

4.2. TRATAMIENTOS PREVIOS A LA SÍNTESIS

El objetivo de esta experimentación es determinar si es viable el enriquecimiento en aluminio y silicio en las cenizas volantes mediante la eliminación total o al menos parcial de las principales impurezas que afectan al potencial de síntesis de zeolitas.

Dentro de estas impurezas están los sulfatos, óxidos de hierro y calcio, y algunos contaminantes lixiviables como As, B, Cd, Cr, Mn, Pb, Se y V.

Estas impurezas tienen un impacto negativo por las siguientes razones:

- a) algunos óxidos (hierro y calcio) no son reactivos durante la síntesis de zeolitas y un alto contenido en la ceniza reduce el rendimiento de la síntesis (Querol et al., 1995).
- b) la presencia de cal produce soluciones altamente alcalinas lo cual podría tener un impacto ambiental negativo (Rice y Fishman, 1999).
- c) los sulfatos interfieren en la síntesis de zeolitas produciéndose la formación de sulfo-aluminosilicatos como la hatrurita sin interés industrial (Querol et al., 1995).
- d) altos contenidos en metales pesados pueden ser lixiviados de las cenizas volantes durante la síntesis de zeolitas o bien en la utilización de las mismas (Wasay, 1992, Hoek et al., 1994, Fleming et al., 1996, Rice y Fishman 1999).

Al mismo tiempo se estudia el comportamiento de las impurezas presentes durante los procesos de lixiviación, en caso de utilizarse la ceniza sin tratamiento previo.

Se han utilizado para este fin dos sistemas de depuración: la lixiviación de fases solubles y la separación magnética de óxidos de hierro. Estos tratamientos se podrían aplicar a determinadas cenizas en caso de que se exigiese una reducción del contenido en impurezas para su aplicación. Sin embargo en este estudio la síntesis de zeolitas se ha realizado a partir de la ceniza volante original sin tratamiento previo.

4.2.1. SISTEMAS DE LIXIVIACIÓN

4.2.1.1. Sistema de lixiviación cerrado a temperatura ambiente

Las Figuras 4.10 y 4.11 resumen los resultados de la evolución con el tiempo del pH y de los niveles de conductividad iónica obtenidos para las 19 cenizas durante los primeros 60 minutos de los experimentos de lixiviación cerrada a temperatura ambiente. Los resultados de las medidas de pH y conductividad iónica en tiempo real durante la lixiviación demostraron que el equilibrio agua/ceniza volante se alcanza muy rápido (20 minutos, Figuras 4.10 y 4.11). Consecuentemente, el ensayo de descontaminación para el análisis de extracción de elementos mayores y traza se realizó utilizando un tiempo de disolución de una hora.

Por lo general se observó una evolución del pH desde valores neutros o ligeramente alcalinos a valores alcalinos en las mezclas agua/ceniza volante, con excepción de la ceniza de Escatrón, la cual presenta valores de pH iniciales cercanos a 12 y luego desciende a un pH aproximado de 11, y de las cenizas volantes colombianas (Paipa y Tasajero). Estas últimas mantuvieron valores de pH ligeramente ácidos durante todo el experimento. Dependiendo de los valores de pH alcanzados las cenizas volantes en estudio se pueden clasificar en los siguientes grupos:

1. Valores iniciales de pH >10, los cuales incrementaron a valores de 11 a 13 en las cenizas volantes de Narcea, Los Barrios, Teruel, Cercs, Soto de Ribera, La Robla, Dou He, SA1, SA2 y SA3.
2. Valores iniciales de pH de 6.5 a 9, que incrementaron hasta valores de 9 a 10.5 en las cenizas volantes de Escucha, As Pontes, Compostilla, Meirama y Espiel.
3. La ceniza volante de Puertollano mostró una evolución del pH muy particular. De valores inicialmente ácidos (pH 4.6) a soluciones ligeramente alcalinas (pH 8).
4. Las cenizas volantes de Paipa y Tasajero presentaron valores de pH bajos cercanos a 5 durante todo el experimento.

Las tendencias medidas en la conductividad iónica (Figura 4.11) forman los siguientes cuatro grupos de mezclas agua/ceniza volante dependiendo de la salinidad del lixiviado:

1. La ceniza volante de Cercs alcanzó valores de conductividad iónica muy altos (>9000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) probablemente debido a su alto contenido de cal.

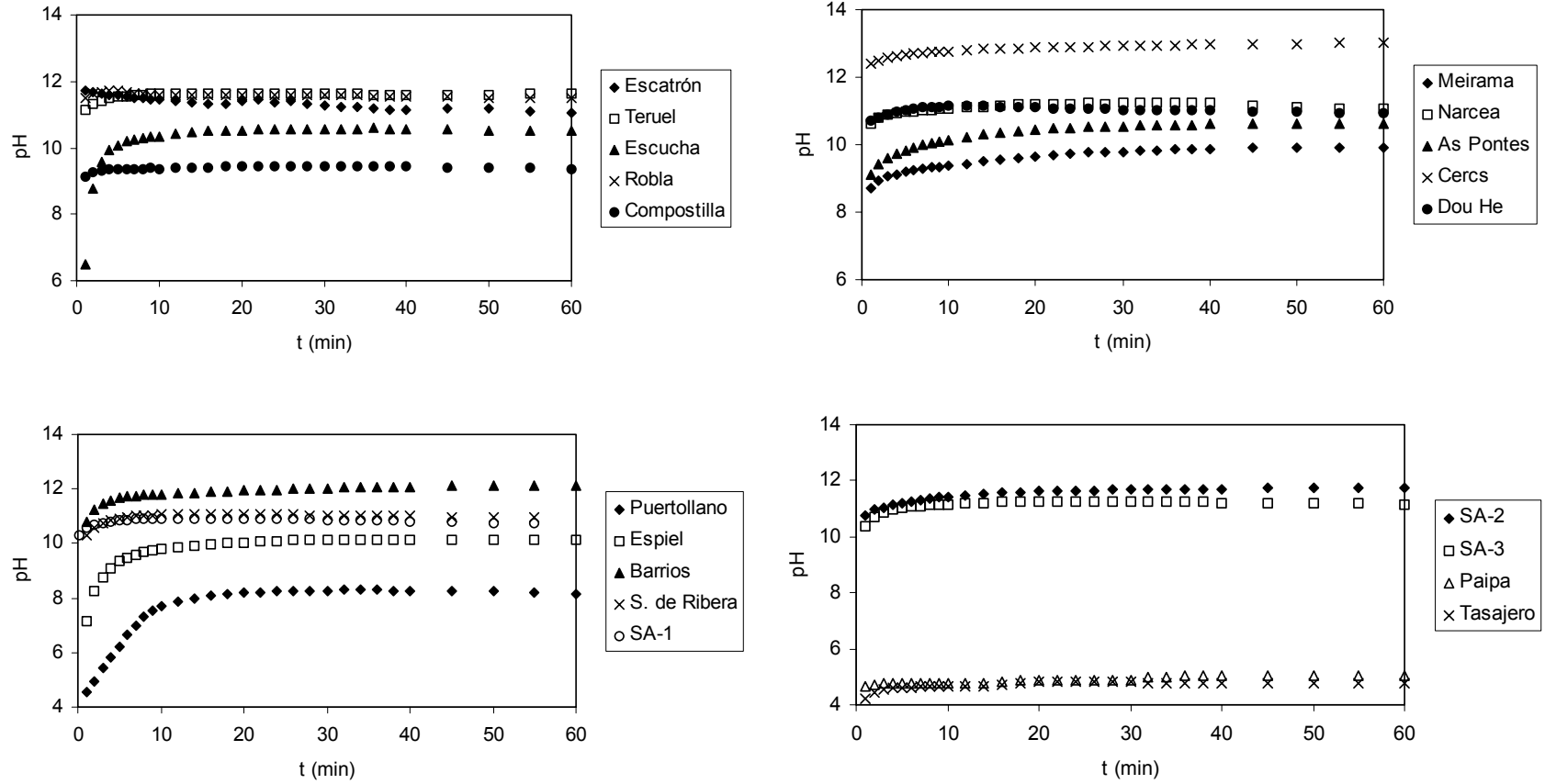


Figura 4.10. Evolución del pH durante los primeros 60 minutos de los experimentos de lixiviación cerrada a temperatura ambiente, utilizando una relación agua/ceniza de 50 ml g^{-1} .

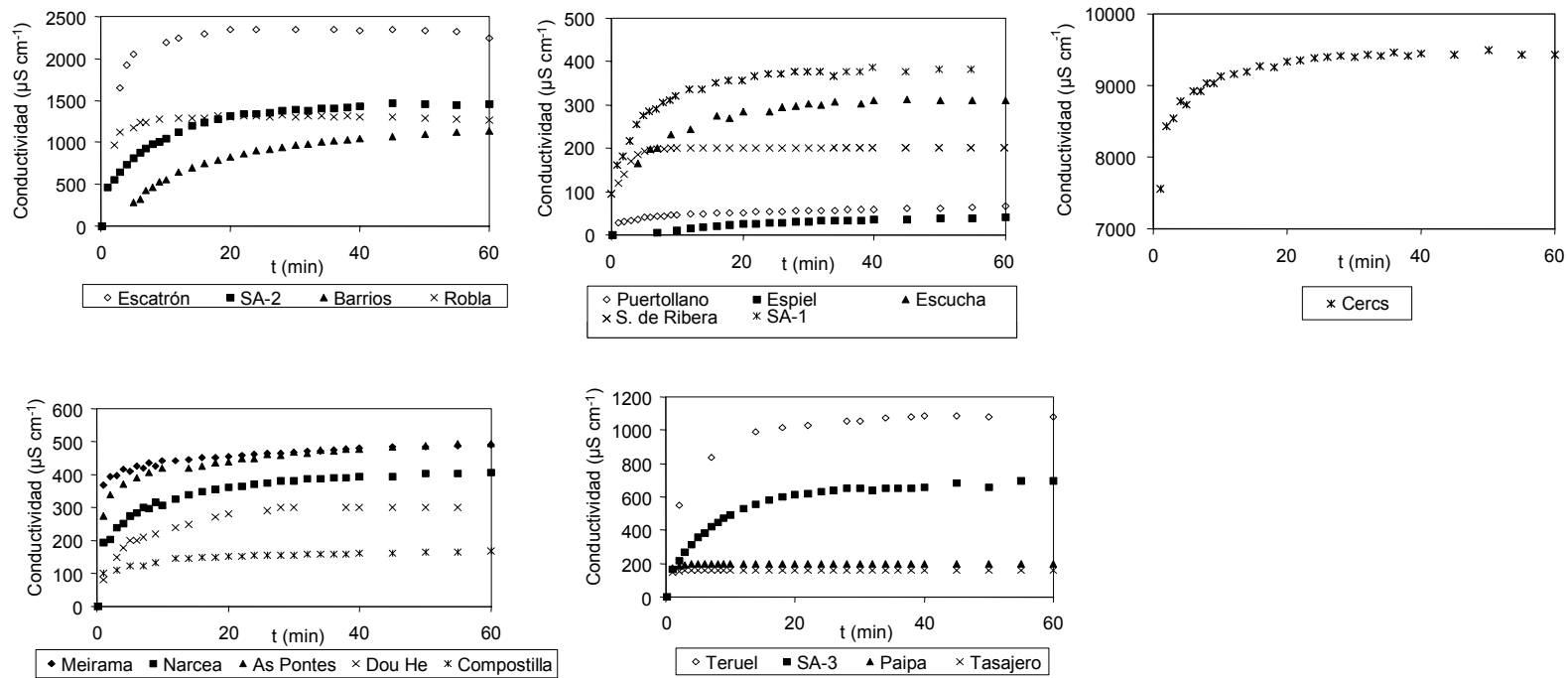


Figura 4.11. Evolución de la conductividad iónica durante los primeros 60 minutos de los experimentos de lixiviación cerrada a temperatura ambiente, utilizando una relación agua / ceniza de 50 ml g⁻¹.

4. Resultados y discusión

2. Las cenizas volantes de Escatrón, Teruel, Robla, Los Barrios y SA-2 alcanzaron niveles medios de conductividad iónica ($1000-2300 \mu\text{S cm}^{-1}$) debido probablemente a la disolución parcial de anhídrita y/o de cal.
2. Las cenizas volantes de Escucha, Narcea, As Pontes, Meirama, Dou He, SA-1 y SA-3 que alcanzaron niveles de conductividad iónica bajos ($300-700 \mu\text{S cm}^{-1}$), también relacionado con los menores contenidos de cal y anhídrita.
3. Las cenizas volantes de Puertollano, Espiel, Soto de Ribera, Compostilla, Paipa y Tasajero las cuales alcanzaron valores muy bajos de conductividad iónica ($\leq 200 \mu\text{S cm}^{-1}$). Estas cenizas volantes también presentan los contenidos más bajos de anhídrita y cal.

De la combinación de las clasificaciones de pH y conductividad iónica, se pueden distinguir los siguientes cinco grupos principales:

1. El primer grupo lo forman las cenizas volantes de Paipa y Tasajero que presentan valores de pH bajos cercanos a 5 en las dos cenizas y conductividad iónica entre 160 y $200 \mu\text{S cm}^{-1}$ respectivamente. La ligera acidez de esta ceniza se debe probablemente a la disolución de CO_2 atrapado en la gran cantidad de inquemados, ya que si se debiera a la disolución de ácido sulfúrico la conductividad iónica alcanzaría valores elevados y no ocurre así.
2. Lixiviados con baja alcalinidad y conductividad iónica: Cenizas volantes de Puertollano (pH <8 , conductividad $<100 \mu\text{S cm}^{-1}$), Espiel (pH <10 , conductividad $<100 \mu\text{S cm}^{-1}$), Compostilla (pH <9.5 , conductividad $<100 \mu\text{S cm}^{-1}$) y también se puede incluir en este grupo a Soto de Ribera (pH <11 , conductividad $<200 \mu\text{S cm}^{-1}$).
3. Lixiviados con alcalinidad y conductividad iónica intermedia: Cenizas volantes de As Pontes, Narcea, Meirama, Dou He, SA1 y SA3 con pH entre 9.5 (Meirama) y 11 (Narcea) y conductividad entre 300 (Dou He) y $695 \mu\text{S cm}^{-1}$ (SA3).
4. Lixiviados con alta alcalinidad y conductividad iónica: Cenizas de Los Barrios, La Robla, SA2 y Teruel. Con niveles de pH entre 11.6 y 12.1 y conductividad entre 1050 y $1450 \mu\text{S cm}^{-1}$.
5. Las cenizas volantes de Cercs y Escatrón se consideraron en un grupo aparte debido comportamiento específico con niveles de pH de 13.0 y 11.7 y conductividad de 9400 y $2350 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Esta clasificación está relacionada con el contenido relativo de cal libre en las cenizas, excepto en Paipa y Tasajero en donde se ha de tener en cuenta el

elevado contenido en inquemados (mayoritariamente partículas carbonosas grafiticas) que pueden retener fase gaseosas o líquidos ácidos.

La primera conclusión se demuestra también por medio del análisis de DRX de los residuos lixiviados (Tabla 4.7) la cual permite la identificación de las principales especies disueltas. Los resultados evidenciaron los siguientes aspectos:

1. Las fases inorgánicas identificadas en la ceniza volante y en los residuos lixiviados pueden clasificarse así:
 - a) calcita, cuarzo, feldspatos, óxidos de hierro, mullita y vidrio los cuales no sufren modificaciones importantes durante los experimentos de lixiviación;
 - b) cal y anhidrita las cuales fueron disueltas total o parcialmente, dependiendo del tipo de ceniza volante;
 - c) fases neomórficas formadas durante la lixiviación tales como la calcita neomórfica (CaCO_3), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) y larnita ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$).
2. La anhidrita fue disuelta totalmente excepto en Escatrón y Cercs en las que el contenido de esta fase alcanza valores muy altos. Sin embargo, un incremento en la relación de agua/ceniza volante o una ligera acidificación de la solución de extracción podría permitir la total disolución de esta sal.
3. La cal se extrajo totalmente de todas las cenizas con excepción de Cercs, dado el alto contenido de esta fase en la ceniza original. Aunque una proporción de esta fase fue disuelta después de la hidratación, una proporción significativa del óxido de calcio se hidrató (portlandita) y/o carbonató (calcita). La cal libre en las cenizas volantes tiene efectos medioambientales negativos puesto que produce unas soluciones altamente alcalinas. Esta alta alcalinidad es la responsable del cambio del equilibrio $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ hacia la disolución de CO_2 de la atmósfera y la subsecuente carbonatación de calcita (CaCO_3). Debido a este proceso, la adición de volúmenes relativamente bajos de CO_2 a las soluciones podría ayudar a la formación de calcita a partir de la cal sin mayores implicaciones medioambientales. Sin embargo, este proceso podría reducir el rendimiento de extracción de calcio.
4. La larnita y la etringita son fases minerales resultantes de la interacción de la matriz de vidrio con soluciones ricas en calcio y/o azufre en medios alcalinos.

Las Tablas 4.8 a 4.11 muestran los resultados obtenidos de los experimentos de lixiviación. Escatrón y Cercs presentan un comportamiento particular debido al alto contenido de fases ricas en calcio y al bajo contenido en aluminio y silicio. De acuerdo con los datos mineralógicos y químicos obtenidos, Escatrón se caracteriza por una alta disolución de sulfato cálcico mientras que Cercs por la disolución parcial del óxido de cal y posterior carbonatación.

Tabla 4.7. Composición mineralógica (% peso), determinada por DRX, de las cenizas volantes originales (ORIG) y de los residuos insolubles (LIX) de los ensayos de lixiviación.

