

1.- INTRODUCCIÓN

1.- Introducción

1.1.- ORIGEN E IDENTIFICACIÓN DE RESIDUOS DE FUNDICIÓN

El arte de la fundición es de origen muy antiguo, remontándose probablemente a cuatro mil años antes de Jesucristo; se distinguieron particularmente en este arte los Chinos, Griegos y Etruscos. Desde las primeras fusiones del cobre se pasó sucesivamente a la del bronce y, posteriormente, a la del hierro o fundición propiamente dicha, cuyo origen práctico se sitúa hacia el año 1500, aún cuando han sido hallados en China objetos de fundición que datan posiblemente de seiscientos años antes de Jesucristo (Lucchesi, 1973).

Actualmente, la fundición es un sector de fuerte arraigo en España y concretamente en la Comunidad de Cantabria. Tiene un gran peso en la estructura industrial, tanto en términos de empleo como en la generación de valor añadido. En España, en 1998, se estimaron un total de 613 empresas de fundición de metales con un total de 20.383 personas ocupadas y unas ventas netas en productos de 338.572 millones de pesetas (INE, 1999). En Cantabria, existen 12 empresas de fundición con un total de 874 empleados (Cámara de Comercio de Cantabria, 1998).

1.1.1.- Descripción de los procesos de fabricación en fundición

La gestión de los residuos industriales comienza con su identificación en el sistema productivo en donde se generan. Este conocimiento en origen permite evaluar y plantear la caracterización y vías de tratamiento de una forma más sencilla y eficaz.

Con objeto de llevar a cabo un estudio ambiental de los diferentes residuos generados en el proceso de fundición, se ha seguido el esquema propuesto en el Manual de Minimización Económica del Impacto Ambiental MEDIA por el Ministerio de Industria y Energía (MINER, 1995).

Para tener una visión esquemática de las principales etapas del proceso y de las actividades auxiliares realizadas, se presenta en la figura 1.1 el diagrama general del proceso de fundición, asignando un número de orden a cada una de las etapas y actividades. Se ha considerado una empresa tipo para la realización de todo el trabajo.

1.- Introducción

La empresa seleccionada basa su actividad en la fabricación de piezas férreas de tamaño grande y pequeño para la automoción a partir de la fundición de hierro gris y nodular.

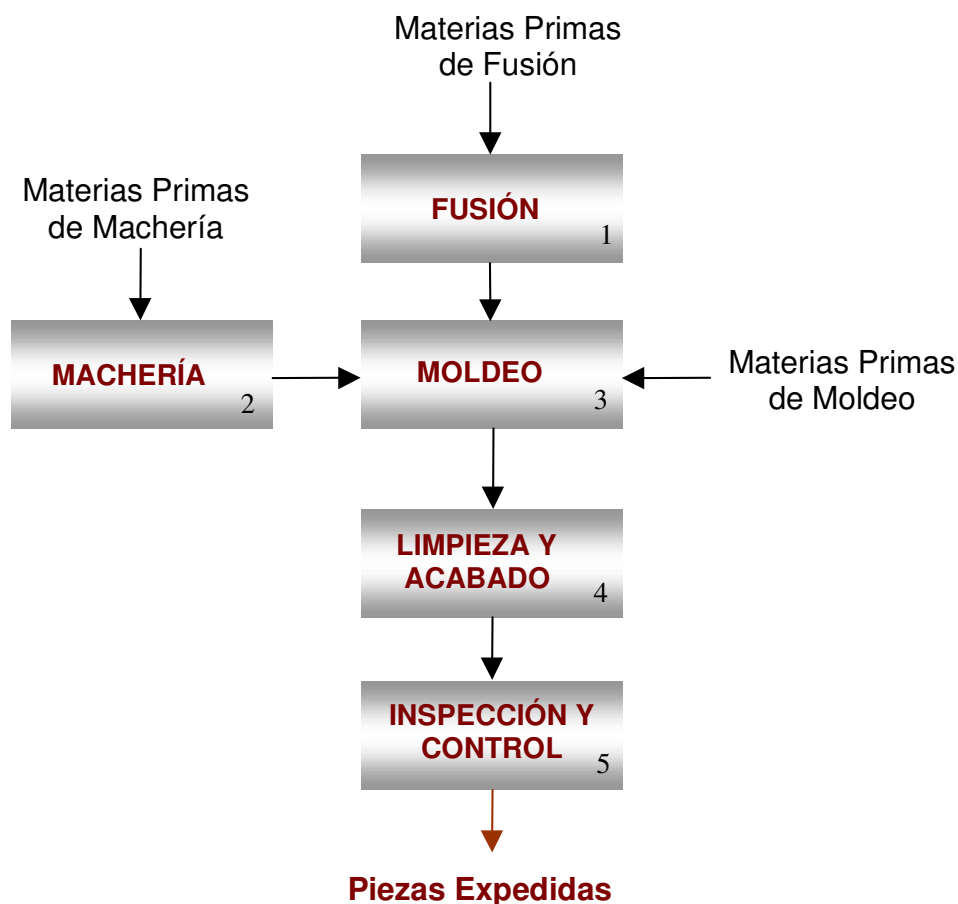
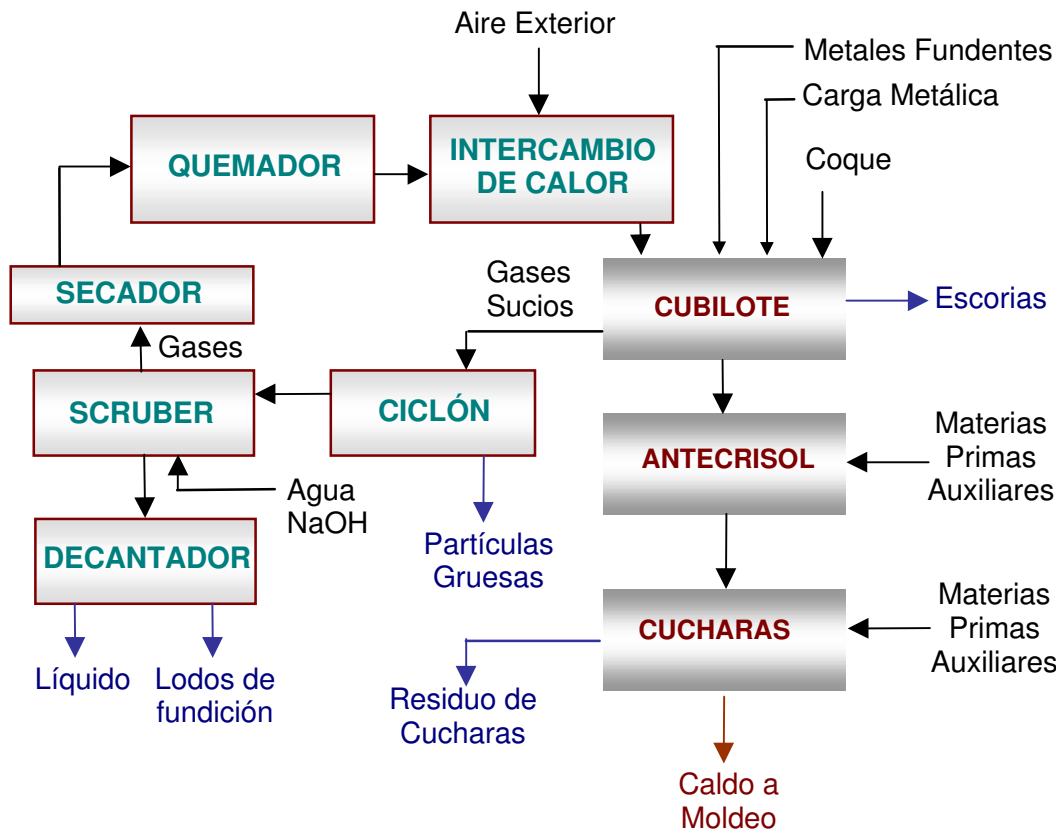


Figura 1.1.- Esquema general del proceso de fundición.

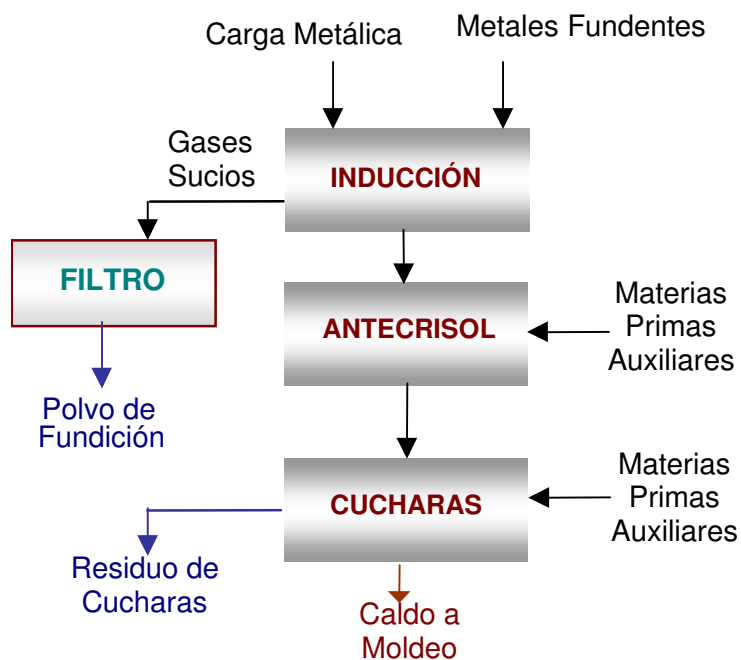
A continuación se presentan los esquemas detallados de las secciones del sistema productivo. En ellos se exponen todas las materias primas utilizadas, los residuos generados (en azul), los productos generados (en marrón) y las etapas y operaciones necesarias.

Sección de fusión

En la figura 1.2 se indica el diagrama de flujo de la sección de fusión.



(a)



(b)

Figura 1.2.- Esquemas de la sección de fusión en hornos cubilote (a) y de inducción (b).

1.- Introducción

Se denomina fundiciones las aleaciones de hierro con carbono cuyo contenido en éste sea superior al 2,11% en peso (DeGarmo et al, 1988).

En el proceso productivo seleccionado, se funden dos tipos de hierro, gris y nodular. Ambas fundiciones se realizan en el mismo horno, alternativamente, en función de la demanda, siendo las cargas y consumos de materias primas diferentes para cada una de ellas.

La fundición nodular se debe a que, el carbono grafitico, que en la fundición corriente se encuentra repartido por toda la masa en forma de láminas, en esta clase de hierro se ha transformado en esferillas o granos redondeados en forma de nódulos. Esta transformación del grafito se obtiene cuando el hierro está aún en forma líquida y se consigue por la adición de magnesio o cerio, favoreciendo la acción de estos elementos con la adición de silicio, bien en forma de ferroaleación o en combinación con el calcio (Flores, 1967). La combinación da buena ductilidad, elevada resistencia mecánica y moldeabilidad hacen de la fundición nodular un material industrialmente muy interesante. Desgraciadamente, el costo del nodulizador, la necesidad de cargas y hornos de más calidad y de controles de tratamiento más perfeccionados puede hacer que la fundición nodular resulte bastante cara (DeGarmo et al, 1988).

La composición de la fundición gris está comprendida entre 2,5-4,0% de carbono, 1,0-3,0% de silicio y 0,4-1,0% de manganeso. Su microestructura es en forma de láminas de grafito. Las fundiciones grises poseen altas resistencias a la compresión, una mecanizabilidad excelente, buena resistencia al desgaste y sobresalientes propiedades antivibratoras (DeGarmo et al, 1988).

Las materias primas se introducen al horno cubilote desde el parque de materias primas donde están almacenadas por medio de grúas de pesada automática.

El cubilote es un horno de eje vertical tal y como se muestra en la figura 1.3. El empleo de hornos para la refusión de la fundición se remonta a algunos años antes de 1400, pero hasta mucho más tarde, hacia 1855, no se empleó el cubilote propiamente dicho (Lucchesi, 1973).

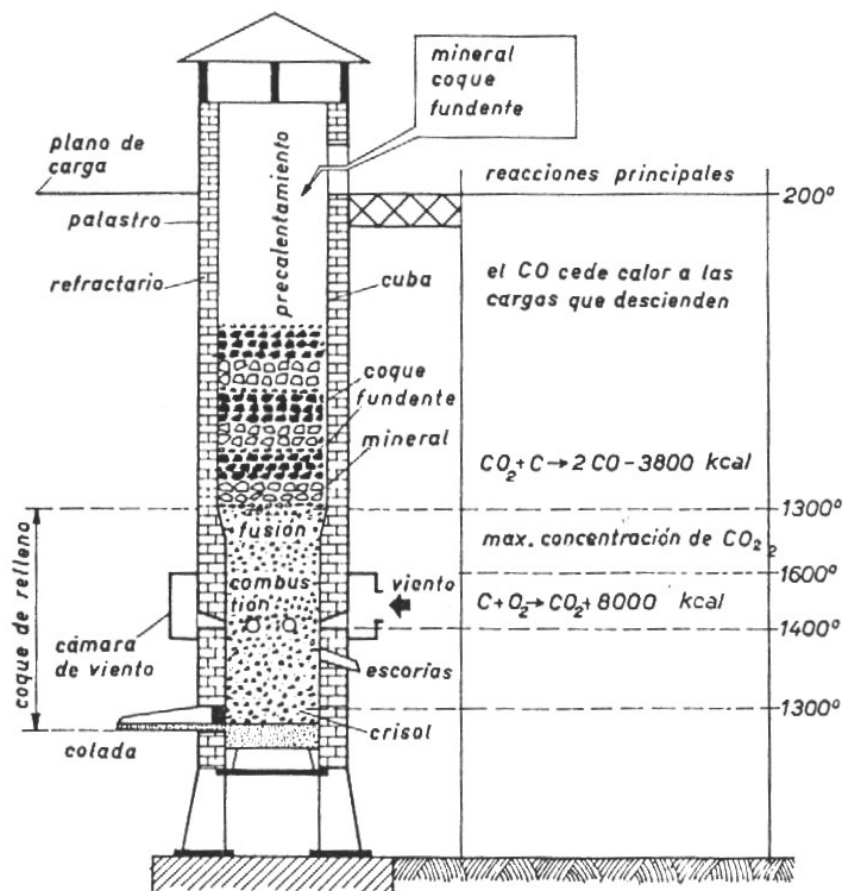


Figura 1.3.- Partes de un horno cubilote.

