



## Capítol VI

# LIXIVIACIÓ AL LABORATORI



## VI. Lixiviació al laboratori

La major preocupació que comporta la possible utilització d'escòries d'incineració de residus sòlids urbans en l'àmbit de les carreteres consisteix en la potencial contaminació dels recursos hídrics a causa de la lixiviació de sals i de metalls pesants. L'objectiu dels tests de lixiviació en aquest estudi és fer una predicció del comportament ambiental de les escòries utilitzades en la construcció de carreteres. Els escenaris d'aplicació tenen marcs temporals de molts anys, mentre que els tests de laboratori són tan sols d'hores o dies. Així, per simular les condicions de camp esdevé necessari agilitar la dissolució. Hi ha diverses estratègies d'acceleració: introduir una agitació per promoure la transferència de massa del sòlid al líquid i/o utilitzar petites quantitats de residus amb grans volums de líquid perquè es dissolguin tots els constituents possibles (és a dir, operar a altes relacions L/S). L'agitació augmenta molt significativament la transferència de massa, d'un a dos ordres de magnitud més alts que els sistemes de percolació de flux i molts ordres de magnitud per sobre dels sistemes estàtics (Chandler et al., 1997). En el test de disponibilitat es pretén reproduir les condicions de lixiviació més desfavorables i, a més d'aquestes estratègies d'acceleració de la dissolució, es treballa amb la mostra polvoritzada, ja que una granulometria molt fina proporciona una superfície específica més elevada que entra en contacte amb l'agent lixiviant.

L'estudi de la lixiviació de les escòries és paral·lel al de la composició química i la mineralogia i, per tant, ha seguit el mateix procediment: inicialment s'ha fet la caracterització dels lixivians de les escòries de totes les plantes de Catalunya, alhora que s'ha subdividit totes les escòries (excepte les de Vielha) en les mateixes fraccions granulomètriques utilitzades anteriorment. En ambdós casos el test de lixiviació realitzat és el normatiu i requerit per l'Ordre del 15 de febrer de 1996 sobre valorització d'escòries del Departament de Medi Ambient, el DIN 38414-S4. En la fase següent s'ha reduït el nombre de plantes a tres, Tarragona, Mataró i Sant Adrià (segons criteris de qualitat a escala macroscòpica ja detallats al capítol III), de manera que es pot aprofundir més en el comportament respecte a la lixiviació mitjançant la realització de tres tests. Aquests tests són el NEN 7341, CEN 12457-2 i CEN 12457-3; els dos darrers estan ja aprovats pel Comitè de Normalització Europeu i s'espera que siguin incorporats a les legislacions ambientals de diversos països a curt termini. Aquests dos tests també s'han dut a terme paral·lelament sobre el tot-u de naturalesa calcària que s'ha utilitzat en la construcció

del tram experimental a fi de comparar les propietats de les escòries amb les d'un àrid convencional.

## VI.1 ESCÒRIES DE TOTES LES PLANTES: DIN 38414

---

### VI.1.1 LIXIVIATS DE LES ESCÒRIES TOT-U

#### VI.1.1.1 Conductivitat i pH

Els pH dels llixiviats de les escòries obtinguts seguint el test DIN 38414-S4 oscil·len entre 7.71 i 11.06, i els valors més habituals estan al voltant de 9 (Taula VI-1). Les escòries, doncs, confereixen als seus llixiviats un caràcter bàsic. En general, els valors més elevats corresponen a les escòries fresques, mentre que el material madurat té pH menys alcalins. La disminució del pH d'entre 0.70 a 1.50 està relacionada amb el procés de carbonatació dels hidròxids de calci presents inicialment. Els llixiviats de les escòries de Vielha són els que registren els pH menys bàsics, possiblement a causa de l'excés de matèria orgànica en procés de degradació. Els valors més alcalins corresponen a les escòries de Tarragona i Sant Adrià.

Taula VI-1. pH dels llixiviats de les escòries segons DIN 38414. nd: no disponible.

	<i>Tarragona</i>	<i>Mataró</i>	<i>Sant Adrià</i>	<i>Montcada</i>	<i>Malla</i>	<i>Girona</i>	<i>Vielha</i>
<i>fresca</i>	nd	nd	10.72	9.78	10.00	9.89	7.71
<i>envellida</i>	11.06	8.43	9.35	9.08	9.15	8.35	7.77

Les conductivitats dels llixiviats són força similars entre escòries de diverses incineradores (Taula VI-2). En general les dades oscil·len entre 2000 i 4000  $\mu\text{S/cm}$ , excepte el llixivat de l'escòria envellida de Vielha, que presenta un valor lleugerament inferior (1464  $\mu\text{S/cm}$ ).

Taula VI-2. Conductivitats dels llixiviats segons DIN 38414. nd: no disponible.

$\mu\text{S/cm}$	<i>Tarragona</i>	<i>Mataró</i>	<i>Sant Adrià</i>	<i>Montcada</i>	<i>Malla</i>	<i>Girona</i>	<i>Vielha</i>
<i>fresca</i>	nd	nd	2565	1996	4018	3812	3453
<i>envellida</i>	2783	2436	3037	2597	3611	3065	1464

#### VI.1.1.2 Composició química

Les concentracions iòniques en els llixiviats de les diferents escòries són molt diverses. Com s'ha exposat anteriorment, les concentracions dels elements majoritaris a les escòries són molt similars; per contra, als llixiviats els elements presenten variabilitats molt més elevades, i superen els dos ordres de magnitud. Aquest fet és indicatiu que el contingut d'un element sobre l'escòria sòlida no és en absolut el factor determinant en la quantitat que s'allibera al medi. D'altra banda, si en la composició química de les escòries s'han determinat més de 30

elements en concentracions superiors a 1 mg/kg, en els lixiviats obtinguts segons la norma DIN 38414 el nombre d'elements dels quals s'allibera més d'1 mg/kg és, comparativament, molt limitat. La composició química dels lixiviats de les escòries es pot estructurar en tres grups (Taula VI-3). El primer grup el constitueixen elements que conformen espècies més o menys solubles com sulfats i clorurs, que alliberen grans quantitats de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca, Na i K. Les emissions d'aquests elements oscil·len entre els 300 i 14000 mg/kg, aproximadament, i no mostren una relació directa amb el pH dels lixiviats.

Taula VI-3. Lixiviació segons DIN 38414-S4 (mg/kg).  $\sigma$ : desviació estàndard. \*concentracions anòmales.

	Tarragona	Mataró	Sant Adrià	Montcada	Malla	Girona	Vielha	Mitjana	$\sigma$
$\text{SO}_4^{2-}$	1752	8053	6898	7311	5701	12948	4802	7094	3910
Cl	5250	2713	4270	1342	7311	4190	2856	3992	2200
Ca	1234	2918	2292	2877	2256	3984	2074	2593	973
Na	3074	2308	2571	809	3734	1504	1438	2124	1.100
K	1741	707	288	436	2572	1161	986	1111	843
Al	637	98	352	447	628	303	13	352	376
$\text{NO}_3^-$	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100/396*	<100/396*	<100
Mg	2	16	3	16	10	63	186	48	69
Sr	7	13	35	12	10	12	8	14	13
Si	9	4	3	4	4	5	29	8	13
Fe	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1	10	<0.5/10*	<0.5
P	3	<0,3	1	3	1	1	9	3	5
Cu	7	8	1	1	3	1	1	3	2
B	0.1	3	2	2	2	4	5	3	2
Ba	1	1	4	1	1	1	1	1	2
Rb	2.1	0.6	0.4	0.4	3.5	1.5	0.7	1.3	1.2
Mn	0.1	0.05	0.01	0.1	0.02	0.1	1.8	0.4	0.9
Zn	1.3	0.2	0.8	0.5	0.3	0.3	0.6	0.5	0.4
Mo	1.1	0.4	0.3	0.3	1.2	0.4	0.3	0.5	0.4
Pb	1.1	0.2	0.3	0.4	0.1	0.5	0.4	0.4	0.4
V	0.04	0.4	0.3	0.2	1.0	0.2	0.2	0.4	0.4
Sb	0.1	0.5	0.2	0.5	0.5	0.4	0.6	0.4	0.2
W	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
Cr	0.2	0.04	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1
Ni	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1
Ti	0.3	0.03	0.6	0.2	0.04	0.1	0.4	0.2	0.3
Li	0.06	0.04	0.18	0.06	0.04	0.09	0.31	0.12	0.12
As	0.02	0.1	0.04	0.01	0.1	0.04	0.04	0.04	0.03
Ga	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2	0.03	0.01	0.10	0.09
Co	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	0.02	0.02
Th	0.05	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01
U	<0.01	0.08	0.02	0.01	0.05	0.03	0.03	0.03	0.02
Sc	0.01	0.03	0.40	0.02	0.03	0.02	0.05	0.09	0.22
Sn	0.05	<0.01	0.01	0.06	0.03	0.03	0.15	0.05	0.08
Cs	0.03	0.01	0.01	<0.01	0.06	0.05	0.01	0.03	0.02
Tl	0.01	0.02	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01
Bi	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01
Zr	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	<0.01
Cd	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01
Hf	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01

Tanmateix, sí que existeix, de fet, una relació entre la lixiviació de Ca i l'alcalinitat del lixiviat. S'ha calculat la quantitat de  $\text{Ca}^{2+}$  que estaria originàriament combinat amb el  $\text{SO}_4^{2-}$ : l'excés de  $\text{Ca}^{2+}$  restant d'aquest equilibri estaria en forma de portlandita i/o calç lliure (atès que la calcita, l'altra fase càlcica principal, és molt poc soluble). La Figura VI-1 mostra la correlació entre el pH dels lixiviats i el Ca que estaria en forma d'òxid o hidròxid; s'observa que aquesta espècie és la principal responsable de l'alcalinitat del lixiviat resultant. Addicionalment, s'han inclòs les dades de Querol et al. (2000) corresponents a cendres volants d'onze centrals tèrmiques espanyoles, sotmeses a un test de lixiviació d'una hora d'agitació amb una relació L/S de 50 L/kg. Malgrat les diferències en el procediment de lixiviació, granulometria, composició química i mineralogia entre ambdues tipologies de subproductes, les similituds quant al paper que desenvolupa l'(hidr)òxid de calci com a regulador de l'alcalinitat són evidents, la qual cosa suggereix que pot ser un tret comú a molts residus de naturalesa bàsica produïts en processos tèrmics.

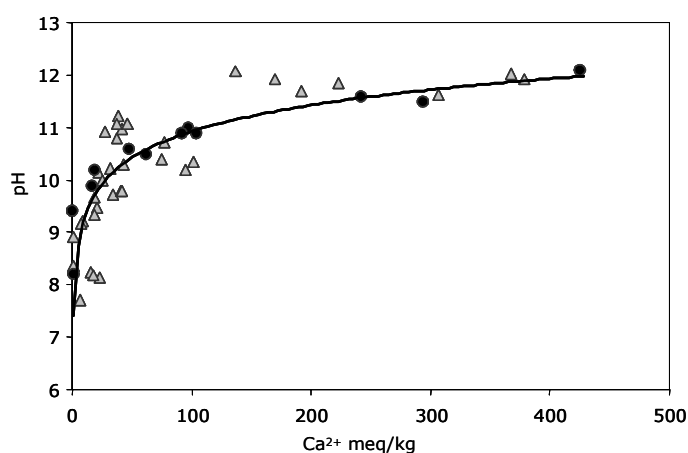


Figura VI-1. Correlació entre el contingut de  $\text{Ca}^{2+}$  que prové de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{CaO}$  lliure i el pH dels lixiviats. Els triangles corresponen a les dades de les escòries mostrejades l'any 2000, així com a les seves fraccions granulomètriques  $<2.5$  mm. Els cercles corresponen a les cendres volants de combustió de carbó estudiades per Querol et al. (2000).

Un segon grup constituït per Al, Mg, Si i Sr presenta percentatges extraïbles intermedis en relació amb aquest primer grup, entre 2 i 600 mg/kg. Els dos darrers no presenten cap tendència definida segons pH: el Sr es troba associat al Ca contingut a les sals (solubilitat poc variable en medi bàsic), i el Si tampoc no presenta solubilitats clarament condicionades pel pH (vegeu la Figura VI-2, núvol de punts). Només són destacables els 49 mg/kg lixiviat de les escòries fresques de Vielha (respecte als 8 mg/kg de la corresponent envellida, amb un pH molt similar). Les fraccions granulomètriques que registren més Si extraïble són algunes de Tarragona (10-25 mg/kg), així com les fraccions  $>20$  mm d'altres escòries (el Si es trobaria en espècies diferents). És sabut que la solubilitat de la sílice està molt influenciada pel pH del medi, però en aquest cas altres factors interferirien en el comportament previst.

La lixiviació de Mg mostra una clara correlació inversa amb el pH (Figura VI-2), motiu pel qual el rang de valors és ampli. Aquest comportament es manifesta també en totes les fraccions

granulomètriques. L'Al, però, té un comportament més complex, ja que la seva corba de solubilitat té forma de V amb el mínim al voltant de valors de pH 7-8 (Chandler et al., 1997; Eighmy et al., 1994; Sabbas et al., 2003), cosa que indica un comportament d'amfòter. En aquest estudi només s'ha pogut determinar la branca ascendent a pH creixent (Figura VI-2). És per això que les escòries de Vielha presenten lixiviacions més altes de Mg i més baixes de Al respecte als valors corresponents a la resta de plantes incineradores; aquesta anomalia es correlaciona amb un pH inferior a 8 que condiciona la solubilitat d'aquests elements.

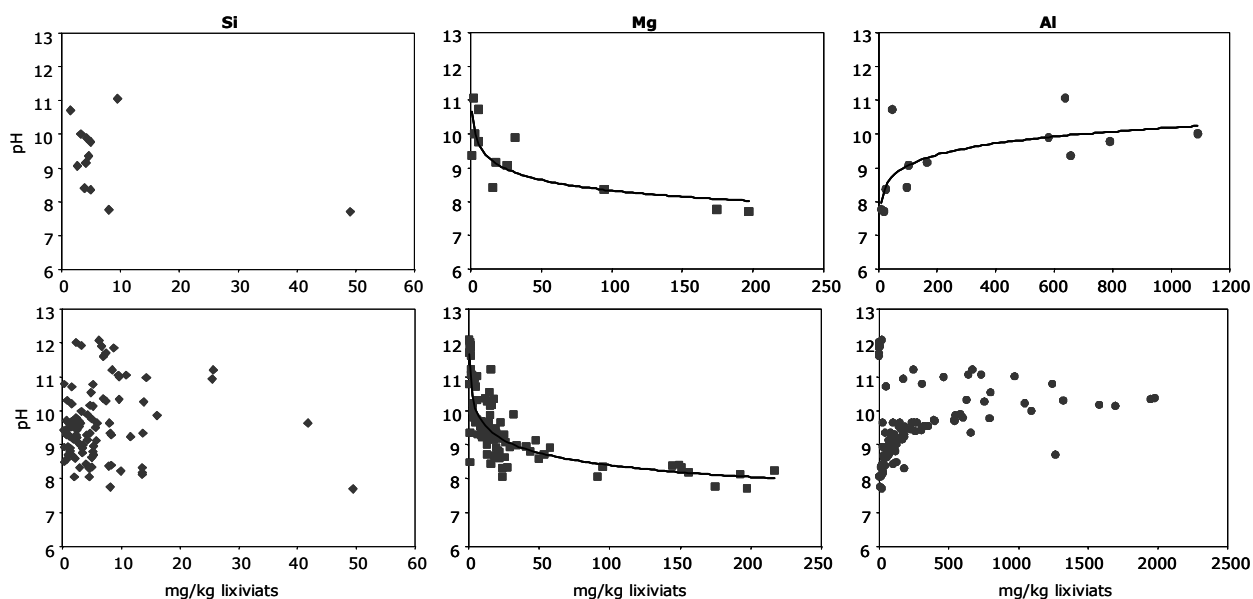


Figura VI-2. Concentracions lixiviables de Si, Mg i Al en funció del pH dels lixiviat. La fila superior recull les dades de les escòries de les set plantes incineradores de Catalunya. La fila inferior inclou les mateixes dades, representades juntament amb les corresponents a les fraccions granulomètriques en què s'ha subdividit el material. Es mostren les línies de correlació en cas de detectar tendències clarament definides.

Hi ha altres elements que són més mòbils a pH baix i que per tant presenten lixiviacions lleugerament superiors a les escòries de Vielha (les menys alcalines), com per exemple Fe i Mn. Els seus alliberaments, però, són més baixos i s'englobarien dins un tercer grup que inclou un nombre considerable d'elements dels quals es lixivien concentracions <10 mg/kg. Gran part d'aquests elements es troben en concentracions traça a les escòries, però Fe, Cu, Pb, Zn, Ba i P són abundants a les escòries (>1000 mg/kg). Malgrat que es presenten en concentracions elevades, són immòbils en les condicions d'assaig (pH lleugerament bàsic).

Tenint en compte les seves concentracions a les escòries (>100 mg/kg), també tendeixen a restar fixats Ti, Cr, Mn, Ni, Sn i B. Pel seu interès ambiental cal destacar les baixes concentracions alliberades d'elements com Cd, W, V, As, Co, U i Bi (la proporció extraïble rarament supera 1 mg/kg). El Mo manifesta una mobilitat superior a altres elements que es troben en concentracions similars a la mostra sòlida, com pot ser el Cd.

S'observa, doncs, que la lixiviació de les escòries està dominada per elements que conformen sals, que coexisteixen amb molts altres elements en concentracions molt baixes. En general els resultats obtinguts indiquen que les escòries tenen una bona qualitat pel que fa a la fixació

dels metalls que contenen. En principi aquesta afirmació es restringeix a les condicions del test DIN 38414, però val a dir que en aquest test el pH el defineix el material mateix, de manera que pot reproduir les condicions d'un escenari d'aplicació.

La legislació catalana regula la valorització d'escòries mitjançant diversos paràmetres, entre els quals figura la concentració de diversos elements als lixiviats obtinguts seguint el test DIN 38414, com ja s'ha comentat al capítol I. La comparació entre la concentració d'aquests elements als lixiviats de les escòries i els valors màxims admesos per l'Ordre sobre valorització d'escòries es recull a la Taula VI-4. Les dades sobre les escòries corresponen a les mostres recollides l'any 2000. S'observa que els valors són clarament inferiors als estipulats per l'Ordre, no tan sols la mitjana, sinó també els valors màxims que s'han determinat. En altres països les regulacions per a la utilització d'escòries són més estrictes, no tan sols quant al nombre d'elements, sinó en les concentracions màximes admissibles. A títol d'exemple s'han inclòs a la Taula VI-4 valors màxims admesos a Alemanya, referits també al test DIN 38414 (Chandler et al., 1997). Les concentracions mitjanes dels constituents complirien les prescripcions d'Alemanya llevat de clorurs i sulfats, amb fraccions lixiviables mitjanes lleugerament més elevades.

Taula VI-4. Comparació entre les concentracions d'alguns elements als lixiviats de les escòries segons DIN 38414-S4 i els valors màxims admissibles per l'Ordre sobre valorització d'escòries i la legislació alemanya (Chandler et al., 1997).

	<i>unitats</i>	<i>Ordre valoritz.</i>	<i>rang escòries</i>	<i>mitjana escòries</i>	<i>Alemanya</i>
<i>As</i>	µg/L	100	0.4-10	4.7	-
<i>Cd</i>	µg/L	100	≤1	0.2	4
<i>Cu</i>	µg/L	2000	68-801	282	500
<i>Cr total</i>	µg/L	100 (Cr VI)	2-54	12	40
<i>Pb</i>	µg/L	500	4-109	38	100
<i>Zn</i>	µg/L	2000	17-114	47	500
<i>Cl</i>	mg/L	-	80-792	399	250
<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	mg/L	-	175-1407	678	600
<i>Ni</i>	µg/L	-	6-57	15	40

Cal posar de manifest la relativa permissivitat de l'Ordre sobre valorització d'escòries, especialment per l'absència d'altres elements d'interès ambiental per als quals no s'ha establert restriccions, com poden ser Ba, Co, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, V o W.