	Escatrón		Teruel		Escucha		Robla		Compostilla		Meirama		Narcea		As Pontes		Cercs		Puertollano	
	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX
Mullita	<0.1	<0.1	4.4	3.0	7.8	6.0	1.8	1.0	0.4	0.4	3.0	5.0	0.7	0.8	7.2	5.0	1.0	0.5	3.2	3.0
Cuarzo	21.1	20.0	18.2	19.0	16.9	20.0	8.0	7.0	3.1	5.0	22.6	26.0	5.7	18.0	12.3	15.0	3.0	3.0	17.0	16.0
Anhidrita	38.6	32.0	1.5	<0.1	0.9	<0.1	1.5	<0.1	0.2	<0.1	3.0	<0.1	0.2	<0.1	1.0	<0.1	4.9	2.9	<0.1	<0.1
Calcita	27.9	35	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	10	<0.1	<0.1
Cal	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	4.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	39.3	8.0	<0.1	<0.1
Magnetita	0.2	<0.1	8.9	9.0	2.7	3.0	7.9	6.0	2.4	1.2	1.8	1.0	2.1	1.0	3.5	3.0	1.5	0.5	1.3	3.0
Feldspato	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	1.8	0.2	1.8	7.2	7.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Etringita	0.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.8	<0.1	<0.1	<0.1
Portlandita	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	11.0	<0.1	<0.1
Larnita	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	10.0	<0.1	<0.1
Vidrio	12.3	13.0	67.0	69.0	71.7	71.0	75.1	83.0	93.9	93.0	68.8	67.0	80.4	80.0	68.8	70.0	50.3	53.0	78.5	78.0

	Espiel		Barrios		S. Ribera		Dou He		SA1		SA2		SA3		Paipa		Tasajero	
	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX	ORIG	LIX
Mullita	2.9	2.0	21.0	23.0	8.1	6.0	30.2	30.0	17.8	18	7.0	8.4	14.5	13.0	11.0	13.0	19.0	18.1
Cuarzo	3.3	3.0	4.5	3.0	9.3	9.0	1.5	2.0	6.8	5.3	15.0	13.2	15.0	13.2	38.0	39.0	30.0	40.0
Anhidrita	<0.1	<0.1	1.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	<0.1
Calcita	<0.1	<0.1	<0.1	5.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	1.4	4.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cal	<0.1	<0.1	4.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Magnetita	1.8	1.9	0.5	<0.1	1.4	1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Feldspato	<0.1	<0.1	2.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Etringita	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Portlandita	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Larnita	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Vidrio	92.0	92.0	66.8	68.0	81.3	84.0	68.2	68.0	75.3	76.7	74.3	76.2	69.2	73.5	49.5	45.0	50.0	42.0

Tabla 4.8. Resultados de los experimentos de lixiviación de las cenizas volantes de Escatrón y Cercs en los cuales se observan la concentración de elementos mayores y traza en la ceniza volante original, lixiviados, la concentración extraíble con respecto a la concentración en la ceniza volante original y el rendimiento de extracción expresado en porcentaje.

	Escatrón				Cercs			
	Original	Lixiviado	Extraíble		Original	Lixiviado	Extraíble	
	%	mg l ⁻¹	mg kg ⁻¹	%	%	mg l ⁻¹	mg kg ⁻¹	%
S	8.4	376	18787	22.3	0.8	28	1410	17
Ca	30.1	543	27129	9	30.7	1061	53058	17
Mg	0.42	0.25	12	0.3	0.5	<0.001	<0.1	<0.05
Fe	1.7	0.09	5	0.03	3	0.007	0.3	<0.02
Al	2.5	2.9	142	0.6	7.2	0.31	16	0.02
Si	9.2	3	150	0.2	13	0.53	27	0.02
Na	0.37	2.4	120	3.2	0.45	0.05	2	0.1
K	0.5	5.5	275	5.5	0.75	0.87	44	0.6
Mn	0.02	0.004	0.2	0.1	0.04	<0.001	<0.1	<0.01
P	0.03	0.96	48	13.7	0.17	0.06	3	0.2
Ti	0.12	0.001	0.06	0.01	0.3	0.002	0.1	0.004
	mg kg ⁻¹	mg l ⁻¹	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	mg l ⁻¹	mg kg ⁻¹	%
Ni	13.6	<0.005	<0.2	<1	68	<0.005	<0.2	<0.2
V	72	0.02	1	1.3	137	<0.001	<0.04	<0.1
Cr	36	0.01	0.5	1.5	94	0.01	0.6	0.6
Cu	11.3	<0.005	<0.2	<1	35	0.02	1	3
Sr	339	0.86	43	12.7	2691	6.5	327	12
Ba	134	0.09	4.7	3.5	696	0.28	14	2
Li	17	0.02	0.8	4.5	118	0.002	0.1	0.1
Be	1.6	0.0003	0.01	0.8	4.8	0.0001	0.005	0.1
B	101	0.05	2.7	2.7	142	0.15	8	5
Co	6	<0.1	0.1	2.3	18	0.005	0.2	1.4
Zn	73	0.05	2.5	3.4	86	0.01	0.7	0.8
Ge	2.5	0.0002	0.01	0.3	6.9	0.0003	0.02	0.2
As	18	0.01	0.5	2.9	36	0.003	0.2	0.5
Se	1.1	0.001	0.06	5	9.5	0.05	2.6	28
Rb	36	0.02	0.9	2.4	84	0.004	0.2	0.3
Mo	60	0.27	13.4	22.3	32	0.09	5	14
Cd	0.5	0.0008	0.04	8	0.7	0.001	0.05	8
Sn	2.4	0.005	0.2	9.7	6.5	0.001	0.05	0.7
Pb	9.8	0.01	0.35	3.5	44	0.003	0.1	0.3
Th	6.3	0.001	0.07	1	22	0.0003	0.01	0.1
U	49	0.001	0.05	0.1	37	0.001	0.03	0.1

Los lixiviados de la ceniza volante de Escatrón presentan altos contenidos en sulfato y calcio (Tabla 4.8). La estequiometría molar Ca/S en el lixiviado (1.15), está próxima a la unidad para el equilibrio Ca²⁺ y SO₄²⁻, lo que indica la disolución de sulfato de calcio para esta ceniza. El lixiviado obtenido contiene también niveles bajos de otros elementos excepto en molibdeno. Los altos

4. Resultados y discusión

contenidos en molibdeno son debidos a que el carbón utilizado en esta central térmica proveniente de Mequinenza, caracterizado por altos contenidos en estos elementos (Querol et al., 1996), así como a la alta solubilidad de los molibdatos en la ceniza volante.

La alta relación iónica Ca/S (30) de las especies Ca^{2+} y SO_4^{2-} obtenida en los lixiviados de Cercs indica que las principales transformaciones fueron la hidratación, disolución y carbonatación de la cal. El nivel de disolución de sulfatos es bajo debido al bajo contenido de los mismos en la ceniza. Los demás elementos presentaron una movilidad similar con respecto a las demás cenizas volantes, excepto Cu, Sr, Co y Se (Tabla 4.8), los cuales presentan una movilidad mayor en la ceniza de Cercs. Algunos de estos elementos pueden reemplazar al calcio en los carbonatos (Sr, Co, Cu), minerales mayoritarios en los carbones del Pedraforca (Querol et al., 1996) utilizado en la central térmica de Cercs. El selenio puede fijarse por las partículas ricas en cal durante la evacuación del gas de combustión (Querol et al., 1995) y posteriormente disolverse durante los experimentos de lixiviación. La baja movilidad de otros elementos, como Pb y Cd puede deberse a la alta alcalinidad de los lixiviados obtenidos.

Las otras cenizas volantes presentan un comportamiento similar entre ellas con algunas pequeñas diferencias. Los resultados del análisis químico de los lixiviados se resumen en las Tablas 4.9 a 4.12.

Considerando los valores absolutos de extracción obtenidos (Tablas 4.9 y 4.10), se pueden destacar los siguientes rasgos en el comportamiento de la lixiviación para algunos de los elementos estudiados:

- a) Ca y S presentaron las concentraciones más altas en los lixiviados obtenidos 251 y 74 mg l^{-1} en promedio respectivamente.
- b) A continuación de estos elementos, se encontraron altas concentraciones en Al, Si, Na, K, B, Mg y Sr (0.6 a 4.5 mg l^{-1} como promedio y valores máximos entre 2 y 10.7 mg l^{-1}).
- c) En el rango de $\mu\text{g l}^{-1}$ se encontraron tres grupos de acuerdo a sus niveles de concentración:
 - c.1. Li, Ba, P, Fe, V, Cr, As y Mo con un valor medio entre 70 y 190 $\mu\text{g l}^{-1}$ y valores máximos entre 130 y 720 $\mu\text{g l}^{-1}$.
 - c.2. Se, Zn y Ge con concentraciones entre 16 y 26 $\mu\text{g l}^{-1}$.
 - c.3. En orden descendente se encuentran el Ti, Mn, Ni, Rb, Cd, Sn, Pb, Cu, Co, U, Th y Be con concentraciones promedio menores de 14 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Aunque muchos elementos presentan concentraciones similares en los lixiviados de todas las cenizas (por ejemplo, Mo alrededor de 0.1 mg l^{-1} en casi

todas las cenizas), algunos elementos presentaron diferencias importantes dependiendo del enriquecimiento de cada elemento en las cenizas volantes y probablemente de su especiación iónica. Así distinguimos los siguientes grupos de elementos:

- a) Sr y Ba alcanzaron concentraciones entre 0.4 y 2.8 mg l⁻¹ en las cenizas volantes de Meirama, As Pontes, Los Barrios, SA1, SA2, SA3 y Paipa. Cenizas que se encuentran altamente enriquecidas en estos elementos.
- b) Los lixiviados de la ceniza volante de Puertollano presentan concentraciones más altas de As y Ge (0.44 y 0.16 mg l⁻¹). No se encontraron grandes diferencias en las concentraciones de Zn y Pb en los lixiviados de esta ceniza con respecto a las otras estudiadas a pesar de que se encuentra altamente enriquecida en estos elementos.
- c) Los lixiviados de las cenizas volantes SA1, Narcea, Los Barrios, Dou He y la Robla contienen una concentración elevada en Cr si se compara con las demás cenizas volantes en estudio (0.33, 0.17, 0.08, 0.07 y 0.07 mg l⁻¹ respectivamente).

La baja movilidad de la mayor parte de los metales pesados y la elevada extracción de Mo, U, As, V y Cr indican que la alcalinidad inducida por la cal libre controla los procesos de lixiviación en el sistema de lixiviación cerrado. La relación molar (Ca/S) entre los dos principales iones en la solución (Ca²⁺/SO₄²⁻) permitió identificar las fases solubles (cal y/o anhidrita) para cada ceniza.

La disolución de estas fases controla indirectamente la disolución de gran parte de los metales pesados en las cenizas volantes dada la elevada alcalinidad derivada de la disolución de la cal. Así, si la anhidrita es la principal fase soluble en la ceniza volante, el pH del lixiviado no alcanza niveles extremadamente alcalinos y los metales pueden solubilizarse con mayor facilidad. Por el contrario si la cal es la principal fase lixiviable, los valores de pH indicarán una alta alcalinidad y la movilidad de algunos elementos como Mo, Cr, As, V, Al y Si incrementa (Tabla 4.12 y Figura 4.12), mientras que la movilidad de elementos tales como Cu, Zn y Cd disminuirá.

De este modo, cuando la relación Ca²⁺/SO₄²⁻ es muy próxima a 1.0 (Compostilla, Meirama y Puertollano), se puede concluir que se presenta principalmente una disolución de anhidrita.

El valor del pH de equilibrio es también bajo (8.2-9.9) debido al bajo contenido en cal. La relativa baja alcalinidad obtenida ocasiona que el aluminio y el silicio se lixivien en proporciones más bajas que en otras cenizas volantes alcalinas (Tabla 4.12 y Figura 4.12).

4. Resultados y discusión

Las demás cenizas volantes estudiadas, con excepción de Escatrón y Cercs, presentaron una clara relación entre la alcalinidad y el exceso de Ca^{2+} con respecto al SO_4^{2-} . Los Barrios con la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ (7.2), alcanzó valores de pH próximos a 12, durante los experimentos de lixiviación. Por consiguiente se demuestra que la cal es la principal fase que induce a la alcalinidad en los experimentos de lixiviación. (Figura 4.12 (1)).

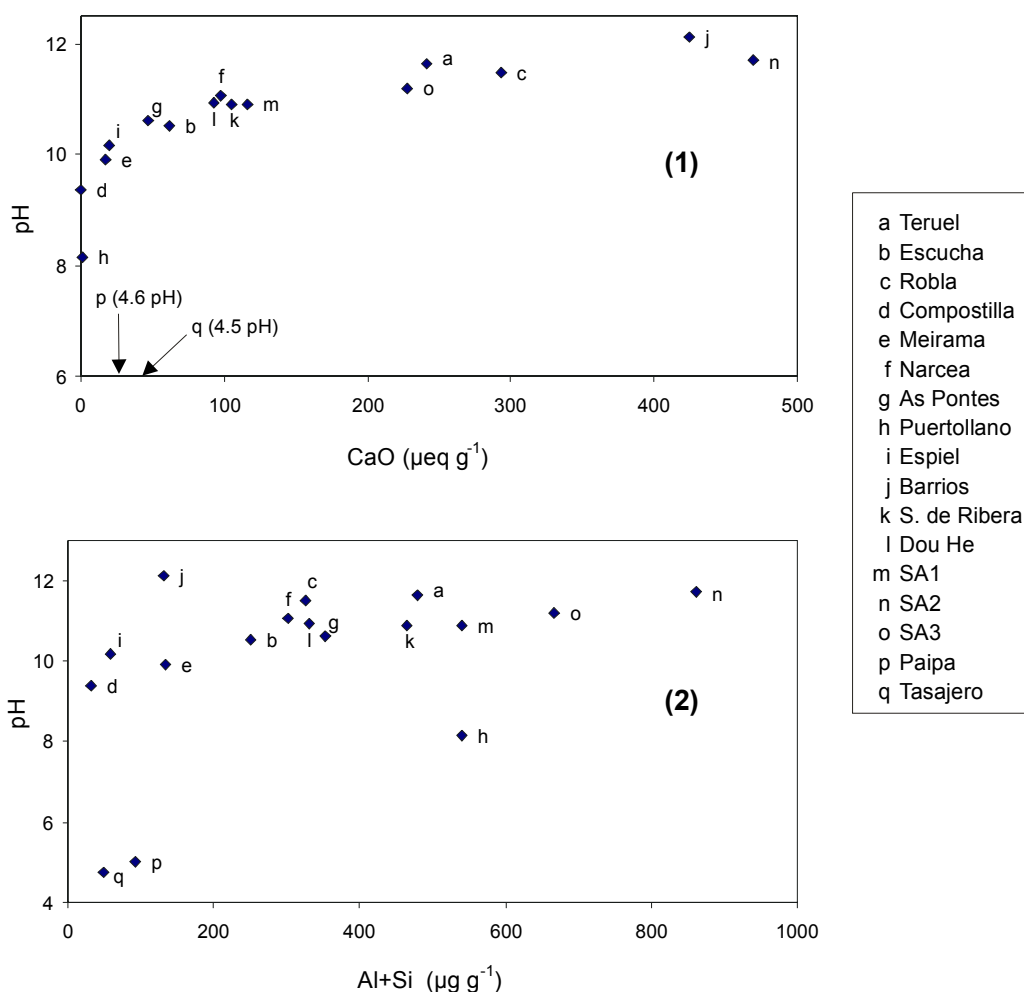


Figura 4.12. (1) Variación del contenido de cal libre con respecto al pH medido durante los experimentos de lixiviación. (2) Correlación entre el pH alcanzado durante la lixiviación y Al+Si extraíbles.

De acuerdo con los valores relativos obtenidos durante los ensayos de lixiviación (Tabla 4.11 y Figura 4.13), se destaca un grupo de elementos con una mayor movilidad (S, B, Mo, Se y Ca) con un valor promedio de porcentaje de extracción respecto al contenido original en la ceniza volante entre 16 y 60%. Otro grupo intermedio lo forman el As, Ge, Li, Cd, Na, Sr, V, Cr, Sn, Ba, K

y P; con un porcentaje de movilidad entre 0.7 y 7%. Los demás elementos presentaron bajos porcentajes de extracción (<0.7%).

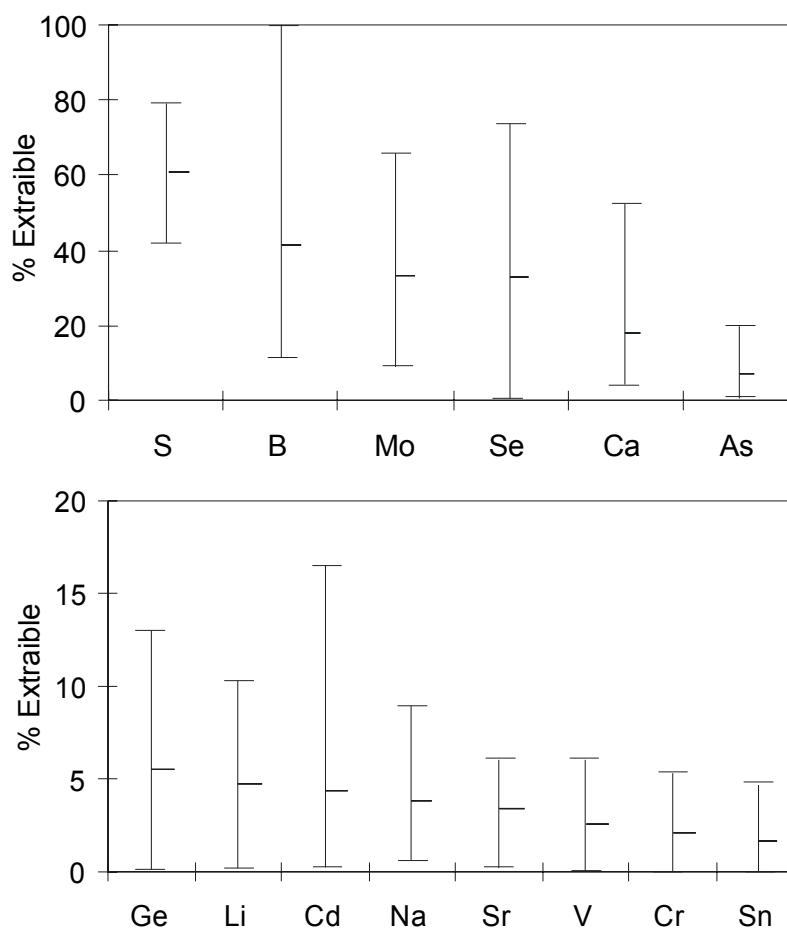


Figura 4.13. Porcentajes de extracción máximos, mínimos y promedio de algunos elementos durante los experimentos de lixiviación de las cenizas volantes excepto para Cercs y Escatrón. Los demás elementos estudiados presentaron un porcentaje de extracción menor al 1% respecto a su contenido en la ceniza volante original.

Con respecto a la clasificación de las cenizas volantes en función de la extracción relativa de los principales componentes solubles (calcio y azufre) se deduce:

- a) La extracción del calcio en la mayor parte de las cenizas volantes presentan valores entre 9 y el 21% respecto al contenido original, con excepción de Compostilla y Espiel (4-5%) y de las cenizas volantes de Paipa y Tasajero (37 y 52% respectivamente).

Los valores bajos en Compostilla y Espiel, pueden deberse a que el calcio se encuentre asociado a la fracción de calcoaluminosilicatos en estas dos cenizas.

4. Resultados y discusión

En el caso de las cenizas volantes colombianas el alto valor obtenido puede deberse a las condiciones de lixiviación relativamente más ácidas y a una proporción de CaO/Ca total relativamente alta.

Una asociación del calcio con la matriz de vidrio (aluminosilicatada) o de los feldespatos cálcicos conlleva a unos valores relativamente más bajos de extracción (entre 9 y 12%).

