. SCIENTIA IRANICA. 19 (3), 366-372.
- [50] Ranitovic, M., Kamberovic, Z., Korac, M. 2014. *Investigation of possibility for stabilization and valorization of electric arc furnace dust and glass from electronic waste*. SCIENCE OF SINTERING. 46 (1), 83-93.
- [51] Brown, A.P., Melsenheider, J.H., Yao, N-P. 1983. *The alkaline electrolytic process for zinc production: a critical evaluation*. INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT. 22 (2), 263-272.
- [52] D.A. Ilutiu – Varvara, L. Brandusan and E.M. Pica. 2012. *Assessment of recycling potential of solid wastes from steelmaking in the electric arc furnaces*. CHEMICAL BULLETIN OF “POLITEHNICA” UNIVERSITY OF TIMISOARA, ROMANIA SERIES OF CHEMISTRY AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING. 57 (71), 1.
- [53] M.J. Cullinane, Jr., L.W. Jones y P.O. Malone. 1986. *Handbook for stabilization/solidification of hazardous waste*. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Cincinnati, Ohio.
- [54] J.R. Conner. 1990. *Chemical fixation and solidification of hazardous wastes*. CHEMICAL WASTE MANAGEMENT. Van Nostrand Reinhold, New York.
- [55] U.S. Environmental Protection Agency: *Solidification/Stabilization Resource Guide*. 1999. EPA/542-B-99-002.
- [56] Fernandez-Olmo. Ignacio, Lasa. Cristina, Irabien, Angel. Conference: 5th European Meeting on Chemical Industry and Environment. 2006. Location: Vienna, AUSTRIA Date: MAY 03-05, 2006. *Modeling of zinc solubility in stabilized/solidified electric arc furnace dust*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. 144 (3), 720-724.
- [57] Macias. A, Goni. S, Guerrero. A. 1999. *Immobilisation solidification of hazardous toxic waste in cement matrices*. MATERIALES DE CONSTRUCCION. 49 (254), 5-16.
- [58] La Grega, M., Buckingham, P. y Evans, J. 1996. *Gestión de residuos tóxicos: tratamiento, eliminación y recuperación de suelos*. España, McGraw Hill 2.

- [59] Trussel, S.S., Spence, R.D. 1994. *A review of stabilisation/solidification interferences*. WASTE MANAGEMENT. 14, 507–519.
- [60] Glasser, F.P., 1997. *Fundamental aspect of cement solidification and stabilisation*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIAL. 52, 151–170.
- [61] Chen, Q. Y., Tyrer, M., Hills, C. D. 2009. *Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review*. WASTE MANAGEMENT. 29 (1), 390-403.
- [62] Lasheras-Zubiate, M., Navarro-Blasco, I., Fernandez, J. M. 2012. *Encapsulation, solid-phases identification and leaching of toxic metals in cement systems modified by natural biodegradable polymers*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. 233, 7-17.
- [63] Asunción María Hidalgo Montesinos. *Análisis de diferentes técnicas de inertización de residuos peligrosos*. CONAMA10, Congreso Nacional del Medio Ambiente.
- [64] Hills, C.D., Sollars, C.J., Perry, R. 1994. *A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes – part 2: a model for poisoning of OPC hydration*. WASTE MANAGEMENT. 14 (7), 601–612.
- [65] James, B.R. 1996. *The challenge of remediating chromium-contaminated soil*. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. 30, 248A–251A.
- [66] Conner, J.R., Hoeffner, S.L. 1998. *The history of stabilisation/solidification technology. Critical reviews*. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. 28, 325–396.
- [67] Tashiro, C., Oba, J., 1979. *The effect of Cr₂O₃, Cu (OH)₂, ZnO and PbO on the compressive strength and hydrates of hardened C₃A paste*. CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. 9, 253–258.
- [68] Poon, C.S., Peters, D.J., Perry, R. 1985. *Mechanisms of metal stabilisation in cement based fixation processes*. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT. 41, 55–63.
- [69] Poon, C.S., Clark, A.I., Perry, R., 1986. *Permeability study of the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes*. CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. 16, 161–172.
- [70] Lea FM. 1970. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3rd ed. New York.
- [71] Taylor HFW. 1990. *Cement Chemistry*. New York: Academic Press.
- [72] Jin, Fei; Al-Tabbaa, Abir. 2014. *Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc*. CHEMOSPHERE. 117, 285-294.
- [73] Giergiczny, Zbigniew; Krol, Anna. 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.
- [74] Salihoglu. Guray, Pinarli. Vedat. 2008. *Steel foundry electric arc furnace dust management: Stabilization by using lime and Portland cement*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. 153 (3), 1110-1116.
- [75] U.S. Environmental Protection Agency: *Solidification/Stabilization and its Application to Waste Materials*. 1993. EPA/30/R-93/012.

- [76] Directiva 2003/33/EC por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE.
- [77] UNE EN 12457-3 (Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 3: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 2 L/kg y 10 L/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 4 mm).
- [78] Norma francesa XP X31-211: Ensayo de lixiviación de un residuo sólido generado por un proceso de Solidificación.
- [79] NLT 179/1992. Densidad aparente y huecos en áridos.
- [80] UNE 80103/1986. Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la densidad real mediante el volumenómetro de Le Chatelier.
- [81] UNE-EN 1015-9. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 9: Determinación del periodo de trabajabilidad y del tiempo abierto del mortero fresco.
- [82] UNE-EN 1015-3. Métodos de ensayo para morteros de albañilería. Parte 3: Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas).