## **VI.1.2 INFLUÈNCIA DE LA MIDA DE PARTÍCULA EN LA LIXIVIACIÓ SEGONS DIN 38414**

### **VI.1.2.1 Conductivitat i pH**

A la Figura VI-3 s'observa que, com calia esperar, hi ha una forta dependència de la mida de gra sobre la conductivitat dels lixiviats resultants. Els valors més alts es registren a la fracció <0.08 mm, i disminueixen brusquement a mesura que augmenta la mida de partícula fins a arribar als 5 mm; a partir d'aquesta mida les dades s'estabilitzen i romanen en els mateixos



nivells. Aquest comportament és comú a totes les escòries i indica que, com s'ha demostrat amb la conductivitat, les fraccions més fines tenen una especiació diferent, enriquida en sals solubles en més o menys mesura. Les fraccions <5 mm de les escòries de Sant Adrià confereixen als seus lixiviats les conductivitats més elevades, ja que el temperament amb aigua de mar proporciona una quantitat important de sals solubles. D'altra banda, en general els lixiviats de les fraccions més fines d'escòries fresques presenten conductivitats lleugerament superiors a les corresponents envellides.

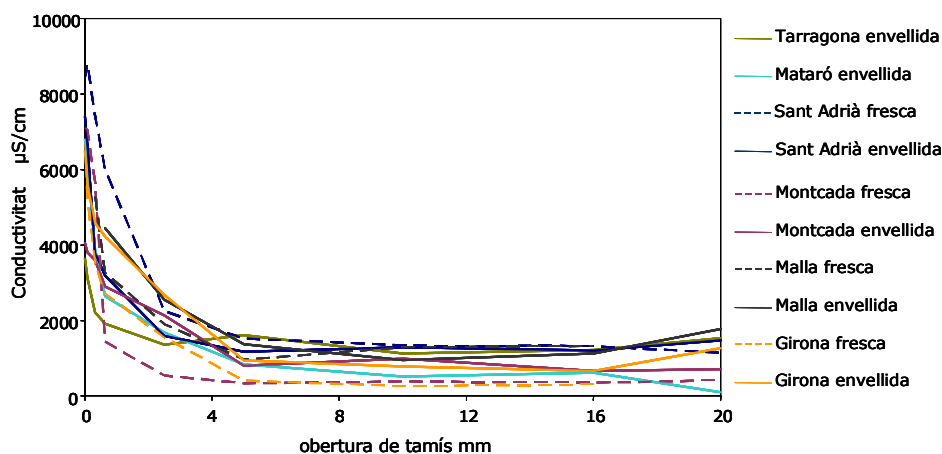


Figura VI-3. Influència de la mida de partícula de les escòries en la conductivitat dels lixiviats (segons DIN 38414) corresponents a cada fracció granulomètrica.

El pH dels lixiviats també experimenta algunes variacions segons la mida de partícula, però alhora està condicionat pel grau d'envelliment de les escòries, com es pot observar a la Figura VI-4. Les línies amb traç discontinu, corresponents a escòries fresques, tendeixen a donar pH més alcalins que les seves homòlogues envellides. Aquest desplaçament cap a pH menys bàsics de les escòries envellides és degut al fet que durant la maduració es produeix una carbonatació, així com la neoformació d'altres espècies, que disminueixen el pH del sistema i el desplacen cap a condicions més neutres.

La dependència del pH amb la mida de gra és especialment significativa en les fraccions <5 mm. Els pH més elevats s'atenyen en els lixiviats de partícules d'entre 0.08 mm i 2.5 mm. La major alcalinitat dels lixiviats d'aquesta fracció es manifesta de manera significativa a les escòries fresques de Sant Adrià i Montcada (com s'ha exposat al capítol IV, mitjançant l'observació al microscopi electrònic d'aquestes escòries s'ha detectat calç i portlandita, responsables del caràcter bàsic dels lixiviats resultants); en altres escòries, com les de Girona, aquest fet no és tan palès. A partir dels 2.5 mm els pH dels lixiviats es mantenen estables, fet que indica, com en el cas de la conductivitat, una especiació diferent. Finalment cal esmentar el lleuger augment de pH que experimenten els lixiviats de les partícules <16 mm d'algunes escòries. Les fraccions més grosses de les escòries contenen elevades proporcions de material ceràmic i àrids, dins els quals s'inclouen materials de construcció com formigó o morter, la trituració dels quals deixa al descobert superfícies fresques que contenen alguns hidròxids.

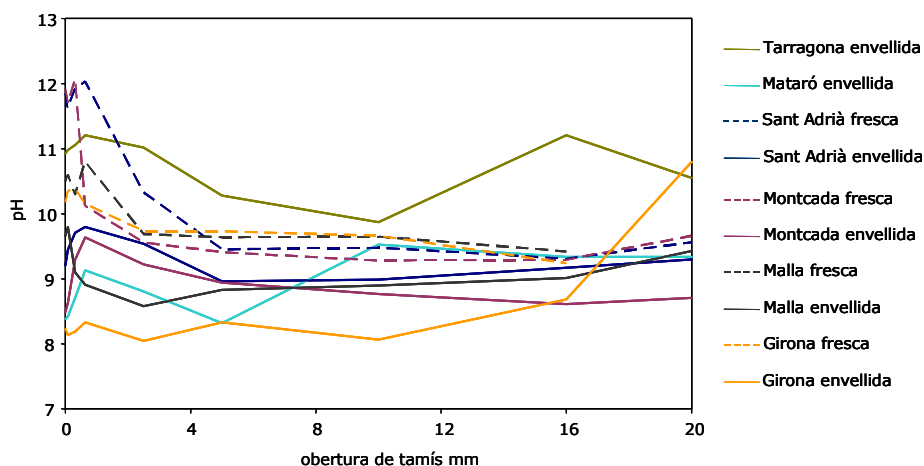


Figura VI-4. Influència de la mida de partícula de les escòries en el pH dels lixiviatos (segons DIN 38414) corresponents a cada fracció granulomètrica.

### VI.1.2.2 Composició química

Com en l'estudi de la composició química de les escòries, les mostres per als lixiviatos s'han subdividit en les mateixes fraccions granulomètriques (capítol IV). Per a cada element, la comparació de corbes de distribució de la concentració en l'escòria i en el lixiviat permet veure els canvis en l'especiació d'aquest element. La Figura VI-5 mostra la distribució de la concentració dels elements presents als lixiviatos, en mg alliberats de l'element per kg de mostra seca. Al marge d'algunes oscil·lacions puntuals, tots els elements presenten les mateixes pautes de distribució, amb alliberaments molt elevats a les fraccions més fines que disminueixen bruscament a mesura que augmenta la mida de partícula i s'estabilitzen a partir dels 5 mm. Les corbes són molt similars a les descrites per a la conductivitat dels lixiviatos (Figura VI-3) i indiquen que a les fraccions <5 mm tots els components són més solubles.

Aquesta major lixiviació seria producte d'un canvi en l'especiació dels elements cap a formes més solubles, cosa que afavoriria l'alliberament d'elements com Ca, S, Na, Sr o K. El Na constitueix un bon exemple per il·lustrar els canvis en l'especiació, en vista de la disparitat entre les morfologies de les corbes de distribució de la concentració a l'escòria (Figura IV-57) i al lixiviat. Seguint aquest criteri, altres elements experimentarien també un canvi en l'especiació en les fraccions més fines, per exemple Mg o Ni. En el cas del Mg, s'observa clarament que els majors alliberaments es correlacionen inversament amb el pH (Figures VI-4 i 5, corbes de Girona, Malla i Mataró envellides). En la resta d'elements, l'augment de la mobilitat a les fraccions fines pot ser producte de l'efecte sinèrgic de dos factors: una especiació diferent a les fraccions més fines i un pH més elevat dels lixiviatos d'aquestes, que afavoreix l'alliberament de certs elements. Aquest seria el cas d'elements amb comportaments d'amfòters com Pb, Zn i Al. En el cas del Cu, es deu fonamentalment a que tendeix a complexar-se amb lligands orgànics que es concentren a les fraccions més fines. Finalment hi ha un altre grup d'elements, com Cr i Mo, que formen espècies oxianioniques i poden veure augmentada la solubilitat cap a pH bàsics.

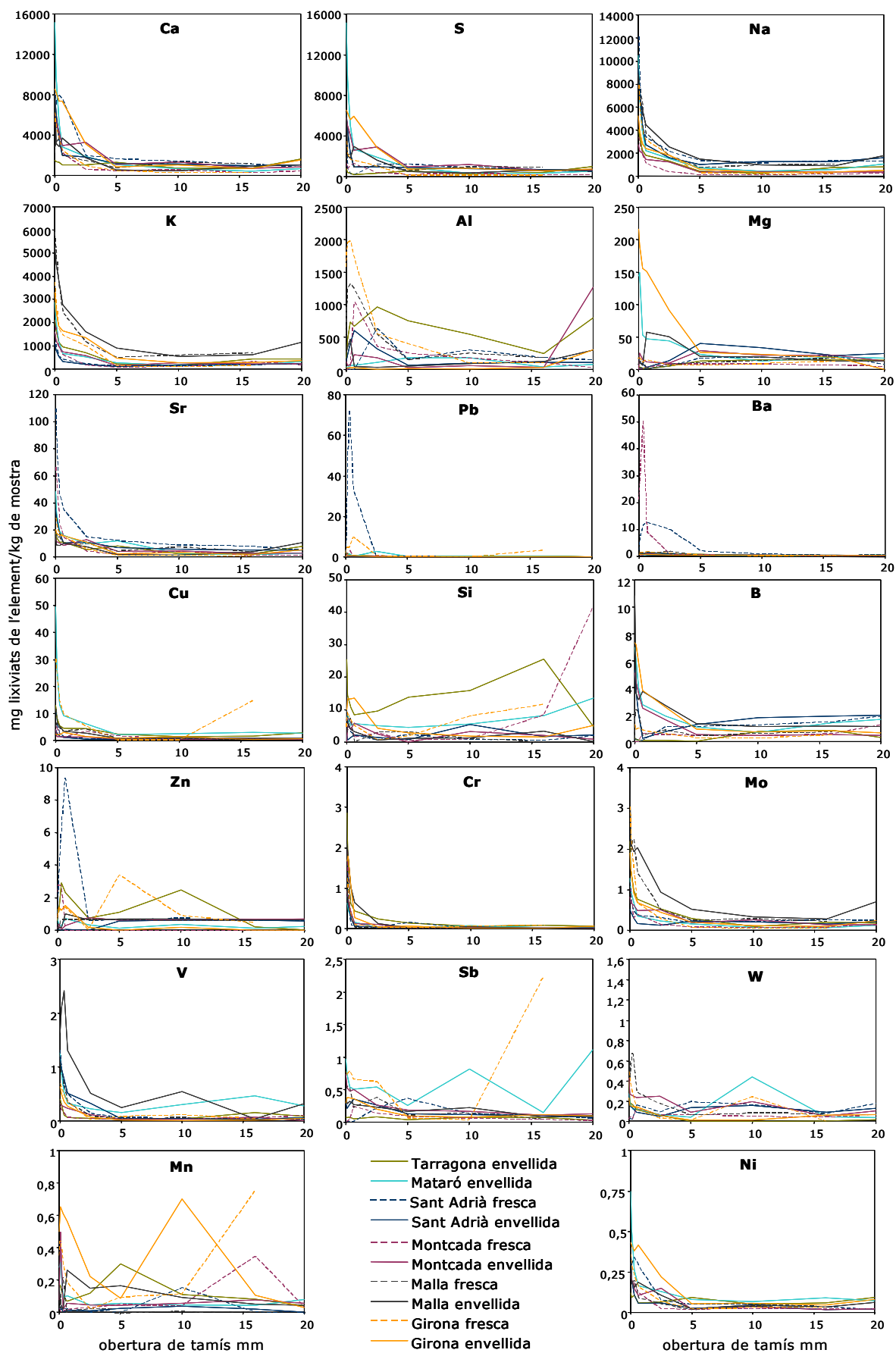


Figura VI-5. Lixiviació de diversos elements (segons DIN 38414 i en mg/kg) en funció de la mida de partícula.

La Figura VI-5 també mostra la influència de l'envelliment en la lixiviació, ja que, com s'ha vist a la Figura VI-4, les escòries fresques generen lixiviats amb pH més bàsics, especialment les fraccions <5 mm. Aquesta particularitat es correlaciona amb les lixiviacions anòmalament altes de Pb i Zn observades a la mostra fresca de Sant Adrià, amb un pH de 12 que augmenta en gran mesura la solubilitat d'aquests amfòters. En general moltes de les diferències destacables entre corbes corresponents a les escòries de diferents plantes es poden relacionar amb el pH. Les corbes corresponents als lixiviats de l'escòria de Tarragona coincideixen amb les dades de Chimenos et al. (2003) referents a les escòries de l'esmentada planta, especialment en el cas de les distribucions de Ca, Pb i Cu.

## **VI.2 ESCÒRIES DE TARRAGONA, MATARÓ I SANT ADRIÀ: ALTRES TESTS DE LIXIVIACIÓ**

---

Les escòries de Tarragona (tres mostres), Mataró (quatre mostres) i Sant Adrià (tres mostres) s'han sotmès a tres tests de lixiviació diferents per obtenir més informació sobre el comportament de les escòries davant pH i relacions L/S diversos.

### **VI.2.1 TEST DE DISPONIBILITAT: NEN 7341**

Amb aquest test es determina la màxima quantitat o fracció soluble del constituent d'un residu que pot ser alliberat a una solució sota condicions de lixiviació agressiva. S'obté l'emissió (acumulativa i en mg/kg) d'un element que pot tenir lloc a la pràctica sota condicions extremes, com poden ser a molt llarg termini, després de la desintegració del material, oxidació completa o pèrdua de la capacitat de neutralització àcida.

#### **VI.2.1.1 Conductivitat, pH i capacitat de neutralització àcida**

Els pH instantanis dels lixiviats, mesurats 1' i 10' després de l'inici de l'agitació del lixiviat amb una relació L/S de 50 i abans d'afegir-hi HNO<sub>3</sub>, oscil·len entre 9.38 i 11.16 (Figura VI-6). Els lixiviats de les escòries de Tarragona presenten pH més elevats, amb una mitjana de 10.88, mentre que els pH de Mataró i Sant Adrià són lleugerament inferiors, amb valors mitjans de 9.77 i 9.95, respectivament. Aquests són els pH d'equilibri del sistema, moderadament bàsics, però per al test aquests valors són alterats, ja que la lixiviació es realitza a pH controlats i més baixos, de 7 i 4.

Presentant una certa concondància amb el pH, la Figura VI-6 mostra alhora els valors de la capacitat de neutralització àcida (CNA) que s'ha pogut calcular a partir del consum de dissolució de HNO<sub>3</sub> que es necessita per a l'assaig, és a dir, la suma de protons que ha estat

necessària per baixar i estabilitzar el pH en les dues fases de l'assaig. La CNA oscil·la entre 2.04 i 3.29 eq/kg i és lleugerament inferior en les escòries de Mataró en relació amb les de Tarragona i Sant Adrià. Els valors obtinguts són comparables als observats a la bibliografia: Schneider et al. (1994) i Selinger et al. (1997) recullen capacitats de neutralització àcida d'entre 2.1 i 2.7 eq/kg.

La capacitat de neutralització àcida avalua la sensibilitat del material davant esdeveniments que comporten la desestabilització del pH del sistema. L'esgotament de l'alcalinitat com a conseqüència de la progressiva lixiviació i canvis interns com mineralitzacions o degradació de la matèria orgànica afecten el pH dels lixiviats resultants (Sabbas et al., 2003). Les dades obtingudes indiquen que les escòries tenen una bona capacitat reguladora i poden resistir moderadament els canvis de pH (Chandler et al., 1997).

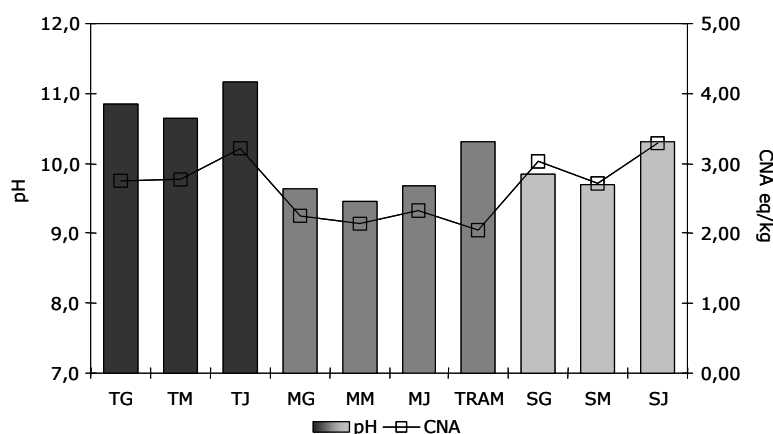


Figura VI-6. Mitjana dels pH instantanis de les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià sotmeses al test NEN 7341 i capacitats de neutralització àcida (CNA) mesurades durant el mateix test. T: escòries de Tarragona; Mataró, TRAM: escòries de Mataró; S: escòries de Sant Adrià. G, M, J, TRAM: mostres del gener, març, juliol i novembre del 2001, respectivament.

### VI.2.1.2 Composició química

La composició química dels lixiviats obtinguts es detalla a la Taula VI-5. Els deu elements més abundants als lixiviats (en concentracions >1000 mg/kg) coincideixen amb els elements majoritaris de les escòries i alguns de minoritaris. Les dades indiquen que els lixiviats contenen moltes sals, en forma de clorurs i sulfats. Les concentracions de sulfats determinades mitjançant la cromatografia iònica coincideixen amb les concentracions d'aquest anió determinades a partir del sofre analitzat mitjançant ICP-AES, cosa que indica que pràcticament tot el sofre alliberat estava originàriament en forma de sulfat (càlcic, majoritàriament, com es dedueix del balanç iònic). De la Taula VI-5 en destaca especialment la important lixiviació de calci, amb alliberaments molt importants del 4,5 % al 6 %. Cal remarcar també la lixiviació de certs metalls com Zn, i en menor mesura Fe, Pb, Cu i Mn, tots amb alliberaments >100 mg/kg. La mobilitat de tots aquests elements en les condicions de lixiviació pròpies del test de disponibilitat és molt superior a les dels altres tests realitzats. També la dissolució d'altres elements menys abundants però importants des del punt de vista ambiental com Mo, Cr, Co, W, Cd o Sb augmenta, però les concentracions lixiviatades són

inferiors als 10 mg/kg. La lixiviació de V, As, Se i U no supera els 0.5 mg/kg. Les concentracions de F<sup>-</sup> i Br<sup>-</sup> determinades estan en tots els casos per sota del límit de detecció, que és d'1 mg/L. No s'ha determinat la concentració de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> atès que la dissolució emprada per al test és de HNO<sub>3</sub>.

Taula VI-5. Fraccions disponibles (mg/kg) determinades amb el test NEN 7341.