De acuerdo a las condiciones experimentales usadas puede surgir una limitación en los niveles de extracción del calcio (15-21%), probablemente ocasionados por los procesos de carbonatación.

Considerando que la solubilidad del Ca(OH)_2 es $0.189 \text{ g } 100 \text{ ml}^{-1}$ de agua y que esta cantidad provendría de 0.14 g de CaO y considerando las condiciones de lixiviación ($2 \text{ g } 100 \text{ ml}^{-1}$) se puede considerar que teóricamente no se alcanzaría la saturación de Ca(OH)_2 siempre que la ceniza volante contuviera $<7\%$ de CaO (todas excepto Cercs).

La Tabla 4.8 demuestra que la sobresaturación de la portlandita no se alcanzó durante los ensayos de lixiviación, con excepción de Cercs, debido a que esta fase no se encuentra en proporciones importantes en los residuos después de la lixiviación. Sin embargo en las cenizas volantes de Los Barrios y la Robla (con las concentraciones más altas en cal libre), se encuentran presentes niveles traza de portlandita, así como calcita neomórfica (CaCO_3).

La carbonatación es debida a la alta alcalinidad inducida por la disolución de la portlandita. A los niveles de pH alcanzados, el equilibrio $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ conlleva al desplazamiento de la reacción hacia la disolución de CO_2 atmosférico y a la carbonatación de la cal.

b) Se diferenciaron los siguientes grupos de cenizas volantes de acuerdo a los valores de extracción de sulfato:

b.1) Las cenizas volantes de As Pontes, Meirama y Puertollano con valores de extracción de sulfato entre 69-79% con respecto a la ceniza volante original.

b.2) Teruel, Escucha, Compostilla, La Robla, Narcea, Espiel, Soto de Ribera, Los Barrios, Dou He, SA1, SA2, SA3, Paipa y Tasajero con valores entre el 42 y el 63%.

Tabla 4.9. Concentración de los elementos estudiados (en mg l⁻¹) en los lixiviados en sistema cerrado a temperatura ambiente.

	Teruel	Escucha	Robla	Compostilla	Meirama	Narcea	As Pontes	Puertollano	Espiel	Barrios	S. de Ribera
Ca	142	45	181	21	100	57	101	16	12	198	64
S	36	16	50	17	74	14	66	12	4	22	18
Al	6.1	3.1	3.6	<1	0.8	2.1	5.8	<1	0.9	7.7	4.2
Si	3.5	1.9	2.9	0.5	1.8	4.0	1.2	1.1	1.7	1.5	2.4
Na	0.9	0.6	1.6	2.0	3.8	1.5	3.9	0.9	0.5	0.9	2.1
K	2.1	1.7	4.1	3.5	0.9	2.4	1.9	2.4	0.9	0.5	4.5
B	2.6	2.8	0.3	0.2	0.3	0.4	0.6	1.1	0.8	0.4	0.7
Mg	0.10	1.10	0.05	2.01	1.74	0.23	1.33	0.75	0.62	0.04	0.26
Sr	0.51	0.30	0.36	0.09	0.95	0.14	0.93	0.02	0.02	2.00	0.15
Li	0.35	0.19	0.24	0.09	0.00	0.10	0.07	0.13	0.15	0.41	0.19
Ba	0.05	0.51	0.06	0.03	0.09	0.04	0.38	0.02	0.01	0.54	0.04
P	0.03	0.03	0.04	0.11	0.03	0.03	0.03	0.57	0.72	0.15	0.15
Fe	0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.23	0.21	0.19	0.22
V	0.10	0.09	0.07	0.02	0.14	0.16	0.07	0.10	0.13	0.001	0.23
Cr	0.05	0.01	0.10	0.03	0.02	0.17	0.02	0.01	0.04	0.08	0.07
As	0.04	0.10	0.02	0.04	0.02	0.07	0.05	0.44	0.27	0.00	0.07
Mo	0.11	0.06	0.09	0.07	0.02	0.05	0.03	0.13	0.02	0.05	0.06
Se	0.001	0.002	0.001	0.013	0.023	0.017	0.031	0.031	0.040	0.019	0.036
Zn	0.020	0.012	0.002	0.012	0.015	0.004	0.014	0.031	0.009	0.010	0.009
Ge	0.001	0.011	<0.001	0.000	0.001	0.004	0.002	0.165	0.010	0.000	0.005
Ti	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Mn	0.002	<0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.008	0.001	0.005	0.002
Ni	<0.001	<0.001	0.007	<0.001	<0.001	<0.001	0.004	<0.001	0.007	0.005	0.009
Rb	0.006	0.004	0.009	0.005	0.001	0.004	0.003	0.003	0.002	0.001	0.007
Cd	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0003	0.0005	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Sn	0.002	0.001	0.005	0.001	0.001	0.001	0.005	0.001	0.003	0.004	0.003
Pb	0.0165	0.0010	0.0010	0.0005	0.0003	0.0003	0.0008	0.0012	0.0011	0.0010	0.0007
Cu	<0.0001	0.0013	<0.0001	0.0013	0.0002	0.0044	0.0010	0.0021	0.0022	<0.0001	<0.0001
Co	0.0011	0.0023	0.0009	0.0001	0.0004	0.0003	0.0004	0.0004	0.0003	0.0010	0.0006
U	0.0008	0.0002	0.0005	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0003	0.0004	0.0002
Th	0.0005	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001
Be	0.0002	0.00004	0.0001	0.0001	0.00004	0.00002	0.0001	0.00004	0.0001	0.00003	0.00004

Tabla 4.9. Continuación.

	Dou He	SA1	SA2	SA3	Paipa	Tasajero	Promedio	Mediana	Mín	Máx	STD
Ca	63.0	70.4	250.9	109.6	38.0	40.0	88.7	63.9	12.2	250.9	68.7
S	20.8	18.8	50.0	14.5	22.0	21.0	28.0	20.8	3.5	74.4	20.1
Al	9.1	5.1	10.7	7.4	0.1	0.4	4.5	4.2	0.1	10.7	3.3
Si	1.7	5.7	6.5	5.9	1.8	0.6	2.6	1.8	0.5	6.5	1.9
Na	0.6	2.0	2.5	3.0	3.4	2.2	1.9	2.0	0.5	3.9	1.1
K	0.6	0.6	0.5	0.9	2.3	1.6	1.9	1.7	0.5	4.5	1.3
B	1.2	1.9	0.7	2.1	1.1	0.4	1.0	0.7	0.2	2.8	0.8
Mg	0.24	0.67	0.35	0.30	1.65	0.99	0.73	0.62	0.04	2.01	0.64
Sr	0.29	0.38	2.82	0.53	0.64	0.11	0.60	0.36	0.02	2.82	0.75
Li	0.43	0.18	0.22	0.15	0.18	0.12	0.19	0.18	0.003	0.43	0.12
Ba	0.04	0.04	0.56	0.11	0.26	0.13	0.17	0.06	0.01	0.56	0.20
P	0.24	<0.01	0.16	0.06	0.01	0.01	0.14	0.04	<0.01	0.72	0.20
Fe	0.21	0.18	0.28	0.25	0.01	0.11	0.11	0.11	<0.01	0.28	0.11
V	0.10	0.32	0.04	0.21	0.09	0.02	0.11	0.10	0.001	0.32	0.08
Cr	0.02	0.33	0.14	0.25	<0.01	<0.01	0.09	0.05	0.01	0.33	0.10
As	0.02	0.06	0.05	0.04	0.03	<0.01	0.08	0.05	0.004	0.44	0.11
Mo	0.12	0.06	0.06	0.04	0.09	0.08	0.07	0.06	0.02	0.13	0.03
Se	0.066	0.032	0.051	0.028	<0.001	<0.001	0.026	0.028	0.001	0.066	0.018
Zn	0.012	0.003	0.006	0.014	0.057	0.158	0.023	0.012	0.002	0.158	0.037
Ge	0.001	0.019	0.001	0.006	0.019	0.010	0.016	0.005	0.0002	0.165	0.040
Ti	0.045	0.006	0.063	0.038	0.005	0.018	0.014	0.003	<0.001	0.063	0.021
Mn	0.002	0.001	0.004	0.003	0.036	0.060	0.007	0.002	<0.001	0.060	0.016
Ni	<0.001	0.005	0.009	0.010	0.002	0.005	0.004	0.004	<0.001	0.010	0.004
Rb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.009	0.003	0.004	0.003	0.001	0.009	0.003
Cd	0.001	0.0004	0.0002	0.001	0.0003	0.037	0.003	0.001	0.0002	0.037	0.009
Sn	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001	<0.001	0.002	0.001	0.001	0.005	0.002
Pb	0.001	<0.001	<0.001	0.004	<0.001	<0.001	0.002	0.001	0.0003	0.017	0.004
Cu	<0.0001	0.0016	0.0013	0.0050	0.0030	0.0070	0.0018	0.0013	<0.0001	0.0070	0.0020
Co	0.0005	0.0006	0.0014	0.0006	0.0050	0.0140	0.0018	0.0006	0.0001	0.0140	0.0034
U	0.0004	0.0009	0.0003	0.0012	0.0010	0.0010	0.0005	0.0003	0.0001	0.0012	0.0004
Th	0.0001	0.0003	0.0004	0.0003	0.0010	0.0010	0.0003	0.0002	0.0001	0.0010	0.0003
Be	0.00003	0.0001	0.0001	0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0001	0.0001	<0.00001	0.0002	0.00004

Tabla 4.10. Concentraciones extraíbles para los elementos estudiados (en mg kg⁻¹) en las cenizas mediante lixiviación en sistema cerrado a temperatura ambiente.

	Teruel	Escucha	Robla	Compostilla	Meirama	Narcea	As Pontes	Puertollano	Espiel	Barrios	S. de Ribera
Ca	7097	2269	9029	1050	4986	2834	5050	787	611	9898	3193
S	1798	815	2515	846	3719	701	3293	606	175	1105	875
Al	305	155	180	6	41	105	290	5	46	387	210
Si	175	95	145	25	92	198	62	54	86	77	120
Na	43	27	81	100	190	77	195	43	27	46	107
K	105	85	205	175	46	120	96	118	44	24	226
B	132	139	14	10	17	18	31	56	37	18	34
Mg	5	55	2	101	87	11	67	37	31	2	13
Sr	25	15	18	5	47	7	47	1	1	100	8
Li	17.3	9.5	11.8	4.4	0.2	4.9	3.7	6.3	7.2	20.3	9.3
Ba	2.5	25.4	2.9	1.4	4.4	1.8	19.2	0.9	0.7	26.8	2.2
P	1.2	1.3	2.0	5.5	1.5	1.6	1.4	28.3	36.2	7.6	7.4
Fe	1.6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	11.7	10.2	9.7	11.2
V	5.1	4.6	3.4	0.9	6.9	7.9	3.3	4.8	6.7	0.1	11.4
Cr	2.3	0.3	5.2	1.7	1.0	8.3	1.0	0.3	2.1	4.1	3.4
As	2.0	5.1	1.2	1.8	1.1	3.3	2.4	22.1	13.6	0.2	3.5
Mo	5.5	3.2	4.3	3.7	1.2	2.7	1.6	6.6	1.1	2.6	3.1
Ge	0.07	0.10	0.03	0.66	1.16	0.87	1.55	1.55	2.00	0.95	1.80
Zn	1.00	0.60	0.10	0.60	0.76	0.19	0.70	1.54	0.42	0.49	0.44
Se	0.04	0.53	0.01	0.01	0.07	0.22	0.11	8.22	0.52	0.02	0.23
Ti	0.05	0.08	0.05	0.04	0.03	0.03	0.13	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mn	0.82	0.05	0.05	0.03	0.01	0.01	0.04	0.06	0.05	0.05	0.03
Ni	<0.1	<0.1	0.34	<0.1	<0.1	<0.1	0.22	<0.1	0.33	0.23	0.47
Rb	0.28	0.21	0.44	0.26	0.07	0.18	0.14	0.16	0.11	0.07	0.34
Cd	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.06	0.05	0.05	0.03
Cu	0.09	<0.01	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03	0.41	0.02	0.25	0.10
Sn	0.08	0.07	0.26	0.07	0.05	0.07	0.24	0.05	0.13	0.22	0.15
Pb	<0.01	0.07	<0.01	0.07	0.01	0.22	0.05	0.10	0.11	<0.01	<0.01
Co	0.052	0.115	0.044	0.007	0.020	0.015	0.022	0.022	0.016	0.052	0.030
U	0.041	0.009	0.024	0.005	0.009	0.007	0.007	0.004	0.013	0.021	0.010
Th	0.022	0.003	0.010	0.004	0.007	0.006	0.007	0.004	0.007	0.005	0.006
Be	0.008	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002

Tabla 4.10. Continuación.

	Dou He	SA1	SA2	SA3	Paipa	Tasajero	Promedio	Mediana	Mín	Máx	STD
Ca	3148	3507	12519	5468	1882	2011	4398	3193	611	12519	3550
S	1039	936	2493	723	1084	1063	1411	1039	175	3719	1059
Al	457	256	533	370	5	18	194	180	5	533	181
Si	83	284	327	296	88	29	131	88	25	327	99
Na	28	100	124	151	172	109	103	100	27	195	55
K	29	31	27	47	117	81	92	81	24	226	67
B	61	95	36	104	57	19	40	34	10	104	29
Mg	12	33	18	15	83	49	37	31	2	101	33
Sr	15	19	141	27	32	6	31	18	1	141	40
Li	21	9	11	7	9	6	9	7	<1	21	6
Ba	2	2	28	5	13	6	8	3	1	28	9
P	12	0	8	3	1	1	8	3	<1	36	11
Fe	10	9	14	13	1	6	9	10	1	14	4
V	5	16	2	11	4	1	6	5	0.9	16	4
Cr	1.1	16.5	7.2	12.3	0.1	0.1	4.3	2.1	0.1	16.5	4.9
As	0.9	2.9	2.5	2.1	1.5	0.2	3.9	2.1	0.2	22.1	5.9
Mo	5.9	2.9	2.7	2.2	4.5	4.2	3.3	2.9	1.1	6.6	1.6
Ge	3.3	1.6	2.5	1.4	1.0	0.5	1.4	1.4	<0.01	3.3	0.8
Zn	0.6	0.1	0.3	0.7	2.9	7.9	1.2	0.6	0.1	7.9	2.0
Se	0.03	0.95	0.02	0.29	0.95	0.50	0.81	0.22	0.01	8.22	2.07
Ti	2.25	0.30	3.12	1.91	0.23	0.90	0.82	0.23	0.03	3.12	1.10
Mn	0.05	0.02	0.01	0.18	1.79	3.02	0.36	0.05	0.01	3.02	0.86
Ni	<0.1	0.27	0.46	0.50	0.10	0.25	0.32	0.30	0.10	0.50	0.13
Rb	0.03	0.06	0.07	0.05	0.45	0.15	0.17	0.14	0.03	0.45	0.14
Cd	0.05	0.02	0.01	0.03	0.02	1.85	0.10	0.03	0.01	1.85	0.44
Cu	0.09	0.05	0.20	0.15	0.15	0.35	0.13	0.09	0.02	0.41	0.12
Sn	0.24	0.07	0.03	0.06	0.05	<0.01	0.12	0.07	0.03	0.26	0.09
Pb	0.00	0.08	0.06	0.25	0.15	0.35	0.12	0.09	<0.01	0.35	0.10
Co	0.02	0.03	0.07	0.03	0.25	0.70	0.09	0.03	0.01	0.70	0.18
U	0.02	0.04	0.01	0.06	0.05	0.05	0.02	0.01	<0.01	0.06	0.02
Th	0.006	0.014	0.020	0.015	0.050	0.050	0.014	0.007	0.004	0.050	0.015
Be	0.001	0.006	0.006	0.003	<0.001	<0.001	0.003	0.002	0.001	0.006	0.002

Tabla 4.11. Porcentaje de los elementos extraíbles obtenidos a partir de los experimentos de lixiviación en sistema cerrado a temperatura ambiente con respecto a la concentración en la ceniza volante original.

	Teruel	Escucha	Robla	Compostilla	Meirama	Narcea	As Pontes	Puertollano	Espiel	Los Barrios	S. Ribera
S	53.9	58.2	57.2	60.4	79.1	58.4	68.6	75.7	49.4	41.7	61.1
B	38.8	44.5	18.1	15.9	19.3	27.2	20.9	73.1	19.9	11.8	41.1
Mo	36.8	46.1	21.5	31.1	17.0	29.5	19.6	65.9	28.6	25.5	44.7
Se	7.5	6.1	1.0	28.8	34.0	36.1	57.4	62.0	74.0	55.9	51.4
Ca	18.3	13.9	15.8	5.4	9.4	9.5	9.6	12.8	4.1	15.4	14.0
As	4.1	13.4	0.9	1.7	3.4	4.8	3.6	19.7	19.1	1.4	5.9
Ge	1.2	10.8	0.4	0.4	1.2	9.8	2.4	11.8	11.3	0.2	5.7
Li	8.7	3.6	6.3	1.9	0.2	2.6	4.7	4.3	1.6	6.1	4.1
Cd	11.7	5.7	2.6	3.2	2.8	2.1	2.8	1.7	7.4	3.6	4.0
Na	2.7	1.2	3.7	1.7	6.4	1.3	8.8	1.6	0.7	1.7	2.1
Sr	4.5	3.1	4.2	1.3	5.2	2.6	6.1	0.8	0.2	3.7	2.4
V	3.3	2.7	1.2	0.4	2.7	3.9	1.4	2.5	2.7	0.05	3.8
Cr	2.0	0.2	3.2	1.1	1.1	5.3	0.8	0.2	1.1	2.4	2.0
Sn	1.5	0.8	4.7	0.9	0.7	1.2	3.0	0.5	2.0	1.7	2.2
Ba	0.7	5.0	0.4	0.1	0.3	0.2	0.9	0.2	0.1	1.2	0.3
K	0.8	0.4	0.9	0.5	0.7	0.4	0.9	0.6	0.1	0.4	0.6
P	0.14	0.10	0.06	0.25	0.09	0.18	0.15	6.19	2.10	0.11	1.18
Mg	0.07	0.83	0.02	0.69	0.63	0.07	0.58	0.60	0.32	0.02	0.12
Zn	0.68	0.22	0.04	0.29	0.96	0.12	0.30	0.12	0.25	0.29	0.21
Co	0.19	0.52	0.11	0.02	0.14	0.05	0.04	0.07	0.06	0.12	0.09
Mn	0.03	<0.001	0.01	0.01	0.01	0.004	0.004	0.07	0.01	0.06	0.03
U	0.19	0.07	0.14	0.05	0.08	0.08	0.05	0.03	0.22	0.12	0.14
Rb	0.33	0.18	0.30	0.13	0.20	0.11	0.21	0.12	0.05	0.22	0.17
Ni	<0.01	<0.01	0.28	<0.01	<0.01	<0.01	0.12	<0.01	0.44	0.22	0.42
Pb	1.59	0.07	0.04	0.02	0.02	0.02	0.05	0.01	0.06	0.05	0.04
Al	0.24	0.11	0.14	0.004	0.03	0.09	0.19	0.004	0.03	0.19	0.12
Cu	<0.01	0.16	<0.01	0.07	0.02	0.26	0.04	0.12	0.13	<0.01	>0.01
Si	0.08	0.04	0.08	0.01	0.04	0.08	0.03	0.02	0.04	0.04	0.05
Th	0.10	0.01	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
Be	0.09	0.02	0.07	0.05	0.04	0.02	0.03	0.02	0.05	0.02	0.04
Fe	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.02	0.02	0.05	0.02
Ti	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0004	0.0005	0.002	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001

Tabla 4.11. Continuación.