En estos hornos, el calor necesario para la fusión procede de la combustión del carbón de coque. Su funcionamiento se subdivide en las siguientes zonas: zona de precalentamiento de las cargas, zona de fusión, zona de combustión del coque o zona de toberas y crisol (Lucchesi, 1973).

Como se aprecia en la figura 1.3, el horno se rellena de coque hasta una altura superior a la zona de soplado. Durante el funcionamiento, este carbón, que recibe el nombre de coque de relleno, se mantiene incandescente. Se alimenta el horno introduciendo por su parte superior cierto número de cargas, formadas cada una de ellas por capas alternas de fundición, coque y fundente. A medida que el metal funde, las cargas van descendiendo hasta el crisol.

La relación hierro a coque utilizada habitualmente es de 8 a 10 partes de hierro por una de coque. En el cubilote se introduce una corriente de aire caliente (viento) por lo

1.- Introducción

que el hierro comienza a fundirse y descender entre el coque. Además del hierro fundido se forman escorias por la suciedad e impurezas de la carga. Éstas flotan por encima del hierro fundido, siendo sencilla su separación del resto de la colada. Posteriormente se cortan y enfrían con agua y, una vez separadas del agua, se almacenan temporalmente en contenedores antes de su vertido.

Las principales ventajas del horno cubilote son la flexibilidad, el uso de materias primas de bajo coste y la gran cantidad de hierro fundido obtenido (Bayer y Gall, 1985).

Además del cubilote, hay dos hornos de inducción, tal y como se indica en la figura 1.2, donde se lleva a cabo la fusión del hierro. Los hornos de inducción constan de un crisol con tubo de cobre arrollado en su torno y refrigerado por agua, el cual hace las veces de bobina de inducción. Una corriente eléctrica de alta frecuencia atraviesa ésta, estableciendo un campo magnético alterno, el cual, a su vez, induce corrientes secundarias en el seno del metal contenido en el crisol. Estas corrientes secundarias calientan muy rápidamente el metal. A causa de su rápida velocidad de fusión y de la relativa facilidad con que permiten controlar la contaminación, el empleo de hornos eléctricos de inducción ha crecido enormemente (DeGarmo et al, 1988).

Los productos fundidos pasan a los antecrisoles donde se lleva a cabo un ajuste de composición, manteniéndose la temperatura constante, antes de ser vertido el caldo a las cucharas. Existen dos antecrisoles, según sea la colada gris o nodular. Las materias primas auxiliares, tanto en los antecrisoles como en las cucharas, son ferroaleaciones, es decir, metales fundentes.

Una vez vertido el caldo en las cucharas, se transporta hasta la línea de moldeo, donde es vertido a los moldes.

Los humos producidos en el cubilote por las reacciones de oxidación y reducción, son aspirados hasta un ciclón donde se obtienen las partículas gruesas o polvo de fundición. Posteriormente, estos humos son lavados en un Scruber (enfriador de gases) con una solución básica de agua y sosa, precipitando y absorbiendo las partículas metálicas. A continuación, los gases son secados en un condensador de casquillos cerámicos. Estos gases limpios y secos contienen de un 10 a un 19% de

CO. Para aprovechar este poder calorífico se queman en una antorcha con gas natural. El calor producido en la combustión del monóxido de carbono es aprovechado en un intercambiador de calor para calentar el aire que se introduce al cubilote por las toberas. Las aguas de lavado del Scruber se circulan hasta un decantador, donde se obtiene un líquido y lodo a tratar. En el caso de los hornos de inducción, los gases son recogidos directamente en filtros de mangas.

Sección de moldeo y machería

El esquema de estas secciones se expone conjuntamente en la figura 1.4 porque son procesos que se solapan entre sí.

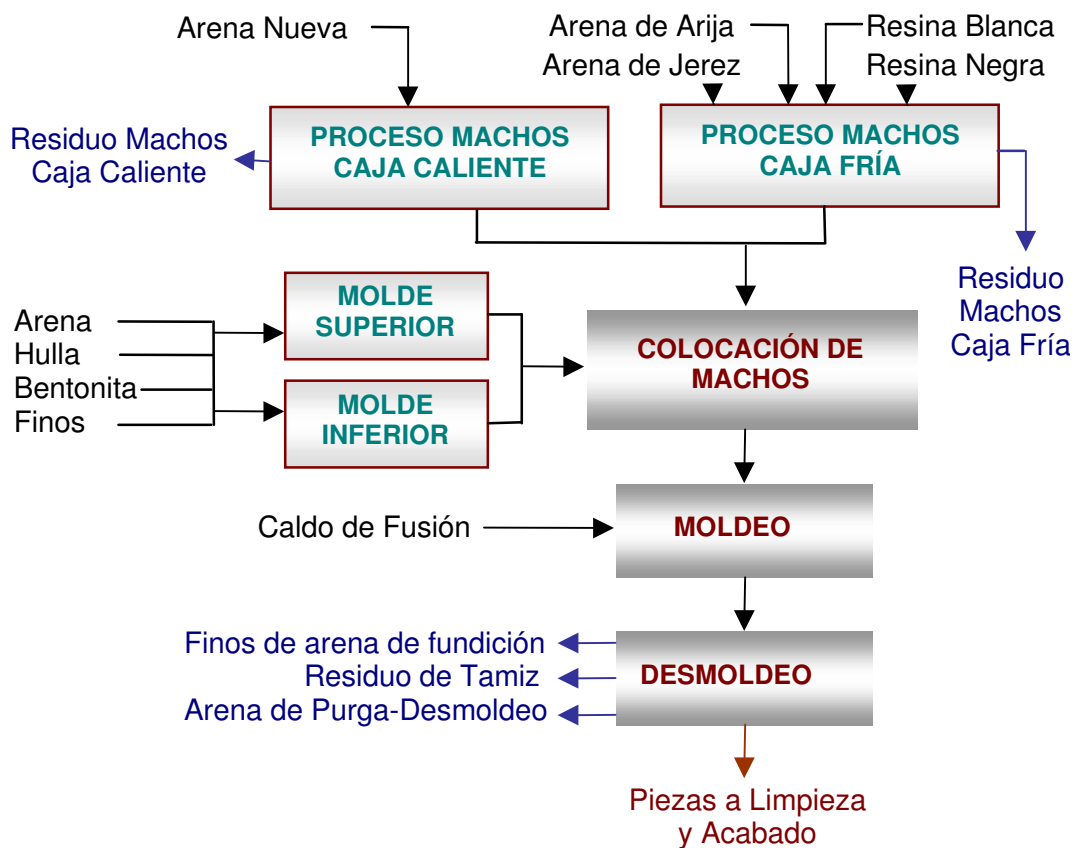


Figura 1.4.- Esquema de las secciones de moldeo y machería.

En la sección de moldeo, se procede a la elaboración del molde de arena, sobre el cual se vierte el caldo de la cuchara. Cuando el caldo se enfría dentro del molde, el hierro fundido adquiere la forma del molde, obteniendo la pieza de fundición.

1.- Introducción

La sección de moldeo consta de cuatro líneas. Cada línea de moldeo es alimentada con arena de moldeo por una arenería, existiendo una arenería común para dos de las líneas. Las arenerías constan de una serie de molinos y tolvas de mezclas preparadas para mezclar las diferentes arenas y obtener una arena de moldeo.

Las técnicas de moldeo se dividen en (IHOBE, 1998):

- Moldeo en verde: se caracteriza por el uso como material de moldeo de una mezcla de arena de sílice, bentonita como aglomerante y agua. Esta técnica es muy versátil, utilizándose tanto para grandes series como para pequeñas.
- Moldeo químico: el material de moldeo es una mezcla de arena con un aglomerante químico, generalmente resinas sintéticas (furánicas y fenólicas). Este tipo de moldeo se suele emplear para la fabricación de series cortas y piezas de gran tamaño.

En la realización de los moldes, la arena de moldeo utilizada es arena en verde, compuesta por arena nueva, hulla, bentonita, finos de arenas de fundición de los sistemas de captación de partículas y agua. La arena que entra en los molinos parte es arena nueva y otra parte de retorno de la propia línea de moldeo. Esta arena periódicamente es purgada.

El molde de arena se obtiene mediante compactación de la arena (introducida en la caja del molde) sobre un modelo metálico, que es la reproducción exacta de la pieza de fundición. Esta compactación de la arena sobre el modelo deja impresa la huella del modelo metálico y el hueco que ocupará el hierro fundido al ser vertido el caldo en el molde.

Los huecos internos y zonas cóncavas en una pieza fundida se consiguen colocando en el interior del molde piezas de arena endurecida llamadas machos. En este caso se utiliza el moldeo químico, fabricándose dos tipos de machos (IHOBE, 1998):

- Machos de caja caliente: la resina fenólica se mezcla con arena de Arija y de Jerez y se aglutina mediante aplicación de calor. Este proceso se desarrolló durante los años 60 y conoció su impulso más significativo durante los 70. No contienen apenas nitrógeno, por lo que difícilmente producen

desprendimiento de nitrógeno durante la colada. Esta circunstancia las hace muy aptas en ciertas fabricaciones de hierro y acero.

- Machos de caja fría: en este caso, la mezcla de arena con 2 resinas (blanca y negra) se sopla dentro de la caja de machos y, a continuación, ésta se coloca entre un inyector de gas y el colector de extracción. El gas se introduce por el inyector dentro de la caja de machos y se obliga a pasar a través de la mezcla de arena, produciéndose el endurecimiento instantáneo de la misma. A continuación se pasa una corriente de aire de barrido que arrastra el exceso de catalizador y el macho está listo para ser sacado de la caja y usado. Se debe prestar especial atención al contenido de nitrógeno.

Los machos, además, pueden estar pintados parcialmente con pinturas al agua o con alcohol isopropílico, secándose posteriormente en estufas o al aire.

Una vez realizado el macho, éste se transporta a la sección de moldeo, mediante un transporte aéreo, donde se coloca en la caja inferior del molde. Una vez colocado se procede a cerrar el molde con la caja superior, quedando totalmente cerrado y dejando un paso para el vertido del caldo (bebedero), tal y como se muestra en la figura 1.5.

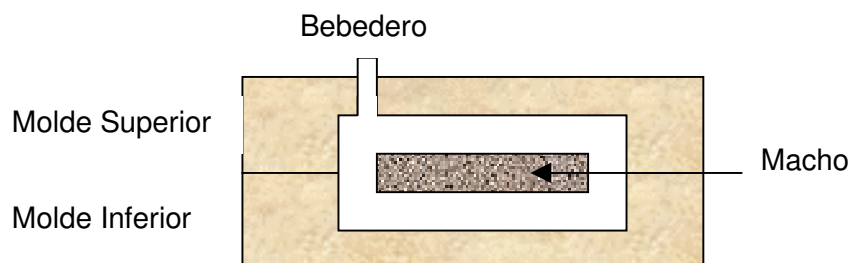


Figura 1.5.- Colocación de los moldes y machos.

Al final de todas las líneas de moldeo se procede a separar la pieza del molde (desmoldeo), obteniendo por un lado la pieza y por otro las arenas de retorno.

Sección de limpieza y acabado

En la figura 1.6 se representa el esquema detallado de la sección de limpieza y acabado de las piezas.

1.- Introducción

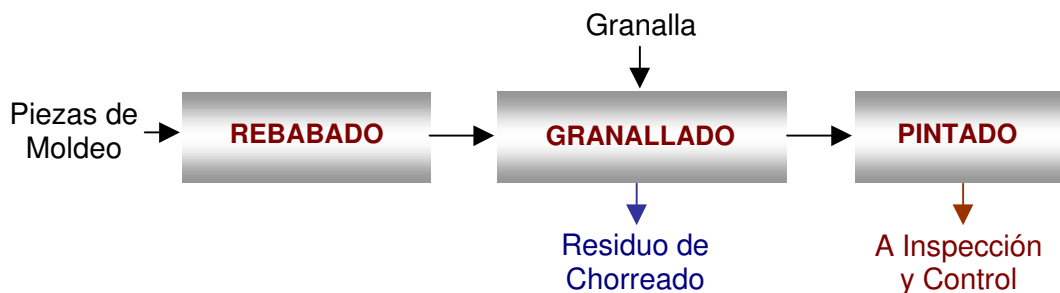


Figura 1.6.- Esquema de la sección de limpieza y acabado.

La sección de limpieza y acabado consta de los siguientes tratamientos de las piezas:

- Rebabado: consiste en la eliminación de las rebabas de las caras de apoyo de las piezas para dejarlas lo suficientemente planas como para poder afrontar las primeras operaciones de mecanizado. Finalmente se comprueba y elimina la rebaba que pudiera existir en el interior de la pieza.
- Granallado: procedimiento de limpieza abrasiva para eliminar la arena de fundición de las piezas tanto externa como internamente. Mediante aire comprimido a alta velocidad la granalla (agente abrasivo) es proyectada sobre la superficie a limpiar. El granallado, además de limpiar, realiza un pulimentado de la pieza.
- Pintado: Se realiza mediante impregnación antes de la expedición de las piezas a los clientes. Esta operación no se realiza a todas las piezas.

Sección de inspección y control

El diagrama de flujo de la inspección y control de las piezas es el que se recoge en la figura 1.7.

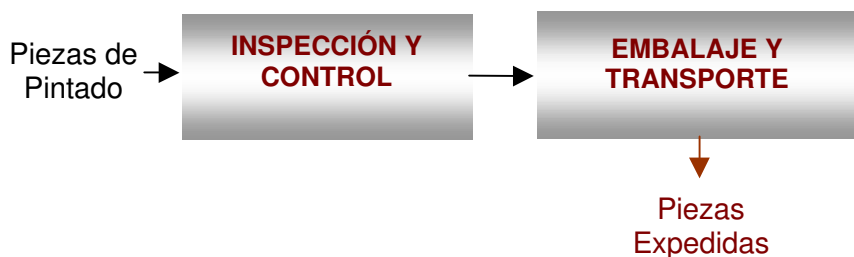


Figura 1.7.- Esquema de la sección de inspección y control.