	TARRAGONA	MATARÓ	SANT ADRIÀ
Ca	56636	45356	60454
S	3651	3053	6269
Na	4943	3577	4133
Cl	4880	3254	4405
Si	4238	3244	3593
Mg	3662	1556	4233
Zn	1195	1002	2433
K	2349	1453	1039
Al	1040	765	1278
Fe	1185	648	807
Pb	306	420	662
Cu	209	234	429
Sr	135	107	178
Mn	125	127	144
Ba	84	77	49
P	23	42	35
Ni	18	16	33
B	19	13	23
Ti	8	7	13
Co	10	7	10
Rb	4.0	2.3	2.1
W	3.3	1.8	2.1
Li	2.0	1.5	2.4
Cd	1.3	0.9	2.1
Sb	1.9	1.3	1.7
Ce	1.5	1.1	1.7
La	1.0	1.2	1.1
Cr	1.2	0.8	1.5
Nd	0.7	0.6	1.1
Mo	1.0	0.4	0.8
V	0.5	0.4	0.5
Y	0.4	0.3	0.5
Tl	0.3	0.3	0.4
As	0.4	0.3	0.3
Se	0.2	0.1	0.3
U	0.3	0.1	0.0
Bi	0.2	0.2	0.2
Ga	0.2	0.1	0.2
Sn	0.1	0.2	0.2
Ta	0.1	0.2	0.1
Th	0.2	0.1	0.2
Cs	0.1	0.1	0.1
Zr	0.1	0.1	0.1
Ge	0.1	0.1	0.1

És obvi que el test de disponibilitat és força agressiu i consegüentment les lixiviacions de diversos elements són molt considerables. Per tant, com a complement de la taula de dades i a fi de valorar la magnitud de les concentracions lixiviables, és convenient relacionar la disponibilitat de cada element amb la seva concentració a l'escòria, amb la qual cosa s'obté l'anomenada *disponibilitat relativa*. Aquest paràmetre expressa el percentatge d'un element disponible per lixiviar respecte al seu contingut total en la mostra sòlida i dóna una idea de la mobilitat dels elements en les condicions del test NEN 7341. Els percentatges de disponibilitat

relativa de diversos elements es representen a la Figura VI-7. En general les escòries de Mataró tenen disponibilitats relatives lleugerament menors.

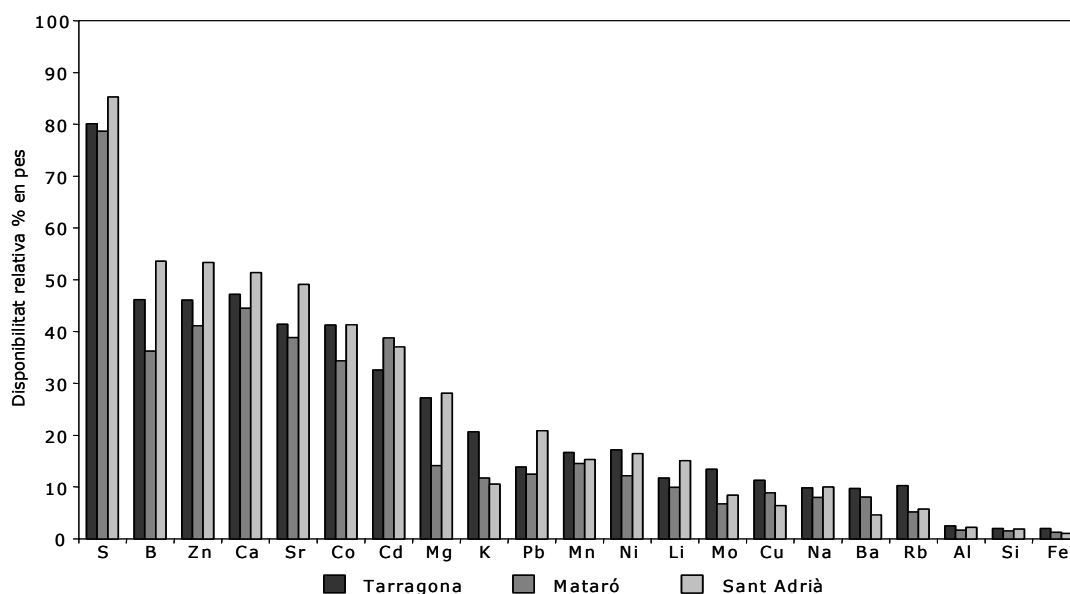


Figura VI-7. Disponibilitats relatives mitjanes de les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià mostrejades l'any 2001. Dades en % en pes alliberat de l'element respecte al seu contingut a l'escòria.

El sofre és un element extremadament mòbil en les condicions d'assaig, ja que al voltant del 80 % de la concentració inicial a la mostra sòlida és alliberada al lixiviat (Figura VI-7). Un segon grup constituït per B, Zn, Ca, Sr, Co i Cd presenta emissions d'entre aproximadament el 40 % i el 50 % respecte al seu contingut a l'escòria, força elevat en els casos del Ca i Zn. Elements com Mg, K, Pb, Mn, Ni i Li tenen disponibilitats relatives que oscil·len entre el 10 % i el 30 %, mentre que la resta són inferiors al 10 %. D'aquests, cal destacar alguns elements que són majoritaris a la composició química de les escòries, com Al, Si, Fe i Na, que es troben en espècies insolubles en les condicions del test de disponibilitat. Les disponibilitats relatives determinades per a tots aquests elements són consistents amb les exposades per altres autors com Eighmy et al. (1994) o Chandler et al. (1997).

Les disponibilitats relatives estan influenciades per l'especiació de cada un dels elements, és a dir, per la solubilitat i l'estabilitat del compost en què s'engloben davant les condicions de lixiviació. Un exemple molt evident es mostra a la Figura VI-8, en la qual es detallen els espectres de DRX de dues mostres d'escòries (Tarragona i Mataró) abans i després de sotmetre-les al test NEN 7341. En ambdós exemples s'observa que la calcita, el guix i la paraalumohidrocalcita desapareixen dels espectres i la seva quantitat disminueix fins a estar per sota del límit de detecció de la tècnica. La destrucció dels carbonats i dels sulfats es produeix pel medi àcid que es manté durant tres hores a la segona fase del test. La descomposició de la calcita -una de les fases majoritàries- allibera molt calci, això explica les concentracions tan elevades d'aquest element als lixiviats. En principi el calci dels lixiviats pot provenir de diversos orígens, principalment calcita i sulfats càlcics. Es descarta com a font

important la paraalumohidrocalcita, la calç i la portlandita. Les dues darreres no han estat observades a les escòries envellides, per bé que en poden restar traces per sota del límit de detecció; sí que s'ha detectat paraalumohidrocalcita, però la seva contribució de Ca és relativament limitada. Partint de la hipòtesi que pràcticament tot el calci lixiviat estava originàriament en aquestes fases, mitjançant un balanç iònic es pot establir que només el 8-9 % del calci lixiviat estava en forma de sulfat a les escòries de Tarragona i Mataró. A les escòries de Sant Adrià aquesta proporció és lleugerament superior, entre el 12 % i el 15 %, probablement a causa de la contribució addicional de sulfats pel refredament del material amb aigua de mar; en aquest cas òbviament també la disponibilitat relativa del calci és lleugerament superior. En definitiva, la contribució principal de calci als lixiviats prové de la descomposició de la calcita.

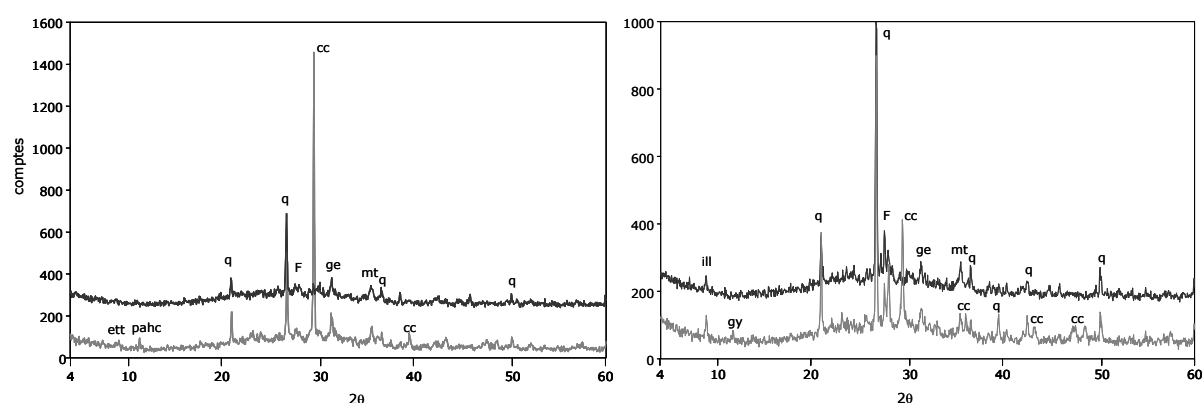


Figura VI-8. Espectres de DRX de les escòries recollides el març del 2001 a les plantes de Tarragona (esquerra) i Mataró (dreta) abans (gris clar) i després de sotmetre-les al test de disponibilitat (gris fosc). La mostra després del NEN 7341 s'ha desplaçat 100 comptes més amunt perquè es vegin millor les diferències. ett: ettringita; il: il·lita; pahc: paraalumohidrocalcita; gy: guix; q: quars; F: feldspats sense diferenciar; cc: calcita; ge: gehlenita; mt: magnetita.

Tanmateix, el calci alliberat suposa només del 43 % al 54 % del total del calci que conté l'escòria. La meitat restant probablement està fixada en espècies més estables i resistents a un medi lleugerament àcid com poden ser la gehlenita-akermanita, plagiòclasi o la matriu vítria dels productes de fusió.

La precipitació de calcita durant el procés d'envelliment presenta la particularitat d'incorporar a les xarxes cristal·lines altres elements com alguns metalls, així com altres cations més comuns com Sr. Els metalls associats a la fase carbonatada (sigui per substitució o per coprecipitació) són Cd, Pb i Zn (Kirby i Rimstidt, 1993; Fällman, 2000). Freyssinet et al. (2002) han detectat concentracions de Pb i Zn en calcites neomòrfiques de fins a 6300 i 1800 mg/kg, respectivament. Aquests carbonats també són atacats en les condicions lleugerament àcides del test de disponibilitat, de manera que els metalls són alliberats al medi; per això les disponibilitats relatives observades de Cd, Pb i Zn són relativament elevades en comparació amb altres metalls. D'aquí la importància cabdal de la capacitat de neutralització àcida de les escòries per mantenir el pH del sistema i continuar retenint aquests metalls, estiguin en forma metàl·lica com en la fase carbonatada.



D'altra banda, l'estructura de l'ettringita admet diverses substitucions i pot incorporar diversos metalls en forma oxianiónica a les seves xarxes cristal·lines. Els elements que tenen afinitat per aquesta estructura reemplaçarien el  $\text{SO}_4^{2-}$  i són  $\text{AsO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ , possiblement també  $\text{SbO}_4^{2-}$  (Comans i Meima, 1994; Meima i Comans, 1998; Hage i Mulder, 2004). Els sulfats també poden allotjar traces d'altres cations com Pb (Freyssinet et al., 2002). En tot cas les condicions lleugerament àcides del test de disponibilitat també indueixen la dissolució dels sulfats presents i aquestes espècies són alliberades.

Com ja s'ha exposat anteriorment, el S presenta proporcions lixiviables molt altes, de 78-82 % en les escòries de Tarragona i Mataró i del 80-88 % en les de Sant Adrià; tot el S lixiviat està en forma de sulfat. Tot i que no es disposa del contingut de Cl a la mostra sòlida per calcular la disponibilitat relativa, és molt possible no només que sigui semblant a la del S, sinó que la superi i s'apropi al 100 %, atesa l'elevada solubilitat del NaCl (compost detectat als espectres de DRX) i l'alta relació L/S a la qual es realitza l'extracció (100 L/kg, acumulada). Gran part del Na lixiviat prové de la dissolució d'aquest NaCl, però només representa una petita fracció respecte al contingut total a l'escòria, entre un 7 % i un 11 %. La proporció restant està bloquejada en gran part al vidre domèstic, amb el silici.

El Si presenta una disponibilitat similar al Na, d'entre 3200 i 4200 mg/kg, que en relació amb el contingut a la mostra representa tan sols un 1-2 %. Malgrat que les condicions del test NEN 7341 es consideren agressives, silicats i aluminosilicats romanen estables, com es pot veure als espectres de la Figura VI-6, i el quars, feldspats i gehlenita no experimenten alteracions durant el test. La fracció disponible de Si (>3000 mg/kg) és 3 ordres de magnitud més gran que la fracció lixiviable segons el test DIN 38414; en principi tant la solubilitat del quars com la de la sílice amorfa són més o menys constants en el rang de pH 1-9; a partir d'aquest punt la solubilitat augmenta ràpidament (Dana, 1944). Tanmateix, la tendència observada en les escòries, així com les corbes de solubilitat experimentals determinades per Eighmy et al. (1994), Chandler et al. (1997) i Meima i Comans (1997), no s'ajusten al patró de dissolució de la sílice, sinó que la corba té clarament forma de V, amb el mínim a pH 10.

El K i el Mg presenten comportaments molt similars amb disponibilitats força variables, 894-2464 mg/kg (9-22 % de disponibilitat relativa) i 1329-4886 mg/kg (12-33 % de disponibilitat relativa), respectivament. Com en els casos anteriors, el percentatge restant està presumiblement tancat en una matriu silicatada, per exemple K a la microclina i Mg a l'akermanita. No obstant això, com es veurà més endavant, en condicions de pH alcalí la mobilitat d'ambdós elements difereix àmpliament.

Molts elements, i sobretot els metalls, són susceptibles de ser mobilitzats a uns pH determinats. En aquest sentit, si bé la primera fase del test a pH 7 és poc agressiva, la segona fase a pH 4 comporta la dissolució de molts elements les corbes de solubilitat dels

quals són fortament dependents del pH, com son Al, Fe, Mn, Mg, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Cr o V.

El Fe lixiviat prové possiblement de la ferralla no recuperada, òxids (i/o hidròxids) de ferro que a pH 4 poden esdevenir parcialment solubles. De tota manera, la seva disponibilitat relativa és extremadament baixa, ja que el Fe està, com ja s'ha vist anteriorment, molt enriquit als productes de fusió, és a dir, fixat en una matriu vítria i en espècies molt insolubles com la magnetita o la wüstita.

És possible que gran part del Al lixiviat (483-1490 mg/kg) estigui inicialment en forma d'ettringita i de paraalumohidrocalcita, ja que aquestes dues darreres espècies són solubles en medi àcid. Malgrat tot, no es descarta una contribució addicional de Al metàl·lic dissolt a pH 4.

Pel que fa a Cu, Pb i Zn, les emissions d'aquest darrer són molt considerables i superen els 1000 mg/kg. Això indica que gairebé la meitat del Zn present a les escòries està disponible per lixiviar. Pb i Cu tenen lixiviacions lleugerament menors, d'entre 200 i 600 mg/kg (aproximadament un ordre de magnitud per sota del contingut a l'escòria), però també molt importants, amb disponibilitats relatives del 10-20 %; les més baixes corresponen al Cu. Aquestes dades posen de manifest la importància de la capacitat de neutralització àcida de les escòries per mantenir el pH del sistema lleugerament bàsic, ja que les corbes de solubilitat *versus* pH d'aquests elements en escòries recollides per Eighmy et al. (1994) o Chandler et al.(1997) tenen forma de V, amb el mínim a pH 8-9. D'altra banda, com ja s'ha vist, una certa quantitat està retinguda als carbonats, inestables en medi àcid. La minimització d'aquests metalls en origen, juntament amb un tractament postincineració que inclogui una extracció efectiva, pot ajudar a disminuir els alliberaments potencials.

Hi ha altres elements també mòbils en les condicions d'assaig (disponibilitats relatives >30 %), com B i Sr (inclosos probablement de manera parcial a sals inestables en medi àcid) i alguns metalls com Co i Cd. Afortunadament el Cd, per la seva naturalesa tòxica, és poc abundant a les escòries i les concentracions lixiviables són també baixes.

Amb disponibilitats relatives d'entre el 10 % i el 20 % hi ha metalls com Mn, Mo i Ni, cosa que indica una certa mobilitat. La fracció restant de Mn i Ni està presumiblement bloquejada als productes de fusió en forma de silicats, òxids o a la matriu vítria en substitució de Fe i Mg, així com una petita part del Co.

Les escòries tenen la capacitat de retenir considerablement un gran nombre d'elements d'interès ambiental; així, amb una disponibilitat relativa clarament <10 % hi ha As, Cs, Ga, Se, Bi, U, V, W i tot el grup dels lantànids. Per la seva absència a la Figura VI-7 cal esmentar alguns elements importants com el P i el Ti; sobta el fet que ambdós elements es trobin a les escòries en concentracions d'entre 2000 i 8000 mg/kg i que les quantitats lixiviables en

condicions considerades agressives rarament superin els 40 mg/kg. El P es troba en forma de fosfats, espècies molt insolubles (circumstància aprofitada per alguns autors com Crannell et al. (2000) com a mètode d'estabilització de metalls pesants). Els elements enriquits als productes de fusió presenten disponibilitats relatives molt baixes, fet que indica que es troben bloquejats en una matriu poc accessible; aquest és el cas de Ti i Cr. Aquests elements, així com Sn i Zr, són els més fermament fixats a l'escòria, ja que presenten les disponibilitats relatives més baixes, rarament superiors al <0,5 %.

En general, els resultats del test de disponibilitat indiquen lixiviacions molt importants de sals, lixiviacions intermèdies de diversos metalls i lixiviacions d'alguns metalls poc importants des del punt de vista quantitatiu, però rellevants per a consideracions ambientals. Per aquest motiu cal ressaltar que mitjançant aquest test s'obté una estimació de la proporció de cada element que pot ser potencialment alliberada en un marc temporal d'entre 1000 i 10000 anys (excepte per a les espècies més solubles, en què el període es redueix a alguns anys). Per tant, les dades obtingudes en el test de disponibilitat no són directament aplicables per a l'avaluació del potencial impacte ambiental de les escòries, perquè pot ser que la fracció disponible no s'alliberi íntegrament en l'escenari d'exposició considerat i/o en el període de temps establert. Tanmateix, esdevé útil perquè proporciona informació sobre els elements més mòbils, aquells que poden ser alliberats en cas de pèrdua de l'alcalinitat a llarg termini i aquells que estan fixats en matrius estables a escala geològica. Es considera que els alliberaments progressius de cada element durant la seva aplicació s'aproximen asimptòticament al límit que constitueix la disponibilitat, és a dir, el màxim alliberament potencial (van der Sloot, 1991). Una de les limitacions que normalment s'atribueixen al test de disponibilitat és que se subestima la quantitat de metalls amfòters disponibles per lixiviar en condicions altament alcalines. Val a dir que el medi fortament alcalí a les escòries és provisional: durant la maduració de les escòries fresques les fases càlciques (ettringita, portlandita, anhidrita) reaccionen amb el CO<sub>2</sub> (principalment atmosfèric, però també pot provenir de la matèria orgànica) per produir calcita fins a atènyer l'equilibri amb l'atmosfera. El procés de carbonatació tendeix a disminuir el pH del sistema fins a un valor de 8.4, que és el valor al qual la calcita està en equilibri amb l'atmosfera segons Comans i Meima (1994).

## **VI.2.2 TEST CEN 12457-2**

A diferència del test de disponibilitat, aquest test es realitza sense intervenir sobre el pH, de manera que el pH del lixiviat és el que l'escòria mateixa confereix al lixiviat. Aquesta particularitat fa que reproduïxi de manera més precisa les condicions de lixiviació en un escenari hipotètic d'aplicació d'escòries. La relació L/S relativament alta disminueix les possibles restriccions de solubilitat de fases extremadament solubles i evita que el lixiviat se sobresaturi d'aquestes espècies.