	Dou He	SA1	SA2	SA3	Paipa	Tasajero	Promedio	Mediana	Min	Max	STD
S	57.7	62.0	63.3	61.4	54.0	51.8	59.6	58.4	41.7	79.1	9.0
B	48.1	75.9	42.3	100	32.9	27.9	38.7	32.9	11.8	100	24.4
Mo	39.7	17.4	25.8	32.2	30.0	9.1	30.6	29.5	9.1	65.9	13.4
Se	41.2	13.1	15.8	14.4	5.8	0.3	29.7	28.8	0.3	74.0	23.9
Ca	15.8	9.4	21.2	16.5	36.7	52.1	16.5	14.0	4.1	52.1	11.7
As	6.0	11.8	10.9	9.3	5.8	0.3	7.2	5.8	0.3	19.7	6.0
Ge	0.3	13.0	0.3	4.6	10.6	2.2	5.1	2.4	0.2	13.0	4.9
Li	5.6	3.0	3.3	2.5	10.3	8.4	4.5	4.1	0.2	10.3	2.7
Cd	2.8	1.2	1.5	2.9	1.5	16.8	4.4	2.8	1.2	16.8	4.1
Na	1.5	3.1	2.4	5.1	8.7	8.9	3.6	2.4	0.7	8.9	2.9
Sr	1.6	2.1	4.9	3.4	5.4	3.1	3.2	3.1	0.2	6.1	1.7
V	3.9	6.1	1.1	4.7	2.0	0.3	2.5	2.7	0.05	6.1	1.7
Cr	2.0	0.5	3.7	3.8	0.1	0.04	1.7	1.1	0.04	5.3	1.5
Sn	1.7	0.4	0.2	0.4	1.0	<0.1	1.3	1.0	<0.1	4.7	1.2
Ba	0.5	0.2	1.1	0.5	1.6	0.9	0.8	0.5	0.1	5.0	1.2
K	0.6	0.9	0.6	1.6	1.0	1.1	0.7	0.6	0.1	1.6	0.3
P	0.8	0.02	0.1	0.2	0.03	0.1	0.7	0.1	0.02	6.2	1.5
Mg	0.4	0.4	0.1	0.2	2.4	1.9	0.6	0.4	0.02	2.4	0.7
Zn	0.3	0.1	0.4	0.5	2.0	2.6	0.5	0.3	0.04	2.6	0.7
Co	0.2	0.1	0.3	0.2	1.3	1.4	0.3	0.1	0.02	1.4	0.4
Mn	0.05	0.02	0.06	0.05	1.41	2.53	0.26	0.03	<0.001	2.5	0.7
U	0.1	0.2	0.1	0.3	1.3	0.5	0.2	0.1	0.03	1.3	0.3
Rb	0.1	0.2	0.2	0.1	0.6	0.3	0.2	0.2	0.1	0.6	0.1
Ni	<0.01	0.03	0.7	0.5	0.2	0.2	0.2	0.1	<0.01	0.7	0.2
Pb	0.03	0.01	0.02	0.2	<0.01	<0.01	0.1	0.03	<0.01	1.6	0.4
Al	0.2	0.1	0.3	0.2	0.004	0.02	0.1	0.1	0.004	0.3	0.1
Cu	<0.01	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	<0.01	0.3	0.1
Si	0.04	0.1	0.1	0.1	0.03	0.01	0.1	0.04	0.01	0.1	0.03
Th	0.01	0.02	0.03	0.02	0.2	0.2	0.05	0.02	0.01	0.2	0.06
Be	0.02	0.06	0.06	0.03	<0.01	<0.01	0.04	0.03	<0.01	0.09	0.02
Fe	0.04	0.04	0.05	0.05	0.002	0.01	0.02	0.01	<0.001	0.1	0.02
Ti	0.03	0.003	0.04	0.02	0.004	0.015	0.007	0.001	<0.0001	0.04	0.01

Tabla 4.12. Concentraciones de Ca^{2+} y SO_4^{2-} extraíbles en meq kg^{-1} , relación $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, valores de pH máximos alcanzados durante la lixiviación y los valores de Al y Si extraíbles (mg kg^{-1}).

	SO_4^{2-} ($\mu\text{eq kg}^{-1}$)	Ca^{2+} ($\mu\text{eq kg}^{-1}$)	$\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	Al+Si (mg kg^{-1})	pH
Teruel	112	354	3.16	480	11.6
Escucha	51	113	2.23	250	10.5
Robla	157	451	2.87	325	11.5
Compostilla	53	52	0.99	31	9.4
Meirama	232	249	1.07	133	9.9
Narcea	44	141	3.23	303	11.0
As Pontes	205	252	1.23	352	10.6
Dou He	65	157	2.42	539	10.9
Puertollano	38	39	1.04	60	8.2
Espiel	11	30	2.79	131	10.2
Barrios	69	494	7.17	464	12.1
S. de Ribera	55	159	2.92	330	10.9
SA1	58	175	3.00	256	10.9
SA2	156	625	4.02	533	11.7
SA3	45	273	6.04	370	11.2
Paipa	68	94	1.39	5	5.02
Tasajero	66	100	1.51	18	4.75

Considerando la solubilidad del CaSO_4 ($0.209 \text{ g } 100 \text{ ml}^{-1}$) y las condiciones de lixiviación ($2\text{g } 100 \text{ ml}^{-1}$), se puede calcular que teóricamente, sólo se alcanzaría la saturación en esa especie cuando la ceniza tuviera $>10\%$ de anhidrita (sólo Escatrón).

4.2.1.2. Sistema de lixiviación abierto

Como se ha mencionado anteriormente en muchos casos la alta alcalinidad inducida por la cal libre reduce la movilidad de los metales pesados presentes en las cenizas volantes. Por medio del sistema de lixiviación abierto se persigue un mayor rendimiento de extracción con respecto al sistema cerrado a temperatura ambiente, especialmente para aquellas cenizas volantes con alto contenido en cal debido a que el sistema de lixiviación abierto se desarrolla sin equilibrio. Con este fin se diseñó el sistema de lixiviación abierto descrito en la Figura 3.2.

4.2.1.2.1. pH y conductividad

De acuerdo a los resultados obtenidos sobre la evolución del pH en este sistema de lixiviación (Figura 4.14) para las siete cenizas volantes seleccionadas, se distinguen cuatro tipos de tendencias:

4. Resultados y discusión

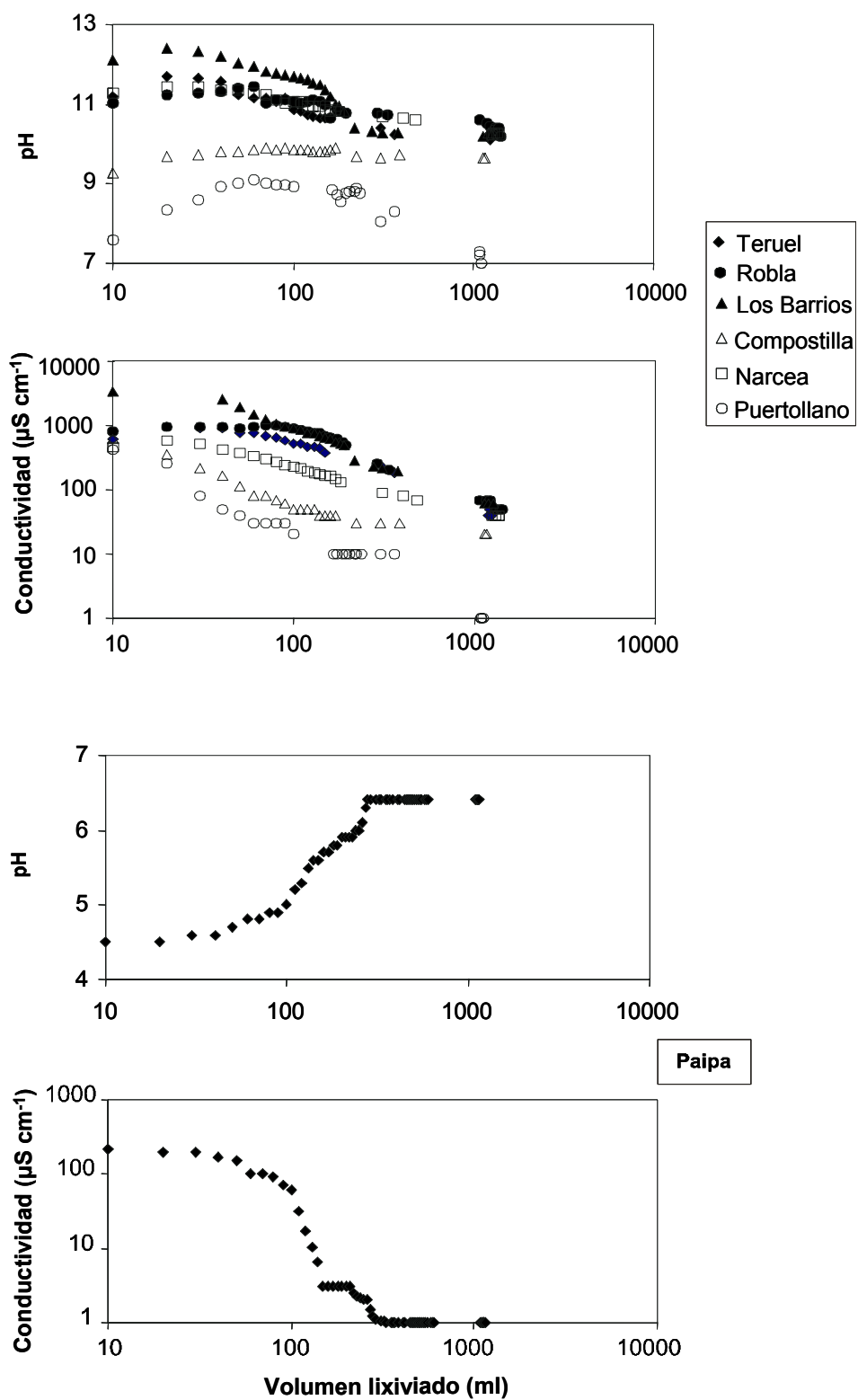


Figura 4.14. Evolución del pH y la conductividad en los ensayos de lixiviación abierta en una columna de 2 g de ceniza volante.

- a. Las cenizas volantes de Narcea, La Robla Teruel y Los Barrios, presentan un incremento inicial del pH durante los primeros 20-50 ml seguido por una disminución progresiva desde los 30-60 ml hasta el final del experimento (1500 ml). El punto máximo de alcalinidad se encuentra entre pH 11.4 y 12.4 dependiendo de la ceniza volante. Una vez se llega a los 200 ml el valor del pH generalmente se estabiliza alrededor de 10.5.
- b. La ceniza volante de Compostilla presenta muy poca variación del pH durante la lixiviación, alcanzando valores entre 9.3 y 9.6 a través de todo el experimento.
- c. La ceniza volante de Puertollano alcanza valores cercanos a pH neutro (7.6 pH) en los lixiviados iniciales antes de llegar al punto máximo de 9.1 en los primeros 60 ml, posteriormente el pH decrece progresivamente hacia valores neutros (7.0 pH).
- d. La ceniza volante de Paipa presenta valor inicial ácido (pH 4.5) el cual incrementa paulatinamente hasta estabilizarse en un pH de 6.4 a partir de los 280 ml.

Respecto a los valores de conductividad iónica, éstos presentan un incremento inicial hasta un punto de inflexión después del cual decrecen hasta alcanzar un valor constante (Figura 4.14), con excepción de la ceniza volante de Paipa.

Las principales diferencias obtenidas entre los valores de conductividad iónica en las cenizas volantes exceptuando a la de Paipa son:

- a. Los valores máximos de conductividad variaron entre 420 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para Puertollano hasta 5200 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para Los Barrios.
- b. El volumen de agua necesario para estabilizar la conductividad iónica a una baja concentración iónica ($<100 \mu\text{S cm}^{-1}$) se encuentra entre 15-30 ml g^{-1} para las cenizas volantes de Puertollano, y Compostilla, 100 ml g^{-1} para Narcea y entre 200-500 ml g^{-1} para las cenizas volantes de Los Barrios, La Robla y Teruel.

La ceniza volante de Paipa presenta un comportamiento especial debido a que presenta un valor de conductividad inicial de 220 $\mu\text{S cm}^{-1}$ el cual decrece hasta 60 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a los 100 ml, luego decrece rápidamente hasta estabilizarse en $<10 \mu\text{S cm}^{-1}$ a partir de los 150 ml.

4.2.1.2.2. Evolución de la concentración de los elementos en los lixiviados

Las concentraciones de los elementos en los lixiviados de cinco de las siete cenizas volantes seleccionadas para el análisis químico se recogen en las Tablas 4.13 a 17. Así mismo la evolución temporal de algunos elementos durante la lixiviación se muestra en las Figuras 4.15 y 16. Se deduce a partir de estos resultados que con algunas excepciones, (arsénico y vanadio) que se discutirán más adelante, la evolución de la concentración de los elementos mayoritarios y traza presentan un fuerte decrecimiento durante los primeros 50-100ml de lixiviado, antes de llegar a una concentración estable (Figura 4.15 y 16). Esta tendencia es general para las cinco cenizas volantes independientemente del pH.

Esta tendencia puede atribuirse a la disolución de los elementos traza concentrados en la superficie externa de las cenizas (Dudas et al., 1987). Además, el mismo modelo de evolución podría atribuirse a una disolución más rápida de las partículas más finas, las cuales presentan una mayor concentración de los elementos traza (Querol et al., 1995). Estos procesos podrían darse simultáneamente y el resultado sería prácticamente indistinguible.

Inicialmente tendremos en cuenta que el tamaño de partícula es el principal proceso que controla la disolución. Para confirmar esta hipótesis, se ha simulado la concentración del calcio en la solución efluente durante la lixiviación de la cal. Se suponen 2 g de una muestra de ceniza volante con 2.5% en peso de cal libre en un reactor con un volumen de 250 ml y un flujo de agua destilada de 50 ml h⁻¹. Los cálculos se realizaron resolviendo la ecuación de balance de masas de transporte reactivo (Ayora et al., 1998 y Saaltink et al., 1998):

$$\phi \frac{\partial c_i}{\partial t} = -q \frac{\partial c_i}{\partial x} - \phi v_i^s \kappa_s \sigma_s (\Omega_s - 1) \quad (1)$$

En donde ϕ es la porosidad (m³ m⁻³), c_i es la concentración del soluto (kmol m⁻³), q es el flujo darciano (m³ s⁻¹), v_i^s es el coeficiente estequiométrico del soluto en la fase sólida (mol mol⁻¹), κ_s es la velocidad de disolución constante característica del sólido (mol m⁻² s⁻¹) y σ_s es la superficie reactiva del sólido (m² m⁻³). Ω_s es la saturación de la solución con respecto al sólido s , y se calcula de la siguiente manera:

$$\Omega_s = \frac{\prod_{i=1}^{N_c} c_i^{v_{si}} \gamma_i^{v_{si}}}{K_s} \quad (2)$$

Tabla 4.13. Concentración ($\mu\text{g l}^{-1}$) de los elementos extraíbles en las soluciones obtenidas durante los experimentos de lixiviación abierta en la ceniza volante de Los Barrios.

ml	Al	Ca	Na	Si	S	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
10	1550	397310	2583	<1	47737	4.0	258	795	0.20	0.20	87.4	1.6
20	2825	403617	2018	<1	46474	2.2	303	807	0.20	0.20	96.9	3.0
30	4200	259986	1460	2400	44053	1.9	320	520	0.20	0.40	96.0	18.8
40	4003	192143	721	3002	28056	1.9	320	400	<0.1	<0.1	96.1	5.2
50	3319	152299	332	3710	18898	2.1	312	332	<0.1	<0.1	87.9	1.0
60	3190	123611	319	3788	18631	2.4	299	259	<0.1	<0.1	79.7	9.8
80	3334	112539	188	3334	11129	2.3	250	250	<0.1	<0.1	72.9	3.3
100	3049	93514	81	3049	7463	2.2	203	224	<0.1	<0.1	61.0	0.4
140	2411	60277	60	2210	4828	2.6	133	161	<0.1	<0.1	40.2	2.0
180	2189	47766	119	2388	2923	3.0	127	135	<0.1	<0.1	31.8	1.4
220	1821	38019	60	2201	2805	2.8	112	120	<0.1	<0.1	28.0	1.4
330	1872	26946	37	2222	1631	3.6	120	53	<0.1	<0.1	23.9	0.4
520	1856	17958	20	2394	<1	4.2	112	38	<0.1	<0.1	20.0	0.4
1080	1383	9445	11	686	<1	4.0	65	28	<0.1	<0.1	10.8	0.2

ml	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	U	V	Zn
10	953.5	0.6	105.3	2.4	1.6	2.6	15.7	4172	0.2	21.9	10.7
20	968.7	0.2	100.9	1.0	0.8	2.2	11.1	4238	0.2	22.2	11.3
30	560.0	1.2	80.0	3.2	3.6	1.4	6.6	3200	0.2	32.0	24.0
40	280.2	0.6	58.0	1.2	1.2	0.8	5.4	2602	0.2	38.0	11.0
50	125.0	0.2	43.0	0.4	0.6	0.6	4.1	2148	0.2	39.1	5.1
60	71.8	0.6	37.9	1.8	2.0	0.4	3.2	1735	0.2	39.9	12.8
80	<1	0.6	22.9	1.5	1.0	0.4	3.5	1084	0.2	39.6	9.0
100	<1	0.2	17.3	1.9	0.6	0.2	3.7	894	0.2	34.6	5.3
140	<1	0.4	11.3	2.2	0.8	0.2	<1	563	0.2	26.1	4.0
180	<1	0.2	7.8	1.5	0.4	0.2	<1	438	0.2	27.9	<1
220	<1	0.4	6.6	3.0	0.4	0.2	<1	360	0.2	22.0	<1
330	<1	0.4	4.3	<0.01	<0.1	<0.1	<1	219	0.2	27.9	<1
520	<1	0.4	3.4	<0.01	<0.1	<0.1	<1	180	0.2	31.9	<1
1080	<1	0.4	2.0	<0.01	<0.1	<0.1	<1	94	<0.1	22.1	<1