Es imprescindible que todas las piezas cumplan con los requisitos de calidad antes de ser expedidas al comprador. También, durante el proceso de fabricación se realizan controles de especificaciones de calidad requeridas en el diseño, composición y fabricación, detectando rápidamente cualquier problema de no-conformidad en el proceso productivo. Todas las piezas que sean rechazadas por el control de calidad volverán a ser fundidas con el resto de retornos del horno cubilote.

1.1.2.- Identificación de los focos contaminantes

En la tabla 1.1 se muestran los residuos sólidos industriales generados en las diferentes secciones del proceso en función de la naturaleza de los mismos.

Tabla 1.1.- Residuos sólidos generados en el proceso productivo.

Tipo	Sección
Escorias	Fusión
Residuo de cucharas	Fusión
Partículas gruesas	Fusión
Lodo de fundición	Fusión
Recubrimientos refractarios	Fusión
Residuo cinta de desmoldeo	Moldeo
Finos de arenas de fundición	Moldeo
Purga de arena	Moldeo
Residuo machos de caja caliente	Machería
Residuo machos de caja fría	Machería
Granalla	Limpieza y acabado
Cascarilla	Limpieza y acabado
Pintura	Limpieza y acabado

En la tabla 1.2 se recogen los residuos líquidos generados.

Tabla 1.2.- Residuos líquidos generados en la fundición de piezas férreas.

Tipo	Sección
Enfriamiento y lavado de escorias	Fusión
Vaciado del decantador	Fusión
Refrigeración de las líneas de moldeo	Moldeo
Refrigeración de equipos e instalaciones de machería	Machería
Refrigeración de compresores y secadores de aire	Común

Las emisiones gaseosas se han dividido en las procedentes del horno cubilote y las generadas en el resto de las secciones de la fábrica.

En el funcionamiento del horno se produce como principal contaminante una gran cantidad de partículas sólidas y gases procedentes de la combustión de aceites, plásticos y similares, que acompañan a la chatarra, debido a la presión interna creada en el mismo durante el calentamiento, fusión y tratamiento de la carga. El horno cubilote dispone de un sistema de limpieza de humos, extrayendo los gases limpios y secos al exterior. Otro foco contaminante es el tragante del horno (boca por donde se introducen las cargas de materiales), pero su tasa de emisión es baja debido a que se trabaja a sobrepresión para evitar el escape de humos.

En cuanto a las demás secciones, éstas poseen diferentes sistemas de captación de partículas: filtros de mangas, cartuchos, sistemas de vía húmeda y ciclones o multiciclones. Las aspiraciones de las cabinas de pintura y las del taller de machería son las que contienen compuestos orgánicos volátiles, el resto de las aspiraciones son de arena, compuesto totalmente inerte, pero que no debe superar la tasa de 150 mg/m³N por aspiración (DOCE, 1998).

El objetivo de este estudio se ha centrado en el residuo lodo de fundición generado en la sección de fusión por su gran toxicidad y su carácter mixto (orgánico e inorgánico), lo que le hace un residuo de difícil gestión medio ambiental, además de un manejo problemático por su elevado contenido en humedad (en torno al 60%) (Ruiz, et al, 1999 y 2000). Estas características le confieren al residuo una gran singularidad lo que justifica estudiar su gestión ambiental.

1.2.- VÍAS DE GESTIÓN DE LODOS DE FUNDICIÓN

El lodo de fundición proviene del tratamiento por vía húmeda de los gases de combustión de un horno cubilote; concretamente es el lodo que decanta y que, posteriormente, pasa a un tornillo sin fin, con el objetivo de eliminar parte de la humedad contenida en el mismo. La muestra se toma a la salida de este tornillo sin fin, obteniéndose humedades en torno al 60%. El lodo de fundición es altamente ecotóxico y posee elevadas concentraciones de metales pesados (especialmente cinc) y carga orgánica (concretamente fenoles) (Ruiz, 1998; Andrés et al, 1999; Ruiz et al, 1999 y 2000).

Las principales vías de gestión del lodo de fundición que se pueden contemplar son las siguientes:

- Valorización del contenido de cinc del residuo (en torno al 40% en base seca).
- Vertido controlado.
- Procesos de co-deposición.
- Pretratamientos físicos de secado.
- Procesos térmicos.
- Procesos biológicos.
- Procesos físico-químicos de estabilización/solidificación.

A continuación se muestran los aspectos más relevantes de estas vías de gestión del lodo de fundición.

Valorización del cinc

Los procesos de valorización del contenido de cinc se basan principalmente en procesos hidrometalúrgicos con posterior lixiviación de los compuestos de cinc con un agente adecuado. Suele utilizarse el amonio por su baja toxicidad, bajo coste y fácil regeneración por evaporación (Lozano et al, 1999).

Las empresas recicladoras encargadas de la recuperación de cinc de residuos industriales no admiten residuos con elevada humedad, como es el caso de la

1.- Introducción

empresa Aser del País Vasco que utiliza el proceso Waelz basado en la fusión reductora para llevar a cabo la recuperación del cinc (IHOBE, 1997).

Vertido controlado

Por poseer el lodo de fundición un carácter tóxico elevado, la gestión en un vertedero controlado no es la alternativa más adecuada. La deposición del residuo en un vertedero debería ir precedida de una tecnología de pretratamiento.

Procesos de co-deposición

Dentro de las opciones de deposición del residuo en un vertedero, una alternativa es la co-deposición junto con otros residuos con el fin de obtener una mezcla inerte. Esta opción es una de las vías consideradas en este trabajo con el objetivo de estudiar su evaluación ambiental debido a que es un sistema de gestión llevado a cabo por numerosas empresas del sector.

Normalmente, los procesos de co-deposición se basan en la deposición conjunta de residuos industriales con residuos urbanos (Campbell, 1994). Sin embargo, en numerosos casos, la co-deposición se basa en el vertido en conjunto de residuos industriales junto con materiales residuales inertes o no peligrosos, como yeso (Polcaro et al, 2000) o arenas (Morris y Williams, 1997), con el objeto de realizar un proceso de inertización.

En la co-deposición hay que tener en cuenta los siguientes aspectos (Campbell, 1994; Morris y Williams, 1997):

- Propiedades del terreno.
- Compatibilidad de los residuos industriales entre sí y con los municipales, si se deponen conjuntamente.
- Los diferentes residuos no deben dar nuevos contaminantes ni generar mayor toxicidad al estar depuestos en conjunto.
- Al co-deponer diferentes residuos no se deben alterar o inhibir los procesos de tratamiento de los mismos.

Los procesos que tienen lugar en los sistemas de co-deposición y mejoran las propiedades de los residuos depuestos, son los siguientes (Campbell, 1994):

- Procesos microbianos. Se establecen fundamentalmente con residuos urbanos, aunque también pueden tener lugar con otro tipo de residuos. Bajo condiciones anaerobias que tienen lugar a valores de pH cercanos a siete, se da, tanto la degradación de compuestos orgánicos presentes en los residuos (por ejemplo, fenoles) como la precipitación de metales en formas insolubles.
- Procesos de adsorción y/o absorción.
- Procesos de intercambio iónico.

Pretratamientos físicos de secado

En numerosos procesos de tratamiento de residuos, la cantidad de agua de los mismos, no debe exceder de unos valores de referencia. Por tanto, es necesario secar inicialmente el residuo.

Los equipos más utilizados en los procesos de secado son los siguientes (Bueno et al, 1997; Bermúdez et al, 1999): secado a temperatura ambiente (eras de secado), hidraflocs, centrífugas, filtros banda, filtros banda y postprensado, filtros a vacío, filtros prensa, procesos térmicos, procesos de estabilización con adición de cal. En España, los equipos más utilizados son el filtro banda (en un 61%) y la centrífuga (en un 19%) (Bermúdez et al, 1999).

En este estudio se ha considerado el secado a temperatura ambiente del lodo de fundición por ser una vía de pretratamiento viable económicamente en la actualidad y con el objetivo de mejorar el manejo tan problemático del residuo.

Procesos térmicos

Los procesos térmicos, son una de las tecnologías que presentan una solución permanente potencialmente al problema de muchos residuos industriales peligrosos con contenido orgánico y se basan en la destrucción de la carga orgánica a partir de calor (CNIE, 1999). En este trabajo no se han considerado por resultar excesivamente costosos y por ser útiles únicamente para la carga orgánica del residuo y no para la

1.- Introducción

inorgánica lo que hace que no sea una vía de gestión apropiada para los lodos de fundición de carácter mixto.

En general, los tratamientos térmicos engloban tres objetivos:

- Detoxificar el residuo peligroso por destrucción de los compuestos orgánicos en el mismo.
- Reducir el volumen del residuo.
- Convertir residuos a sólidos por vaporización del agua y otros líquidos contenidos en el mismo (procesos de deshidratación de lodos).

Los sistemas de operación para llevar a cabo los tratamientos térmicos son muchos, según el medio y la forma de transmitir el calor, entre ellos podemos destacar (Bueno et al, 1997):

- Incineración en lecho fijo.
- Sistemas de lecho fluidizado, catalíticos o no.
- Reactores con sales fundidas.
- Plasmas oxidantes inducidos por microondas.
- Procesos pirolíticos.
- Destrucción en hornos de cemento.
- Otros sistemas de tratamiento térmico.

Los principales inconvenientes de este tipo de procesos son (CNIE, 1999): tecnologías relativamente caras; problemas de emisión de volátiles orgánicos y metálicos; no son apropiados, en muchos casos, a residuos líquidos o semi-líquidos.

Procesos biológicos

Los tratamientos biológicos son muy efectivos respecto al contenido de la carga orgánica de los lodos. Existen numerosos trabajos de degradación de fenoles en residuos y aguas residuales (Nam-Koong, 1988; Farooq et al, 1996; LaGrega et al, 1996; Wang et al, 1996). Sin embargo, en el lodo de fundición, una vez tratado biológicamente, seguirá existiendo una matriz inorgánica de carácter peligroso. Por tanto, sería necesario utilizar otra tecnología posterior (por ejemplo,

estabilización/solidificación) para inertizar los metales pesados, por lo que este método no ha sido tenido en cuenta en este trabajo.

El tratamiento biológico es la degradación del residuo orgánico por la acción de los microorganismos. La degradación altera la estructura molecular de los compuestos orgánicos y el grado de alteración determina si se ha producido biotransformación o mineralización. La biotransformación se refiere a la descomposición de un compuesto orgánico en otro similar. En la mineralización se produce la descomposición total de las moléculas orgánicas en dióxido de carbono, agua, residuos inorgánicos inertes y se incorpora el resto a las estructuras de los microorganismos (LaGrega et al, 1996).

Las experiencias e investigaciones muestran que la mayoría de las sustancias orgánicas sintéticas son biodegradables, haciendo del tratamiento biológico una alternativa técnicamente viable. Sin embargo, en la literatura se recogen numerosos trabajos en los que compuestos concretos han resistido la degradación (compuestos recalcitantes o refractarios) o su degradación se produce tan lentamente como para hacer ineficaz el tratamiento biológico (compuestos persistentes) (LaGrega et al, 1996).

La experiencia con algunos métodos a escala de campo, incluso para compuestos degradables, no es grande. Casi cada caso representa un nuevo reto con pocos procedimientos estándares para evaluar, diseñar y manejar los sistemas (LaGrega et al, 1996). Sin embargo, existen pruebas de la degradabilidad de casi todos los compuestos orgánicos en sistemas optimizados de laboratorio. En la tabla 1.3 se expone una síntesis de la degradabilidad de diversas sustancias según su estructura y características químicas (López y Ayala, 1995). Normalmente, los procesos de degradación son bastante lentos (por lo general duran varios meses) lo cual en el ámbito industrial supone un gran inconveniente (Doménech, 1995).

Tabla 1.3.- Degradabilidad de diversas sustancias (López y Ayala, 1995).

Biodegradabilidad	Sustancias
Fácil	Hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, fenol, cresol, xileno, naftaleno y poliaromáticos. Algunos hidrocarburos aromáticos clorados. Hidrocarburos alicíclicos. Alcanos. Compuestos inorgánicos como cianuros, tiocianatos, azufre, sulfuros, tiosulfatos.
Difícil	Otros hidrocarburos aromáticos clorados. Nitrofenoles. Bifenilos policlorados (PCBs). Dioxinas y furanos.
No biodegradable	Metales pesados.

Los sistemas de tratamiento biológico para los residuos peligrosos admiten múltiples clasificaciones. Basándose en la configuración del caudal, un sistema puede ser de flujo discontinuo o continuo, con o sin recirculación de biomasa. Un sistema de caudal continuo tiene subcategorías para reflejar la mezcla completa o el flujo pistón. Otras clasificaciones también representan si la biomasa está en suspensión (por ejemplo, fangos activos) o fija (por ejemplo, filtros percoladores) y si el oxígeno libre se mantiene (aerobio) o no (anaerobio) (LaGrega et al, 1996).

1.3.- PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ESTABILIZACIÓN/SOLIDIFICACIÓN

El proceso de estabilización/solidificación (E/S) es un tratamiento efectivo, tanto económica como técnicamente, para residuos peligrosos en los cuales no sea económicamente viable la reutilización o reciclado (Fuessle y Taylor, 1992; Taylor y Fuessle, 1994). El tratamiento E/S se utiliza normalmente como tratamiento final de residuos peligrosos, antes de su deposición en vertederos (Poon y Lio, 1997).

Mientras que la fijación química y la tecnología de solidificación han existido durante más de 30 años, sólo en los últimos 15 ó 20 años, la inmovilización de contaminantes en residuos peligrosos ha sido atractiva y con especial atención para los científicos, reguladores, generadores de residuos y el público en general (Conner, 1990 y 1995; Chang et al, 1999; Hebatpuria et al, 1999b). Actualmente, la U. S. EPA designa a los sistemas E/S como tecnologías aceptadas para el tratamiento de residuos (Hebatpuria et al, 1999b) y como mejor tecnología disponible y demostrada (BDAT) para 44 residuos listados en EPA bajo las restricciones de deposición en terreno (Conner, 1995).

El proceso E/S se basa en la adición de uno ó más agentes aglomerantes para convertir al residuo en un sólido con integridad estructural y evitando la migración de contaminantes (Fuessle y Taylor, 1992; Taylor y Fuessle, 1994; Poon y Lio, 1997). El objetivo de estas técnicas es mejorar la manipulación del residuo y reducir la movilidad de los contaminantes por inmovilización física o química de los constituyentes del mismo (Bueno et al, 1997). Por tanto, a través del proceso E/S, el residuo es químicamente estabilizado y físicamente modificado en una matriz sólida de baja permeabilidad, reduciendo su lixiviación. El producto resultante es más sencillo de manejar y transportar (Poon y Lio, 1997).