El procediment i les condicions d'assaig del test CEN 12457-2 no difereixen dels establerts a la norma DIN 38414, llevat dels 4 mm de mida màxima de partícula. El motiu pel qual s'ha triat aquest test i no el CEN 12457-4 (el mateix procediment però mida màxima de 10 mm; és, per tant, l'equivalent al DIN 38414) és comparar les dades amb les del test CEN 12457-3, que opera amb mides de partícula <4 mm.

Per avaluar el grau d'estabilitat davant la lixiviació de les escòries i interpretar els resultats d'aquest test des de la perspectiva dels materials de construcció, s'ha aplicat el mateix procediment d'assaig a un àrid natural, el tot-u calcari utilitzat al tram experimental i que ja al capítol IV ha servit de marc comparatiu de la composició química de les escòries. Tant en el cas d'aquesta calcària com en les escòries i les seves fraccions granulomètriques s'ha dut a terme la lixiviació per duplicat i s'ha pogut constatar que la variabilitat entre rèpliques és extremadament baixa.

### VI.2.2.1 Conductivitat, pH i fracció soluble

Els pH dels lixiviats de les escòries són bàsics i lleugerament inferiors –de mitjana 0.60 més baixos– als valors mesurats en els lixiviats del test NEN 7341 i exposats anteriorment (Figura VI-6), probablement perquè la reducció de la mida de partícula a 125 µm deixa al descobert noves superfícies fresques que poden contenir òxids i hidròxids que restaven protegits a la carbonatació i/o dissolució. Els lixiviats de les escòries de Tarragona presenten els pH més elevats (10.6 de mitjana); especialment les escòries del juliol del 2001 superen el pH 11 (Figura VI-9). Per contra, els valors dels lixiviats de Mataró són molt similars en totes les mostres i inferiors als de les escòries de Tarragona, i oscil·len entre 8.5 i 9 (8.8 de mitjana). Les escòries de Sant Adrià serien un cas intermedi, amb un pH mitjà de 9.7. En general els pH són equiparables als dels lixiviats de la calcària (9.03).

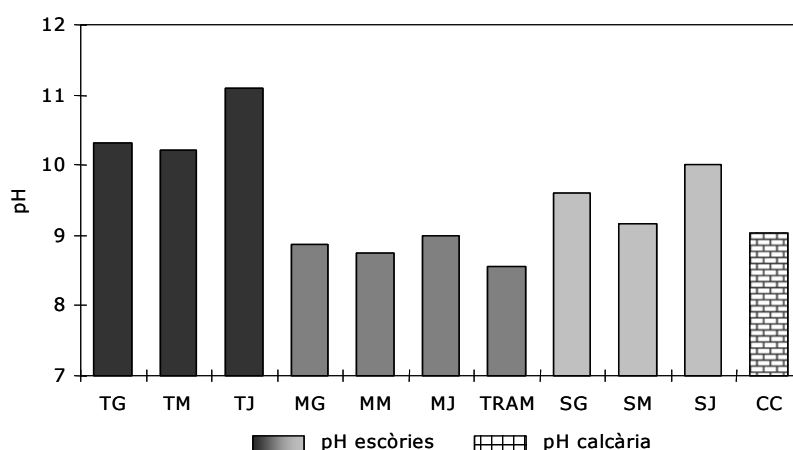


Figura VI-9. pH dels lixiviats segons CEN 12457-2. T: escòries de Tarragona; Mataró, TRAM: escòries de Mataró; S: escòries de Sant Adrià. CC: tot-u calcari utilitzat en el tram experimental. G, M, J, TRAM: mostres del gener, març, juliol i novembre del 2001, respectivament.

La Figura VI-10 mostra la conductivitat dels lixiviats, que està entre 1805 i 2955  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; els de Sant Adrià tendeixen a presentar valors lleugerament més alts, comportament atribuïble a la contribució externa de sals durant el temperament. Quant als lixiviats de les altres escòries, no s'observen diferències significatives. A diferència del pH, els lixiviats de les escòries tenen conductivitats molt superiors als de la calcària, amb 104  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , cosa que indica que el seu contingut de sals solubles és molt més alt. La Figura VI-10 inclou també la fracció soluble per mostrar que entre ambdós paràmetres hi ha una certa relació. Aquest paràmetre és una consideració important quan s'avalua l'impacte potencial de les escòries en l'aigua subterrània, ja que constitueix una mesura de la quantitat (en pes) de constituents que són alliberats al medi. Els més importants des del punt de vista quantitatiu són clorurs i sulfats de calci, sodi i potassi, com es veurà més endavant. Són els principals responsables de la conductivitat dels lixiviats i els contribuents més importants a la fracció soluble de les escòries.

Com es veurà posteriorment, destaquen sobretot el sulfat i el calci als lixiviats de les escòries de Sant Adrià. Aquesta major abundància s'ha pogut constatar durant la determinació de la fracció soluble. Per a la quantificació d'aquest paràmetre se sotmet el líquid a una evaporació per obtenir el residu sec. En el cas de les escòries de Sant Adrià, el residu sec estava majoritàriament constituït per una gran quantitat de cristalls aciculars de bassanita (identificació realitzada mitjançant DRX) que havien precipitat durant l'evaporació.

La fracció soluble determinada en les escòries oscil·la entre l'1.1 % i el 2.1. Aquests valors indiquen que les escòries són poc solubles en aigua, ja que amb relacions L/S = 10 L/kg són mobilitzats menys d'un 2 % (en pes) dels constituents. Les fraccions solubles observades per Chandler et al. (1997) són d'entre el 2.5 % i el 4.5 %, lleugerament superiors que la de les escòries estudiades. Les fraccions solubles d'altres subproductes del procés d'incineració són molt superiors, amb valors de 21-60 % per a les cendres volants i 27-65 % per als residus de depuració de gasos (Kosson et al., 1996).

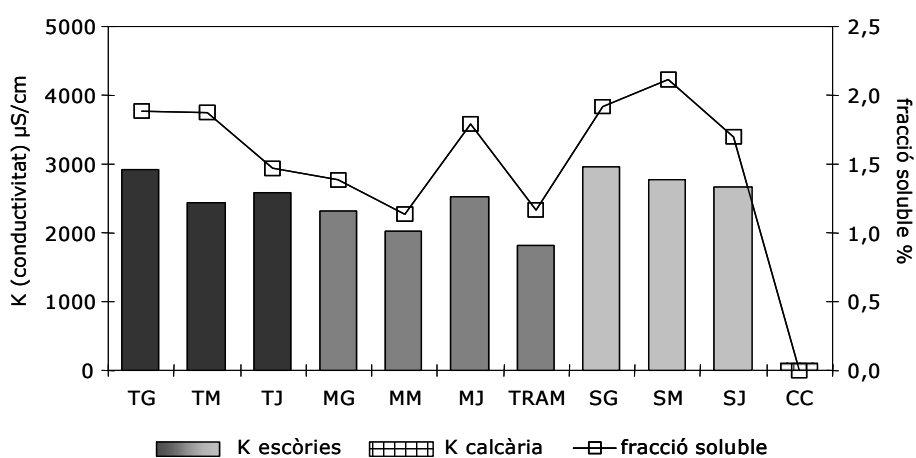


Figura VI-10. Conductivitats i fraccions solubles dels lixiviats segons CEN 12457-2. T: Tarragona; M: Mataró; S: Sant Adrià. TRAM i CC: escòria de Mataró i tot-u utilitzats en el tram experimental. G, M, J, TRAM: mostres del gener, març, juliol i novembre del 2001, respectivament.

L'Ordre sobre valorització d'escòries regula el valor de la fracció soluble referida als lixiviats obtinguts mitjançant el test DIN 38414, però atès que el procediment d'assaig en el test CEN 12457-2 és el mateix, sembla lògic prendre aquesta dada per a la comparació. El valor màxim admissible està fixat en el 3 %, clarament superior als valors mesurats en les escòries. Cal tenir en compte que la mida màxima nominal de la mostra assajada és de 4 mm en el cas de CEN 12457-2 i 10 mm en el cas de DIN 38414; com a conseqüència, en el primer cas la major trituració implica una producció major de fins més fàcilment solubilitzables; així, es pot dir que les escòries compleixen amb escreix aquest valor límit establert per l'Ordre. Les normatives sobre la valorització d'escòries d'incineració de residus sòlids urbans d'altres països també regulen aquest paràmetre; per exemple a Alemanya el valor màxim admissible és del 2 %.

La determinació de la fracció soluble s'ha dut a terme també sobre els lixiviats corresponents a les tres fraccions granulomètriques en què s'ha dividit l'escòria per observar una eventual correlació amb la mida, com es veurà més endavant.

### **VI.2.2.2 Composició química**

Les concentracions lixiviables dels constituents es recullen a la Taula VI-6, de la qual destaquen especialment els elements i les espècies que conformen sals més o menys solubles, com  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}$  (i en menor mesura  $\text{K}$ ), que superen els 1000 mg/kg. La dissolució d'aquests clorurs i sulfats (majoritàriament, ja que les quantitats lixiviables d'altres sals com nitrats o nitrits són baixes) atorga als lixiviats les conductivitats tan elevades en relació amb els de la calcària dolomítica. Efectivament, els lixiviats de la calcària estan molt empobrits en aquests elements (a grans trets uns 2 ordres de magnitud) en relació amb els de les escòries.

La dissolució de clorurs en aquest test és molt elevada (>2800 mg/kg) i equiparable a la disponibilitat d'aquest anió; tan sols està uns 600 mg/kg de mitjana per sota. El clorur principal és l'halita; a la Figura VI-11 es pot observar que les quantitats de  $\text{Na}$  i de  $\text{Cl}$  pràcticament s'equilibren. Aquesta espècie és una sal molt soluble que ràpidament és lixivada independentment del pH del medi. La dissolució dels carbonats i els sulfats, per contra, està més condicionada pel pH. El pH al qual es desenvolupa l'assaig (pH natural, al capdavant) inhibeix la dissolució dels sulfats i dels carbonats, de manera que tan sols una petita fracció és alliberada segons el producte de solubilitat de cada compost. Per aquest motiu el  $\text{Ca}$  dissolt és 2000-4000 mg/kg, un ordre de magnitud per sota de la seva disponibilitat. La lixiviació de  $\text{Ca}$  que experimenta la calcària és de poc més de 100 mg/kg perquè en les condicions lleugerament bàsiques del test els carbonats són més insolubles que els sulfats. Així, es pot assegurar que una gran proporció del calci dissolt en el test CEN 12457-2 pertany originàriament a sulfat, les lixiviacions del qual suposen de mitjana més de la meitat de la quantitat disponible per lixiviar.

Taula VI-6. Concentracions lixiviables segons el test CEN 12457-2 (mg/kg).

	TARRAGONA	MATARÓ	SANT ADRIÀ	CALCÀRIA
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4834	6576	11649	<50
Cl <sup>-</sup>	4226	2810	3384	57
Ca	2383	2424	4189	114
Na	2486	1793	1908	29
K	1017	563	294	18
Al	851	78	194	<2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	69	103	43	1
Mg	<5	43	33	21
Sr	9	9	17	1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7	3	4	1
Cu	2	5	2	0.1
Si	4	3	3	26
B	1	4	4	0.1
Fe	2	1	1	<1
P	1	1	1	<1
Zn	1.0	0.4	1.4	<0.5
Ti	0.6	0.9	1.3	<0.01
Rb	0.8	0.4	0.3	<0.01
Mo	0.6	0.4	0.4	<0.01
Ba	0.5	0.5	0.5	0.3
Pb	0.2	0.1	0.3	<0.01
W	0.5	0.3	0.3	0.05
Ni	0.2	0.2	0.3	<0.01
Sb	0.2	0.3	0.1	<0.01
Ga	0.2	0.1	0.1	<0.01
V	0.2	0.1	0.1	0.2
Cr	0.1	0.1	0.1	0.01
Mn	0.05	0.07	0.06	0.02
Li	0.04	0.06	0.11	0.01
Se	0.11	0.07	0.06	<0.01
As	0.04	0.05	0.03	0.03
Co	0.02	0.02	0.03	<0.01
Sn	0.03	0.02	0.02	<0.01
Tl	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

La Figura VI-11 també suggereix que el Ca està principalment lligat al sulfat en vista que les concentracions s'equilibren. El balanç iònic de les escòries de Tarragona mostra un lleuger excés de Ca<sup>2+</sup> respecte al SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; tenint en compte que els lixiviats d'aquestes escòries són sempre més bàsics que els de les altres escòries, és probable que aquest lleuger excés estigui en forma d'hidròxid, portlandita residual que encara no s'ha carbonatat. Els lixiviats de les escòries de Sant Adrià destaquen pel fet de tenir més calci i sulfat (Figura VI-11 i Taula VI-6), particularitat que es correlaciona –i, de fet, n'és la responsable– amb la major fracció soluble exposada anteriorment. Un lleuger excés de sulfat no equilibrat amb el calci podria estar associat a altres cations minoritaris.

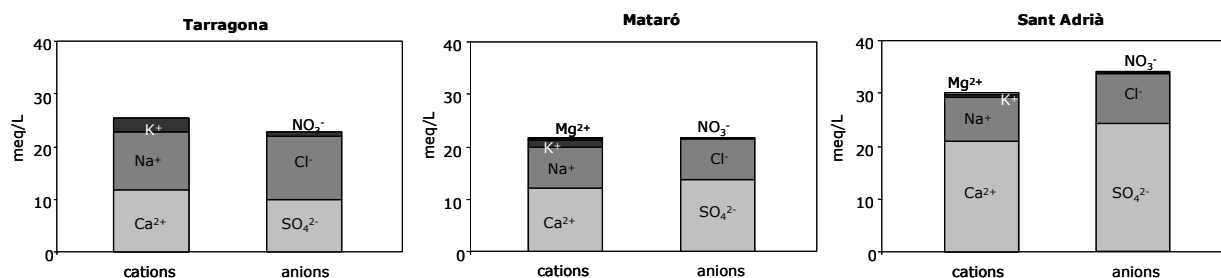


Figura VI-11. Balanç iònic de les espècies predominants dels lixiviats segons CEN 12457-2.

Les quantitats alliberades de nitrats són  $<100$  mg/kg i les de nitrits molt més baixes,  $<10$  mg/kg. Aquestes espècies són molt solubles i per tant se'n pot deduir que es troben en concentracions molt properes a la concentració total. La determinació de la seva disponibilitat no ha estat possible perquè l'agent lixiviant utilitzat és una dissolució de  $\text{HNO}_3$ .

K i Mg són alliberats en concentracions molt inferiors a Ca i Na (Taula VI-6 i Figura VI-11). El Mg especialment presenta una fracció lixiviable molt baixa en relació amb el seu contingut a l'escòria i amb la seva disponibilitat. Mostra, a més, valors molt variables segons la planta incineradora, que indiquen una mobilitat correlacionada inversament amb el pH dels lixiviats, és a dir, disminuint cap a pH més bàsics, com els dels lixiviats de Tarragona, com ja s'ha demostrat anteriorment. A diferència dels elements fins ara esmentats, les quantitats alliberades de Mg a les escòries són comparables amb les experimentades per la calcària dolomítica.

Fe i Al presenten moltes similituds en el seu contingut a les escòries, així com en la disponibilitat, però difereixen en les fraccions lixiviables a pH bàsic. Com ja s'ha exposat anteriorment, la lixiviació d'ambdós elements és fortament dependent del pH; la solubilitat del Fe es restringeix a pH àcids, i disminueix bruscament a partir del pH 5; per aquest motiu les quantitats lixiviables segons el CEN 12457 són baixes (inferiors a 2 mg/kg) i comparables a les de la calcària ( $<1$  mg/kg). Per contra, l'Al amb el seu caràcter d'amfòter, registra les lixiviacions més baixes a les escòries de Mataró (lixiviats amb pH d'entre 8 i 9). Els lixiviats de Tarragona, els més alcalins (pH d'entre 10.2 i 11.1), contenen més Al (la lixiviació és més propera a la disponibilitat), mentre que les escòries de Sant Adrià tenen concentracions lixiviables de Al intermèdies. Òbviament, la lixiviació de Al de les escòries és força més alta que la determinada als lixiviats de la calcària, atès que per la seva naturalesa mineral aquest element és molt menys abundant.

Elements com Co, Ni o Mn es comporten com el Fe, són mòbils a pH àcid i la seva solubilitat és molt reduïda en condicions bàsiques ( $\text{pH}>8$ ) com les que es donen en els lixiviats de les escòries segons la norma CEN 12457. Les fraccions lixiviables de Co i Mn són comparables amb les de la calcària. La mateixa tendència ha estat detectada també en el Si, molt immòbil en les condicions d'assaig (contràriament al que caldria esperar de les condicions alcalines de lixiviació), especialment si es compara amb la seva disponibilitat i, encara més, amb el seu contingut al sòlid. S'observa un major contingut de Si en els lixiviats de la calcària, que podria ser símptoma d'una especiació diferent: el Si es localitzaria en formes que no són presents a les escòries. D'altra banda, les lixiviacions de B ( $<6$  mg/kg) i Sr (7 mg/kg) són relativament importants, cosa que indica que una certa fracció està constituint sals solubles.

Cal prestar una atenció especial a la lixiviació de tres metalls més abundants amb interès ambiental: Cu, Zn i Pb, clàssicament amb comportament amfòter. Les concentracions d'aquests elements a les escòries superen amb escreix els 2000 mg/kg i les seves



disponibilitats són  $>200$  mg/kg, en el cas del Zn molt considerables,  $>1000$  mg/mg; malgrat tot, les proporcions lixiviables d'aquests elements en les condicions del test CEN 12457 són en comparació molt baixos, Pb  $<0.5$  mg/kg, Zn  $<1.5$  mg/kg i Cu  $<7$  mg/kg. A diferència del test de disponibilitat, en aquest cas el Cu manifesta més mobilitat que els altres dos elements, i és més mòbil a les escòries de Mataró. Tanmateix, les fraccions lixiviables són molt inferiors a les respectives disponibilitats. Com es pot esperar, els lixiviats de les escòries estan enriquits en aquests elements en comparació amb els de la calcària, especialment en Cu.

Els restants elements minoritaris a les escòries (Ti, Ba i P, juntament amb Mn) experimenten lixiviacions  $<1$  mg/kg, molt baixes si es té en compte el seu contingut al sòlid; també les respectives disponibilitats són alhora baixes. Les lixiviacions de Ba i Mn són molt similars a les registrades a la calcària, mentre que les de Ti i P són més elevades, com també ho són les seves concentracions a les escòries.

Les lixiviacions d'altres metalls són sempre  $<1$  mg/kg. Pel seu interès ambiental convé fixar-se en alguns, com el Mo, que mostra una mobilitat molt alta en medi alcalí, de manera que la seva lixiviació és molt propera a la seva disponibilitat. S'ha observat una certa correlació directa entre l'alliberament de Mo i el pH del lixiviats de les diferents mostres (Figura VI-12). Altres metalls amb proporcions lixiviables d'aquesta magnitud (alguns ja comentats) són W, Ni, Sb i V. Finalment, hi ha un nombre considerable d'elements que constituïrien exemples de baixa mobilitat a les escòries: amb proporcions lixiviables  $<0.1$  mg/kg (Taula VI-6) es presenten Cr i Sn (amb continguts  $>100$  mg/kg a les escòries), seguits per Li, Se, As, Co, Cs, Tl i altres elements com Cd o U, la concentració dels quals està per sota dels 0.01 mg/kg.