Tabla 4.14. Concentración ($\mu\text{g l}^{-1}$) de los elementos extraíbles en las soluciones obtenidas durante los experimentos de lixiviación abierta en la ceniza volante de Teruel.

ml	Al	Ca	Fe	K	S	Na	Si	As	B	Ba	Cr	Cu
10	10369	63808	239	2792	46585	3390	<1	17.9	1316	<1	19.9	1.8
20	18015	136117	100	4804	70816	3003	<1	13.8	3403	80.1	44.0	0.8
30	14753	155504	100	3589	4658	1814	<1	11.8	3987	107.7	57.8	1.2
40	10005	132069	100	2201	34060	1101	2601	12.6	3602	80.0	56.0	1.0
50	7291	117473	101	1013	24335	486	3848	15.6	3241	52.7	52.7	0.6
60	5588	99794	220	599	21316	339	4790	20.0	2595	37.9	49.9	1.6
70	4386	83736	100	199	17966	179	4785	25.9	2193	25.9	47.8	0.4
100	3999	63980	100	80	14013	80	5198	36.0	1679	<1	40.0	1.0
140	3605	48071	100	120	11364	120	4807	50.1	1202	<1	28.0	0.6
180	3178	33766	99	60	8618	60	4370	81.4	874	<1	21.8	0.4
280	2405	16032	100	40	4080	40	3206	110.2	401	<1	14.6	0.2
360	1921	10006	100	20	1937	20	2602	86	240	<1	8.8	0.2
460	1440	6799	100	20	1001	20	2000	60	160	<1	7.8	0.2
590	1285	5621	40	20	<1	20	1004	40	128	<1	6.2	0.2
1126	741	1705	25	20	<1	65	700	18	113	<1	5.6	0.2

ml	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Se	Sn	Sr	U	V	Zn
10	798	1.2	101.7	1.8	1.2	5.8	9.2	16.0	439	0.4	67.8	9.4
20	881	0.4	220.2	0.6	0.4	8.8	12.4	2.8	1061	0.2	66.1	10.8
30	478	1.0	219.3	0.6	0.4	6.4	10.0	13.2	1097	0.2	61.8	10.4
40	220	1.0	156.1	0.8	0.2	4.2	5.2	1.2	860	0.2	76.0	7.2
50	101	0.2	117.5	0.6	0.2	2.2	<1	1.2	648	0.2	93.2	5.1
60	52	1.0	103.8	1.0	0.6	1.6	<1	2.8	539	0.2	117.8	5.2
70	<1	0.2	87.7	0.6	0.2	1.2	<1	2.2	498	0.2	145.5	4.5
100	<1	0.4	62.0	0.6	0.2	0.8	<1	1.2	380	0.2	169.9	4.0
140	<1	0.2	36.1	<0.1	0.2	0.6	<1	1.0	280	0.2	188.3	5.8
180	<1	0.4	27.8	<0.1	0.6	0.4	<1	1.8	195	0.2	172.8	7.3
280	<1	0.2	15.2	<0.1	<0.1	0.4	<1	0.8	106	0.4	140.3	<0.1
360	<1	0.20	9.4	<0.1	<0.1	0.20	<1	0.53	70	0.20	96	<0.01
460	<1	0.20	6.6	<0.1	<0.1	0.20	<1	0.50	56	0.20	82	<0.01
590	<1	0.20	4.4	<0.1	<0.1	0.20	<1	1.00	46	0.20	66	<0.01
1126	<1	0.20	2.6	<0.1	<0.1	0.05	<1	0.25	22	0.20	35	<0.01

Tabla 4.15. Concentración ($\mu\text{g l}^{-1}$) de los elementos extraíbles medidos en las soluciones obtenidas durante los experimentos de lixiviación abierta en la ceniza volante de Compostilla.

ml	Al	Ca	K	Na	S	As	B	Cr	Cu	Li
10	480	33975	7994	9193	47357	24.0	259.8	36.0	3.6	219.8
20	260	19613	5604	4803	26717	26.0	200.1	26.0	0.6	156.1
30	220	15204	4401	3801	21366	28.0	192.1	24.0	0.8	132.0
40	184	10802	3001	2600	14687	30.0	152.0	17.8	0.4	92.0
50	192	9994	2399	1759	10007	32.0	151.9	15.6	0.4	72.0
60	176	7998	2199	1340	7340	30.0	120.0	12.0	0.4	52.0
70	179	6772	2191	896	6049	29.9	103.6	10.0	0.4	39.8
100	148	4799	2000	380	3404	28.0	76.0	7.6	0.2	<1
140	148	3193	998	180	1799	25.9	55.9	7.0	0.2	<1
180	257	3361	989	1819	2309	27.7	55.4	6.5	4.0	<1
280	155	2192	996	80	332	27.9	39.8	7.4	0.6	<1
360	144	1998	999	120	133	28.0	20.0	6.4	0.8	<1
460	160	1995	997	120	67	25.9	10.0	6.6	1.0	<1
590	168	1001	1001	60	67	22.0	10.0	5.0	0.8	<1
1126	220	400	1000	60	50	22.0	10.0	5.2	0.8	<1

ml	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Se	Sn	Sr	V	Zn
10	3.0	147.9	1.6	1.4	12.4	7.2	1.40	177.9	15.8	9.8
20	1.4	110.1	0.4	0.6	8.0	6.0	1.20	116.1	15.0	5.6
30	5.4	88.0	0.6	0.6	6.8	4.0	1.80	88.0	16.6	4.4
40	0.6	66.0	<0.1	0.4	4.6	<1	0.80	66.0	16.4	5.6
50	0.6	50.0	<0.1	0.4	3.6	<1	1.20	54.0	19.0	3.8
60	0.6	38.0	<0.1	0.4	2.6	<1	1.40	44.0	17.6	3.0
70	0.8	23.9	4.8	0.4	2.0	<1	1.50	35.9	17.3	2.5
100	0.2	13.2	0.8	0.2	1.2	<1	1.58	24.0	17.0	2.1
140	1.0	8.8	0.8	0.2	0.8	<1	1.60	18.8	16.6	2.1
180	1.0	7.1	0.6	0.2	0.6	<1	1.60	17.8	21.7	2.1
280	0.2	4.6	<0.1	0.1	0.4	<1	1.60	16.3	17.1	4.2
360	0.2	3.6	30.0	0.1	0.4	<1	1.60	14.6	15.8	<0.1
460	0.6	3.0	1.2	0.1	0.4	<1	2.39	14.0	16.0	<0.1
590	0.2	2.4	0.5	0.1	0.2	<1	0.01	12.0	13.8	<0.1
1126	0.4	1.0	1.0	0.1	0.2	<1	1.40	11.6	13.2	<0.1

Tabla 4.16. Concentración ($\mu\text{g l}^{-1}$) de los elementos extraíbles medidos en las soluciones obtenidas durante los experimentos de lixiviación abierta en la ceniza volante de Puertollano.

ml	Al	Ca	Na	S	As	B	Cd	Cr	Cu
10	1046	40218	5228	42953	165	3620	3.62	28.2	3.8
20	2784	33802	1988	27872	398	2983	0.99	29.8	0.8
30	3200	10801	420	6008	600	800	0.2	12.4	0.4
40	2630	6879	182	3241	567	405	0.2	7.7	0.2
50	2207	5617	120	1808	542	281	0.2	5.6	0.2
60	2021	4850	81	1551	525	222	<0.1	5.3	0.6
80	1749	3864	81	1018	468	138	<0.1	4.3	0.4
100	1471	3379	60	863	239	111	<0.1	4.6	0.2
140	1043	2608	60	1540	181	72	<0.1	4.4	0.2
180	796	1990	40	332	139	48	<0.1	3.8	0.2
220	605	1008	40	269	109	40	<0.1	3.4	0.2
330	344	809	40	270	69	30	<0.1	3.2	0.4
500	206	617	41	206	41	21	<0.1	3.1	1
1040	72	400	20	200	14	10	<0.1	2.6	0.2

ml	Li	Mn	Mo	Pb	Rb	Se	Sr	V	Zn
10	644	149	282	3.2	13.9	20.1	68.4	66.4	52.3
20	318	50	318	0.2	9.3	29.8	27.8	99.4	7.6
30	48	6.4	102	0.6	4.2	22.0	4.2	112.0	4.4
40	<1	2.4	59	0.4	2.8	15.4	1.8	95.1	<1
50	<1	1.6	40	0.4	2.2	13.4	1.2	88.3	<1
60	<1	1.2	30	0.4	1.8	10.3	1.0	80.8	<1
80	<1	1.0	20	0.2	1.4	9.4	0.7	71.2	<1
100	<1	0.8	13	0.2	1.2	6.2	0.5	57.6	<1
140	<1	0.8	9.8	0.4	0.8	4.0	0.7	42.1	<1
180	<1	0.8	7.0	0.2	0.6	<1	0.4	33.8	<1
220	<1	0.8	5.6	0.1	0.6	<1	0.4	28.2	<1
330	<1	0.8	3.8	0.6	0.4	<1	0.5	18.6	<1
500	<1	1.0	2.5	0.2	0.2	<1	0.7	12.3	<1
1040	<1	3.0	1.0	0.1	0.2	<1	0.8	5.8	<1

Tabla 4.17. Concentración ($\mu\text{g l}^{-1}$) de los elementos extraíbles medidos en las soluciones obtenidas durante los experimentos de lixiviación abierta en la ceniza volante de Paipa.

ml	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	S	As	B	Ba	Be	Cd
10	7638	50300	268.0	11820	3817	16650	2399	70940	19.8	2573	414.6	1.8	5.4
20	6738	40380	39.4	7550	3143	7409	2100	59330	18.2	1457	312.1	1.8	4.7
30	1951	17740	19.7	4415	1839	4414	1433	36860	20.4	1321	248.4	2.1	5.5
40	387	9437	3.0	919	416	950	581	9969	17.9	397	139.2	1.5	4.2
50	53	6132	3.1	154	178	505	456	5080	13.2	199	90.6	1.1	2.5
60	52	4380	1.6	172	121	400	393	3277	12.7	137	69.6	0.9	1.8
70	49	3162	3.6	190	117	424	372	2127	11.8	102	123.5	0.7	1.1
80	54	2222	4.3	109	115	231	338	1302	11.2	74	127.5	0.4	1.2
100	71	1460	6.4	829	132	373	296	603	18.3	60	41.6	0.2	0.2
150	72	939	4.8	161	87	267	230	224	25.1	31	36.1	0.2	0.1
210	96	816	6.1	396	98	430	211	154	21.1	27	36.6	0.2	0.1
260	81	803	3.8	481	93	496	165	56	20.0	22	33.4	0.1	0.1
360	224	582	46.5	12	68	415	116	47	11.8	17	37.5	0.1	<0.1
480	327	522	46.6	222	73	332	490	33	13.3	16	80.8	0.1	<0.1
550	59	539	2.7	562	82	437	122	40	6.1	12	46.1	0.1	<0.1
1090	99	337	1.4	315	53	455	187	23	3.1	5	54.8	0.1	<0.1
1100	56	364	3.9	392	56	568	100	40	1.7	8	60.7	0.2	<0.1

ml	Co	Cr	Cu	Li	Mn	Mo	Ni	Rb	Se	Sr	V	Zn
10	9.6	14.4	36.6	282.4	51.3	61.5	59.1	18.4	90.8	988.1	65.3	228.4
20	8.6	12.0	17.8	229.1	45.3	49.5	39.5	11.9	62.9	758.9	57.8	168.1
30	9.3	12.6	16.6	238.6	47.1	47.8	38.9	12.9	65.1	886.6	61.6	170.7
40	7.2	9.3	13.3	186.9	38.7	42.5	30.7	10.0	63.4	866.3	58.0	140.6
50	5.1	6.5	9.6	137.0	26.9	38.4	23.5	6.5	60.2	697.6	55.6	99.5
60	2.8	3.6	4.7	75.0	15.6	36.5	13.3	4.2	44.5	472.8	54.4	60.4
70	2.2	2.4	3.9	53.6	11.4	38.4	9.0	2.8	54.9	361.1	51.8	44.0
80	1.4	1.9	2.7	37.6	8.0	39.7	7.7	2.0	57.8	239.9	53.6	34.3
100	0.4	1.0	<0.1	14.3	2.9	58.2	3.8	0.9	50.5	108.4	59.6	13.1
150	<0.1	0.6	<0.1	2.9	0.9	46.2	1.8	0.5	44.1	29.2	60.5	10.5
210	<0.1	0.6	<0.1	2.2	0.3	35.3	1.6	0.3	33.4	21.2	49.3	4.7
260	<0.1	0.7	<0.1	2.0	0.4	28.1	2.1	0.3	15.8	20.5	50.7	7.8
360	<0.1	0.7	<0.1	1.7	0.1	12.1	1.7	0.3	13.1	14.1	28.8	6.6
480	<0.1	0.7	<0.1	1.8	0.2	12.6	1.5	0.3	14.8	15.7	33.9	5.5
550	<0.1	0.7	<0.1	1.4	0.3	4.4	2.3	0.3	5.2	10.9	13.1	5.8
1090	<0.1	0.2	<0.1	1.2	0.2	1.7	1.3	0.3	0.4	7.9	5.6	5.8
1100	<0.1	0.3	<0.1	1.1	0.1	0.9	1.4	0.2	0.4	6.8	3.2	5.8

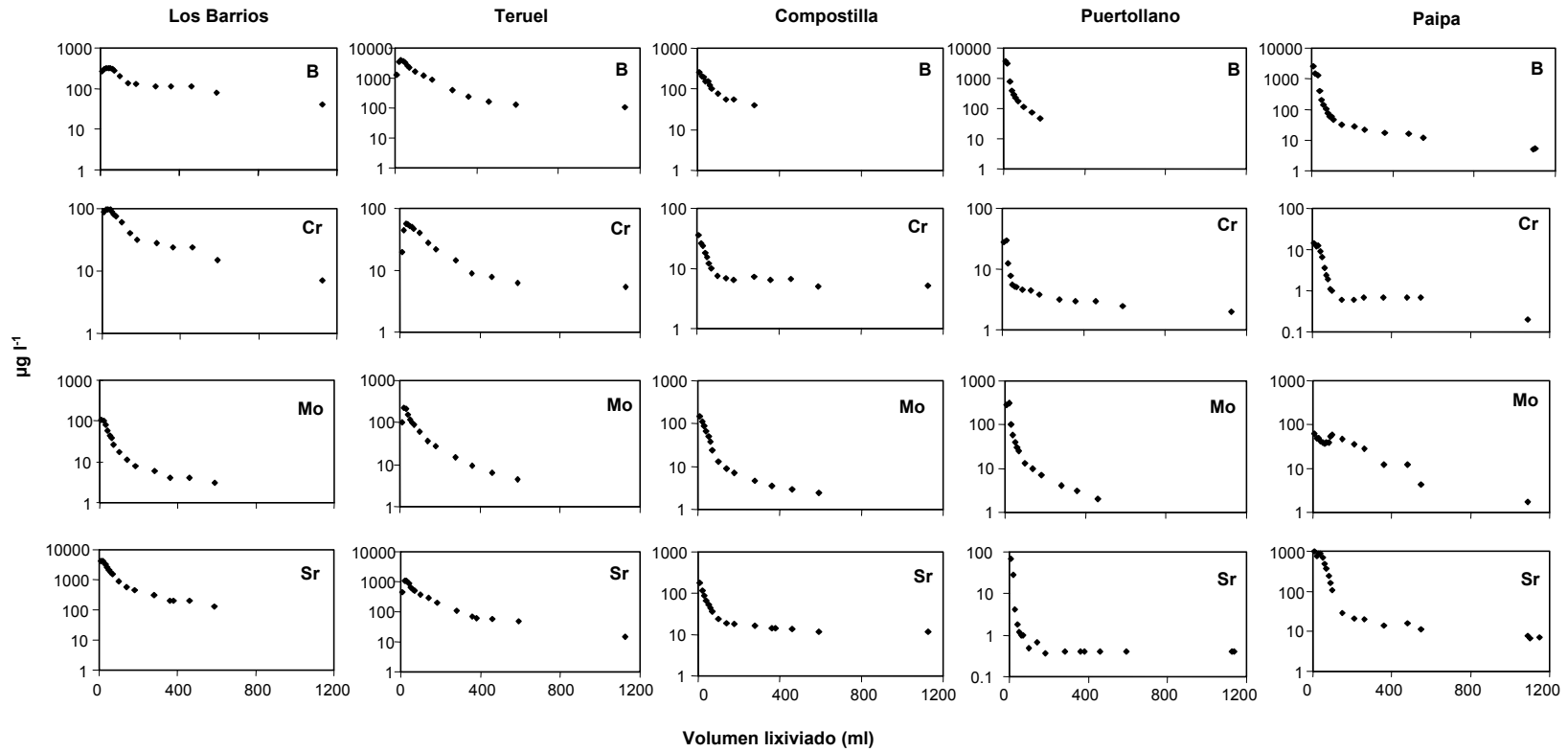


Figura 4.15. Evolución de las concentraciones del B, Cr, Mo, y Sr en los lixiviados en el sistema de lixiviación abierto en $\mu\text{g l}^{-1}$ de las cenizas volantes de Los Barrios, Teruel, Compostilla, Puertollano y Paipa.