Los principales objetivos del tratamiento de residuos se ven cumplidos fácilmente en los procesos de E/S. Estos objetivos son (Suárez, 1993a):

- Obtención de un producto desclasificado según los criterios legales de aplicación (producto inertizado).
- Mantener dicha desclasificación a lo largo del tiempo.

1.- Introducción

- Producción de mínimo impacto durante el proceso y con el residuo inertizado.
- Costes mínimos de tratamiento.

Sin embargo, hay que tener en cuenta lo siguiente (Conner y Hoeffner, 1998): 1). No siempre los conceptos residuo, legislación y deposición están enmarcados dentro del mismo contexto. 2). Al añadir reactivos de estabilización/solidificación al residuo, no siempre mejoran las características físicas, químicas y peligrosas del mismo conjuntamente. 3). No existe una mezcla “mágica” de E/S para todo tipo de residuos y en todas las condiciones de deposición y legislación. 4). El coste de la tecnología es bajo pero hay que tener en cuenta que, del total del coste, el 40-50% son los reactivos, por lo que éstos deben ser seleccionados entre los fácilmente disponibles para que resulten baratos.

Las tecnologías E/S se aplican en diferentes contextos (LaGrega et al, 1996), entre los que cabe destacar: recuperación de vertederos de residuos peligrosos, tratamiento de residuos procedentes de otros procesos de eliminación de contaminación, como las cenizas de incineración, tratamiento de terrenos contaminados donde intervienen grandes cantidades de suelos contaminados.

1.3.1.- Definiciones y mecanismos del proceso E/S

Las definiciones de estabilización y solidificación dadas en bibliografía difieren en algunos aspectos. La principal diferencia de estas definiciones está en las características físicas que engloba el proceso de solidificación. Es decir, el proceso de solidificación para unos engloba cualquier sólido ya sea granular o monolítico (Suárez, 1993b; Mollah et al, 1995b), mientras que para otros tiene que ser monolítico (LaGrega et al, 1996; Bueno et al, 1997; Conner y Hoeffner, 1998).

Para no dar lugar a equívocos, se define inertización o estabilización como el proceso que trata químicamente los contaminantes, formando en el residuo enlaces estables en el tiempo y químicamente resistentes a las agresiones producidas tras su deposición y solidificación como la técnica mediante la cual el residuo adquiere

características mecánicas, perdiendo su condición líquida o pastosa, lo que además de mejorar su manejo, le confiere características resistentes (Suárez, 1993b).

Los mecanismos que tienen lugar en el proceso E/S son, tanto procesos físicos como químicos. Para distinguir entre ellos, conviene matizar las siguientes definiciones (Conner y Hoeffner, 1998):

- Procesos químicos: son aquellos que requieren una reacción química para la realización del proceso. Por ejemplo, en la estabilización, puede ser una simple neutralización ácida para precipitar los metales.
- Procesos físicos: no implican reacciones químicas. Operan adsorbiendo constituyentes en superficies y poros o encapsulándolos en una matriz. La microencapsulación con polímeros térmicos no se considera un proceso químico porque no interaccionan los contaminantes químicamente con el residuo.

La distinción entre los procesos puramente físicos y puramente químicos que se dan en una matriz residual compleja no está suficientemente clara. Sin embargo, se puede hacer distinción atendiendo a la escala a la que tienen lugar ya que los procesos de inmovilización química ocurren a escala atómica y los de inmovilización física a una escala mayor (Glasser, 1997).

Los mecanismos son muy diferentes para residuos con constituyentes tóxicos orgánicos e inorgánicos (principalmente metales). En el caso de metales, los mecanismos consisten principalmente en convertir al metal pesado en precipitados insolubles (Hebatpuria et al, 1999b). Los mecanismos incluyen precipitación, coprecipitación o formación de complejos (Conner y Lear, 1991; Conner, 1995; Conner y Smith, 1996b). Los factores que mayor influencia tienen en estos procesos son el pH, la especiación química y el potencial redox. Modificando estos factores, podemos convertir al metal pesado en especies menos solubles, como hidróxidos o sulfuros (Conner y Hoeffner, 1998). En el caso de tóxicos orgánicos, generalmente esto no ocurre, ya que numerosos compuestos orgánicos no reaccionan con aglomerantes inorgánicos porque muchos de ellos son no-polares e hidrófobos. Los compuestos orgánicos, se adsorben o encapsulan en poros, lixiviando en función de la solubilidad en agua y su difusividad a través de la matriz (Hebatpuria et al, 1999b). La

1.- Introducción

inmovilización de compuestos orgánicos puede darse por reacciones que destruyen o alteren los compuestos o por procesos físicos como adsorción y encapsulación (Conner y Hoeffner, 1998).

1.3.2.- Procesos de estabilización /solidificación y aplicaciones

Los principales procesos de E/S atendiendo al aglomerante principal que utilizan son los siguientes:

- Procesos físico-químicos:
 - Procesos basados en cemento.
 - Procesos basados en cal.
 - Procesos basados en puzolanas.
 - Procesos basados en fosfato.
 - Otros: yeso, asfaltos, emulsificantes, adsorbentes, surfactantes, etc.

- Procesos físicos y térmicos:
 - Procesos de vitrificación.
 - Procesos con polímeros termoplásticos.
 - Procesos de microencapsulación con polímeros orgánicos.
 - Procesos de macroencapsulación.

Los procesos físicos y térmicos son mucho más costosos debido a la generación de calor o gran consumo de materiales poliméricos caros por lo que no se han tenido en cuenta en este trabajo. En la tabla 1.4 se muestran las principales ventajas e inconvenientes de los procesos E/S.

Tabla 1.4.- Ventajas e inconvenientes de los diferentes procesos E/S.

Proceso	Ventajas	Inconvenientes
Cemento	<ul style="list-style-type: none"> - Numerosos estudios y experiencia ⁽¹⁾ y ⁽²⁾ - Tolerantes a variaciones químicas del residuo ⁽¹⁾ - Relativo bajo coste ⁽¹⁾ 	<ul style="list-style-type: none"> - Vulnerable a lixiviados ácidos ⁽¹⁾ - Afectado por microorganismos ⁽¹⁾ - Aditivos, a veces, costosos ⁽¹⁾ - Aditivos para orgánicos ^{(4), (5), (6)} y ⁽⁷⁾ - Aumento de volumen excesivo ⁽³⁾
Cal	<ul style="list-style-type: none"> - Coste bajo ⁽¹⁾ y ⁽⁸⁾ - Química conocida ⁽¹⁾ - Válido para orgánicos ⁽²⁾ 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento de volumen ⁽¹⁾ - Problemas de fraguado y curado ⁽¹⁾ - Muy exotérmico, peligro de incendio ⁽⁸⁾ - Lixiviación de metales ⁽⁸⁾ - Resistencias mecánicas pobres ⁽⁹⁾
Puzolanas	<ul style="list-style-type: none"> - Para orgánicos ⁽¹⁰⁾ - Bajo coste ⁽²⁾ 	<ul style="list-style-type: none"> - Poca información de sus mecanismos y reacciones ⁽¹¹⁾
Fosfatos	<ul style="list-style-type: none"> - Bajo coste ⁽²⁾ - Bajo volumen ⁽²⁾ - Fácil aplicación ⁽²⁾ 	<ul style="list-style-type: none"> - No es válido para orgánicos ⁽¹²⁾
Termoplásticos	<ul style="list-style-type: none"> - Uso en radiactivos ⁽¹⁰⁾ - Baja lixiviación ⁽¹⁾ y ⁽³⁾ - Bajo volumen ⁽³⁾ - Totalmente inerte ⁽¹⁾ y ⁽³⁾ - Experiencia escasa ⁽³⁾ 	<ul style="list-style-type: none"> - Coste elevado en energía, equipamiento y mano de obra ^{(1), (3)} y ⁽¹⁰⁾ - Alta volatilización ⁽¹⁾ y ⁽¹⁰⁾ - Existen residuos incompatibles ⁽³⁾
Polímeros orgánicos	<ul style="list-style-type: none"> - Poca cantidad ⁽¹⁾ y ⁽¹⁰⁾ - Bajo volumen ⁽¹⁾ y ⁽¹⁰⁾ - Experiencia escasa ⁽³⁾ 	<ul style="list-style-type: none"> - Coste alto ⁽¹⁰⁾ - Peligro de incendio ⁽¹⁰⁾ - Volatilidad alta ⁽¹⁰⁾ - Algunos son biodegradables ⁽¹⁾
Encapsulación	<ul style="list-style-type: none"> - Lixiviación baja ⁽¹⁾ y ⁽³⁾ - Muy estable ⁽¹⁾ y ⁽³⁾ 	<ul style="list-style-type: none"> - Coste elevado de energía y materiales ⁽³⁾ - Algunos materiales son inflamables ⁽¹⁾ - Se requiere secado de residuos ⁽¹⁾

(1) (Andrés y Viguri, 1999). (2) (Conner y Hoeffner, 1998). (3) (CNIE, 1999). (4) (Conner, 1995). (5) (Conner y Smith, 1996b). (6) (Pollard et al, 1991). (7) (Hebatpuria et al, 1999a). (8) (Suárez, 1993b). (9) (Glasser, 1997). (10) (LaGrega et al, 1996). (11) (Mollah et al, 1995b). (12) (Conner, 1990).

1.- Introducción

En la tabla 1.5 se incluyen los diferentes tipos de residuos a los que se aplican los diversos tratamientos de E/S (Conner, 1990; LaGrega et al, 1996; Bueno et al, 1997; Andrés y Viguri, 1999).

Tabla 1.5.- Tipos de residuos susceptibles de E/S (Conner, 1990; LaGrega et al, 1996; Bueno et al, 1997; Andrés y Viguri, 1999).

Proceso	Residuos
Basados en cemento	Metales pesados, residuos inorgánicos con bajo porcentaje de orgánicos, residuos ácidos, oxidantes, sólidos orgánicos (salvo volátiles), residuos radiactivos
Basados en cal	Metales pesados, FeCl ₃ , sulfatos, residuos inorgánicos con bajo porcentaje de orgánicos, residuos ácidos, oxidantes, sólidos orgánicos (salvo volátiles), aceites, residuos radiactivos
Basados en puzolanas	Metales pesados, residuos inorgánicos con bajo porcentaje de orgánicos, residuos ácidos, oxidantes, sólidos orgánicos (salvo volátiles), residuos radiactivos
Basados en fosfatos	Metales pesados, residuos oxidantes
Otros procesos físico-químicos	Metales pesados, sulfatos, residuos inorgánicos con bajo porcentaje de orgánicos, residuos ácidos, oxidantes, sólidos orgánicos (salvo volátiles), residuos radiactivos
Termoplásticos	Metales pesados, residuos inorgánicos con bajo porcentaje de orgánicos, sales solubles, sólidos orgánicos (salvo volátiles), aceites, disolventes, residuos radiactivos y residuos de alta toxicidad no tratables por otros procesos.
Polímeros orgánicos	Sulfatos, haluros, algunas sales solubles, residuos ácidos, orgánicos no volátiles, residuos radiactivos
Encapsulación	Tóxicos muy solubles, sulfitos, sulfatos

A continuación se presentan los principales procesos de E/S según el aglomerante principal empleado.

- PROCESOS BASADOS EN CEMENTO

El tratamiento de E/S basado en cemento es un proceso químico que tiende a enlazar o complejar los compuestos de residuos peligrosos en formas estables insolubles (estabilización) y/o atrapar residuos dentro de una matriz cementante sólida (solidificación) (Pollard et al, 1991).

Este proceso y variaciones de él fue el primer sistema utilizado de E/S en residuos nucleares en los años 50. Desde entonces, el cemento Portland es el ingrediente más utilizado dentro de los procesos E/S (Conner y Hoeffner, 1998).

Además, hay que tener en cuenta los siguientes aspectos (Conner y Hoeffner, 1998):

- Elimina algunas variables de estudio en procesos E/S porque su composición es muy consistente.
- Se conocen las reacciones del cemento en el fraguado y el manejo y, más recientemente, en la fijación de metales.
- Buenos datos en el modelado de lixiviación.
- Se han realizado numerosos estudios.
- Los procesos con cemento Portland pueden emular muchas de las reacciones de los procesos puzolánicos.

En los procesos E/S con cemento, los metales se convierten en hidróxidos y/o silicatos insolubles dentro de la matriz. Por tanto, los principales mecanismos son la precipitación y el atrapamiento físico. Además, también puede adsorber otro tipo de compuestos en su superficie (Fuessle y Taylor, 1992).

Con el cemento, el agua del residuo reacciona químicamente para formar silicatos y aluminatos hidratados. La parte sólida del residuo actúa como agregado, aunque puede producir baja resistencia (Conner y Hoeffner, 1998).

1.- Introducción

El cemento Portland es una mezcla heterogénea de 5 compuestos principales con las siguientes composiciones (Pollard et al, 1991; Mollah et al, 1995b):

- Silicato tricálcico (C_3S): 50-70%.
- Silicato dicálcico (C_2S): 2-30%.
- Aluminato tricálcico (C_3A): 5-12%.
- Alumino-ferrita (C_4AF): 5-12%.
- Yeso: aproximadamente un 4%.

La superficie específica del cemento está en torno a 3.000-5.000 cm^2/g (Glasser, 1997).

Los compuestos de hidratación más importantes son los siguientes (Mollah et al, 1995b):

- Portlandita (CH): $Ca(OH)_2$, 20-25%.
- Silicato cálcico hidratado (C-S-H): $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, 60-70%.
- Otras fases sólidas: 5-15%.

El producto principal es el C-S-H de composición variable y su morfología depende de la relación calcio/sílice, de las condiciones del fraguado y de la relación agua/sólido (Mollah et al, 1995b).

Es muy importante la adición de agua apropiada. Se requiere una mínima cantidad de agua para que sea trabajable. Sin embargo, la adición de mucha cantidad de agua puede formar una capa de agua libre en la superficie del producto, disminuyendo su resistencia y aumentando la permeabilidad (Conner y Hoeffner, 1998).