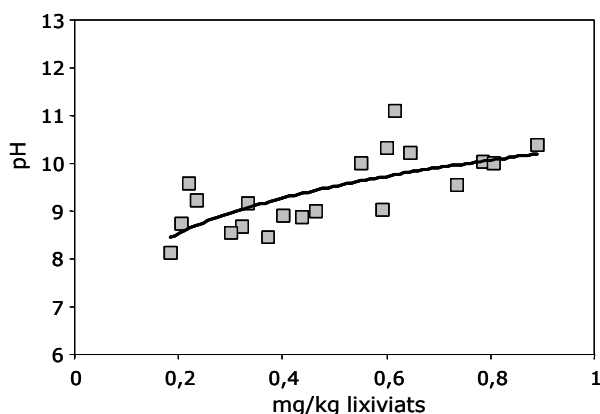


Figura VI-12. Correlació entre la lixiviació de Mo i el pH dels lixiviats segons CEN 12457-2 i CEN 12457-3.

A fi de valorar la magnitud de les concentracions lixiviables, i a falta de directives que regulin la lixiviació de materials de construcció que seran utilitzats, s'han utilitzat a títol comparatiu els criteris adoptats en diferents vessants de l'ús de l'aigua:

- Reial decret 849/1986 (Reglament del domini públic hidràulic), que inclou una llista de valors límit per a abocaments a llera pública.

- Reial decret 927/1988, sobre la qualitat de les aigües superficials destinades a la producció d'aigua potable. S'estableixen uns criteris de qualitat exigibles a les aigües susceptibles de ser destinades al consum humà. Les dades que figuren a la Taula VI-7 corresponen a les aigües superficials de tipus A1, que requereixen per a la seva potabilització només un tractament físic simple i una desinfecció (les altres dues categories necessiten mesures addicionals).
- Directiva 2000/60/CE, per la qual s'estableix un marc comunitari d'actuació en l'àmbit de la política d'aigües. Inclou una llista de substàncies prioritàries i substàncies perilloses prioritàries recollides a l'annex X (decisió 225/2001).
- Reial decret 995/2000, sobre substàncies contaminants d'aplicació als abocaments efectuats a les aigües superficials continentals (abocaments a llera), pel qual es fixen uns valors límit d'emissió de certes substàncies anomenades preferents (en funció de la seva toxicitat, persistència, bioacumulació o per la importància de la seva presència a les aigües superficials), amb l'objectiu de minimitzar la contaminació del medi receptor.
- Reial decret 140/2003, pel qual s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà, d'acord amb la Directiva europea d'aigua potable 98/83/CE.

La comparació es mostra a la Taula VI-7, tot i que els paràmetres per determinar que estableixen les directives no es restringeixen als de la Taula, sinó que comprenen un rang més ampli que engloba, per exemple, aspectes microbiològics.

Taula VI-7. Valors màxims admesos de diversos paràmetres en aigües per a diferents usos, i dades dels lixiviats corresponents al test CEN 12457-2 (relació L/S de 10 L/kg) aplicat sobre les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià. cond.: conductivitat dels lixiviats;<sup>(III)</sup>: concentració de Cr<sup>3+</sup>; <sup>(VI)</sup>: concentració de Cr<sup>6-</sup>.

paràmetre	unitats	escòries	RD849/1986	RD927/1988	RD995/2000	D2000/60	RD140/2003
<b>As</b>	µg/L	3-8	500	50	50	-	10
<b>Ba</b>	µg/L	41-66	20000	100	-	-	-
<b>B</b>	mg/L	0.06-0.61	-	1	-	-	1.0
<b>Cd</b>	µg/L	≤1.3	-	5	-	2	5.0
<b>Cr</b>	µg/L	4-16	2000 <sup>(III)</sup> , 200 <sup>(VI)</sup>	50	50	-	50
<b>Cu</b>	µg/L	85-710	200	50	5-120	-	2000
<b>Ni</b>	µg/L	5-69	2000	-	50-200	20	20
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	mg/L	<0.1-1.1	-	-	-	-	0.5
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	mg/L	<0.1-31	10	-	-	-	50
<b>Pb</b>	µg/L	6-43	200	50	50	20	25
<b>Sb</b>	µg/L	14-37	-	-	-	-	5.0
<b>Se</b>	µg/L	≤15	-	10	1	-	10
<b>P</b>	mg/L	≤0.3	10	-	-	-	-
<b>Sn</b>	µg/L	≤4	10000	-	-	-	-
<b>Al</b>	µg/L	1-94	1000	-	-	-	200
<b>Cl</b>	mg/L	216-467	2000	200	-	-	250
<b>Fe</b>	µg/L	<100-166	2000	300	-	-	200
<b>Mn</b>	µg/L	2-10	2000	50	-	-	50
<b>Na</b>	mg/L	159-260	-	-	-	-	200
<b>Zn</b>	µg/L	<50-142	3000	3000	30-500	-	-
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	mg/L	242-1449	2000	250	-	-	250
<b>F</b>	µg/L	<1000	6000	1500	1.700	-	1500
<b>pH</b>	-	8.6-11.1	5.5-9.5	6.5-8.5	-	-	6.5-9.5
<b>cond.@20 °C</b>	µS/cm	1805-2955	-	1000	-	-	2500

Com és lògic, els nivells exigits pels reials decrets RD927/1988 i RD140/2003, que versen sobre l'aigua potable, són més restrictius.

Sobta especialment el fet que les quantitats alliberades de molts elements (per exemple As, Cd, Cr, Mn, Fe o Cu) són inferiors a les permeses a l'aigua potable i, per tant, complirien les prescripcions que marca aquesta directriu, considerada força restrictiva atès el destí final de les aigües que es regulen. Els components amb lixiviacions clarament superiors a les permeses són el Sb,  $\text{SO}_4^{2-}$ , així com el pH dels lixiviats de les escòries de Tarragona.

Quant a les dades referents a substàncies preferents i substàncies perilloses, sembla que el Cu constitueix el principal problema, amb lixiviacions superiors a les permeses. Només els lixiviats d'algunes mostres superarien lleugerament els límits de Ni, Se i Pb.

La normativa sobre abocaments a llera sembla la més adequada per a la comparació, de la qual es desprèn que els lixiviats de les escòries segons el test CEN complirien satisfactòriament els requisits referents a la majoria de constituents. Tot i que aquest decret és més permissiu atès que la destinació final de les aigües no és el consum, les concentracions lixiviadades de Cu continuen sent més altes que els nivells tolerats. Cal remarcar, però, que s'ha observat una possible manca de coherència entre les dades: el nivell màxim de Cu en l'aigua per a consum humà és de 2000 µg/L, respecte als 50 µg/L fixats per a l'aigua destinada a la potabilització, i 200 µg/L per a abocament a llera. Al marge d'aquesta particularitat, les concentracions de la resta de constituents s'emmarquen dins els objectius de qualitat establerts per a l'abocament a llera, exceptuant tan sols el pH de les escòries de Tarragona i una mostra d'escòries de Mataró amb una lixiviació de nitrits lleugerament superior a la permesa.

En general, doncs, les comparacions amb els diferents decrets posen de manifest que els lixiviats de les escòries segons CEN 12457-2 tenen característiques properes a les aigües residuals comunes.

D'altra banda, també s'han comparat les lixiviacions obtingudes en les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià amb els valors màxims establerts a l'Ordre sobre valorització d'escòries, per bé que aquesta fa referència a les lixiviacions obtingudes mitjançant el test DIN 38414. Els paral·lelismes entre ambdós tests són evidents i justifiquen aquesta comparació. Les dades (Taula VI-8) són molt similars a les presentades a la Taula VI-4, corresponents als lixiviats segons DIN 38414 de totes les plantes incineradores de Catalunya. En aquest cas, tot i la major dissolució que la trituració addicional pot comportar, els lixiviats de les escòries compleixen amb escreix els màxims fixats a l'Ordre sobre valorització d'escòries.

Taula VI-8. Comparació entre les concentracions d'alguns elements als lixiviats de les escòries segons CEN 12457-2 i els valors màxims admissibles per l'Ordre sobre valorització d'escòries.

	Ordre valorit.	rang escòries Tarragona, Mataró, Sant Adrià	mitjana escòries Tarragona, Mataró, Sant Adrià
As	100 µg/L	3-8	4
Cd	100 µg/L	≤1.3	0.3
Cu	2000 µg/L	85-711	290
Cr VI	100 µg/L	4-16 (Cr total)	9 (Cr total)
Pb	500 µg/L	6-43	21
Zn	2000 µg/L	≤100	≤100

### VI.2.2.3 Influència de la mida de partícula en la lixiviació segons CEN 12457-2

S'ha realitzat el test CEN 12457-2 sobre cada una de les fraccions granulomètriques en què s'ha subdividit les escòries, <0.08 mm, 0.08-5 mm i >5 mm.

#### VI.2.2.3.1 Conductivitat i pH

El pH i la conductivitat dels lixiviats de les fraccions de les escòries es representen a la Figura VI-13. Els lixiviats de les partícules <0.08 mm registren els pH menys bàsics, d'entre 7.6 i 9.6. Aquest rang de valors s'eixampla i s'alcalinitza en la fracció de 0.08 a 5 mm, amb una major variabilitat d'aquest paràmetre (7.9-11.1), però la fracció >5 mm torna a tenir un rang de pH més estret, encara amb valors alcalins (9.1 a 10.4).

Els pH dels lixiviats de les escòries de Mataró són els menys alcalins, tendeixen a augmentar paral·lelament a la mida de gra, i el pH màxim es produeix als lixiviats de la fracció >5 mm. Aquesta tendència és coherent amb la corba de pH de l'escòria de Mataró mostrejada l'any 2000 de la Figura VI-4, que també experimenta un augment a les fraccions >5 mm. Com també s'ha anat observat anteriorment, els pH corresponents a les escòries de Tarragona són els més bàsics, assoleixen els valors màxims en els lixiviats de la fracció 0.08-5 mm i disminueixen lleugerament en la fracció >5 mm. També algunes escòries de Sant Adrià tenen aquesta distribució de pH, coincidint amb les de les escòries mostrejades l'any 2000 (Figura VI-4).

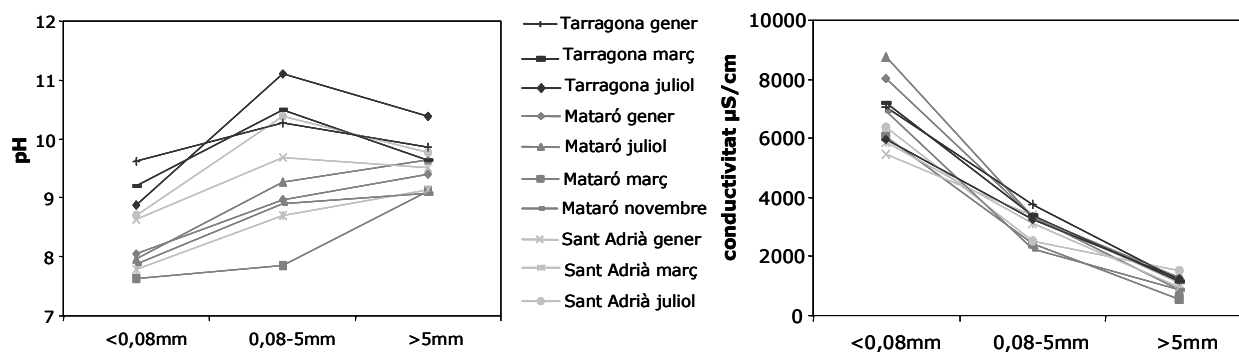


Figura VI-13. Influència de la mida de partícula sobre el pH (esquerra) i la conductivitat (dreta) dels lixiviats resultants, segons CEN 12457-2.

Per contra, les conductivitats dels lixiviats de totes les escòries sí que presenten la mateixa pauta de distribució (Figura VI-13, dreta), decreixent amb la mida de partícula, ja que les fraccions granulomètriques més fines estan més enriquides en sals, com s'ha vist al capítol IV. Així, com és esperable, la fracció <0.08 mm presenta les conductivitats més altes, de 5470  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 8766  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , i els valors més elevats corresponen a les escòries de Mataró. En la fracció 0.08-5 mm les conductivitats es redueixen a la meitat, oscil·lant entre 2260  $\mu\text{S}/\text{cm}$  i 3750  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , i sense que s'observin diferències entre material de diferents plantes. Finalment els lixiviats menys conductius són els de les partícules més grosses, entre 560  $\mu\text{S}/\text{cm}$  i 1526  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### VI.2.2.3.2 Composició química

Com calia esperar, la fracció soluble de les escòries (constituïda principalment per  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ ) experimenta la mateixa distribució que la conductivitat. Les partícules fines estan molt enriquides en constituents mòbils; resulta una fracció soluble d'entre 3.9 % i 7.8 %, i els valors més alts corresponen a les escòries de Mataró. Aquests valors indiquen que cal prendre precaucions amb els fins de les escòries pel que fa a quantitats d'espècies lixiviables i caldria proposar algunes limitacions de la proporció de material <0.08 mm de les escòries per afavorir la utilització mitjançant la reducció de fases lixiviables. Les dades corresponents a la fracció 0.08-5 mm són sensiblement inferiors: oscil·len de l'1.5 % al 2.5 % i compleixen el màxim establert per l'Ordre sobre valorització d'escòries. La fracció més gruixuda registra valors de 0.4-1.0 %, molt inferiors però encara destacables; una part d'aquesta fracció soluble pot provenir de la contribució de les partícules adherides a la superfície de les partícules més grans.

Al marge de la proporció d'escòria que ha estat solubilitzada i incorporada al lixiviat, és important observar quins són els constituents alliberats, en quina quantitat i en quina fracció granulomètrica es localitzen. Aquestes particularitats es poden veure a la Figura VI-14, en la qual es torna a observar que per a un mateix element es mesuren proporcions lixiviables més altes a la fracció fina. En canvi, la fracció grava (>5 mm) presenta proporcions lixiviables molt baixes dels elements considerats, i la fracció 0.08-5 mm ocuparia una posició intermèdia. En general les distribucions de les escòries de cada planta s'agrupen, aquest fet mostra que hi ha una relativa constància en les lixiviacions de cada fracció i, en definitiva, en el comportament ambiental de les escòries. Aquesta relativa homogeneïtat és important de cara a estendre l'ús de les escòries amb unes certes característiques i requisits ambientals garantits.

Els constituents més abundants als lixiviats són  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  i  $\text{NO}_3^-$ ; es concentren als fins constituint sals més o menys solubles, coincidint amb els resultats del test DIN 38414 (Figura VI-5). A grans trets la fracció <0.08 mm de les escòries de Sant Adrià reté més aquests components. Els fins de les escòries de Tarragona estan més enriquits en halita i KCl, mentre que a les de Mataró hi lixivia més guix i/o ettringita, com es pot deduir del balanç iònic dels lixiviats.

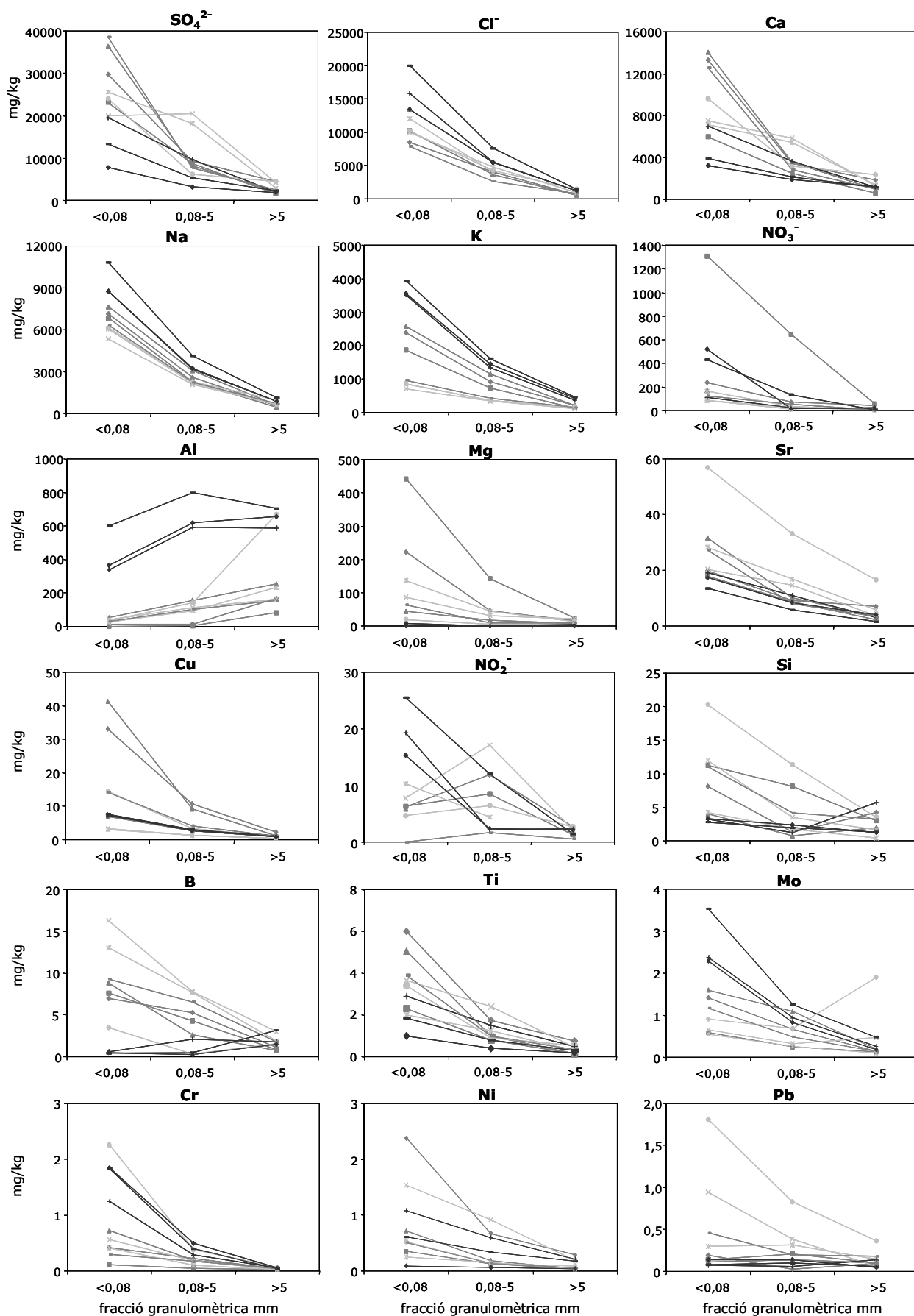


Figura VI-14. Influència de la mida de partícula sobre les lixiviacions segons CEN12457-2 de diversos elements.