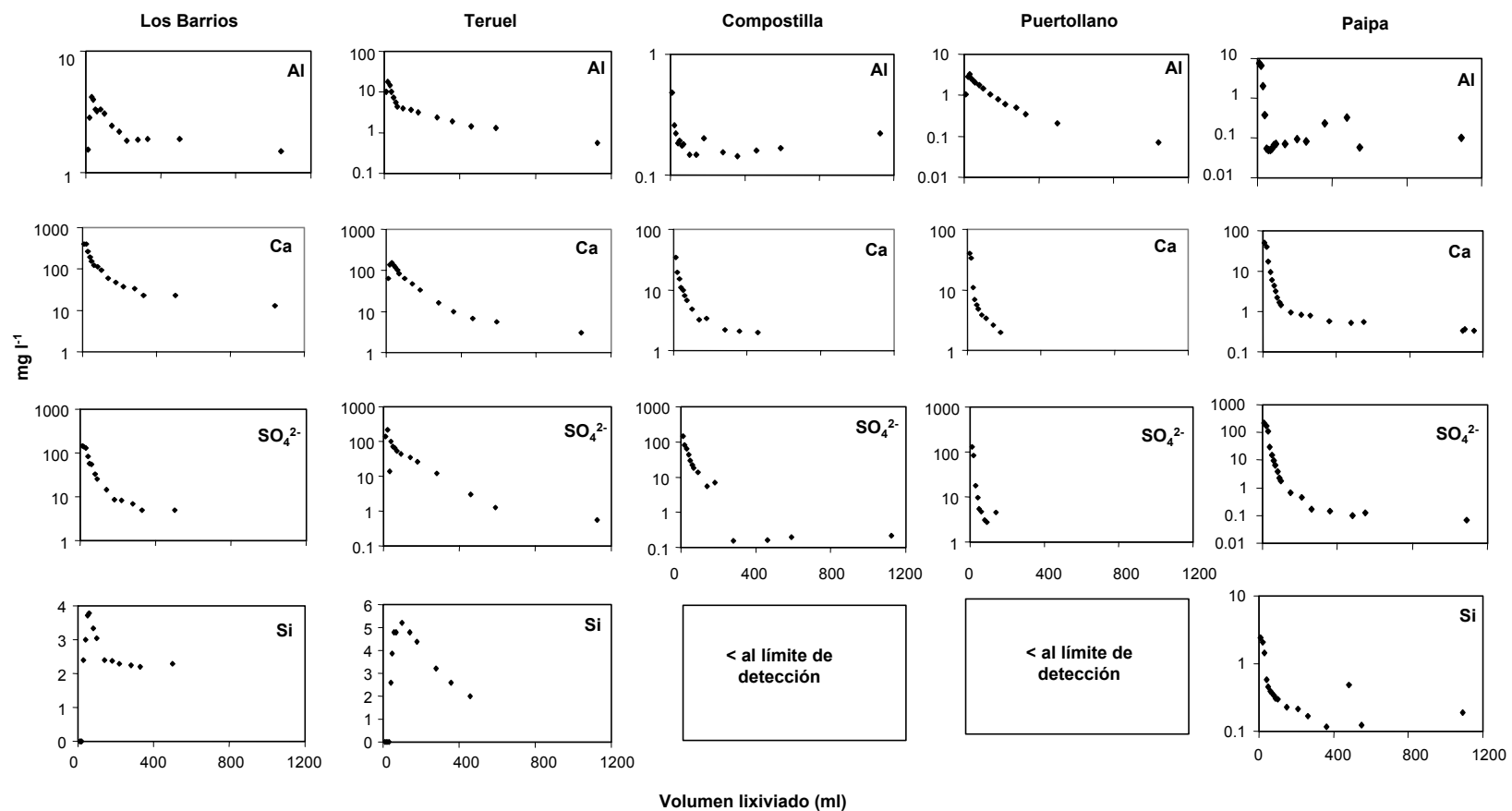


Figura 4.16. Evolución de las concentraciones de Al, Si, Ca y SO_4^{2-} en el sistema de lixiviación abierto de las cenizas volantes de Los Barrios, Teruel, Compostilla y Puertollano. Las concentraciones vienen expresadas en mg l^{-1} .

4. Resultados y discusión

En donde K_S es la constante de equilibrio de la reacción de disolución del sólido s_n dentro de las especies primarias, γ_i es el coeficiente de actividad termodinámica, ν_{si} es el coeficiente estequiométrico de las especies acuosas i (i toma valores desde 1 hasta N_c) en la reacción de disolución del sólido S_n , y N_c es el número de especies acuosas que definen al sistema.

En la ecuación (1), si $\Omega_s < 1$, indica que existe subsaturación, si $\Omega_s > 1$ se produce sobresaturación y si $\Omega_s = 1$ hay equilibrio. La expresión izquierda de la ecuación representa la variación del soluto con el tiempo. El primer término de la derecha explica la variación del soluto debido al flujo ($q(c_i - c_o)$), en donde c_o es la concentración del fluido de entrada; y el último término representa la variación del soluto debido a la disolución/precipitación de las fases sólidas.

Para calcular la superficie específica reactiva, se consideró que las fases sólidas son partículas esféricas, como ocurre en la mayor parte de las cenizas volantes. La superficie específica reactiva σ , es:

$$\sigma = \frac{6}{d} \quad (3)$$

d es el diámetro de la partícula.

Se asumió que la cal libre se encuentra dividida en 4 grupos iguales de 0.1, 1, 10 y 100 μm . La concentración del calcio resultante de la simulación de la lixiviación de la cal se resume en la Figura 4.17. La superficie de las partículas decrece proporcionalmente con el volumen (V_{CaO}), a medida que se produce la disolución (desde t hasta $t + \Delta t$):

$$\sigma_m(t + \Delta t) = \sigma_m(t) \left[\frac{V_{\text{CaO}}(t + \Delta t)}{V_{\text{CaO}}(t)} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

La fracción del volumen se calculó a partir del volumen inicial, de la velocidad de disolución y del volumen molar. La tendencia cualitativa es comparable fácilmente con la tendencia de los elementos mayoritarios y traza experimentales Figuras 4.15 y 16.

Debido a la rápida disolución cinética (alto valor de $\kappa\sigma$), las partículas más pequeñas se disuelven y agotan más rápidamente (Figura 4.17). Por lo tanto, las diferencias en la distribución del tamaño de partícula pueden explicar la variación de los modelos de evolución de la lixiviación.

A diferencia de los demás elementos traza, las concentraciones de As y V en el efluente presentan valores más bajos al comienzo de los experimentos de lixiviación y posteriormente ambos elementos presentan un pico de concentración durante los ensayos de extracción (Figura 4.18). Este comportamiento es particularmente evidente en las cenizas volantes de Los Barrios y Teruel, y no se observa en la ceniza volante de Puertollano, en donde presenta una tendencia similar a la de los demás elementos traza. Las bajas concentraciones de As y V obtenidas al principio de los experimentos son coincidentes con los valores elevados de pH (>11) y de concentración de calcio (>200 mg l⁻¹). Debido a la disolución de cal libre y consecuentemente al incremento del pH, el AsO₄³⁻ y V₂O₇⁴⁻ presentan un papel significativo en la especiación acuosa. Como consecuencia de la alta concentración de calcio en la solución, también puede presentarse la precipitación de las fases estables Ca₃(AsO₄)₂·6H₂O y Ca₂V₂O₇. La Figura 4.19 muestra que los mínimos de concentración de As y V coinciden con la sobresaturación de la solución con respecto a las fases sólidas mencionadas. La baja concentración de As y V con valores altos de sobresaturación indican que la velocidad de precipitación es una función de la sobresaturación. Este comportamiento ha sido descrito para varios minerales (Inskeep y Bloom 1986, Nagy y Lasaga 1992, 1993). Cuando el pH y la concentración de calcio decrecen, la solución se encuentra subsaturada, y el As y V siguen los modelos de disolución descritos por los demás elementos traza.

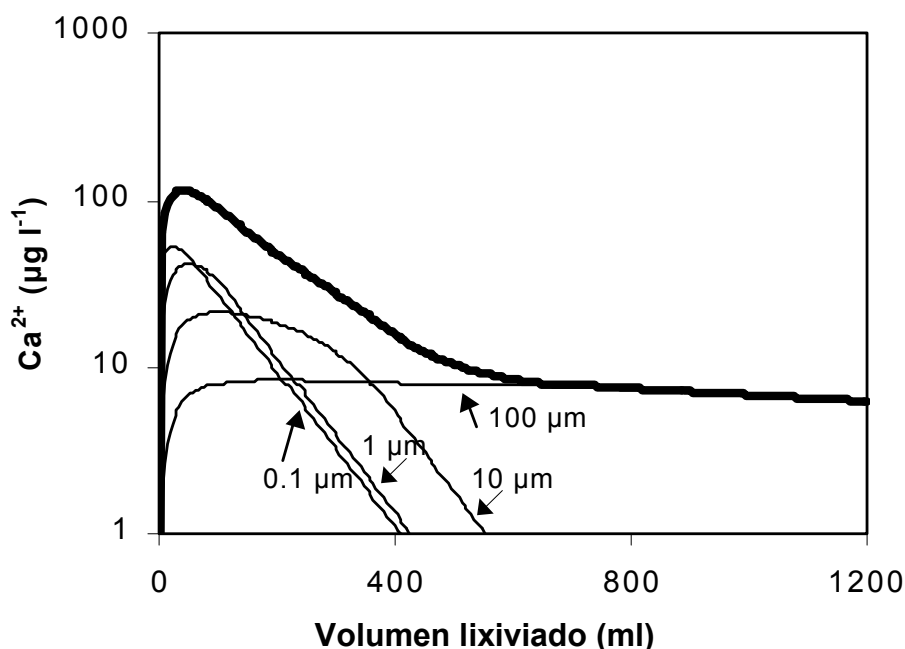


Figura 4.17. Cálculo de la evolución de las concentraciones de calcio resultante de la lixiviación de la cal bajo condiciones similares a las descritas para los experimentos de lixiviación. También se ha representado la contribución para cuatro tipos de tamaño de grano (0.1, 1, 10 y 100 µm).

La ecuación (1) puede simular la disolución de CaO y de una fase hipotética asociada al arsénico, y la precipitación de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La Figura 4.20 muestra la concentración del arsénico calculada en el punto de salida para varios casos hipotéticos. Estos casos se diferencian en la superficie reactiva inicial de la cal, σ , la cual incrementa en un orden de magnitud, mientras que los demás parámetros en la ecuación (1) permanecen constantes. Los valores para q y ϕ son similares a las condiciones experimentales descritas anteriormente. Los valores de κ y σ se han elegido arbitrariamente, por lo tanto los valores absolutos obtenidos de los cálculos no son significativos. Si la superficie reactiva incrementa, se eleva la concentración de CaO, se alcanza un valor de sobresaturación más alto y la velocidad de precipitación del $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ también incrementa. El valor Ω varía durante cada simulación y el valor más alto se puede ver en la Figura 4.20. Esta Figura nos muestra que los lixiviados no saturados en $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\Omega < 1$) conllevan a un modelo de lixiviación con niveles decrecientes de arsénico como sucede en las cenizas volantes de Puertollano y Paipa (con bajo contenido en CaO). Las soluciones ligeramente sobresaturadas ($1 < \Omega < 2$) producen un modelo similar al de la ceniza volante de Teruel y Paipa, la cual presenta niveles máximos lixiviables de arsénico en las etapas intermedias del experimento. Finalmente, en las soluciones más sobresaturadas ($\Omega > 2$) conllevan a un modelo muy similar al de la ceniza volante de Los Barrios (con altos contenidos de CaO). Por consiguiente se demuestra que los niveles reactivos de CaO pueden controlar las diferentes tendencias de la concentración del arsénico y vanadio en los lixiviados.

4.2.1.2.3. Comportamiento de los elementos durante la lixiviación de las cenizas volantes

En primer lugar se analizó el comportamiento de los dos principales constituyentes de la ceniza volante, silicio y aluminio. Inicialmente se asumió que el vidrio es la principal fuente de silicio y aluminio y que las demás fases cristalinas (mullita, cuarzo, feldespato) son mucho menos reactivas. Esta hipótesis se confirma más adelante. La concentración inicial de silicio y aluminio presente en el vidrio, g_i (mg g^{-1}), se calculó de acuerdo a:

$$g_i = t_{i\text{ox}} \frac{M_i}{M_{i\text{ox}}} - \sum_{s=1}^{N-1} v_i^s c_s \frac{M_i}{M_s} \quad (5)$$

En donde $t_{i\text{ox}}$ es la concentración en peso total del i-óxido en la ceniza volante, c_s es la concentración en peso de la fase sólida en la ceniza volante, v_i^s es el coeficiente estequiométrico del i-elemento en el sólido, N es el número de

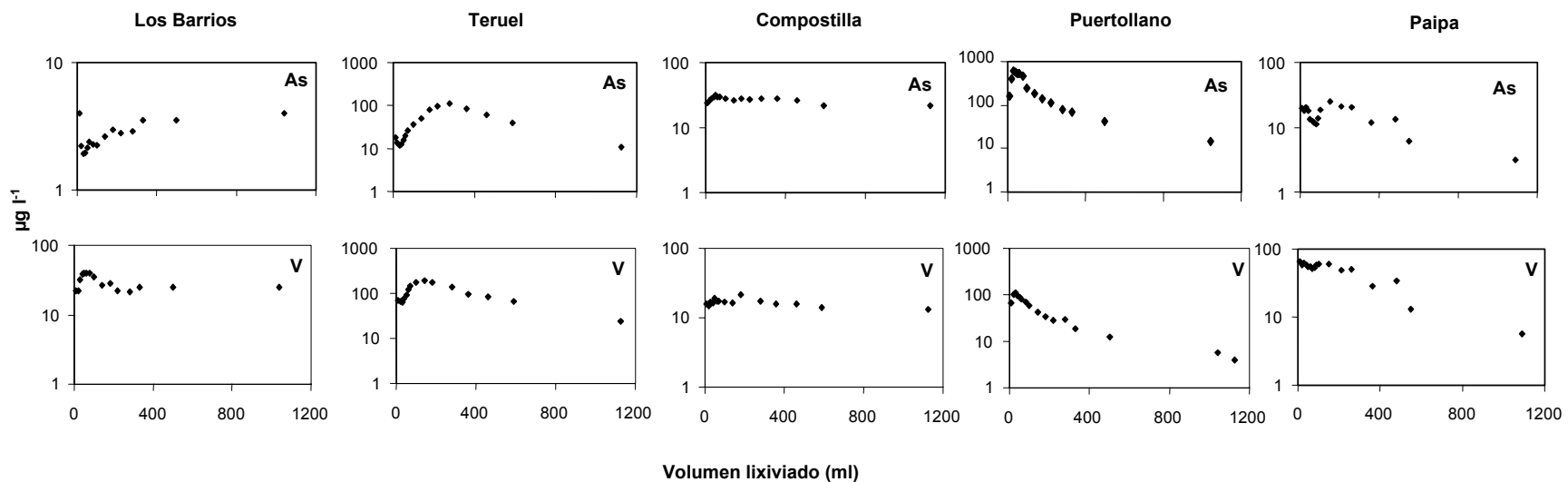


Figura 4.18. Evolución de las concentraciones de As y V en los lixiviados del sistema abierto de las cenizas volantes de Los Barrios, Teruel, Compostilla, Puertollano y Paipa. Las concentraciones vienen expresadas en $\mu\text{g l}^{-1}$.

4. Resultados y discusión

fases sólidas (N-1, excluyendo al vidrio), y M_i , $M_{i_{ox}}$ y M_s son los pesos atómicos y moleculares del i-elemento, i-óxido y s-mineral, respectivamente.

Se tiene entonces, que la concentración de silicio, aluminio y de los diferentes elementos traza presentes en el lixiviado (c_i) está normalizada respecto a su concentración, g_i , en la fase vítrea de acuerdo con:

$$f_i = \frac{c_i}{g_i} \quad (6)$$

En donde f_i es la concentración normalizada ($g\ l^{-1}$). La concentración de un elemento en la fase vítrea, g_i , puede calcularse a partir de los datos mineralógicos cuantitativos y de su concentración en la ceniza volante (por ejemplo, para el aluminio, si el contenido de mullita es conocido, el contenido inicial de aluminio en la ceniza volante menos la proporción de aluminio presente en la mullita será equivalente al aluminio presente en la matriz de vidrio). Se asume que el vidrio es el único sólido activo que aporta elementos traza durante los experimentos de lixiviación. El valor absoluto de f_i no tiene mayor importancia.

La Figura 4.21, muestra el comportamiento de los diferentes elementos traza en la lixiviación en sistema abierto. De los resultados obtenidos merecen ser resaltados los siguientes hechos:

- a. La extracción de Si y Al varía de manera similar en las cenizas volantes de Los Barrios y Teruel. La relación f_{Si}/f_{Al} es aproximadamente 1, similar a la relación g_{Si}/g_{Al} en el vidrio. Esto confirma la hipótesis de que el vidrio es la principal fase de aporte de Si y Al en la lixiviación de las cenizas volantes. Sin embargo, la extracción de Si y Al de las cenizas volantes de Los Barrios y Teruel es más alta (en algo más de un orden de magnitud) que en Compostilla y Puertollano (Si y Al no se detectaron en los lixiviados en los dos últimos casos). En el caso de Paipa la disolución de Al es mucho más rápida que la del Si lo cual puede ser debido a su bajo pH comparado con las demás cenizas volantes.
- b. La velocidad de lixiviación normalizada de los diferentes elementos traza varía de una muestra a otra, pero siempre es más alta que la del Si y Al. Este modelo no es consistente con la distribución homogénea de los elementos traza en el vidrio pero sí con la acumulación de éstos en una capa externa de las partículas y/o en las partículas finas no aluminosilicatadas.

La velocidad de lixiviación normalizada de un elemento traza en particular puede variar en más de un orden de magnitud de una ceniza a otra. No obstante, se puede realizar una clasificación muy constante de la velocidad de lixiviación en las cinco muestras analizadas: En orden decreciente las velocidades de lixiviación

son, $B \geq Mo \geq Se > Li > Sr \geq Cr \geq As = Ba = Cd = V > Sn > Rb = Zn \geq Cu = Ni = Pb > U > Co > Mn$.

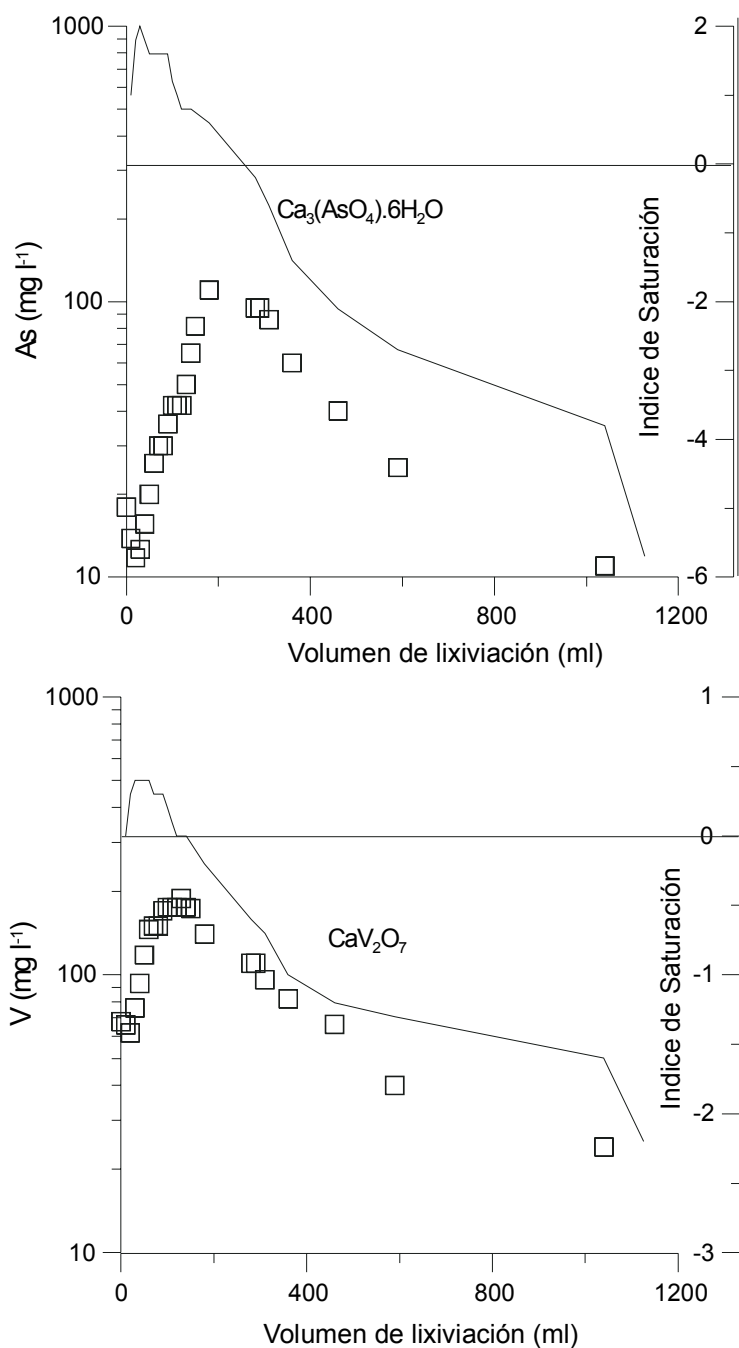


Figura 4.19. Evolución del As y V en los lixiviados para la ceniza volante de Teruel comparada con el índice de saturación del $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 6H_2O$ y del $Ca_2V_2O_7$, respectivamente. Cálculos termodinámicos realizados con el código PHREEQC y la base de datos MINTeq.