Se puede seleccionar el tipo de cemento que favorezca las reacciones de cementación, evitando interferencias de compuestos incompatibles. Los tipos de cemento más habituales son (Bueno et al, 1997):

- Tipo I: cemento Portland común.
- Tipo II: cemento bajo en alúmina, moderadamente resistente a los sulfatos.
- Tipo III: cemento de fraguado rápido, de alta resistencia.

- Tipo IV: cemento de fraguado lento, para su empleo en grandes macizos.
- Tipo V: cemento muy bajo en alúmina, resistente a sulfatos.

Debido al coste y disponibilidad, el tipo I es el más utilizado para la solidificación de residuos (Bueno et al, 1997).

El principal problema de los procesos E/S con cemento Portland son los efectos que producen numerosos compuestos en las reacciones del cemento. En la tabla 1.6 están recogidos algunos de estos efectos.

Los procesos más comunes que utilizan cemento en sistemas E/S son:

- Cemento Portland solo.
- Cemento Portland/silicatos.
- Cemento Portland/cenizas volantes.
- Cemento Portland/polvo de horno de cal o cemento.
- Cemento Portland/otros aditivos, como adsorbentes, surfactantes, plastificantes, etc.

El proceso cemento Portland/silicatos se basa en las reacciones entre los silicatos solubles y el cemento para producir una matriz sólida. Se utiliza mucho en los iones metálicos para producir silicatos insolubles (Conner y Hoeffner, 1998).

Las cenizas volantes en el cemento Portland se utilizan como sustitución en hormigones, reemplazando al cemento en un 25-35% (Conner y Hoeffner, 1998).

El polvo de horno de cal o de cemento se puede utilizar como aditivo al cemento Portland o junto con otros aditivos puzolánicos para formar una matriz sólida.

Además, se utilizan numerosos aditivos, en función del residuo y de las necesidades de cada caso, ya sea mejorar las propiedades físicas del producto, como mejorar la inmovilización de los contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos.

Tabla 1.6.- Efectos de los diversos compuestos en la hidratación del cemento.

Compuesto/s	Efecto/s	Referencia/s
Sales metálicas	Algunas retardan el fraguado.	Conner y Hoeffner, 1998
Sales de Mg, Sn, Zn, Cu y Pb	Reducen la resistencia.	Conner y Hoeffner, 1998
Sales de Na y K	Aumentan el pH. Interfieren en hidratación de C ₃ A. Aceleran a bajas concentraciones y retardan a altas.	Conner y Hoeffner, 1998; Stegemann y Buenfeld, 1999
Silicato sódico	Acelerador del fraguado. Consume el exceso de agua y puede formar gel de sílice.	Stegemann y Buenfeld, 1999
Carbonatos alcalinos	Retardan el fraguado. Producen thaumasita en lugar de ettringita.	Stegemann y Buenfeld, 1999
MgO y MgSO ₄	Destruyen la matriz.	Stegemann y Buenfeld, 1999
Sulfatos	Aceleran o retardan. Forman yeso en lugar de ettringita.	Trussell y Spence, 1994; Stegemann y Buenfeld, 1999
Cloruros	Destruyen la matriz. Hacen más susceptible el ataque por sulfatos.	Trussell y Spence, 1994; Stegemann y Buenfeld, 1999
Sales solubles de Cr	Aceleradores. Disminuyen la resistencia.	Stegemann y Buenfeld, 1999
ZnSO ₄	Por el efecto de los dos (catión y anión) aceleran o retardan en función de la concentración, incluso puede inhibirse la hidratación del cemento.	Stegemann y Buenfeld, 1999
Cinc	Retardador.	Taylor y Fuessle, 1994; Trussell y Spence, 1994
Plomo	Retardador.	Taylor y Fuessle, 1994; Trussell y Spence, 1994
Orgánicos	Alteran el fraguado y las reacciones. Retardan y forman enlaces más débiles. Fenol retarda y disminuye la resistencia.	Pollard et al, 1991; Trussell y Spence, 1994; Conner y Hoeffner, 1998; Stegemann y Buenfeld, 1999

Algunas de las aplicaciones industriales o de campo más destacables de los procesos E/S con cemento Portland se muestran en la tabla 1.7.

Tabla 1.7.- Aplicaciones de los procesos E/S con cemento.

Residuo	Otros aditivos	Proceso	Referencia
Lodos aceitosos	Cal, cenizas, bentonita	Banco	Kelly y Diethelm, 1996
Orgánicos y metales	Carbón activo, cenizas	In situ	Siegrist et al, 1996
Orgánicos y metales	Cenizas, arcillas, carbón	In situ	Lawson et al, 1996
Relleno seco, Pb, Cd	Silicatos	Patente	LaGrega et al, 1996
Lodos metálicos	Cenizas, silicatos, arcillas, específicos, adsorbentes		Barth et al, 1990
Zn	Silicato		Conner, 1990
Orgánicos (fenoles)	Silicato, cenizas, bentonita		Conner, 1990
Fenoles y metales	Cenizas y carbón activo	Patente	Stablex, 1979
PCBs, orgánicos volátiles y metales	Arcillas organofílicas	Patente IWT	Stinson y Sawyer, 1989
Lodos y polvos de fundición	Arenas de fundición, cal	Industrial	Van Note et al, 1985
Residuos siderúrgicos	Cal, cenizas, PVC	Planta piloto	Troyano y Salvador, 1996
Suelos	Cal	Patente	Gunther, 1999
Suelos mixtos	Superplastificantes	Patente	Shendy et al, 1999
Suelos con metales y orgánicos	Cenizas, carbón activo	Patente	Fleming y Channell, 1997
Residuos peligrosos y poco radiactivos	Silicato, escorias, cenizas, polvo de horno	Patente	Weszely, 1996
Residuos (asbestos)	Arenas	Patente	Huston y Daugherty, 1989
Residuos con Hg	Polvo de cemento, sulfuro	Patente	Ader et al, 1989
Radionucleidos	Superplastificantes (lignosulfonatos y otros)	Patente	Allen, 1996

- PROCESOS BASADOS EN CAL

Originalmente se utilizaba para neutralizar aguas residuales ácidas y precipitar metales antes de la descarga. Más recientemente, la cal se utiliza para procesos E/S de residuos con aceites y alquitranes (Conner y Hoeffner, 1998), así como otros residuos orgánicos e inorgánicos (Conner y Smith, 1996a y b; Kelly y Diethelm, 1996; Jones Chemicals, 1997; Sarritzu, 1999; Yost y Pal, 1999).

La alta superficie específica y las cavidades internas de la cal hacen que se adsorban gran cantidad de compuestos orgánicos. Eventualmente, el agua penetra en la superficie hidrófoba del óxido de calcio, reacciona con él según una reacción exotérmica y fractura el material en partículas muy pequeñas (Conner y Hoeffner, 1998). Por otro lado, la cal, al reaccionar con el residuo, puede dar lugar a silicato cálcico, aluminato cálcico o alumino-silicato cálcico hidratado (LaGrega et al, 1996).

También se pueden utilizar numerosos aditivos para mejorar la inmovilización o las propiedades del producto formado.

Otro proceso utilizando cal es el denominado “cal modificada”. Este proceso se ha desarrollado específicamente para la estabilización de residuos orgánicos. Un ejemplo es la cal modificada por la adición de ácido esteárico formando un producto en forma de polvo seco repelente al agua (hidrofóbico) (LaGrega et al, 1996).

En los procesos E/S con cal hay que tener en cuenta los siguientes aspectos (Suárez, 1993b; Conner y Hoeffner, 1998):

- Son procesos muy exotérmicos por lo que hay que tener en cuenta la volatilización de orgánicos y el riesgo de incendio.
- Para bajar el nivel de carbono orgánico total de los lixiviados, a veces es necesario añadir relaciones cal/residuo de hasta 2/1.
- La cal no es totalmente útil en reducir la lixiviación de algunos metales debido al pH tan alto de sus lixiviados.

En la tabla 1.8 aparecen diferentes aplicaciones de los procesos con cal.

Tabla 1.8.- Aplicaciones de los procesos E/S con cal.

Residuo	Otros aditivos	Proceso	Referencia
Ácido, PCBs, dioxinas	Polvo de horno	In situ, real	LaGrega et al, 1996
Pb	Cenizas volantes		Conner, 1990
Zn	Cenizas volantes		Conner, 1990
Orgánicos	Cenizas volantes		Conner, 1990
Aceitosos, hidrocarburos, lodos de petróleo	Aditivos específicos		Conner, 1990
Residuos de petróleo	Cenizas volantes	Patente	Chestnut et al, 1985
Lodos con Cd	No	In situ	Jones Chemicals, 1997
Polvo de horno de arco eléctrico	Escorias, humo de sílice, metasilicato sódico	Piloto	Shi et al, 1995
Lodos aceite de refinería	Cemento, polvo de horno, cenizas volantes, arcillas, sulfuro, arenas	Industrial	Morgan et al, 1984
Suelos	Humo de sílice y otros compuestos de sílice	Patente	Mckennon et al, 1994
Suelos con petróleo	Polvo de horno de cal	Patente	Fryer, 1993
Radiactivos y metales	Yeso, silicatos, alumbre, fosfatos	Patente	Pal et al, 1999

- PROCESOS BASADOS EN PUZOLANAS

Las puzolanas son un material que reacciona con la cal o el cemento en presencia de agua para producir un producto de cementación. Entre los materiales puzolánicos se encuentran las cenizas volantes, escorias de incineración y polvo de hornos de cemento. Las estructuras puzolanas resultantes se denominan aluminosilicatos amorfos (LaGrega et al, 1996).

1.- Introducción

Combinándolas con la cal, inicialmente se forma un gel no cristalino que después forma silicatos cálcico hidratados. Las reacciones, en general, son más lentas que con cemento y disminuyen la resistencia (Conner y Hoeffner, 1998).

La mayoría de las aplicaciones de las puzolanas, al igual que la estabilización con cemento, es para residuos de carácter inorgánico (LaGrega et al, 1996). Sin embargo, la adición de cal y puzolanas se ha utilizado también para materiales con orgánicos y metales con un coste muy barato (Suárez, 1993b). Se ha constatado que se puede usar sistemas cal/cenizas volantes para productos con porcentajes de orgánicos de hasta un 20% (Conner y Hoeffner, 1998).

En la tabla 1.9 se muestran una serie de aplicaciones de estos procesos.

Tabla 1.9.- Aplicaciones de los procesos E/S con puzolanas.

Residuo	Otros aditivos	Proceso	Referencia
Lodos con Cr, Pb y orgánicos	Cal	In situ	Barth et al, 1990
Lodos con sulfúrico y orgánicos	Cal	Banco	Barth et al, 1990
Lodos ácidos con Pb, Cr	Polvo de horno de cemento	Banco	Barth et al, 1990
Fenoles y metales	Cemento, carbón activo	Patente	Stablex, 1979
Lodos con orgánicos	Cemento, cal, arcillas, sulfatos, caucho, asfalto, adsorbentes de orgánicos	Patente	King, 1986
Polvo de acería	Cal, sulfato ferroso	Patente	Lynn et al, 1990
Fangos de pintura	Dolomita y polvo de horno		Turco y Zenobia, 1987
Metales y cianuros	Cal		LaGrega et al, 1996
Orgánicos	Cemento, cal, polvo de horno, sílice, caucho	Patente	Conner y Smith, 1996 ^a

- PROCESOS BASADOS EN FOSFATOS

Históricamente se utilizaban en el tratamiento de aguas como aditivos de estabilización para formar productos de baja solubilidad. Recientemente se usan en numerosos procesos de E/S (Conner y Hoeffner, 1998).

Normalmente se añade ácido fosfórico o sales de fosfato y para mejorar las propiedades físicas se pueden añadir materiales cementantes (Conner y Hoeffner, 1998).

El proyecto mejor ejemplificado comercialmente por su aplicación a un gran número de residuos es el “WES-PHix® Process” con 1-8% de ácido fosfórico (Conner y Hoeffner, 1998). Otros procesos industriales o de campo en los que se utilizan fosfatos se recogen en la tabla 1.10.

Tabla 1.10.- Aplicaciones de los procesos E/S con fosfatos.

Residuo	Otros aditivos	Proceso	Referencia
Pb	Cemento, silicatos y sulfuros		Conner, 1990
Metales pesados	Cal	Patente	Sarritzu, 1999
Metales pesados	Cemento, silicatos, Fe	Patente	Hunahashi et al, 1997
Materiales con Pb	Cal, yeso	Patente	Yost y Pal, 1999
Metales y PCBs	Cemento, cloruros, sulfatos, taninos y ácido pirolignoso	Patente	Eto y Sugihara, 1998
Metales pesados	Cemento, arcillas, aditivos	Patente	Ueshima et al, 1998

- OTROS PROCESOS DE E/S FÍSICO-QUÍMICOS

En la bibliografía se encuentra una gran variedad de procesos de E/S, sin embargo, la gran mayoría se basa en adiciones al cemento como aglomerante mayoritario. Algunos de los ejemplos de procesos físico-químicos de E/S no basados en cemento, cal, puzolanas o fosfato se muestran en la tabla 1.11.

Tabla 1.11.- Otros procesos físico-químicos de E/S.

Residuo	Aditivo	Referencia
Suelos con PCBs	Aditivo patentado, arcilla modificada orgánicamente y muestra de suelo profundo	LaGrega et al, 1996
Orgánicos (fenoles y otros)	Carbón activo, permanganato potásico, arcillas organofílicas	Conner, 1990
Fangos de empresas de automóviles (cromados, niquelados, fundición)	Patente	Tirssa, 1979
Cr	Sulfato de Fe	Kigel et al, 1994

1.3.3.- Procesos E/S de compuestos orgánicos o mezclas inorgánicos-orgánicos

Los residuos de base orgánica y acuosa con altos porcentajes de compuestos orgánicos en su composición, normalmente son incinerados o reciclados. Sin embargo, para menores concentraciones o cuando el residuo contiene una carga contaminante mixta (orgánica e inorgánica) esos métodos pueden no ser económicamente viables o adecuados (Conner, 1995; Conner y Smith, 1996b). Los procesos E/S para este tipo de residuos son una técnica muy aceptable debido principalmente a su bajo coste y simplicidad de operación (Conner, 1995; Vipulanandan, 1995; Hebatpuria et al, 1999a; Vipulanandan et al, 2000).