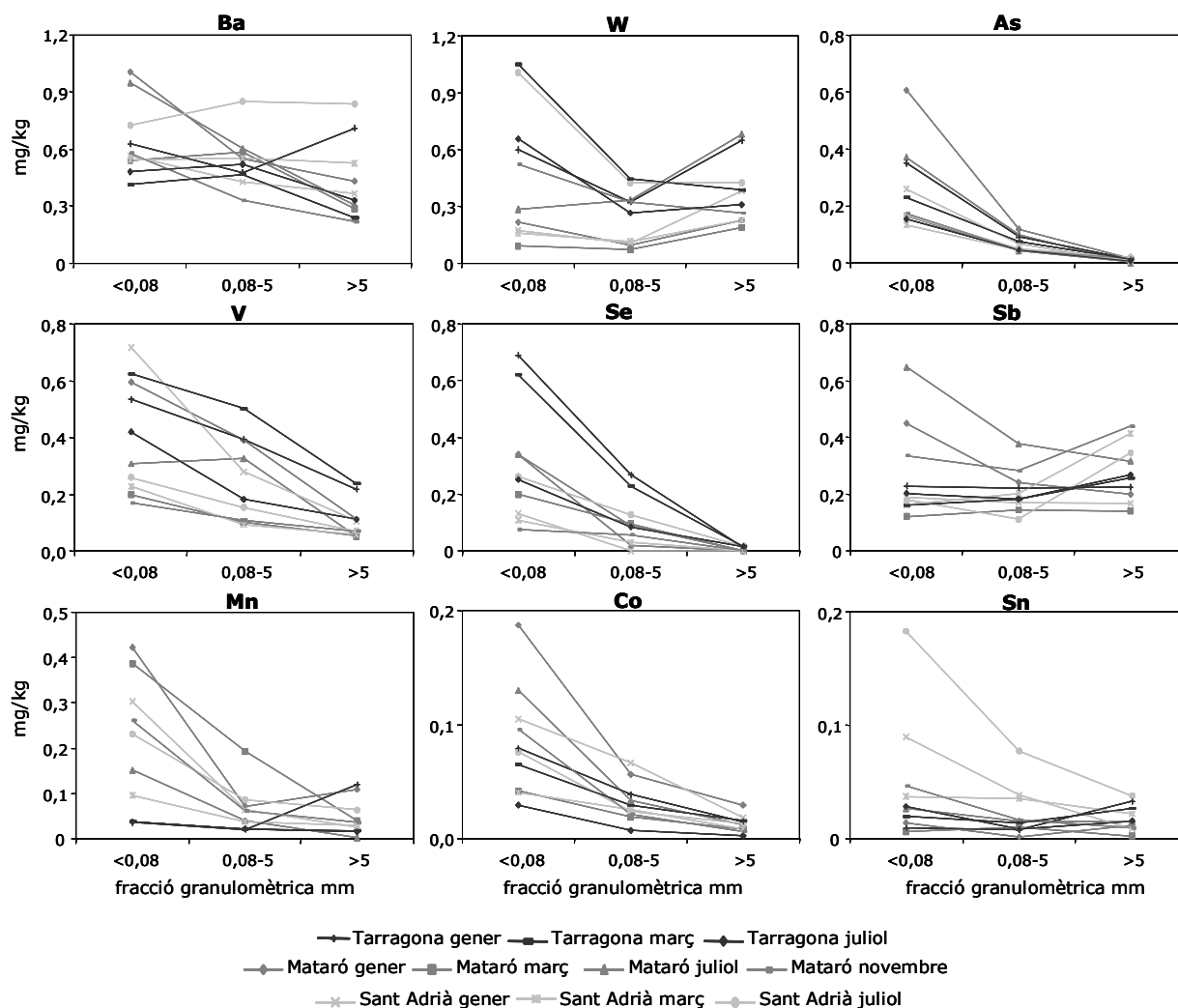


Figura VI-14. Continuació.

Les distribucions granulomètriques de la major part dels elements tenen la mateixa tendència a totes les plantes incineradores: les majors lixiviacions es produeixen a la fracció <0.08 mm i es redueixen considerablement a les fraccions 0.08-5 mm i >5 mm.

Els resultats de les Figures IV-58 i VI-14 mostren que el més habitual és que la concentració d'un element i la seva proporció lixiviable no estiguin relacionades i que un mateix element es trobi en espècies diferents segons la mida de gra. Concretament en el cas dels metalls, les formes metàl·liques poc solubles serien més comunes en mides de gra relativament grosses, mentre que a les partícules <0.08 mm estarien en formes més mòbils. A més dels elements inclosos a la Figura VI-14, les distribucions granulomètriques de la lixiviació de Cd, Li, Sc i Ga són pràcticament idèntiques que les observades en el Cr, Ni o As, per bé que amb concentracions més baixes. Fe, Zn i P en els lixiviatos de moltes fraccions granulomètriques es troben en concentracions molt baixes i no donen tendències definides. En cap cas les concentracions lixiviatades no superen els 6 mg/kg, 1 mg/kg i 5 mg/kg, respectivament.

La tendència de la fracció lixiviable de Al en funció de la mida de gra difereix de la de tots els altres elements, però s'observa que presenta moltes similituds amb la del pH (Figura VI-13), la qual cosa reflecteix la marcada influència que exerceix aquest paràmetre sobre la mobilitat del Al. Aquest comportament coincideix amb les majors proporcions extraïbles a les fraccions fines de les escòries fresques sotmeses al test DIN 38414 (Figura VI-5).

La lixiviació del Mg està condicionada per dos factors: l'especiació més soluble de les fraccions fines determina les majors mobilitats, però alhora s'hi superposa la influència del pH: les escòries de Mataró (pH menys bàsic) lixivien més Mg, mentre que a les de Tarragona (pH més alcalí) és menys mòbil.

De tota manera, tenint en compte els continguts dels metalls a les escòries, en general les proporcions lixiviables determinades són baixes, especialment en la fracció d'escòries >80 µm, mentre que la fracció granulomètrica més fina <80 µm és la més soluble. Així, podria semblar que la qualitat ambiental de les escòries rau en els seus fins; a la pràctica, la proporció de material <80µm no supera el 10%, de manera que el principal responsable de l'alliberament al medi de certs components és la fracció 0.08-5, molt més important quantitativament. No obstant, ateses les altes fraccions extraïbles d'elements potencialment conflictius del fil·ler, convé tenir precaució i controlar la proporció que representa aquesta fracció respecte al total de l'escòria.

En aquest sentit destaca especialment el Cu, que pot arribar a lixiviacions de més de 40 mg/kg i sembla especialment mòbil a les escòries de Mataró. Aquest comportament respon a la presència d'agents complexants orgànics que n'augmenten la solubilitat i que es localitzen preferentment a les fraccions fines de les escòries. Cu i Ni tenen molta afinitat pel carboni orgànic dissolt i, en forma de complexos registren alliberaments superiors (van der Sloot et al., 1994; Chandler et al., 1997; Bruder-Hubscher et al., 2002; Sabbas et al., 2003). És recomanable una combustió completa per minimitzar la concentració d'àcids orgànics (en els quals les escòries de Mataró estan més enriquides respecte a les de Tarragona i Sant Adrià) que puguin exercir de lligands d'aquests elements i augmentar-ne la lixiviació.

### **VI.2.3 TEST CEN 12457-3**

Com ja s'ha explicat anteriorment, aquest test consta de dues extraccions. La primera extracció s'obté després d'agitar durant 6 hores a una relació L/S = 2 L/kg, per a la segona es requereixen 18 hores d'agitació i una relació L/S de 8 L/kg. Els resultats del test es presenten com a quantitats lixiviables d'un constituent sobre pes d'escòria seca a una relació L/S de 2 i quantitats acumulades a L/S = 10 L/kg. S'assumeix que s'arriba a l'equilibri químic durant el temps de test (6 i 18 hores, respectivament).



Com en els tests anteriors, s'ha dut a terme per duplicat i sobre totes les escòries mostrejades l'any 2001, així com sobre la calcària utilitzada en la construcció del tram experimental, i les similituds quant a composició química, conductivitat i pH de les dues rèpliques són molt importants.

### VI.2.3.1 Conductivitat i pH

La Figura VI-15 recull els pH i les conductivitats mesurades en les dues extraccions. Els pH dels lixiviats de les escòries de Tarragona són els més elevats (9.5-10.4), els de Mataró són els més baixos (8.1-9.3) i els de Sant Adrià són intermedis (8.4-10.0), coincidint amb les observacions realitzades a partir de les dades del test CEN 12457-2. No s'observen diferències significatives entre els pH dels lixiviats de la primera extracció (L/S = 2) i la segona (L/S = 8). Noteu que el pH dels lixiviats de la calcària són totalment comparables amb els de les escòries.

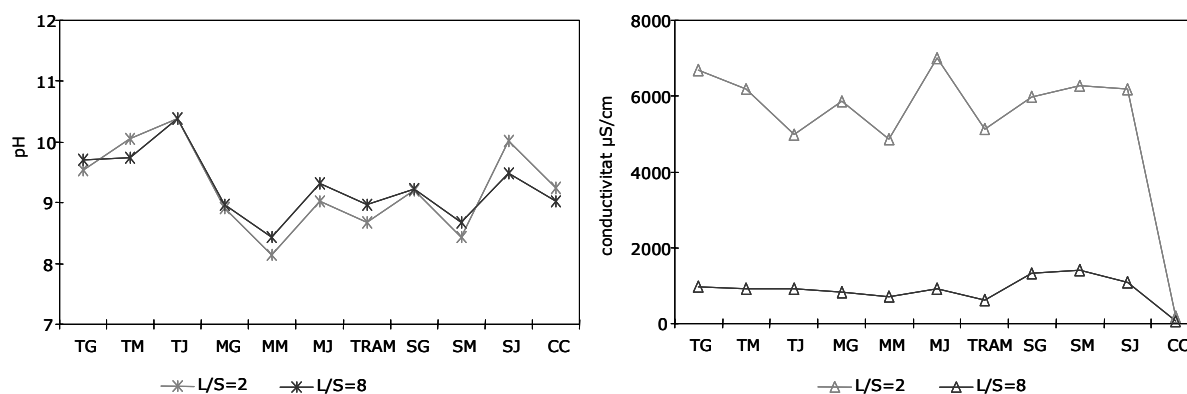


Figura VI-15. Valors del pH (esquerra) i conductivitat (dreta) dels lixiviats corresponents a les dues extraccions del test CEN 12457-3. T, M, S: escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià. G, M, J, TRAM: mostreig del gener, març, juliol i novembre del 2001, respectivament. CC: calcària dolomítica utilitzada en la construcció del tram.

D'altra banda, la conductivitat dels lixiviats de la primera extracció (L/S = 2) està entre els 4800 µS/cm i els 7000 µS/cm, valors força elevats però previsibles per la baixa relació L/S. La renovació de l'agent lixiviant, la major quantitat de líquid i la ràpida extracció inicial de les sals fan que en la segona extracció (L/S = 8) la conductivitat experimenti una forta davallada fins a 600-1400 µS/cm. Les conductivitats de primera extracció són variables, sense que s'observin tendències diferents segons la planta incineradora. En canvi, els valors de la segona extracció de les escòries de Sant Adrià són uns 500 µS/cm més alts que els corresponents al material d'altres plantes, aquest augment suggereix la presència d'una major quantitat de sals que la primera extracció no va poder dissoldre. Les dades indiquen que durant una lixiviació a relacions L/S creixents (com la que tindria lloc en un escenari hipotètic d'aplicació) es produeix un ràpid esgotament de les sals i que la conductivitat dels lixiviats, inicialment molt elevada, disminueix bruscament en extraccions successives. A diferència del pH, les conductivitats dels lixiviats de la calcària són molt diferents (com també ho és la seva mineralogia), de 173 µS/cm i 57 µS/cm la primera i segona extraccions, respectivament.

### VI.2.3.2 Composició química

Les dades corresponents a les dues extraccions realitzades seguint el test CEN 12457-3 es detallen a la Taula VI-9. Per a cada planta incineradora, la columna de l'esquerra mostra les fraccions llixivables dels constituents a L/S = 2 L/kg i la columna de la dreta recull les fraccions llixivables acumulades en les dues extraccions. Les similituds amb el test CEN 12457-2 pel que fa a mida de gra, agent llixiviant i procediment de llixiviació fan que els resultats obtinguts tinguin molts paral·lelismes. Un altre cop les majors proporcions extraïbles les registren els elements que conformen sals com  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , Ca, Na, K, Mg i Sr, seguits per un gran nombre de metalls, dels quals destaca el Cu; la resta presenten llixivacions baixes, en molts casos <0.5 mg/kg.

Taula VI-9. Concentracions llixiviades segons CEN 12457-3. A<sub>2</sub>: fraccions llixivables en la primera extracció a L/S = 2 L/kg; A<sub>10</sub>: fracció extraïble acumulada a L/S = 10 L/kg. Dades en mg/kg. \*Valor anòmal del lixiviati de les escòries de Sant Adrià de juliol.

	TARRAGONA		MATARÓ		SANT ADRIÀ		CALCÀRIA	
	A <sub>2</sub>	A <sub>10</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>10</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>10</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>10</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2265	3986	4711	6645	4004	9313	35	35
Cl	3049	3379	2406	2543	2703	3196	42	107
Ca	868	1943	1655	2344	2069	4018	16	65
Na	1852	2246	1447	1663	1530	1811	23	23
K	741	993	422	547	197	294	8	19
Al	107	796	6	92	4	237	<0.2	1
Mg	0.2	2	31	43	20	34	6	16
Sr	4.5	8.5	5.1	8.4	11.4	21.5	0.2	0.7
Cu	1.4	1.7	3.3	4.6	1.0	1.0	<0.1	<0.5
Si	0.3	1.5	0.8	2.7	<0.1/12*	1.5/12*	12	32
P	0.6	1.0	0.6	1.1	0.3	0.7	0.4	0.8
B	0.04	0.70	0.92	2.67	0.79	2.95	0.08	0.19
Mo	0.80	1.04	0.38	0.53	0.47	0.65	<0.01	<0.01
Ti	0.38	0.46	0.76	0.81	0.91	1.21	0.02	0.02
Rb	0.78	0.95	0.36	0.43	0.25	0.36	0.01	0.01
W	0.34	0.57	0.17	0.33	0.13	0.28	0.03	0.06
Ba	0.11	0.34	0.15	0.40	0.10	0.42	0.03	0.23
Ga	0.18	0.41	0.02	0.10	0.02	0.14	<0.01	<0.01
V	0.18	0.18	0.15	0.15	0.19	0.19	0.10	0.19
As	0.15	0.15	0.16	0.17	0.16	0.16	0.02	0.04
Cr	0.09	0.13	0.06	0.09	0.11	0.13	<0.01	<0.01
Se	0.14	0.15	0.09	0.09	0.07	0.08	<0.01	<0.01
Sb	0.02	0.17	0.08	0.24	0.03	0.13	<0.01	<0.01
Pb	0.01	0.09	0.03	0.08	0.02	0.12	<0.01	<0.01
Zn	<0.01	0.05	0.04	0.06	0.01	0.14	<0.01	<0.01
Ni	0.04	0.04	0.08	0.09	0.09	0.10	<0.01	<0.01
Mn	<0.01	<0.01	0.06	0.06	0.01	0.01	<0.01	<0.01
Co	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	<0.01	<0.01
Li	0.01	0.04	0.02	0.06	0.04	0.10	0.01	0.01
Sn	<0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
Fe	<0.1	<0.5	<0.1	<0.5	<0.1	<0.5	<0.1	<0.5
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

Tot i disposar només de dues úniques extraccions, s'obté informació sobre les tendències de comportament dels elements. La comparació entre les concentracions lixiviables en cada fase permet subdividir els elements en tres grups:

**Esgotament ràpid de la fracció lixiviable:  $A_2 \approx A_{10}$**

La fracció lixiviable en la primera extracció és molt propera a la lixiviació acumulada. Es tracta de constituents que es dissolen ràpidament i que la seva fracció lixiviable és majoritàriament o totalment alliberada en el primer cicle de lixiviació, ja que es troben en formes més o menys solubles. És el cas de  $Cl^-$ , Na, K, Cu, Mo, Ti, V, As, Cr, Se i Ni, entre altres, malgrat que les causes d'aquest comportament són diferents:

Na i K estarien en forma de clorurs, molt solubles. Per aquest motiu es produeix un ràpid rentatge durant la primera fase del test i les concentracions lixiviables són considerables.

Pel que fa als tres metalls minoritaris principals, el Cu presenta els percentatges lixiviables més alts, molt per sobre dels de Pb i Zn, amb els mateixos continguts a l'escòria. Tot i que no se'n coneix l'especiació detallada, és molt possible que una part important provingui de la fracció <0.08 mm, caracteritzada per una alta solubilitat (Figures VI-5 i 14), juntament amb la fracció 0.08-5 mm. Com ja s'ha exposat anteriorment, en ambdues fraccions s'hi concentren compostos orgànics susceptibles de formar complexos amb el Cu i augmentar-ne la mobilitat, independentment del pH.

El Mo és molt sensible al pH i presenta les mobilitats més altes en medis neutres i alcalins; per aquest motiu en la primera fase del test s'esgota una bona part de la fracció lixiviable, que és molt propera a la disponibilitat i fins i tot la supera en 6 de les 10 escòries de què es disposa. Aquest comportament posa de manifest una de les mancances del test de disponibilitat, les limitacions per avaluar de manera realista les potencials lixiviacions d'alguns elements la solubilitat dels quals és més alta en condicions alcalines. D'altra banda, el Cr també presenta una petita fracció soluble que s'esgota ràpidament, segurament en forma de cromats, caracteritzats per una alta mobilitat en relació amb el Cr(III) que està fixat als productes de fusió.

Com els metalls comentats anteriorment, altres elements amb lixiviacions ràpides com Ti, V, As, Se o Co són especialment solubles als fins. De fet, l'aportació d'alguns d'aquests elements que fa la fracció <0.08 mm respecte al total d'escòria (al voltant del 10 %) seria suficient per arribar a les fraccions lixiviables de  $L/S = 2$  L/kg (Taula VI-9).

**Esgotament progressiu de la fracció lixiviable:  $A_2 \approx \frac{1}{2} A_{10}$**

Les concentracions en ambdues extraccions són comparables i per tant les quantitats lixiviables augmenten progressivament segons la relació L/S creixent. Aquesta pauta d'alliberament seria característica de constituents la lixiviació dels quals està condicionada

pels productes de solubilitat dels compostos en què es troben, de tal manera que se'n satura el líquid. L'extracció del lixiviat saturat i la renovació i reintroducció de lixiviant net n'afavoreix la progressiva dissolució (fins que la fracció lixiviable s'esgoti). Cal dir, a més, que la segona fase de lixiviació opera amb una relació  $L/S = 8$  L/kg, relativament elevada, que facilita la dissolució.

Aquest comportament és característic dels components dels sulfats: Ca,  $SO_4^{2-}$  i en menor mesura Mg i Sr. En comparació amb els clorurs, els sulfats càlcics són poc solubles, de manera que la seva lixiviació es veu menys afavorida, requereix un volum de lixiviant més gran per no arribar a la saturació. El Ca es troba originàriament també en forma de calcita, però aquesta és molt més insoluble i per tant la seva contribució de Ca als lixiviats és relativament limitada: els lixiviats de la calcària dolomítica en constitueixen la prova, el Ca lixiviat és molt inferior. Altres elements que també experimenten augments progressius són W, Pb, Ba i P.

#### **Esgotament lent de la fracció lixiviable: $A_2 \ll A_{10}$**

En aquest cas les fraccions extraïbles en el segon cicle de la lixiviació experimenten un augment significatiu respecte al primer. El retard en la lixiviació apunta a formes insolubles de les quals només es dissol una certa fracció en relacions  $L/S$  relativament altes. També podria estar relacionat amb l'esgotament d'altres elements (efecte de lío comú, per exemple), però per confirmar-ho caldria realitzar assaigs amb més extraccions a relacions  $L/S$  intermèdies. Al i Si (excepte a l'escòria de Sant Adrià mostrejada el juliol del 2001) són exemples d'aquesta tendència que no és tan palesa als lixiviats de la calcària. També el Sb es podria emmarcar en aquest grup.