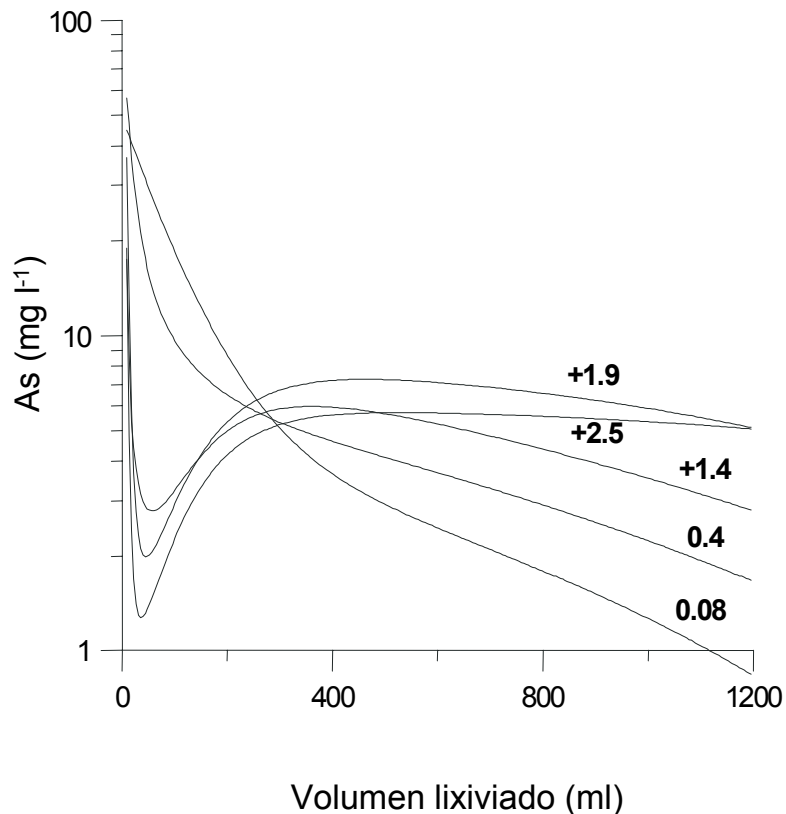


Figura 4.20. Cálculo de la evolución de la concentración del arsénico en la solución, como resultado de la simulación de la lixiviación de la cal como una fase hipotética portadora de arsénico y de la precipitación de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bajo condiciones similares a las experimentales. Los resultados vienen dados para diferentes valores de saturación de la solución (Ω) con respecto al $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Una clasificación en forma individual de las velocidades de lixiviación sería:

Los Barrios:

$\text{SO}_4^{2-} = \text{Ca} > \text{Mo} = \text{Se} > \text{Li} = \text{B} = \text{Sr} > \text{Cr} > \text{As} = \text{Ba} > \text{Cd} = \text{V} > \text{Rb} = \text{Zn} > \text{Cu} = \text{Ni} = \text{Pb} > \text{U} > \text{Co} > \text{Mn}$.

Puertollano:

$\text{SO}_4^{2-} = \text{B} \geq \text{Mo} > \text{Se} > \text{Li} = \text{As} > \text{Ca} > \text{Cd} > \text{Sr} = \text{V} = \text{Ni} > \text{Co} = \text{Cr} > \text{Rb} > \text{Zn} = \text{Cu} > \text{Pb} = \text{Mn}$.

Teruel:

$\text{SO}_4^{2-} > \text{Mo} = \text{B} > \text{Se} = \text{Ca} > \text{Li} > \text{Sr} > \text{Cr} > \text{V} > \text{As} = \text{Ba} = \text{Cd} > \text{Rb} = \text{Zn} > \text{Cu} = \text{Ni} = \text{Pb} > \text{U} > \text{Co} > \text{Mn}$.

Compostilla:

$\text{SO}_4^{2-} > \text{Mo} > \text{B} \geq \text{Se} > \text{Ca} > \text{Li} > \text{Sr} > \text{Cr} = \text{As} = \text{Cd} > \text{Sn} > \text{V} = \text{Rb} = \text{Cu} = \text{Ba} > \text{U} = \text{Ni} = \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Co}$.

Paipa:

$\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca} > \text{B} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{V} > \text{Se} = \text{Li} = \text{Mo} = \text{Zn} = \text{Fe} > \text{As} > \text{Ni} = \text{Mn} > \text{Co} = \text{Cu} = \text{Cr} = \text{Rb} > \text{Cd} > \text{Be} > \text{Pb} = \text{U} = \text{Cs} > \text{Sn}$.

Como la mayoría de los elementos traza están concentrados dentro del mismo rango de tamaño de partícula, las diferencias observadas en las velocidades de lixiviación (Figura 4.21), podrían atribuirse a las diferentes constantes de disolución (κ) de los componentes sólidos presentes en la ceniza volante (Ecuación 1).

4.2.1.3. Comparación entre los sistemas de lixiviación abierto y cerrado

Aunque algunos elementos incrementaron su tasa de extracción en el sistema abierto con respecto al cerrado, las diferencias obtenidas para las principales impurezas Ca, SO_4^{2-} , Mo y B no fueron relevantes. El mayor incremento se registró para el Al, el cual incrementó entre 2 y 20 veces su movilidad respecto al cerrado, con excepción de las cenizas volantes de Teruel y Los Barrios (Tabla 4.18.). Además esporádicamente el Si y V duplicaron su fracción extraíble mediante el sistema abierto. Los demás elementos estudiados alcanzaron niveles similares o más altos de extracción en el sistema cerrado que en el abierto, para la misma relación agua/ceniza volante (50 ml g^{-1}) (Tabla 4.18). Dependiendo de la evolución de la extracción (Tabla 4.18), los elementos en estudio pueden dividirse en los siguientes tres grupos:

- a) Elementos extraídos en los primeros 100 ml (más del 70% de la fracción extraíble se obtiene en los primeros 100 ml). Estos son: Ba, Cd, Co, Fe, K, Mg, Na, Ni, Li, S, Se, Si, Rb y Zn.
- b) Elementos con extracción intermedia en los primeros 100 ml (entre 30-70% de la fracción extraíble): Al, B, Cu, Mo, Pb, Sn, Sr y U.
- c) Elementos principalmente extraídos después de los primeros 100 ml (<20% de la fracción extraíble): As, Cr, Mn y V.

La utilización de relaciones agua/ceniza volante mucho mayores (250 ml g^{-1} o 550 ml g^{-1}) en el sistema abierto, eleva el resultado de la extracción con respecto al cerrado para muchos de los elementos en estudio (Tabla 4.19), pero el elevado consumo de agua podría limitar una posible aplicación industrial. Utilizando estas relaciones agua/ceniza volante elevadas se obtiene una mayor extracción de Ca, As, B, Cr y Mo. De acuerdo con los resultados expuestos en la Tabla 4.19, la extracción del As puede incrementarse hasta en 52%, el B en 78% y en 67% el Mo utilizando elevados volúmenes de agua (565 ml g^{-1}).

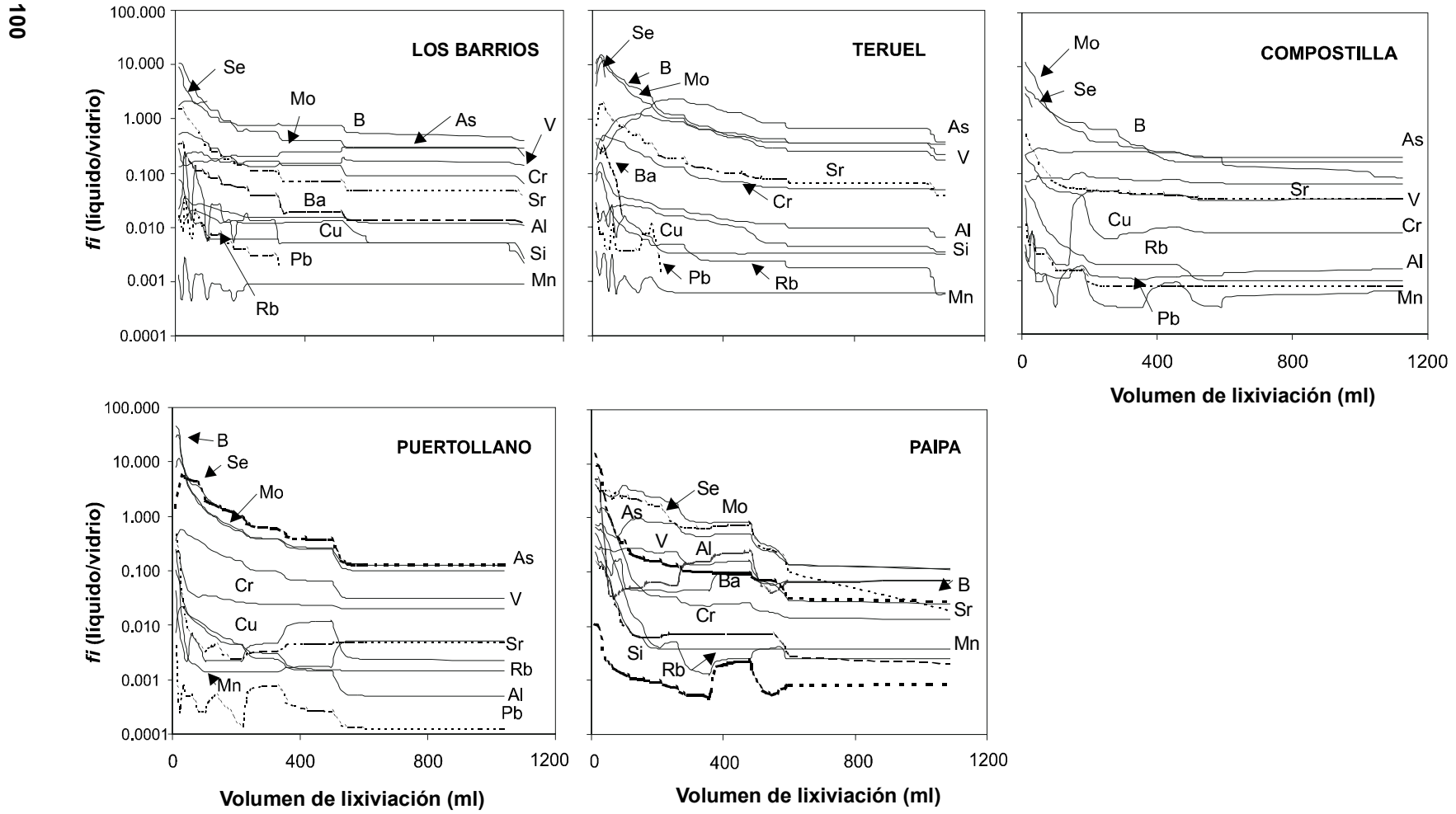


Figura 4.21. Evolución de los elementos traza en la solución normalizada con respecto a la concentración de los elementos traza presentes en el vidrio.

Tabla 4.18. Comparación de la concentración de los elementos extraíbles en mg kg⁻¹ para los primeros 100ml, 100 a 500ml, y de 500 hasta 1136ml en el sistema de lixiviación abierta (SLA) y los resultados obtenidos en el sistema cerrado (SLC), utilizando 100 ml.

	LOS BARRIOS					TERUEL					COMPOSTILLA				
	SLC	SLA				SLC	SLA				SLC	SLA			
	100	100	100-500	500-1136	TOTAL	100	100	100-500	500-1136	TOTAL	100	100	100-500	500-1136	TOTAL
Al	387	160	398	492	1049	305	414	468	333	1215	6	10	35	62	107
Ca	9898	9750	7020	3863	20633	7097	4962	3913	1042	9918	1050	606	500	40	1146
Fe	10	<1	<1	<1	<1	2	2	<1	<1	2	<0.01	0.6	1	<0.01	8
K	24	<1	<1	<1	<1	105	67	<1	<1	67	175	117	<10	<10	117
Mg	2	<1	<1	<1	<1	5	<1	<1	<1	<1	101	42	<10	<10	42
Na	46	40	6	0	46	43	53	4	<1	57	100	129	<10	<10	129
Si	77	129	107	12	248	175	156	622	<1	778	25	<10	<10	<10	<10
SO ₄ ²⁻	3310	3657	1525	47	5229	5386	3952	2639	<1	6591	2543	2191	<100	<100	2192
As	0.2	0.1	0.6	1.1	1.9	2	1	15	9	25	1.8	1	5	7	14
B	18	14	24	22	60	132	129	99	36	264	10	7	6	<1	13
Ba	27	20	17	10	47	2	2	<1	<1	2	1.4	1	<1	<1	1
Cd	<0.05	0.003	<0.001	<0.001	0.003	0.07	0.01	<1	<1	0.01	0.03	0.01	<0.01	<0.01	0.01
Co	<0.05	0.004	<0.001	<0.001	0.004	0.05	0.04	<1	<1	0.04	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	4	4	6	4	14	2	2	3	2	7	1.7	1	1	2	4
Cu	<0.1	0.3	0.2	0.1	1	<0.05	0.05	0.03	<0.01	0.08	0.07	0.04	0.02	0.03	0.09
Li	20	15	<1	<1	15	17	13	<1	<1	13	4	4	<1	<1	4
Mn	0.02	0.03	0.08	0.11	0	0.05	0.03	0.05	0.06	0	0.04	0.1	0.1	0.1	0.3
Mo	3	3	1	1	5	6	6	3	1	10	4	2.9	1.1	0.1	4
Ni	0.1	0.06	0.02	<0.01	0.1	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.04	<0.01	0.1	0.2	<0.01	0.2
Pb	0.05	0.07	0.05	<0.01	0.12	0.8	0.02	0.03	<0.01	0.05	0.03	0.03	0.03	<0.01	0.06
Rb	0.06	0.05	0.01	<0.01	0.06	0.3	0.2	0.1	<0.1	0.2	0.3	0.2	0.1	<0.1	0.3
Se	0.9	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0	<0.1	0.2	0.07	0.09	<0.01	<0.01	0.09
Sn	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.1	<0.1	0.3	0.03	0.03	0.02	0.01	0.05
Sr	100	112	63	37	213	25	32	25	10	67	5	3	3	4	10
U	0.002	0.004	0.004	0.001	0.009	0.04	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
V	1	2	5	7	14	5	5	25	14	44	0.9	0.8	3.5	4.2	9
Zn	0.5	0.5	<0.1	<0.1	0.5	0.5	0.2	0.1	<0.1	<0.01	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1

Tabla 4.18. Continuación.

	PUERTOLLANO					PAIPA				
	SLC	SLA				SLC	SLA			
	100	100	100-500	500-1136	TOTAL	100	100	100-500	500-1136	TOTAL
Al	5	103	103	34	241	5	85	29	119	119
Ca	787	587	107	<100	694	1900	684	122	836	836
Fe	12	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.5	1.8	4.1	6	6
K	118	<10	<10	<10	<10	117	132	45	208	208
Mg	37	34	<10	<10	34	83	50	14	69	69
Na	43	42	2	<10	43	172	159	66	256	256
Si	54	<10	<10	<10	<10	88	43	42	94	94
SO ₄ ²⁻	1824	1311	655	<100	1966	3296	2850	54	972	2911
As	22	22	17	6	45	1.5	0.8	2.9	2911	3.9
B	56	44	4	<1	48	56.9	31.9	3.8	4	36.3
Ba	0.9	<1	<1	<1	<1	13.0	8.5	8.0	36	20.1
Cd	0.06	0.03	<0.01	<0.01	0.03	<0.001	0.14	0.01	<0.01	0.14
Co	0.02	0.05	<0.01	<0.01	0.05	0.250	0.656	0.004	<0.01	0.659
Cr	0.3	0.5	0.7	0.8	2	<0.01	0.32	0.11	0.7	0.47
Cu	0.06	0.04	0.01	<0.01	0.05	0.15	0.53	<0.1	<0.01	0.53
Li	6.3	5	<1	<1	5	8.75	6.39	0.40	0.5	6.88
Mn	0.4	1.1	0.2	0.3	1	1.79	1.26	0.07	6.9	1.35
Mo	7	4.5	0.9	0.1	5	4.50	2.33	4.20	1.3	6.71
Ni		0.3	<0.01	<0.01	0.3	0.10	1.15	0.30	6.7	1.57
	<0.2									
Pb	0.06	0.03	0.01	<0.01	0.04	<0.01	0.025	<0.01	1.6	0.025
Rb	0.2	0.2	0.1	0.1	0.4	0.45	0.36	0.06	<0.01	0.43
Se	1.5	0.7	0.1	<0.1	0.8	<0.1	2.99	3.87	0.4	7.06
Sn	0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.003	<0.001	7.1	0.003
Sr	1.2	0.5	0.1	0.1	1	31.95	27.7	3.6	<0.01	32.0
U	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.05	0.012	0.009	32.0	0.021
V	5	4	5	2	11	4.4	2.9	7.1	0.02	10.5
Zn	0.6	0.3	<0.1	<0.1	0.3	2.85	4.9	1.2	10.5	6.5

Tabla 4.19. Rendimientos de extracción (% del contenido original de la ceniza volante) de los elementos extraíbles obtenidos a partir de los experimentos de lixiviación SLC y SLA. Los experimentos se realizaron con un peso constante de 2 g de ceniza volante y diferentes volúmenes de agua (100 ml para el SLC y de 100, 500 y 1130 ml en el SLA).