La utilización de procesos E/S se ha demostrado efectiva para reducir la movilidad de numerosos compuestos orgánicos (Conner, 1995; Vipulanandan, 1995; Conner y Smith, 1996a y b; Jun et al, 1997; Tuncan et al, 1997; Chang et al, 1999; Hebatpuria et al, 1999a y b; Shendy et al, 1999; Vipulanandan et al, 2000). Sin embargo, aun no se ha investigado suficiente por lo que es muy importante realizar estudios de E/S para residuos orgánicos o mixtos (orgánicos e inorgánicos). Actualmente está creciendo

enormemente la utilización de esta tecnología para este tipo de residuos. En la tabla 1.12 se observa la eficacia de los procesos E/S en los diferentes tipos de residuos.

Tabla 1.12.- Eficacia de los procesos E/S en función del tipo de compuesto (Andrés y Viguri, 1999).

Compuesto	Eficacia
Orgánicos volátiles, ya sean halogenados o no (COVs)	La inmovilización no es efectiva
Orgánicos halogenados semivolátiles	Eficacia demostrada
Orgánicos semivolátiles y no-volátiles, no halogenados	Eficacia demostrada
PCBs, pesticidas, dioxinas/furanos, cianuros orgánicos y orgánicos corrosivos	Debe estudiarse
Metales volátiles y no-volátiles	Eficacia demostrada
Asbestos	Eficacia demostrada
Radiactivos	Eficacia demostrada
Corrosivos	Eficacia demostrada
Cianuros	Eficacia demostrada
Reactivos oxidantes o reductores	Eficacia demostrada

Los procesos basados en cal o cemento son los más económicos y efectivos para el tratamiento de residuos inorgánicos o con bajos niveles de orgánicos. Cuando se utiliza cemento como agente aglomerante, es necesario añadir algún aditivo para poder llevar a cabo la E/S de los compuestos orgánicos. Uno de los principales problemas de la E/S con cemento en residuos orgánicos es el fraguado y la estabilidad química del mismo. Numerosos compuestos orgánicos impiden o retrasan el tiempo de fraguado (Hebatpuria et al, 1999b). Un ejemplo lo constituyen los fenoles, los cuales retrasan el fraguado y disminuyen la fuerza de compresión del cemento, incluso en bajas concentraciones (Pollard et al, 1991).

En la tabla 1.13 se muestran los diferentes efectos de interferencia de los compuestos orgánicos en el proceso de estabilización o solidificación.

Tabla 1.13.- Efecto de los compuestos orgánicos en la estabilización/solidificación (Freeman y Harris, 1995).

Compuesto	Efecto
Semivolátiles o HAPs	Pueden interferir en los enlaces residuo-cemento
Aceites y grasas	Disminuyen la fuerza de compresión y forman enlaces débiles residuo-cemento.
Fenoles	Disminuyen la fuerza de compresión.
Carbon, lignito	Problemas en el fraguado y en la fuerza de compresión.
Orgánicos no-polares (aceites, grasas, HAPs, PCBs)	Pueden impedir el fraguado y bajar la durabilidad del cemento.
Orgánicos polares (alcoholes, fenoles, ácidos orgánicos, glicoles)	Retardan el tiempo de fraguado y disminuyen la durabilidad del cemento.
Orgánicos clorados	Retardan el tiempo de fraguado y bajan la durabilidad del cemento.
Hidrocarburos alifáticos	Aumentan el tiempo de fraguado.

En los procesos E/S basados en cemento, la inmovilización de los compuestos orgánicos puede darse por (Conner y Hoeffner, 1998):

- Volatilización para los orgánicos volátiles.
- Reacciones que destruyan o alteren los compuestos.
- Procesos físicos de adsorción.

Las reacciones de hidratación del cemento son normalmente exotérmicas, típicamente la temperatura es de 30 a 40°C en tiempos cortos de curado. Por tanto, hay que prestar especial atención a los compuestos orgánicos volátiles que pueden originar escapes de gases tóxicos a la atmósfera (Wiles y Barth, 1992).

Según la U. S. EPA, la inmovilización es apropiada generalmente como tratamiento alternativo sólo para materiales con compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos semivolátiles o no-volátiles (Conner, 1995; Conner y Hoeffner, 1998).

Los procesos químicos o reacciones que pueden tener lugar a las temperaturas y presiones de trabajo y en disolución acuosa son los siguientes (Conner, 1990; Conner y Lear, 1991; Conner y Smith, 1996b): reacciones de hidrólisis, procesos de oxidación, procesos de reducción y formación de compuestos. En la tabla 1.14 se muestran algunos de los productos y reactivos de las diferentes reacciones (Conner y Lear, 1991; Conner y Smith, 1996b).

Tabla 1.14.- Ejemplos de productos y reactivos en las reacciones de compuestos orgánicos en los procesos E/S con cemento.

Reacciones	Reactivos	Productos
Hidrólisis	$RX+H_2O$	$ROH+HX$
Oxidación	Fenol	CO_2+H_2O
Reducción	$Fe+2H_2O+2RCl$	$ROH+Fe^{+2}+2Cl^-+H_2$
Formación de compuestos	Ácido oxálico	Oxalato cálcico

En cuanto a los procesos físicos de adsorción, existen numerosos trabajos de la utilización de adsorbentes en los procesos E/S con cemento (Conner y Lear, 1991; Conner, 1995; Conner y Smith, 1996b; Hebatpuria et al, 1999a).

Los adsorbentes más utilizados son: carbón activo u otros adsorbentes, arcillas, cenizas volantes u otros aditivos puzolánicos.

El carbón activo se muestra como el aditivo más eficaz de los diferentes adsorbentes. Sin embargo, su coste es elevado por lo que pueden usarse otro tipo de adsorbentes de características similares como son las gomas neumáticas (Hebatpuria et al, 1999a). La adición de orgánicos en carbón activo es un proceso complejo que incluye interacciones dispersivas, enlaces de hidrógeno, quimisorción y polimerización superficial (Hebatpuria et al, 1999b).

Los materiales arcillosos pueden reaccionar con los metales pesados y los compuestos orgánicos (Jun et al, 1997; Viguri et al, 2001), principalmente mediante fenómenos de adsorción en su superficie.

1.- Introducción

Las cenizas volantes u otros aditivos puzolánicos en el cemento se utilizan fundamentalmente para convertir los metales pesados en compuestos más insolubles como hidróxidos o silicatos pero también pueden adsorber compuestos orgánicos en su superficie (Fuessle y Taylor, 1992).

En los procesos basados en cal, en muchos casos no es necesario añadir ningún aditivo al proceso. Sin embargo, hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones (Conner, 1990; Wiles y Barth, 1992; Suárez, 1993b):

- Los procesos con cal son muy exotérmicos, por tanto, los volátiles y muchos semivolátiles pueden desaparecer por volatilización.
- Los procesos con cal no son muy efectivos en el tratamiento de algunos metales. Por tanto, si el residuo tiene contaminación orgánica y metálica, deberán añadirse otra serie de aditivos que bajen el valor de pH tan alcalino que proporciona la cal.

El lodo de fundición, residuo objeto de este trabajo, es un residuo con un carácter potencial tóxico de origen orgánico e inorgánico además de un difícil manejo por su elevada humedad (alrededor de un 60%). Por tanto, se han llevado a cabo diferentes procesos E/S para su correcta gestión. Se ha utilizado la cal como elemento estabilizante del residuo para mejorar su manejo y reducir tanto la carga orgánica como inorgánica. Existen estudios anteriores que demuestran que este material inmoviliza compuestos orgánicos, además de metales pesados (Ruiz, 1998). Además, se ha utilizado el cemento Portland como aglomerante para ver el efecto de otros óxidos en el residuo y plantear la posibilidad de la solidificación, además de la estabilización del mismo y conseguir un valor de pH no tan alcalino en los lixiviados. No se han utilizado otros tipos de aglomerantes aplicable a contaminantes orgánicos debido al coste tan elevado de éstos (LaGrega et al, 1996; Andrés y Viguri, 1999; CNIE, 1999).

En este trabajo, en primer lugar se ha realizado una búsqueda bibliográfica de los diferentes aditivos utilizados en los procesos basados en cemento y/o cal, tanto para residuos orgánicos, inorgánicos o mixtos. En el anexo I se muestran los resultados obtenidos de dicha búsqueda de forma más completa, mientras que en la tabla 1.15 se recogen los diferentes aditivos más utilizados en los procesos E/S con cal o cemento

en función de los compuestos que puede tener el residuo al cual se aplican. En el exponente se indica el aglomerante principal utilizado (cal o cemento).

Tabla 1.15.- Aditivos utilizados en los procesos E/S con cal y/o cemento.

Aditivo	Residuo
Agregados ^{Cal, Cemento}	Metales, orgánicos y asbestos.
Cal (en todas sus formas) ^{Cemento}	Metales y orgánicos
Cenizas (principalmente volantes) ^{Cal, Cemento}	Metales, orgánicos y otros inorgánicos
Arcillas ^{Cemento}	Metales, orgánicos, radiactivos y otros
Escorias ^{Cal, Cemento}	Metales, ácidos, bases, fluoruros
Yeso (natural, fosfoyeso,...) ^{Cal, Cemento}	Metales, fluoruros, radiactivos y otros
Polvo de horno cal o cemento ^{Cal, Cemento}	Metales, orgánicos y radiactivos
Silicatos ^{Cal, Cemento}	Metales, orgánicos, radiactivos y otros
Fosfatos ^{Cal, Cemento}	Metales, orgánicos, radiactivos y otros
Sulfuros y azufre ^{Cal, Cemento}	Metales y cianuros
NaOH ^{Cal, Cemento}	Metales
Sales de hierro ^{Cal, Cemento}	Metales, cianuros, radiactivos
CaCl ₂ ^{Cemento}	Metales y orgánicos
Otras sales ^{Cemento}	Metales, orgánicos y cianuros
Ácidos (sulfúrico, fosfórico, ...) ^{Cal, Cemento}	Metales y orgánicos
Alúmina activa ^{Cemento}	Metales y cianuros
Carbón activo ^{Cemento}	Orgánicos
Caucho, asfaltos y gomas ^{Cemento}	Orgánicos
Latex, PE, PVC y otros polímeros ^{Cemento}	Metales
Poliéster insaturado ^{Cemento}	Metales y cianuros
Naftalenos, sulfonatos, melamina y lignosulfonatos (superplastificantes) ^{Cemento}	Orgánicos y radiactivos
Polímero estireno, acrílico, sulfónico o fosfónico ^{Cemento}	Metales, orgánicos y otros inorgánicos
Resinas intercambiadoras de iones ^{Cemento}	Metales y cianuros
Resinas epoxi, polimerizables y acrílicas ^{Cemento}	Metales y orgánicos

1.- Introducción

En las figuras 1.8 a 1.13 se han representado los diferentes tipos de residuos (metales, cianuros, radiactivos, orgánicos y mixtos) y los aditivos utilizados en los procesos E/S con cal y/o cemento en función de las referencias bibliográficas encontradas para cada uno de ellos.

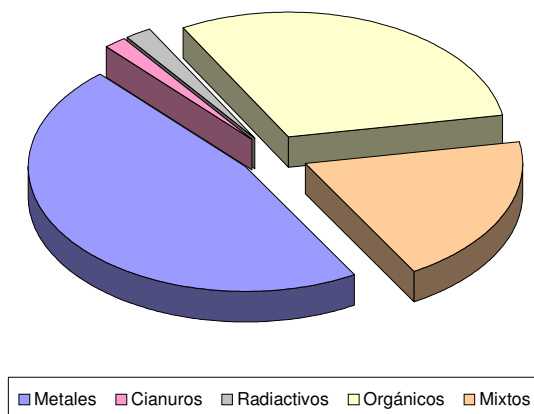


Figura 1.8.- Tipos de residuos utilizados en los procesos E/S con cal y/o cemento.

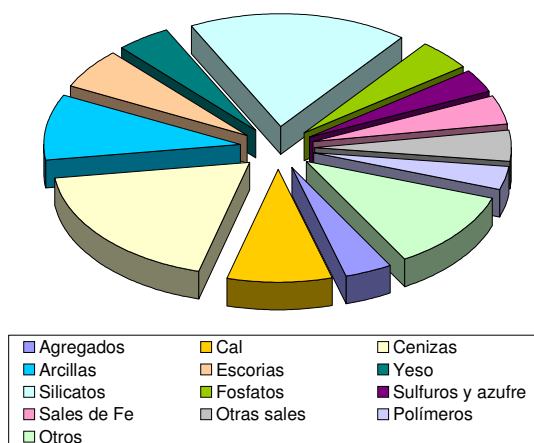


Figura 1.9.- Tipos de aditivos utilizados en los procesos E/S para residuos metálicos.

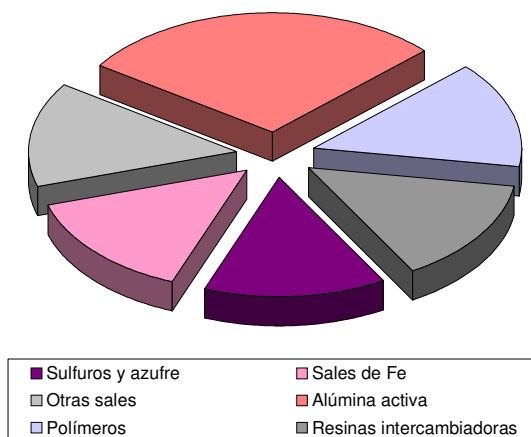


Figura 1.10.- Tipos de aditivos utilizados en los procesos E/S para residuos cianurados.

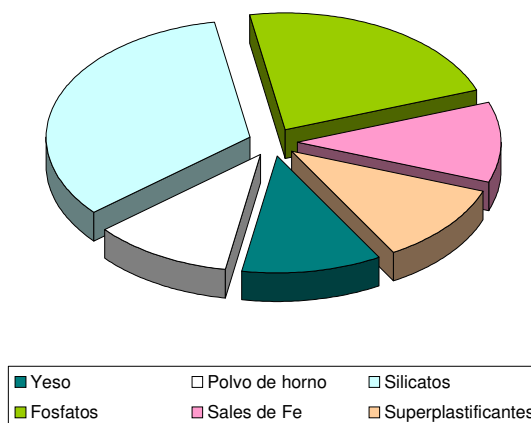


Figura 1.11.- Tipos de aditivos utilizados en los procesos E/S para residuos radiactivos.