Si bé la lixiviació de Ca,  $SO_4^{2-}$ , Na, K i Al, juntament amb Cu, Ti i Mo, és clarament superior a la que experimenta la calcària, les fraccions lixiviables de molts altres elements són comparables. En general les lixiviacions de metalls són baixes. Al marge de les diferències entre el comportament dels elements, sembla clar que en general la primera extracció del test, tot i operar amb relacions  $L/S$  relativament baixes, dissol una quantitat considerable d'elements en comparació amb la segona extracció. Tot i que a grans trets la suma de les concentracions de tots els elements pot estar equilibrada entre ambdues extraccions, cal tenir en compte que en la segona la relació  $L/S$  és més alta i per tant el líquid podria dissoldre i assimilar una major càrrega de substàncies. Traslladant aquests fets a una hipotètica aplicació de les escòries, caldria esperar que els primers lixiviats generats tindran altes salinitats i conductivitats, així com bastants elements (molts dels quals metalls) en concentracions que cal tenir en compte. Tanmateix, les successives lixiviacions posarien de manifest el ràpid esgotament de les sals disponibles per lixiviar, així com d'alguns elements que estan ben fixats a l'escòria, prenent el relleu altres elements –essencialment metalls– amb lixiviació molt més lenta i més baixa, per bé que amb una certa importància des del punt de vista ambiental.

## VI.2.4 INTEGRACIÓ DE LES DADES DE LIXIVIACIÓ DELS TESTS CEN I NEN

La interpretació dels resultats d'un test de lixiviació de manera aïllada planteja molts interrogants perquè la informació que s'obté és limitada, i només permet realitzar comparacions amb taules de dades de legislacions ambientals sense entrar amb més valoracions. Per això la integració de totes les dades de lixiviació juntament amb la composició química de les escòries (concentració total mitjana de l'any 2001 de les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià) permet deduir en certa manera el possible comportament de cada element, a partir del seu contingut a les escòries i la lixiviació segons les diferents condicions experimentals (Figura VI-16).

La baixa fracció lixiviable de molts elements té dos vessants ben diferents, la retenció mineralògica i la retenció química; per a cada element la contribució dels dos factors pot tenir diferent pes. La primera defineix la capacitat de retenció intrínseca, inherent a la naturalesa mineralògica de les escòries. L'abast de la fixació d'un element que poden arribar a exercir les espècies en què es troba englobat es reflecteix en la diferència entre la seva concentració total a les escòries i la seva disponibilitat. Sobre la Figura VI-16 aquesta retenció mineralògica s'expressa mitjançant la separació entre la línia horitzontal contínua (concentració total) i la discontinua (disponibilitat). Com més ampla és la separació entre si, més notable és la capacitat de fixació mineralògica de l'escòria per a l'element en qüestió i menor és la seva disponibilitat relativa. Així, destaca especialment la retenció de P, Ti, Cr i Sn, amb disponibilitats més de dos ordres de magnitud inferiors al seu contingut a les escòries. Propers als dos ordres de magnitud de diferència hi ha Si, Fe, W, V i Ga. Aquests elements són els que manifesten més estabilitat davant els canvis de pH del medi, enclavats en matrius vítries o xarxes cristal·lines d'aluminosilcats o d'òxids força insolubles tant en medi àcid com en bàsic. La fracció de constituents que no és retinguda és la fracció disponible.

En l'altre extrem hi ha els elements menys fixats, la disponibilitat dels quals és molt propera al seu contingut total (diferència clarament inferior a un ordre de magnitud). Les escòries tindrien dificultats per retenir completament aquests elements en condicions de pèrdua de l'alcalinitat del sistema, això sí, en un marc temporal de molts anys. Dins d'aquest grup s'hi inclouen els elements que constitueixen sals inestables en medi àcid com el Ca,  $\text{SO}_4^{2-}$  i Mg (sulfats, carbonats), així com Sr, B (també associats a sals) i alguns metalls com Zn, Co, Cd, i en menor mesura Cu i Pb. Una part d'aquests metalls pot estar associada a la fase carbonatada, mentre que l'altra pot estar en forma metàl·lica; aleshores la seva solubilitat està més condicionada pel pH del medi i de possibles complexacions. En la seva lixiviació hi pesa més el factor de retenció química.

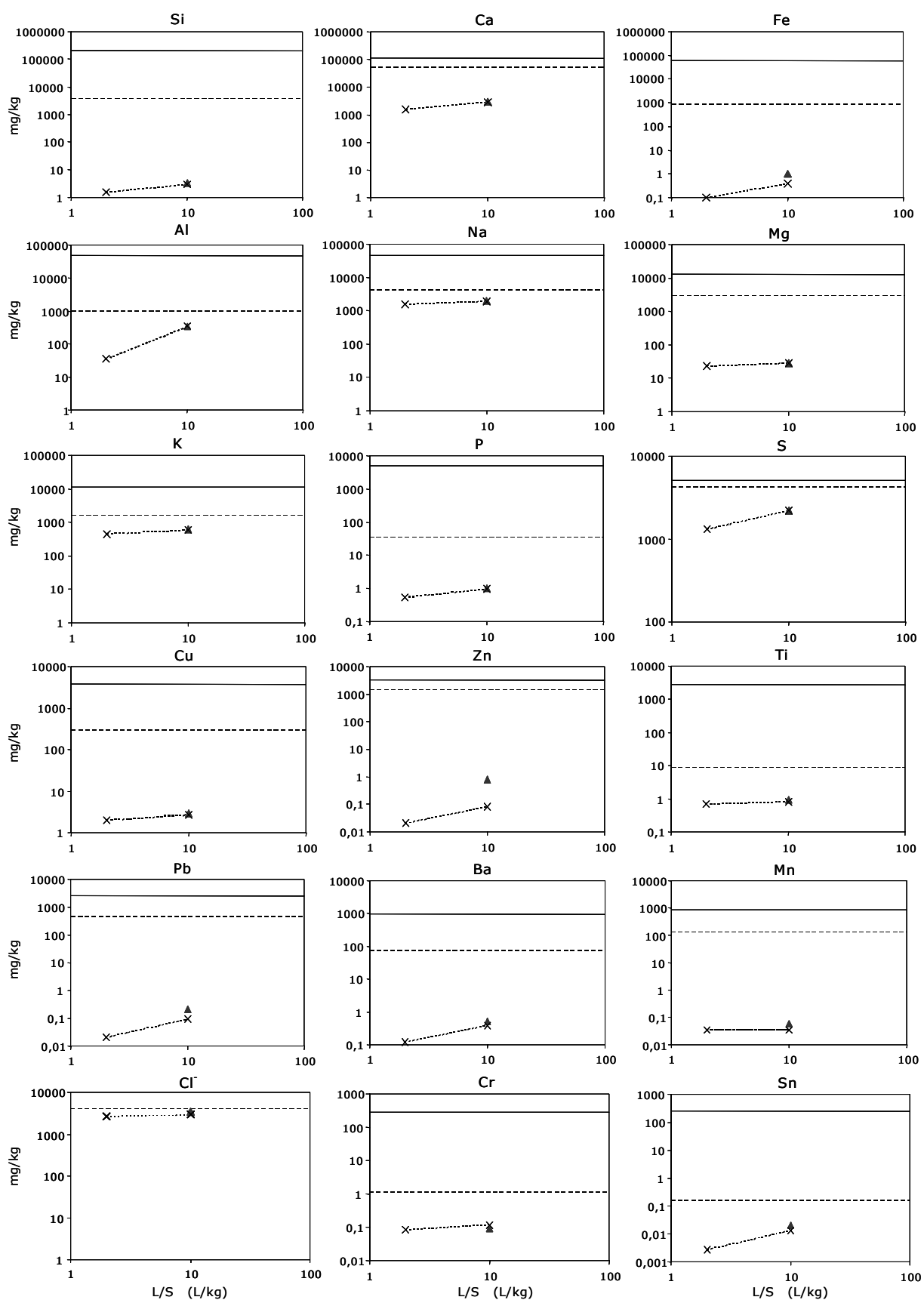


Figura VI-16. Concentracions totals, disponibles i lixiviables de diversos elements presents a les escòries en funció de la relació L/S. Dades mitjanes de l'any 2001 de les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià.

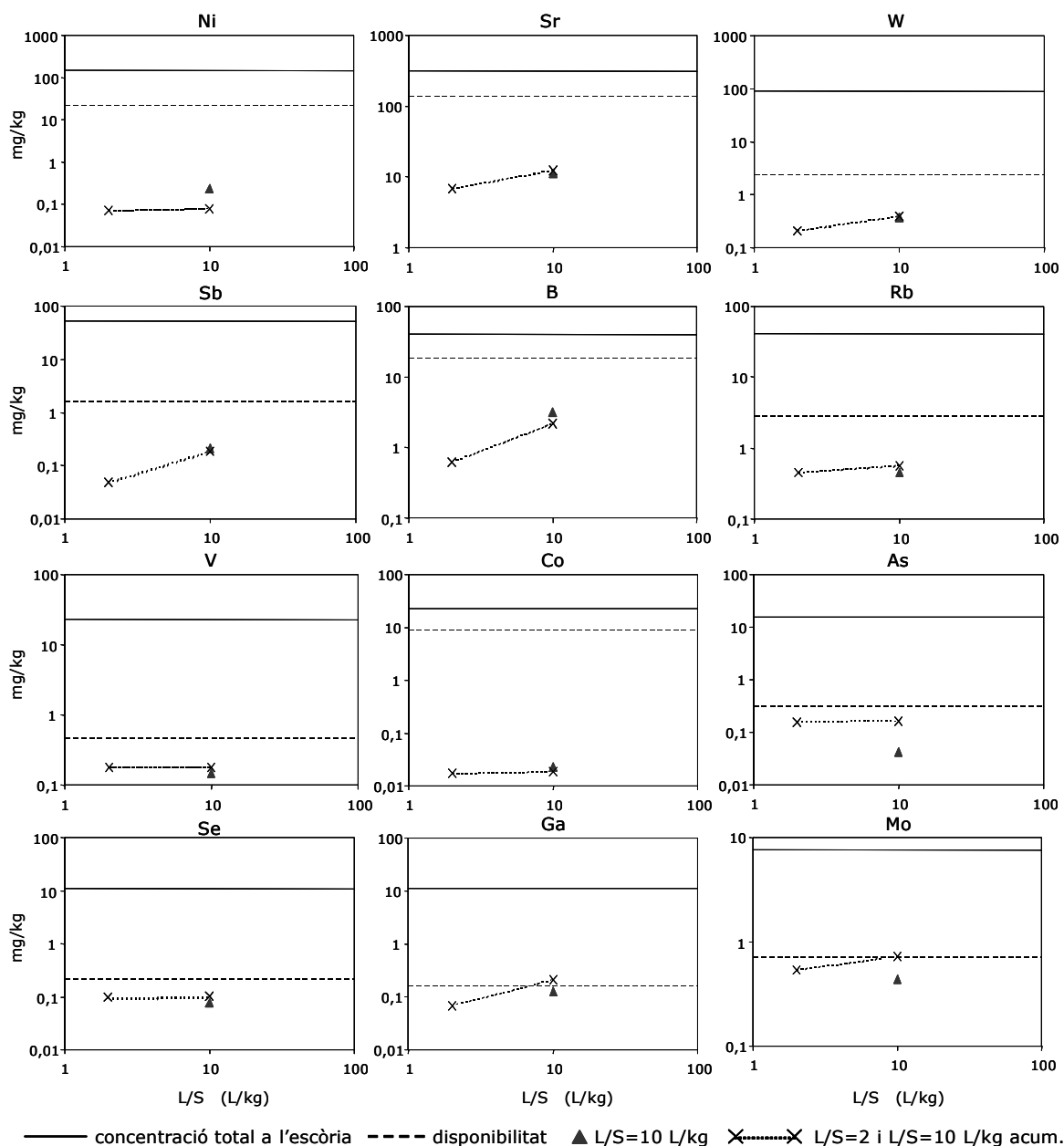


Figura VI-16. Continuació.

Aquest factor és de fet una retenció secundària, que és dictaminada per les condicions de contorn de la lixiviació, com el pH del medi, la relació L/S a la qual la interacció aigua-escòria té lloc o possibles fenòmens de complexació. Tant en el cas dels tests de lixiviació CEN i DIN com en la possible lixiviació durant la utilització de les escòries com a capa granular, les condicions són oxidants i el pH de l'agent lixiviant, com ja s'ha exposat, és el que el mateix material confereix al líquid (tant l'aigua de pluja com l'aigua MilliQ tenen pH similars i baixa capacitat reguladora). Les condicions de lixiviació que defineix l'escòria mateixa són tanmateix variables en funció de l'evolució durant l'envelliment i del context d'utilització.

En aquest sentit, és important remarcar que les dades representades a la Figura VI-16 es restringeixen a les lixiviacions en les condicions que marquen les escòries un cop envellides, atès que ara com ara la maduració és prescriptiva. Altrament, les fraccions lixiviables de molts elements serien diferents, ja que un pH fortament alcalí afavoreix la dissolució d'amfòters com Pb, Cu, Zn o Cd, superant amb escreix els determinats en les corresponents escòries envellides.

En el cas de clorurs, nitrats i nitrits, tant la retenció mineralògica com la química són pràcticament nul·les a causa de trobar-se en sals de solubilitat elevada i no pH-dependent, motiu pel qual se sospita que seran lixiviat quasi íntegrament en un marc temporal curt.

A la Figura VI-16 la distància entre la línia discontinua que expressa la disponibilitat i els símbols corresponents als tests CEN 12457-2 i CEN 12457-3 reflecteix aquesta capacitat de retenció definida per les condicions del medi. La lixiviació dels elements que conformen sals més o menys solubles és poc dependent del pH i les proporcions lixiviables determinades depenen més de la relació L/S. Assumint que l'eix L/S és transformable a una escala temporal, el pendent de la línia que enllaça les dues extraccions del test CEN 12457-3 indica si la lixiviació de l'element és lenta (pendent pronunciat) o ràpida (tendeix a l'horitzontalitat).

Molts metalls són especialment sensibles al pH; per tant, és aquest el factor que més en condiona la lixiviació. La màxima retenció química i la consegüent mínima fracció lixiviable es produeixen generalment a pH moderadament alcalins com els que es donen a les escòries envellides. Per aquest motiu les quantitats dissoltes són sovint molt baixes en relació amb el seu contingut a l'escòria i la seva disponibilitat. La major part esdevenen més lixiviables en medis àcids (Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Pb) i alguns, a més, també són mòbils en medis fortament alcalins (amfòters com Al, Pb, Zn, Cu o Cr).

Les particularitats de cada element de la Figura VI-16 es detallen a continuació:

*Si* És l'element més abundant a les escòries i està fermament fixat en matrius vítries (vidre domèstic i en menor proporció productes de fusió i material ceràmic), així com en espècies cristal·lines aluminosilicatades. La retenció mineralògica fa que la disponibilitat sigui només d'uns 4000 mg/kg. El medi moderadament alcalí dels lixiviat inhibeix la dissolució del Si disponible, de manera que la fracció extraïble no supera els 5 mg/kg.

*Ca* L'especiació del Ca, el següent element per ordre d'abundància a les escòries, té una importància cabdal en la regulació del pH del sistema (la capacitat de neutralització àcida). Es presenta en diverses fases amb solubilitats diferents: calcita i sulfats càlcics diversos (productes de neoformació) i en segon terme espècies vítries i cristal·lines dels productes de fusió, encapçalats per la gehlenita-akermanita. Les dues primeres són solubles en medi àcid, per això la considerable disponibilitat d'aquest element (uns 50000 mg/kg). Tanmateix, a pH neutre i bàsic són més estables i només els sulfats



---

experimenten una dissolució considerable (les altres són més insolubles) i progressiva que a llarg termini s'aproximaria a la disponibilitat. Addicionalment a les escòries envellides hi poden romandre traces de calç i/o portlandita que, tot i estar en concentracions molt baixes, exerceixen una considerable influència en el pH dels lixiviats.

- Fe* Amb una concentració a l'escòria de més de 50000 mg/kg, el Fe està molt fixat a l'escòria gràcies a una retenció mineralògica molt important (els responsables són els productes de fusió) que en disminueix la disponibilitat uns dos ordres de magnitud. S'hi afegeix una retenció química molt considerable, ja que el medi bàsic és molt poc favorable a la seva dissolució. És, doncs, un element molt immòbil.
- Al* Tant el contingut a les escòries com la disponibilitat són molt similars al Fe. La diferència consisteix en el fet que la retenció química del Al és molt inferior, es registra una lixiviació lenta de Al a relacions L/S altes (especialment a les escòries de Tarragona) que s'apropa a la disponibilitat. Com que té un comportament d'amfòter, és mòbil a pH clarament àcids i bàsics.
- Na* Té una retenció mineralògica inferior al Al i Fe, però encara bastant considerable. Una fracció important es troba bloquejada als feldspats i al vidre domèstic (es concentra a materials preincineració). La fracció disponible es localitza preferentment als productes de neoformació, l'especiació principal és l'halita, i consegüentment la fracció lixiviable és ràpidament rentada en la primera extracció i s'aproxima a la fracció disponible. Amb espècies tan solubles independentment del pH la retenció química és pràcticament nul·la.
- Mg* La disponibilitat relativa indica que hi ha una fracció disponible que cal tenir en compte, per bé que en les condicions del test CEN 12457 s'està molt lluny d'arribar-hi. A diferència del Na, la fixació mineralògica del Mg la forneixen els termes més akermanítics del grup de la melilita productes de fusió o olivines. Però cal remarcar una retenció química molt important el factor condicionant de la qual és el pH del lixiviat. Com ja s'ha vist, els medis alcalins (lixiviats d'escòries de Tarragona) afavoreixen la retenció de Mg, mentre que a pH àcids augmenta progressivament la solubilitat. Aquest comportament és coherent amb una associació a la fase carbonatada, en forma de dolomita, com indiquen els lixiviats de la calcària dolomítica.
- K* Amb continguts i disponibilitats similars al Mg, l'especiació i les conseqüències que se'n deriven són semblants a les del Na. Tendeix a ser a les espècies preincineració (feldspats) i postincineració o alteració. Tot i que no es coneix l'especiació pròpia de la fracció extraïble, se sospita que estaria en forma de clorurs com el Na. Per això els paral·lelismes en la lixiviació ràpida i propera a la fracció disponible.

- P* Mostra disponibilitats molt inferiors al contingut a l'escòria, cosa que indica que es troba en forma de fosfats molt insolubles. La fracció lixiviable segons CEN 12457 és encara més baixa, i en cap cas no supera els 3 mg/kg.
- S* La pràctica totalitat del S es troba en forma de sulfats (càlcics), i per tant la lixiviació d'aquest element respon al comportament d'aquestes espècies. En medi àcid es dissolen massivament, alliberen tot el  $\text{SO}_4^{2-}$  i donen lloc a disponibilitats molt properes al seu contingut a l'escòria (disponibilitats relatives del 80 %). A pH neutre i bàsic els sulfats esdevenen més insolubles i són mobilitzats molt més progressivament.
- Cu* La retenció mineralògica del Cu és important, sobretot si es compara amb altres elements com el S. La retenció química és també important des del punt de vista quantitatiu: les emissions de Cu en les condicions del test CEN 12457 són relativament baixes, però tot i això tenen una certa rellevància i caldria prendre precaucions. Es tracta d'una lixiviació ràpida lleugerament superior a les escòries de Mataró i atribuïble en gran mesura a l'activitat de la fracció <5 mm de les escòries. Aquesta particularitat reforça la teoria que el Cu, *a priori* molt insoluble en medi alcalí, veu multiplicada la seva solubilitat per l'acció de lligands orgànics dissolts (DOC) (Van der Sloot, 1994; Chandler et al., 1997; Bruder-Hubscher et al., 2002; Sabbas et al., 2003); la matèria orgànica es concentra principalment a les fraccions fines de les escòries. Per aquest motiu és recomanable optimitzar el sistema de combustió per reduir el contingut d'aquest material, com a mesura addicional a una minimització en origen. En tot cas, les concentracions lixiviables segons els tests DIN i CEN són clarament inferiors als requeriments establerts per l'Ordre sobre valorització d'escòries.
- Zn* Si bé el contingut de Zn a l'escòria és igual que el de Cu, les quantitats lixiviables i el comportament són molt diferents. La fracció disponible és molt alta (>1000 mg/kg) i revela una disponibilitat relativa propera al 50 %. És, doncs, molt mòbil en medi àcid. A la pràctica la lixiviació a pH moderadament bàsic és progressiva i d'entre 3 i 4 ordres de magnitud inferiors; la capacitat retenció química exerceix una fixació molt important d'aquest metall, amb lixiviacions <1 mg/mg (clarament inferiors als del Cu). Les lixiviacions segons els tests DIN i CEN compleixen amb escriu l'Ordre sobre valorització d'escòries.
- Ti* El comportament geoquímic del Ti a les escòries és el mateix que el del Fe: retencions mineralògiques molt significatives, preferentment bloquejat en productes de fusió (insolubles). La disponibilitat, per tant, queda reduïda a uns 10 mg/kg. La petita fracció lixiviable correspondria a fases més solubles que tendeixen a presentar mides de gra fines. Tanmateix, a causa de la baixa solubilitat de les fases de Ti, és difícil establir quina seria l'especiació.