	Los Barrios				Teruel				Compostilla				Puertollano				Paipa			
	SLC	SLA			SLC	SLA			SLC	SLA			SLC	SLA			SLC	SLA		
	100	100	500	1130	100	100	500	1130	100	100	500	1130	100	100	500	1130	100	100	500	1130
Ca	15.4	15.2	26.2	32.2	18.3	12.8	22.9	25.6	5.4	3.1	5.7	5.9	12.8	9.5	11.3	11.3	36.7	81.9	14.6	3.5
SO₄²⁻	41.7	46.1	65.4	66	53.9	39.6	66	66	60.4	52.3	52.3	52.3	75.7	54.7	82.1	82.1	161.8	97.9	1.8	0.3
As	1.4	0.7	5	13.6	4.1	2.1	33.3	52.1	1.7	0.9	5.6	12.1	19.7	19.6	34.8	40.2	5.8	20.1	73.4	6.5
B	11.8	9.3	25.2	39.7	38.8	38.1	67.3	77.9	15.9	11.5	21.3	21.3	73.1	57.1	62.3	62.3	32.9	87.9	10.5	1.6
Cr	2.4	2.3	5.8	8.2	2	1.8	4.4	6.1	1.1	0.6	1.3	2.5	0.2	0.4	0.9	1.5	0.1	68.5	24.3	7.2
Li	6.1	4.5	4.5	4.5	8.7	6.5	6.5	6.5	1.9	1.7	1.7	1.7	4.3	3.4	3.4	3.4	10.3	92.8	5.9	1.3
Mo	25.5	29.7	39.6	49.8	36.8	39.8	59.8	66.7	31.1	24.2	33.3	34.2	65.9	44.8	53.6	54.9	30.0	34.7	62.6	2.7
Se	55.9	17.6	17.6	18	7.5	22.2	22.2	22.2	28.8	3.9	3.9	3.9	62	28	32	32	5.8	42.4	54.9	2.8
Sr	3.7	4.2	6.5	7.9	4.5	5.6	10	11.8	1.3	0.9	1.8	3	0.8	0.3	0.4	0.5	<1	86.7	11.4	2.0
V	1.1	1.2	4.3	8.5	3.3	3.2	19.5	28.6	0.4	0.4	2.1	4.1	2.5	2.1	4.7	5.8	2.0	27.3	67.4	5.4
Al	0.2	0.1	0.3	0.5	0.2	0.3	0.7	0.9	0.01	0.01	0.03	0.08	<0.01	0.07	0.13	0.15	0.004	71.5	24.5	3.9
K	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.6	<0.1	<0.1	<0.1	1.0	63.3	21.4	15.3
Mg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	0.3	0.3	0.3	0.6	0.5	0.5	0.5	2.4	72.7	20.6	6.7
Na	1.7	1.5	1.7	1.7	2.7	3.3	3.6	3.6	1.7	2.2	2.2	2.2	1.6	1.6	1.7	1.7	8.7	62.0	25.8	12.3
Si	0.04	0.06	0.11	0.12	0.08	0.07	0.35	0.35	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	46.0	44.6	9.4
Ba	1.2	0.9	1.6	2.1	0.7	0.6	0.6	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	1.6	42.5	39.7	17.8
Cd	3.6	0.2	0.2	0.2	11.7	1.7	1.7	1.7	3.2	1	1	1	1.7	0.9	0.9	0.9	1.5	94.2	5.8	<1
Co	0.12	0.01	0.01	0.01	0.19	0.14	0.14	0.14	0.02	<0.1	<0.1	<0.1	0.07	0.16	0.16	0.16	1.3	99.5	0.5	<1
Cu	<0.1	0.4	0.67	1.33	0.1	0.1	0.1	0.1	0.07	0.04	0.06	0.1	0.12	0.05	0.06	0.06	0.2	100.0	<1	<1
Ni	0.22	0.06	0.08	0.09	<0.05	0.05	0.05	0.05	<0.10	0.1	0.31	0.31	<0.1	0.3	0.3	0.3	0.2	73.2	19.4	7.5
Pb	0.05	0.07	0.12	0.12	1.6	0.04	0.1	0.1	0.02	0.02	0.05	0.05	0.008	0.004	0.005	0.005	<0.1	100.0	<0.1	<0.1
Rb	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.6	82.1	13.6	4.3
Sn	1.7	<1	<1	<1	1.5	3.8	5.7	5.7	0.9	0.4	0.7	0.8	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	1.0	100.0	<1	<1
U	0.12	0.02	0.04	0.05	0.19	0.05	0.09	0.09	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	1.3	57.2	42.8	<1
Zn	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.1	0.2	0.2	0.29	0.05	0.05	0.05	0.12	0.02	0.02	0.02	2.0	75.6	18.2	6.3

Las cenizas volantes con contenidos más bajos en calcio (Compostilla y Puertollano) no experimentaron grandes diferencias entre la movilidad de los elementos en las etapas iniciales y finales de los experimentos de lixiviación (Tabla 4.19).

4.2.1.4. Sistema de lixiviación cerrada a 95 °C

Se absorbe calor al disolver la mayoría de los sólidos. Por lo tanto, la solubilidad suele aumentar con la temperatura; por ello, para la mayoría de los compuestos poco solubles, la solubilidad se incrementa cuanto mayor es la temperatura.

Al igual que en el sistema cerrado a temperatura ambiente, los experimentos se realizaron utilizando una relación agua/ceniza volante de 50 ml g⁻¹. La concentración química de los elementos en los lixiviados se resume en la Tabla 4.20.

La Tabla 4.21 muestra la comparación entre la conductividad iónica y el pH obtenido a partir de los experimentos de lixiviación cerrada a 95 °C y los obtenidos a temperatura ambiente, en las 6 cenizas volantes seleccionadas.

Los resultados demostraron que para las cenizas volantes de Teruel y Narcea no se presentan mayores diferencias en cuanto a la conductividad de los lixiviados obtenidos con los sistemas cerrado a temperatura ambiente y a 95 °C. Sin embargo a 95 °C para las cenizas volantes de Puertollano, Los Barrios, La Robla y Compostilla la conductividad incrementó entre un 35 y 56%, con respecto a temperatura ambiente.

Basados en el análisis químico (Tabla 4.20), la alta conductividad obtenida no puede ser atribuida a la mayor disolución de Al, S, K y Na a 95 °C, puesto que en las cenizas volantes de Teruel y Narcea la conductividad no presentó mayores cambios a pesar de presentarse un incremento en la disolución de Al, Si, K y Na. Esto sugiere que otras especies probablemente CO₃²⁻ y HCO₃⁻ controlan la conductividad.

Los rendimientos de extracción a 95 °C superaron a los obtenidos a temperatura ambiente en cuanto a la fracción aluminosilicatada y principalmente para el Al, Si, K, Na, Ba, Cr, Rb, Sr y V. Sin embargo la movilidad de las principales impurezas (Ca y Fe) y de muchos otros elementos tales como As, B, Cd, Co, Cu, Mo, Pb, Se, U, y Zn no presentó un incremento considerable (generalmente <30%).

Consecuentemente, el proceso de lixiviación a 95 °C no presenta grandes ventajas respecto al de temperatura ambiente.

Tabla 4.20. Valores de las concentraciones de elementos mayores y traza en lixiviados del sistema cerrado a temperatura ambiente (SLC) y a 95 °C (SLCT).

	TERUEL		LA ROBLA		LOS BARRIOS		COMPOSTILLA		NARCEA		PUERTOLLANO	
	SLC	SLCT	SLC	SLCT	SLC	SLCT	SLC	SLCT	SLC	SLCT	SLC	SLCT
Al mg l ⁻¹	6	14	3	15	7.7	28	0.1	6	2	6	0.1	5
Ca mg l ⁻¹	142	132	181	156	198	168	21	30	57	44	16	16
Fe mg l ⁻¹	0.03	0.5	<0.01	0.4	0.2	<0.1	<0.01	0.7	<0.01	0.2	0.2	0.6
K mg l ⁻¹	2	3	4	6.4	0.5	2	3	8	2	6	2	<1
Mg mg l ⁻¹	0.1	<0.1	0.05	<0.1	0.04	<0.1	2.01	3	0.23	<0.1	0.75	2.6
Na mg l ⁻¹	1	4	2	8	1	3	2	6	2	4	1	3
S mg l ⁻¹	108	174	150	208	66	102	51	72	42	52	36	34
Si mg l ⁻¹	3	5	3	3	1.5	<1	0.5	10	4	12	1.1	10
As µg l ⁻¹	40	8	20	5	<10	3	40	36	70	24	440	340
B µg l ⁻¹	2600	3000	300	360	400	560	200	560	400	360	1100	1240
Ba µg l ⁻¹	50	100	50	260	540	1520	30	68	40	72	20	<1
Be µg l ⁻¹	0.2	<0.01	0.06	<0.01	0.03	<0.01	0.06	<0.01	0.02	<0.01	0.04	0.4
Cd µg l ⁻¹	1	0.2	0.5	0.2	0.9	0.6	0.6	0.2	0.5	<0.1	1	0.4
Co µg l ⁻¹	1	0.2	0.9	0.4	1	<1	<1	0.8	<1	0.2	0.4	0.6
Cr µg l ⁻¹	50	102	100	190	80	140	30	72	170	176	10	14.4
Cu µg l ⁻¹	<1	2	<1	2.4	<1	1	1	3.8	4	2.4	2	3.2
Li µg l ⁻¹	350	320	240	280	2000	520	90	168	100	128	130	140
Mn µg l ⁻¹	2	3.2	1	6.8	5	0.8	1	9.4	1	3.4	8	8.2
Mo µg l ⁻¹	110	136	90	108	50	52	70	98	50	46	130	114
Ni µg l ⁻¹	<2	2.4	7	1.4	5	2	<2	18	<2	1.4	<2	5
Pb µg l ⁻¹	17	1	1	1	1	3	1	3	<1	0.6	10	30
Rb µg l ⁻¹	6	11	9	20	1	11	5	30	4	24	3	9.8
Se µg l ⁻¹	1	7	1	20	19	19	13	4	17	14	31	26
Sr µg l ⁻¹	510	860	360	580	2000	3800	90	164	140	150	20	13
Ti µg l ⁻¹	1	<1	1	<1	<1	<1	1	<1	1	<1	<1	<1
U µg l ⁻¹	0.8	0.4	0.5	0.2	0.4	<0.5	<0.1	0.2	0.2	0.2	<0.1	0.4
V µg l ⁻¹	100	146	7	60	<10	13.6	20	220	160	184	100	184
Zn µg l ⁻¹	20	14	20	12	10	7	12	10	4	5	31	34

4. Resultados y discusión

Tabla 4.21. Comparación de valores de pH y conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$) en los sistemas cerrado a temperatura ambiente (SLC) y a 95 °C (SLCT) y porcentaje de incremento en la salinidad de los lixiviados a 95 °C.

	SLCT		SLC		Incremento de la conductividad
	PH	Conductividad	pH	Conductividad	%
Teruel	11.44	945	11.41	96	-2
Puertollano	8.29	178	8.28	11	56
Los Barrios	11.78	1658	11.73	111	49
La Robla	11.68	1300	11.35	96	35
Compostilla	9.22	296	9.11	21	36
Narcea	10.87	381	10.83	37	2

4.2.2. EXTRACCIÓN MAGNÉTICA DE ÓXIDOS DE HIERRO

Para este ensayo se seleccionó la ceniza volante de Teruel debido a que presenta el contenido más alto en óxidos de hierro en comparación con las demás cenizas volantes en estudio. El estudio mineralógico de esta ceniza volante muestra que los óxidos de hierro presentes se encuentran como espinelas reducidas de hierro (magnetita, Fe_3O_4) y en menor proporción hercinita (FeAl_2O_4)

Para el estudio de extracción de óxido de hierro se utilizó escoria y ceniza volante de Teruel debido a que presenta el contenido más alto de este óxido comparado con las otras cenizas en estudio. Las fracciones magnéticas y no magnéticas fueron separadas mediante la utilización de un separador magnético combinado con un baño de ultrasonido en acetona para evitar la disolución de los sulfatos y otros elementos solubles.

Los resultados mostraron rendimientos aceptables (Tabla 4.22) dado que la magnetita es la fase férrica mayoritaria. El contenido de hierro total se redujo un 60%. Por el contrario, el contenido de aluminio incrementó en un 18%. Esto demostró que la magnetita se encuentra en forma relativamente aislada dentro de las cenizas volantes. Sin embargo, en la extracción magnética de la escoria sólo se redujo cerca del 30% del contenido original de hierro, y el contenido de aluminio se incrementó tan solo en un 4%. Este bajo rendimiento puede estar relacionado con el mayor tamaño de grano de la escoria comparado con el de las cenizas volantes. Las partículas de magnetita están incluidas dentro de la matriz de aluminosilicatos y durante la extracción magnética también se produce una extracción de una fracción relativamente importante de aluminosilicatos no magnéticos.

También se obtuvieron diferencias en el contenido de algunos elementos asociados con los óxidos de hierro. Así, la extracción magnética induce a una

Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón

disminución (20%) de los contenidos de Co, Cr, Cu, Mn y Ni en la fracción no magnética de las cenizas.

Tabla 4.22. Contenidos de elementos mayores, menores y traza de las cenizas volantes y escorias de la central térmica de Teruel y sus respectivas fracciones magnética y no-magnética.

		CENIZA VOLANTE		ESCORIA			
				No-Magn	Magn	No-Magn	Magn
Al	%	13.23	11.12	15.6	8.93	11.56	9.89
Ca	%	3.97	3.8	4.75	2.96	3.89	3.18
Fe	%	11.86	14.77	4.86	36.86	11.06	27.53
K	%	1.29	1.09	1.44	0.7	1.17	0.86
Mg	%	0.65	0.59	0.8	0.55	0.61	0.49
Na	%	0.17	0.15	0.2	0.13	0.17	0.11
P	%	0.09	0.07	0.11	0.07	0.09	0.06
S	%	0.37	0.1	0.45	0.27	0.11	0.18
Ti	%	0.51	0.48	0.67	0.4	0.5	0.4
Li	mg kg ⁻¹	234	234	294	163	259	213
Be	mg kg ⁻¹	11	9.8	11.7	8.9	10	8
B	mg kg ⁻¹	309	138	392	161	144	134
V	mg kg ⁻¹	208	155	237	227	160	150
Cr	mg kg ⁻¹	134	118	104	166	116	159
Mn	mg kg ⁻¹	325	361	261	582	293	481
Co	mg kg ⁻¹	29	29	21	50	25	43
Ni	mg kg ⁻¹	88	85	79	142	76	118
Cu	mg kg ⁻¹	72	81	63	75	76	83
Zn	mg kg ⁻¹	221	156	226	230	152	159
Ga	mg kg ⁻¹	41	29	42	36	27	26
Ge	mg kg ⁻¹	6.6	4	7.7	5.8	3.7	3.4
As	mg kg ⁻¹	60	20	77	41	21	21
Se	mg kg ⁻¹	1.6	<0.1	1.1	1.1	<0.1	<0.1
Rb	mg kg ⁻¹	106	86	112	50	91	70
Sr	mg kg ⁻¹	720	660	766	464	702	555
Mo	mg kg ⁻¹	15	6	18	12	5.5	8.2
Cd	mg kg ⁻¹	1.3	0.6	1.4	1.2	0.6	0.4
Sn	mg kg ⁻¹	8.7	4.7	10.2	11.4	4.9	6.1
Sb	mg kg ⁻¹	3.8	2	4	1.8	2.2	1.8
Ba	mg kg ⁻¹	398	385	432	263	391	298
Ta	mg kg ⁻¹	1.5	1.3	0.9	0.4	1.4	1.3
W	mg kg ⁻¹	4.5	3.1	4.9	1.7	2.6	3.4
Tl	mg kg ⁻¹	1.4	0.5	1.7	0.7	0.5	0.3
Pb	mg kg ⁻¹	52	31	56	33	32	26
Bi	mg kg ⁻¹	0.9	0.4	1.1	0.7	0.5	0.3
Th	mg kg ⁻¹	22	21	23	15	21	16
U	mg kg ⁻¹	23	19	21	24	20	16

4.2.3. CONCLUSIONES

4. Resultados y discusión

En el sistema de lixiviación cerrada destaca un grupo de elementos con mayor movilidad (S, B, Mo, Se y Ca) con niveles de extracción entre el 16 y 60%. El As, Ge, Li, Cd, Na, Sr, V, Cr, Sn, Ba, K y P forman un grupo intermedio con un índice de extracción entre 0.7 y 7%, los demás elementos estudiados presentaron valores inferiores a 0.7%.

De acuerdo con los resultados de lixiviación en sistema abierto, la velocidad de lixiviación normalizada varía de un elemento a otro. No obstante, la velocidad de lixiviación de los principales elementos extraídos en orden decreciente es: $B \geq Mo \geq Se > Li > Sr \geq Cr \geq As = Ba = Cd = V > Sn > Rb = Zn \geq Cu = Ni = Pb > U > Co > Mn$.

La tasa de extracción para las principales impurezas (Ca, SO_4^{2-} , Mo y B) no fue relevante en el sistema de lixiviación abierto con respecto al cerrado a pesar de que para algunos elementos se haya observado un incremento. El elemento que presentó una mayor solubilidad en el sistema abierto fue el Al, el cual incrementó su movilidad entre 2 y 20 veces para casi todas las cenizas.

El Si y V ocasionalmente duplicaron el nivel de extracción mediante el sistema abierto. Los demás elementos estudiados alcanzaron niveles similares en los dos sistemas de lixiviación.

La extracción de impurezas mediante el incremento de la relación agua/ceniza en el sistema de lixiviación abierta con el fin de aumentar el rendimiento, podría limitar una posible aplicación industrial. Aunque, se obtiene una mayor extracción de Ca, As, B, Cr y Mo.

En el sistema de lixiviación cerrada con calentamiento (95 °C) se produjo una mayor extracción de fase aluminosilicatadas, y principalmente para Al, Si, K, Na, Ba, Cr, Rb, Sr y V, con respecto al sistema de lixiviación cerrada a temperatura ambiente. Sin embargo, las principales impurezas (Ca y Fe) y otros elementos como As, B, Cd, Cu, Mo, Pb, Se, U y Zn no presentaron un incremento de extracción significativo (<30%). Debido a esto el sistema cerrado con calentamiento no ofrece una mayor ventaja frente al sistema a temperatura ambiente.

El ensayo de extracción de óxidos de hierro se realizó en la ceniza volante de Teruel con altos contenidos en Fe. La reducción del hierro total presente en la ceniza fue de un 60%.