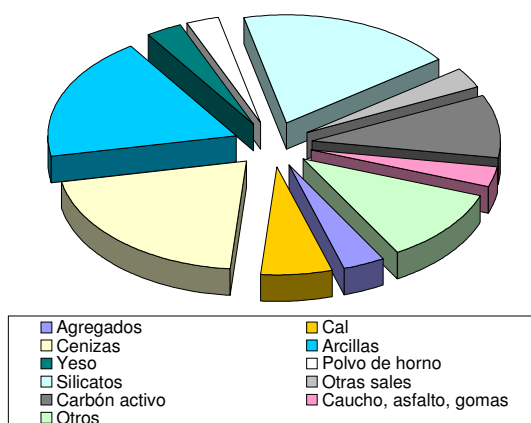


Figura 1.12.- Tipos de aditivos utilizados en los procesos E/S para residuos orgánicos.

1.- Introducción

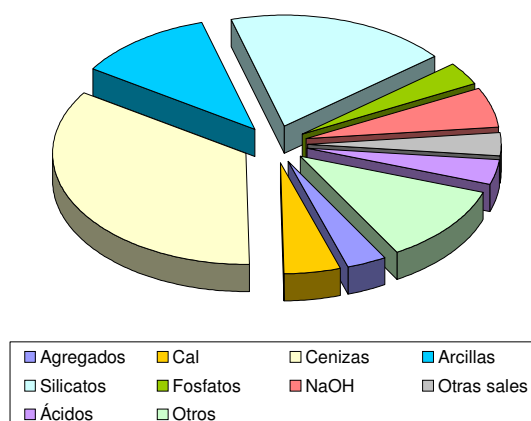


Figura 1.13.- Tipos de aditivos utilizados en los procesos E/S para residuos mixtos.

De la figura 1.8 se deduce que los residuos más utilizados en los procesos E/S con cal y/o cemento son los residuos metálicos, como se ha mencionado anteriormente y, posteriormente, los orgánicos o mixtos (orgánicos y metálicos).

Los aditivos más utilizados para residuos metálicos (figura 1.9) se basan en puzolanas (cenizas y silicatos), arcillas y cal. Además, se utilizan otros aditivos como escorias, yeso, sulfuros o azufre, sales (principalmente de hierro), polímeros y agregados (básicamente arenas). En todos los casos (excepto los polímeros y arcillas) los aditivos se utilizan para obtener un valor de pH alcalino donde los metales estén inmovilizados en forma de hidróxidos o carbonatos poco solubles y/o reaccionar con los metales dando sustancias poco solubles como sulfuros o silicatos. Los polímeros se utilizan para encapsular el residuo y las arcillas como adsorbentes.

En la figura 1.10 se recogen los aditivos utilizados en el caso de cianuros, las reacciones de inmovilización se basan en la formación de especies menos solubles (normalmente complejos) o encapsulación (polímeros) o adsorción (resinas) de dichos elementos tóxicos.

Los procesos E/S basados en cal o cemento para residuos radiactivos no se utilizan mucho. Los métodos de E/S más utilizados en estos residuos son los físicos y térmicos. Sin embargo, si se utiliza un proceso con cal o cemento, los aditivos utilizados se basan en formar complejos insolubles y generar una estructura estable (figura 1.11).

Los aditivos más utilizados en residuos orgánicos o mixtos son los siguientes (figuras 1.12 y 1.13):

- Silicatos (principalmente humo de sílice por ser un subproducto).
- Cenizas volantes como puzolanas para reaccionar con la cal o cemento y dar un valor de pH adecuado para la inmovilización y como adsorbentes para orgánicos.
- Arcillas, modificadas o no, para adsorber tanto metales como compuestos orgánicos.
- Cal para dar un valor de pH alcalino.
- Carbón activo, principalmente para orgánicos por ser un gran adsorbente de este tipo de compuestos.

Teniendo presente los resultados de la revisión bibliográfica, los aditivos seleccionados en el desarrollo de formulaciones de E/S basadas en cemento o cal para el residuo objeto de estudio, lodo de fundición, han sido los siguientes:

- Finos de arenas de fundición.
- Carbón activo.
- Negro de humo.
- Lignosulfonato.
- Humo de sílice.

El carbón activo y el negro de humo se utilizan fundamentalmente para adsorber los compuestos orgánicos solubles (Siegrist et al, 1993; Conner, 1995; Conner y Smith, 1996b; Bóta et al, 1997; Fleming y Chanell, 1997; Hebatpuria et al, 1999a y b). En estudios anteriores se ha visto que el carbón activo es el mejor adsorbente pero tiene el inconveniente de su coste tan elevado (Hebatpuria et al, 1999a). El negro de humo, sin embargo, se puede utilizar como adsorbente y su coste es muy pequeño por ser un subproducto.

Los finos de arenas de fundición se adicionan para mejorar la mezcla ya que actúa como material abrasivo para eliminar principalmente la cal que se pega en las paredes y las paletas de la mezcladora, para amortiguar el pH tan alcalino de la cal y el cemento, para adsorber compuestos orgánicos en su parte carbonosa (IHOBE, 1998)

1.- Introducción

y para mejorar las propiedades físicas de la mezcla como un aporte de sílice y alúmina. Además, los finos de arenas de fundición es un residuo que se genera en la actividad de fundición y, la deposición en conjunto con el lodo de fundición, soluciona un doble problema.

Los lignosulfonatos también se han utilizado ampliamente como agentes plastificantes en el cemento, principalmente para mejorar las propiedades físicas, aunque también en la inmovilización de compuestos tóxicos (Allen, 1996; Lu et al, 1996; Mollah et al, 1995a, 1999 y 2000).

El humo de sílice es un subproducto en los procesos de fundición de metal silicio y aleaciones de ferrosilicio (Shin y Jun, 1995; ACI, 1996; Jun et al, 1997). La estructura amorfa del humo de sílice, el alto contenido en silicio (más del 75%) y la gran superficie específica (unos 20m²/g) hacen que sea un reactivo muy utilizado en procesos con cal o cemento (Fuessle y Taylor, 1992; Shin y Jun, 1995; ACI, 1996; Jun et al, 1997; Alaejos y Fernández, 1999). Las propiedades que mejora el humo de sílice son:

- Propiedades físicas (Ozyildirim, 1993 y 1994; Ozyildirim y Halstead, 1994; ACI, 1996; Huang, 1997; Salas et al, 1997; Waller et al, 1997; Khalil, 1999).
- Inmovilización de metales como Se, Cr, Pb, As (Fuessle y Taylor, 1992; Shin y Jun, 1995; Balzamo et al, 1996; Rudin, 1996; Akhter et al, 1997).
- Inmovilización de orgánicos (Shin y Jun, 1995; Jun et al, 1997).
- Resistencia a ataques del producto (ACI, 1996; Huang, 1997; Alsayed, 1998).

1.4.- COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DEL RESIDUO E/S EN CONDICIONES DE VERTIDO

El destino final del residuo gestionado es función de las características finales de los sólidos obtenidos. En la gestión de los lodos de fundición, el destino final es el vertido del lodo de fundición estabilizado/solidificado, por resultar la vía mejor económicamente, en la actualidad.

El estudio del comportamiento del residuo estabilizado/solidificado en el vertedero se hace indispensable por su incidencia en el suelo, las aguas subterráneas y la atmósfera, puesto que éstos son los medios potenciales de la transferencia de contaminación.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento del lodo de fundición E/S, se han llevado a cabo diferentes ensayos físicos, químicos y biológicos basándose en las normativas existentes y en estudios previos de aproximación a las condiciones de vertido en diferentes escenarios.

1.4.1.- Limitaciones de vertido. Normativas

Las normativas de residuos vigentes en la Unión Europea no poseen límites de vertido. Para poder comparar los resultados obtenidos con límites legislados, se han utilizado propuestas de normativas y normativas existentes en Estados Unidos. A continuación se presentan las normativas consideradas para la evaluación ambiental del lodo de fundición gestionado.

Normativa Española

En España, la gestión de residuos está regulada por la Ley 10/1998 de Residuos, del 21 de Abril (BOE, 1998) y la de residuos tóxicos y peligrosos está regulada por la Ley de Residuos Tóxicos y Peligrosos, RTP, de 1986 (BOE, 1986).

En la figura 1.14 se presenta un esquema de las diferentes Normativas Españolas consideradas en este trabajo.

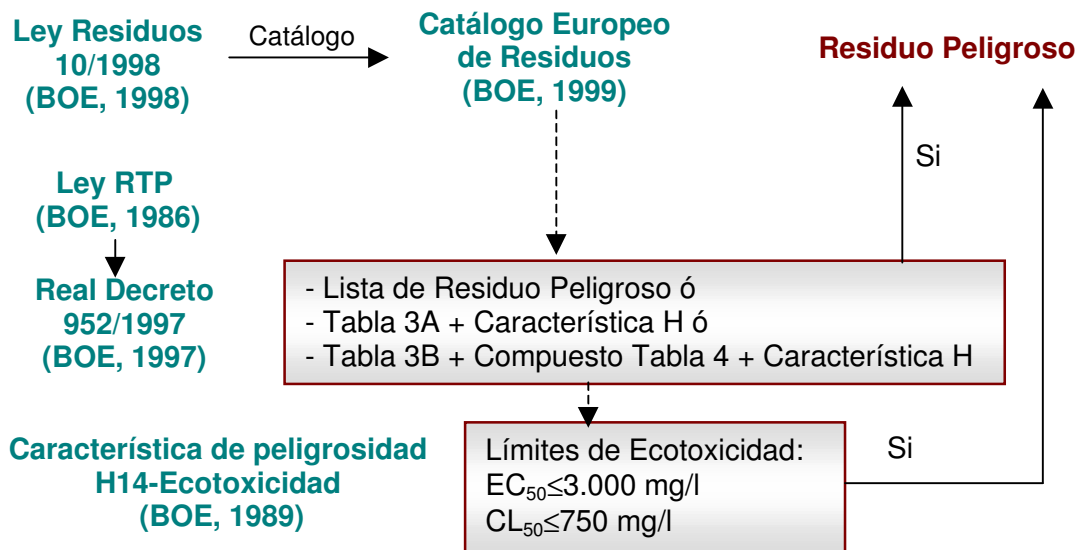


Figura 1.14.- Esquema utilizado basándose en las Normativas Españolas.

La ley de residuos tiene por objeto prevenir la producción de residuos, establecer el régimen jurídico de su producción y gestión y fomentar su reducción, su reutilización, reciclado y otras formas de valorización, así como regular los suelos contaminados, con la finalidad de proteger el medio ambiente y la salud de las personas.

En la ley se define residuo como “cualquier sustancia u objeto perteneciente a una de las categorías que se recogen en el catálogo y de la cual su poseedor se desprenda o del que tenga la intención de desprenderse”. Por otro lado, la Ley contempla categorías de residuos dadas por los códigos Q (BOE, 1998).

La Ley Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos (BOE, 1986) está desarrollada por el Real Decreto (BOE, 1997) y la Orden Ministerial (BOE, 1989). El Real Decreto determina si un residuo es peligroso (RP). Para ello, se realiza el siguiente esquema:

- Si figura en la lista de RP del anexo 2 catalogado según el CER (BOE, 1999).
- Si se encuentra en la tabla 3-A y tiene alguna característica de peligrosidad de la tabla 5.
- Si aparece en la tabla 3-B, contiene algún compuesto de la tabla 4 y alguna característica de la tabla 5.

La lista CER se refiere a todos los residuos, independientemente que se destinen a operaciones de eliminación o de valorización. El CER está destinado a ser una nomenclatura de referencia que sirva de terminología común en toda la Comunidad con el fin de aumentar la eficacia de las actividades de gestión de residuos. El CER está actualmente en vigor en España en la Resolución de 17 de Noviembre de 1998 (BOE, 1999). Para determinar si un residuo es peligroso, inicialmente se obtiene el número de catalogación del residuo a través del CER (BOE, 1999) y, posteriormente, se determina si es peligroso en la lista del anexo 2 del Real Decreto (BOE, 1997). Además, el residuo es peligroso si aparece en la lista de la tabla 3A y contiene alguna de las características de peligrosidad de la tabla 5 (códigos H) o si aparece listado en la tabla 3B, contiene algún compuesto de la tabla 4 (códigos C) y alguna característica de la tabla 5 (códigos H).

Las características de peligrosidad recogidas en el código H se determinan a partir de los métodos de caracterización que se proporcionan en la Orden Ministerial de 13 de Octubre (BOE, 1989). En concreto se refieren a la determinación de la inflamabilidad, corrosividad, reactividad, cualidad de cancerígeno, mutagénico o teratogénico y toxicidad. La realización de todas estas pruebas resulta difícil, cara y están directamente relacionadas con el origen del residuo, excepto la determinación de la toxicidad basándose en la característica de lixiviación según la cual, un residuo es tóxico y peligroso cuando *“los lixiviados obtenidos según los métodos de lixiviación EPTC y TLC, descritos en el apéndice III del anexo, presentan una CL_{50} a concentración inferior o igual a 750 mg/l, o una EC_{50} inferior o igual a 3.000 mg/l según los bioensayos homologados, Inhibición y Luminiscencia, descritos en el apéndice IV”*.

El principio del test de Inhibición se basa en la determinación de la concentración de lixiviado que en el transcurso de veinticuatro horas causa la inmovilización del 50% de la población de la *Daphnia Magna* expuesta bajo condiciones definidas. Según este ensayo, se considera que un residuo es tóxico si su lixiviado presenta una concentración letal media (CL_{50}) inferior o igual a 750 mg/l. El bioensayo de Luminiscencia utiliza la bacteria marina *Photobacterium Phosphoreum* que se caracteriza por su emisión de luz y su gran sensibilidad a una amplia variedad de sustancias tóxicas. La concentración efectiva de muestra que causa una disminución de luz del 50%, conocida como EC_{50} , se usa como indicador de medida de toxicidad. Según este bioensayo de Luminiscencia, se considera que un residuo es tóxico si su

1.- Introducción

lixiviado presenta una EC_{50} (15°C, 15 min.) inferior o igual a 3000 mg/l. Debido a su sencillez (no requiere realizar cultivos ni aclimatación de los organismos de ensayo, como en el caso de la Daphnia), las pequeñas cantidades de muestra que se requieren y la rapidez de su ejecución (aproximadamente cuarenta minutos) hacen que el ensayo de Luminiscencia resulte más cómodo frente al test de Inhibición para la determinación de la toxicidad de los lixiviados de residuos (Ibáñez, 1996). Ferrari y Férard (Ferrari y Férard, 1999a, b y c) observaron que los resultados de bioluminiscencia son muy adecuados y tienen mejor reproducibilidad que los datos obtenidos con otros ensayos biológicos. Por otro lado, la Orden Ministerial de 13 de Octubre de 1989, que recoge los métodos de caracterización, da libertad de elección entre los dos bioensayos.

Normativa Europea

En la figura 1.15 se recoge un esquema de las diferentes Normativas Europeas utilizadas.

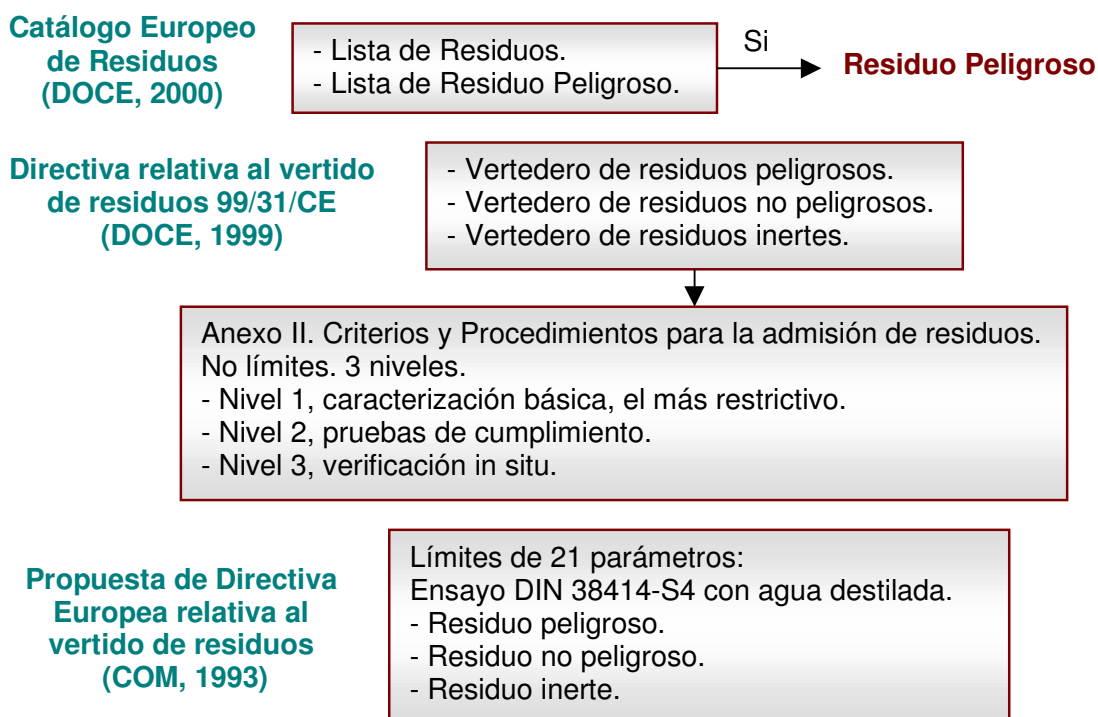


Figura 1.15.- Esquemas de las diferentes Normativas Europeas.

El Catálogo Europeo de Residuos y de Residuos Peligrosos está regulado en la CE por la Decisión de la Comisión de 3 de Mayo de 2000 (DOCE, 2000), que ha sustituido al Catálogo de 1994 introducido en la legislación española en 1999 (BOE, 1999).

A pesar del progreso de las nuevas tecnologías de gestión de los residuos industriales, la más aplicada sigue siendo el vertido. En este sentido, se ha establecido una Directiva relativa al Vertido de Residuos 99/31/CE (DOCE, 1999).

En dicha directiva, uno de los aspectos fundamentales es la clasificación de vertederos considerados: vertedero para residuos peligrosos, vertedero para residuos no peligrosos y vertedero para residuos inertes, que aceptarán los diferentes tipos de residuos: peligrosos, municipales y no peligrosos e inertes, respectivamente. En el anexo II de la propuesta se encuentran los criterios y procedimientos para la admisión de residuos.

La caracterización y pruebas generales de los residuos deberán basarse en la siguiente jerarquía de 3 niveles, siendo el nivel 1 el más restrictivo:

- Nivel 1. Caracterización básica. Consiste en averiguar el comportamiento, a corto y largo plazo, en lo que se refiere a la lixiviación y las propiedades características de los residuos, según métodos normalizados de análisis y de comprobación de comportamientos.
- Nivel 2. Pruebas de cumplimiento. Consiste en realizar pruebas periódicas, por métodos normalizados más sencillos de análisis y comprobación de comportamientos.
- Nivel 3. Verificación in situ. Consiste en métodos de comprobación rápida para confirmar si un residuo determinado es el mismo que ha sido sometido a pruebas de cumplimiento y que se describe en los documentos que acompañan a los residuos.

Actualmente la UE en el programa STM (Standards, Measurement and Testing) existe un grupo de trabajo de caracterización de residuos CEN/TC 292, cuyo objetivo es proponer diferentes ensayos en los tres niveles anteriormente citados. En el nivel 1 de caracterización básica se ha desarrollado una prenorma Europea, prENV 12920 la cual se encuentra actualmente desarrollada en la Norma Española Experimental UNE-

1.- Introducción

ENV 12920 (AENOR, 1999) por la que se evalúa la metodología para la determinación del comportamiento durante el lixiviado de residuos en condiciones específicas. En el nivel 2 se ha desarrollado otra prenorma Europea, prEN 12457 (CEN, 1999) basada en ensayos de lixiviación con agua destilada a diferentes relaciones líquido-sólido. También se está trabajando en el desarrollo de normas para el nivel 3.

En todas las normativas anteriores no existen límites de vertido. En este trabajo se han utilizado los límites de vertido de la Propuesta de Directiva Europea relativa al Vertido de Residuos de 1993 (COM, 1993). En ella, se propone como ensayo de lixiviación el que se recoge en la Norma Alemana DIN 38414-S4 (DIN, 1984b) basado en agua destilada, con algunas añadiduras y/o simplificaciones. Este ensayo es muy similar al propuesto en la prenorma prENV 12457. Basándose en este ensayo de lixiviación, se establecen los límites de 21 parámetros analíticos medidos en el lixiviado de dicho ensayo. En la tabla 1.16 se recogen los límites de estos 21 parámetros, y la interpretación de los mismos, para saber en que categorías de residuos nos encontramos:

- Los residuos cuya concentración en el lixiviado se encuentre dentro de la gama fijada para residuos peligrosos se considerarán como tales a efecto de vertido. En el caso de concentraciones de lixiviado superiores a los valores máximos fijados, los residuos peligrosos tendrán que tratarse antes de su vertido, salvo que sean compatibles con los residuos municipales para su eliminación conjunta, o, si no es posible el tratamiento, destinarse a un monovertedero.
- Los residuos cuya concentración de lixiviado no sea superior a los valores máximos fijados para los residuos inertes serán considerados como tales.
- Los residuos cuya concentración de lixiviado se sitúe entre los residuos inertes y el valor mínimo de los residuos peligrosos se considerarán como residuos no peligrosos.

Tabla 1.16.- Límites de la Propuesta Europea relativa a vertido de residuos (COM, 1993).

Parámetro	Residuo Peligroso	Residuo Inerte
pH	4 - 13	4 - 13
COT	40 - 200 mg/l	< 200 mg/l
Arsénico (III)	0,2 - 1,0 mg/l	< 0,1 mg/l
Plomo	0,4 - 2,0 mg/l	
Cadmio	0,1 - 0,5 mg/l	
Cobre	2 - 10 mg/l	El total de estos
Níquel	0,4 - 2,0 mg/l	Metales es de:
Mercurio	0,02 - 0,1 mg/l	< 5 mg/l
Cinc	2 - 10 mg/l	
Fenoles	20 - 100 mg/l	< 10 mg/l
Fluoruro	10 - 50 mg/l	< 5 mg/l
Amoniaco	0,2 - 1,0 gN/l	< 50 mg/l
Cloruro	1,2 - 6,0 g/l	< 0,5 g/l
Cianuro	0,2 - 1,0 mg/l	< 0,1 mg/l
Sulfato	0,2 - 1,0 g/l	< 1g/l
Nitrato	6 - 30 mg/l	< 3 mg/l
AOX	0,6 - 3,0 mg/l	< 0,3 mg/l
Solventes	0,02 - 0,1 mg Cl/l	< 10 µg Cl/l
Pesticidas	1 - 5 µg Cl/l	< 0,5 µg Cl/l
Sustancias lipofílicas	0,4 - 2,0 mg/l	< 1 mg/l

Actualmente, estos límites siguen estando en debate en los diferentes países miembros de la CE, sin llegar a un acuerdo. Esto es lo que se recoge del documento de trabajo de la reunión del 2 de Mayo del 2000 por el comité para la adaptación al progreso científico y técnico de la legislación sobre residuos de la UE.

1.- Introducción

Normativa U.S. EPA

La Agencia de Protección Ambiental, U.S. EPA, es la encargada de establecer los procedimientos que permitan identificar cuando un residuo es peligroso, para ello establece 3 criterios de peligrosidad (Ibáñez e Irabien, 1999):

- Cuando se trate de un residuo contenido en la lista de RCRA.
- Cuando presente alguna de las características de peligrosidad: corrosividad, reactividad, inflamabilidad y toxicidad.
- Cuando sea considerado por su generador como peligroso.

Las características de corrosividad, reactividad e inflamabilidad se basan en el origen del residuo. La característica de toxicidad es uno de los riesgos más importantes asociados a los residuos por la movilidad de contaminantes a las corrientes acuosas. La toxicidad se determina mediante aplicación de un ensayo de lixiviación y la caracterización química del lixiviado con unos límites que le otorgan la calificación de residuo peligroso o no peligroso.

El ensayo de lixiviación utilizado es el Procedimiento de Lixiviación Característico de Toxicidad, TCLP (Federal Register, 1986) propuesto por EPA en 1986, el cual reemplaza definitivamente al test anterior EP Tox en 1990 (EPA, 1990). Este test está basado en la lixiviación del residuo con un agente de lixiviación ácido y con 39 parámetros regulados (orgánicos e inorgánicos). Actualmente los límites regulados son los que se muestran en la tabla 1.17 (EPA, 1999).

Tabla 1.17.- Contaminantes característicos de toxicidad y niveles legales (EPA, 1999).

Contaminante	Nivel (mg/l)	Contaminante	Nivel (mg/l)
Arsénico	5,0	Hexaclorobutadieno	0,5
Bario	100	Hexacloroetano	3,0
Benceno	0,5	Plomo	5,0
Cadmio	1,0	Lindano	0,4
Tetracloruro de Carbono	0,5	Mercurio	0,2
Clordan	0,03	Metoxicloro	10,0
Clorobenceno	100,0	Metil-etil-cetona	200,0
Cloroformo	6,0	Nitrobenceno	2,0
Cromo	5,0	Pentaclorofenol	100,0
o-Cresol	200,0	Piridina	5,0
m-Cresol	200,0	Selenio	1,0
p-Cresol	200,0	Plata	5,0
2,4-D (Herbicida)	10,0	Tetracloroetileno	0,7
1,4-Diclorobenceno	7,5	Toxafeno	0,5
1,2-Dicloroetano	0,5	Tricloroetileno	0,5
1,1-Dicloroetileno	0,7	2,4,5-Triclorofenol	400,0
2,4-Dinitrotolueno	0,13	2,4,6-Triclorofenol	2,0
Endrin	0,02	2,4,5-TP (Herbicida)	1,0
Heptacloro	0,008	Cloruro de vinilo	0,2
Hexaclorobenceno	0,13		

1.4.2.- Comportamiento en función de la acidez del medio

Además de los ensayos normalizados, se ha considerado imprescindible estudiar el comportamiento del residuo estabilizado/solidificado bajo condiciones de acidez, utilizando un ensayo homologado que permita evaluar el comportamiento de la movilidad de los elementos tóxicos en medios de agresividad creciente (acidez).

1.- Introducción

Los ensayos de capacidad de neutralización ácida son tests utilizados para evaluar el comportamiento de lixiviación de los contaminantes del residuo en función del pH. Este aspecto resulta fundamental en elementos que, como los metales pesados, presentan una movilidad muy condicionada por el pH del fluido con el que se encuentran en contacto. Por tanto, es necesaria su evaluación con el fin de prever el comportamiento del material residual en escenarios propios de la co-deposición con residuos inertes y en el comportamiento frente a las lluvias ácidas.

Este tipo de ensayos de lixiviación a pH variable consiste en una serie de experimentos a los que se adiciona una cantidad creciente de ácido al fluido extractor, obteniéndose un pH al final del ensayo que abarca un amplio rango de valores para la misma muestra. En las diferentes fracciones se analizan los parámetros de interés.

El ensayo de neutralización utilizado en este trabajo se basa en la adición de ácido nítrico a las muestras mediante un ensayo homologado WTC (Wastewater Technology Center).

Además del pH del lixiviado, existen otros parámetros de importancia en el comportamiento en medio ácido: potencial de oxidación-reducción, conductividad y movilidad de metales. Numerosos autores han estudiado la importancia de estos parámetros en la neutralización ácida de diferentes residuos gestionados (Dusing et al, 1992; Bleiker et al, 1995; Coleman et al, 1997; Ludwing et al, 1997; Kamon et al, 2000): la conductividad indica el grado de movilidad total del residuo en el medio de lixiviación, el potencial redox puede influir enormemente en el tipo de compuestos lixiviables, incluso llegando a obtenerse compuestos más peligrosos como por ejemplo el Cr(VI) a partir de Cr(III) en condiciones fuertemente oxidantes y, por último, la movilidad de metales es un parámetro de gran interés por estar íntimamente relacionado con el potencial de peligrosidad del residuo sólido cuando es depuesto, es decir, vertido.