- Pb* Té una capacitat de retenció mineralògica superior a la del Zn, amb disponibilitats relatives del 10-20 %; part de la fracció disponible pot estar associada a carbonats. Quant a la retenció química –molt important–, presenta molts més paral·lelismes amb el Zn que amb el Cu: lixiviació progressiva però molt baixa, clarament inferior a 0.5 mg/kg. Aquest fet indica que el Pb a les escòries és immòbil. Les concentracions lixiviables segons els tests DIN i CEN són inferiors al valor límit que recull l'Ordre sobre valorització d'escòries.
- Ba* Mostra un comportament similar al del Pb. La retenció mineralògica disminueix la fracció disponible un ordre de magnitud, però la retenció química és també molt efectiva: la fracció lixiviable de les escòries és <1 mg/kg i experimenta augments progressius segons la relació L/S, fet que suggereix que una certa fracció del Ba podria trobar-se en forma de sulfat. El sulfat de Ba és insoluble i per tant és lixiviat lentament.
- Mn* Com gran part de metalls, esdevé més soluble en medi àcid, de manera que se n'obtenen disponibilitats d'uns 150 mg/kg. La resta està presumiblement retingut als productes de fusió acompanyant el Fe, al qual substitueix parcialment. La fracció lixiviable és, però, molt inferior, amb extracció ràpida <0.1 mg/kg, que no ha de suposar cap problema ambiental.
- Cl* No s'ha determinat el seu contingut total a les escòries, però de ben segur que s'aproxima a les concentracions lixiviables en qualsevol dels tests realitzats, atès que els clorurs són solubles en tot el rang de pH. Per aquest motiu els alliberaments pràcticament igualen la disponibilitat. Els alliberaments són molt ràpids, de manera que confereix als lixivats inicials elevades conductivitats que disminueixen ràpidament en les següents extraccions a mesura que aquest anió s'esgota. Malgrat no disposar dels gràfics corresponents als nitrats i nitrits, la solubilitat d'aquests compostos fa pensar en un comportament anàleg.
- Cr* Té el mateix comportament geoquímic que Ti i Fe: retencions mineralògiques molt significatives exercides per espècies sinincineració (contingudes als productes de fusió) que deixen una fracció disponible d'1 mg/kg. La fracció lixiviable és molt baixa, al voltant de 0.1 mg/kg, amb una extracció ràpida atribuïble a especiacions mòbils (sals) contingudes als fins, segurament en forma de cromats. Les concentracions lixiviables segons els tests DIN i CEN compleixen els valors límits que recull l'Ordre sobre valorització d'escòries.
- Sn* Està fermament lligat a les escòries: presenta el mateix comportament que Cr, Ti i Fe, però amb retencions mineralògiques encara més altes; la disponibilitat és 3 ordres de magnitud inferior al contingut a l'escòria. La fracció lixiviable és encara inferior i amb un creixement progressiu paral·lel a la relació L/S,.

- Ni* Com altres metalls, és lleugerament soluble en el medi àcid en el qual es desenvolupa el test de disponibilitat; tanmateix, la disponibilitat relativa no supera el 20 %, fruit d'una certa retenció mineralògica. Però la retenció química esdevé determinant en gran part d'elements en estat metàl·lic; les condicions de pH que marquen les mateixes escòries inhibeixen la dissolució de Ni, així com de molts metalls. En el cas del Ni, la fracció lixiviable és clarament inferior a 1 mg/kg. La lixiviació ràpida podria ser deguda a fenòmens de complexació anàlegs als que experimenta el Cu.
- Sr* El comportament geoquímic característic del Sr el situa acompanyant el Ca i eventualment el K en silicats, i els reemplaça parcialment. La substitució de Ca per Sr en productes d'alteració (calcita i sulfats, essencialment) és factible i explicaria que les disponibilitats relatives d'ambdós elements siguin molt similars. La retenció química desenvolupa un paper més important i rebaixa la fracció disponible de més de 100 mg/kg als 10 mg/mg de la fracció lixiviable, que es va alliberant progressivament.
- W* Es troba força retingut a les escòries, amb disponibilitats <3 mg/kg. La fracció lixiviable és també molt baixa i rarament supera els 0.5 mg/kg, que s'alliberen lentament.
- Sb* Presenta paral·lelismes amb el W, amb una retenció química similar i les mateixes disponibilitats i fraccions lixiviables, alliberades lentament a causa de la poca solubilitat dels compostos en què es troba.
- B* Es caracteritza per una mobilitat relativament alta, amb una disponibilitat relativa propera al 50 % que indica dues especiacions ben diferents. La retenció mineralògica exercida pel vidre d'origen domèstic, ric en B, en bloqueja la meitat (no es descarta una contribució dels productes de fusió). La retenció química de la fracció mòbil (50 % restant) sembla que està més controlada per la relació L/S que pel pH, vist el pendent de la línia que enllaça els valors de les dues extraccions, de manera que en poques extraccions la fracció lixiviable seria propera a la fracció disponible, al voltant dels 20 mg/kg. Aquestes particularitats fan pensar que aquesta fracció mòbil estaria en forma d'oxianió formant borats.
- Rb* Generalment substitueix el K i per tant presenta les mateixes tendències però amb concentracions molt més baixes: la disponibilitat aproximadament un ordre de magnitud per sota del contingut a l'escòria, tot i que en aquest cas la retenció és lleugerament superior, probablement perquè la substitució és més comuna en els silicats (feldspats) que en els clorurs. Conseqüentment, també la retenció química és més alta, per bé que la lixiviació és ràpida i sempre <1 mg/kg.
- V* La retenció mineralògica exerceix una influència important, de manera que la disponibilitat és <0.5 mg/kg. La retenció química d'aquesta fracció disponible és poc efectiva; probablement en aquesta fracció (enriquida als fins) el V actua com a anió

---

vanadat, mòbil en medi neutre i alcalí. L'extracció és ràpida però molt baixa, <0.3 mg/kg.

- Co* Destaca la seva mobilitat, causada per una baixa retenció mineralògica. Prop del 40% està disponible, mentre que la proporció restant està presumiblement concentrada continguda als productes de fusió. La fracció disponible (20 mg/kg) és, però, molt superior a la fracció lixiviable determinada. El Co disponible estaria essencialment en forma metàl·lica com altres metalls, tot i que una certa fracció podria estar associada a la fase carbonatada de les escòries; ambdues formes són insolubles en les condicions del test CEN 12457, i per tant cal destacar respecte a això un efecte de retenció química considerable.
- As* El comportament i les fraccions lixiviables són similars a les de V i Se. També està molt fixat a l'escòria i la fracció disponible és molt baixa. La lixiviació té lloc a relacions L/S baixes i és ràpida, per bé que poc important des del punt de vista quantitatiu. Les concentracions lixiviables segons els tests DIN i CEN són clarament inferiors als requeriments establerts per l'Ordre sobre valorització d'escòries.
- Se* Tendència similar a V i As, fet que fa pensar en una especiació comuna dels tres elements (possiblement en la seva forma aniònica) que possibiliti comportaments geoquímics similars. En aquest cas, la fracció lixiviable és lleugerament inferior, sobre el 0.1 mg/kg. No obstant això, per la seva potencial toxicitat aquestes concentracions poden no ser negligibles.
- Mo* El test de disponibilitat presenta certes limitacions amb la determinació de la fracció disponible del Mo. En medi bàsic és molt mòbil i en la segona extracció la fracció lixiviable iguala –i en molts casos supera– la disponibilitat, lleugerament inferiors a 1 mg/kg, de manera que la retenció química és nul·la. És, per tant, difícil fer previsions sobre la potencial lixiviació de Mo a llarg termini. D'altra banda, les concentracions lixiviables en el test CEN, així com en el DIN, posen de manifest una mobilitat molt alta en medi bàsic que caldria controlar i prendre precaucions al respecte, atesa la potencial toxicitat d'aquest element.
- Ga* Malgrat que la retenció mineralògica és important (gairebé dos ordres de magnitud per sota del seu contingut), la fracció lixiviable determinada és molt propera a la fracció disponible, i fins i tot la supera en cinc mostres d'escòries (incloent-hi totes les de Tarragona, els lixiviatos de les quals són els més alcalins). Com en el cas del Mo (però amb emissions inferiors), el test de disponibilitat no és el més adequat per fer previsions sobre la lixiviació que aquest element pot experimentar en medi bàsic (condicions al capdavant naturals).

*Cd* Presenta concentracions lixiviables molt baixes, clarament inferiors a 0.01 mg/kg. El Cd, de la mateixa manera que altres metalls, augmenta la solubilitat en medi àcid. Com a conseqüència la seva disponibilitat (1.5 mg/kg de mitjana i lleugerament superior als lixiviats de les escòries de Sant Adrià) és propera al contingut (4 mg/kg de mitjana i també superior a les escòries de Sant Adrià). Com altres metalls (Pb, Zn o Co), la fracció disponible estaria constituïda majoritàriament per formes metàl·liques i una certa porció estaria continguda en fases carbonatades. Ambdues especiacions són poc estables a pH àcid i conduirien a altes mobilitats. Tanmateix, en les condicions que defineixen les mateixes escòries la retenció química és molt considerable i immobilitza el Cd, amb alliberaments molt inferiors als 0.01 mg/kg. Les concentracions lixiviables d'aquest element segons els tests DIN i CEN són molt inferiors als valors límit fixats per l'Ordre sobre valorització d'escòries.

*Altres* Molts altres elements que presenten fraccions lixiviables estan clarament per sota dels 0.01 mg/kg. Entre aquests hi figuren Ge, Y, Zr, Hf, Ta, Tl, Bi, U, Th, Cs, així com els lantànids. Els seus alliberaments, per tant, no han de suposar cap impediment en la valorització d'escòries. D'altra banda, les lixiviacions segons CEN 12457 de Li són d'uns 0.07 mg/kg de mitjana, amb valors més alts (fins a 0.15 mg/kg) als lixiviats de les escòries de Sant Adrià.

En general les escòries presenten retencions mineralògiques bastant importants. Excepte el S i possiblement també el Cl, la resta d'elements tenen com a mínim una fracció del 50 % en pes fixat en xarxes cristal·lines o vítries resistents a les condicions agressives del test de disponibilitat.

## **VI.2.5 COMPARACIÓ AMB LA LEGISLACIÓ AMBIENTAL HOLANDESA**

### **VI.2.5.1 CONSIDERACIONS PRÈVIES**

Holanda és un país capdavanter pel que fa a la valorització de subproductes, dins els quals hi ha les escòries d'incineració de residus sòlids urbans. La gestió dels subproductes s'articula mitjançant el Decret de materials de construcció (d'ara endavant DMC), el marc legislatiu en el qual s'enquadren materials convencionals i no convencionals indistintament. El DMC només cobreix aquells materials que consisteixen en un mínim del 10 % de silici, calci o alumini (estrictament parlant, el vidre i l'alumini metàl·lic entrarien dins aquesta definició, però en són l'excepció), que són utilitzats en una obra civil i que estan emplaçats a l'exterior, en contacte amb les aigües de pluja, subterrànies o superficials. Una de les particularitats del DMC és que no fa cap distinció entre els materials convencionals i els secundaris. Les característiques més rellevants del Decret són consultables a la pàgina web del Ministeri holandès de Planificació Territorial, Habitatge i Medi Ambient (VROM, 2004).

El Decret introdueix el concepte d'*immissió* com un paràmetre amb una importància cabdal a l'hora de classificar els materials de construcció en funció del seu potencial contaminant. El valor d'immissió depèn de dos factors: del comportament davant la lixiviació d'un material (emissió) i de l'aplicació considerada. El valor de l'emissió s'obté mitjançant tests de lixiviació al laboratori i es transforma, amb l'ajuda d'equacions, als valors esperats d'immissió a la pràctica. La immissió és, doncs, variable i depèn de l'escenari: la temperatura, el contacte amb l'aigua, la presència de mesures que aïllen el material i el gruix de la capa del material són alguns dels factors que condicionen els valors d'immissió. Aquest valor, per tant, indica quina proporció de la substància en la pràctica anirà a parar realment al sòl.

Una de les mancances del DMC i, pel que sembla, d'una gran part dels equivalents a aquest decret en altres països són les restriccions pel que fa a substàncies orgàniques. Els valors crítics d'immissió només s'han establert per a substàncies inorgàniques. Es considera que encara no hi ha tests de lixiviació disponibles prou adequats per a compostos orgànics (Eikelboom et al., 2001).

El DMC classifica els materials de construcció a partir dels nivells d'immissió (Figura VI-17). La categoria 1 inclou els materials de construcció amb uns valors d'immissió tals que no superen els estipulats pel DMC per a materials que s'utilitzin en una obra, sense que sigui necessari aplicar mesures per protegir el medi. En canvi, els valors d'immissió dels materials pertanyents a la categoria 2 sí que sobrepassarien les immissions màximes permeses en cas de no aplicar mesures addicionals d'aïllament del material.

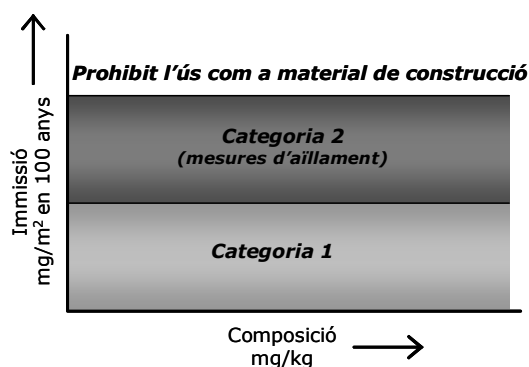


Figura VI-17. Categories dels materials de construcció segons els components inorgànics (VROM).

En principi els materials que no es poden integrar en cap d'aquestes dues categories no es poden utilitzar, però existeix una categoria especial provisional que inclou les escòries d'incineració i l'aglomerat asfàltic reciclat per potenciar-ne la valorització de forma regular. Aquesta provisionalitat és deguda al fet que ara com ara els productors d'escòries estan treballant en la millora de la qualitat del producte, seguint les directrius marcades pel Ministeri de Medi Ambient holandès. L'objectiu és fer que en un futur pròxim compleixin els requeriments de lixiviació definits per a la categoria 2. El motiu pel qual s'ha creat aquesta

categoria especial és que possibilita l'ús d'una proporció d'escòries que en realitat encara no estan preparades per complir sempre els requeriments de la categoria 2, mitjançant l'aplicació d'unes mesures d'aïllament.

L'assignació a una categoria o una altra es fa comparant la immissió calculada prevista,  $I_c$ , amb els valors d'immissió màxima permesa,  $I_{màx}$ .

### **I<sub>c</sub> Immissió prevista**

L'escenari d'aplicació per al qual s'ha calculat la immissió prevista és una capa granular no tractada d'escòries integrada al ferm d'una carretera. La granulometria de les escòries i l'absència de lligant suggereixen que el mecanisme principal en la lixiviació és la percolació, per bé que no es descarta una certa contribució de fenòmens de difusió atès que el material està compactat.

El càlcul de les immissions per a materials granulars es realitza a partir de l'expressió següent (VI-1). La nomenclatura utilitzada es detalla a la Taula VI-10.

$$I_c = d_b \times h \times (E(10) - E_g) \times \frac{1 - e^{(-\kappa \times LS_{pr\grave{a}ctica})}}{1 - e^{(-\kappa \times LS_{laboratori})}} \quad \text{on} \quad LS_{pr\grave{a}ctica} = \frac{y \times N}{d_b \times h} \quad (\text{VI-1})$$

Taula VI-10. Paràmetres utilitzats en el càlcul de la immissió prevista segons el DMC.

<i>símbol</i>	<i>descripció</i>	<i>unitats</i>
$I_c$	immissió prevista	mg/m <sup>2</sup>
$d_b$	densitat del material de construcció	kg/m <sup>3</sup>
$h$	gruix de la capa en l'aplicació	m
$E(10)$	emissió mesurada al laboratori amb L/S = 10	mg/kg
$E_g$	factor de correcció camp-lab. per a cada element	mg/kg
$\kappa$	constant tabulada per a cada element	-
$LS_{pr\grave{a}ctica}$	relació L/S a la pràctica	L/kg
$y$	1 any per a anions i 100 anys per als altres components	anys
$N$	percolació = 300, amb mesures d'aïllament = 6	mm/any
$LS_{laboratori}$	relació L/S del test de lixiviació al laboratori = 10	L/kg

Les dades d'emissió que s'han d'utilitzar segons el DMC corresponen a l'emissió cumulativa a una relació L/S de 10 L/kg que s'obté del test de columna NEN 7343. Malauradament no es disposa de les dades corresponents a aquest test, per tant en el seu lloc s'han utilitzat les dades obtingudes amb els tests CEN 12457-2 i CEN 12457-3. Tot i que la metodologia d'assaig és diferent, en tots els casos la mida de gra és  $\leq 4\text{mm}$  i les emissions resultants s'expressen en forma de fracció lixiviable a una relació L/S cumulativa de 10 L/kg. Wahlström (1996) va fer un estudi comparatiu de diversos tests, entre els quals figurava el de columna



(NEN 7343) i el CEN de dues etapes 12457-3. Els resultats d'ambdós tests van ser sovint de la mateixa magnitud i en alguns casos per a una mateixa relació L/S els valors eren lleugerament superiors en aquest darrer (Taula VI-11).

Les similituds són en certa manera previsibles, ja que la lixiviació dels molts components – especialment metalls – és molt dependent del pH; el pH està regulat pel material i per l'agent lixiviant utilitzat. Atès que l'aigua destil·lada té una capacitat reguladora molt petita, el pH és dictaminat pel mateix material malgrat que la dissolució utilitzada en el test tingui un pH inicial de 4 (Wählström, 1996; Hage i Mulder, 2004). Segons Fällman i Aurell (1996), els resultats dels tests CEN i de columna a una mateixa relació L/S haurien de ser equiparables perquè s'assumeix que els lixiviatos estan en equilibri. Diversos estudis han posat de manifest els paral·lelismes entre els resultats d'ambdós tests aplicats sobre escòries i altres tipologies de residus com cendres volants d'incineradora i de central tèrmica, així com residus de depuració de gasos de la indústria ceràmica (Wählström, 1996; Eline et al., 1997; Abbas et al., 1999; Hage i Mulder, 2004). D'altra banda, s'ha pogut constatar que les dades obtingudes del test CEN 12457-3 i les recollides per Chandler et al. (1997) corresponents als tests de columna de diverses escòries són perfectament comparables.

Taula VI-11. Comparació entre els lixiviatos d'escòries obtinguts mitjançant el test de columna holandès NEN 7343 i el test CEN 12457-3. Dades de Wahlström (1996).

mg/kg component	NEN 7343		CEN 12457-3	
	L/S = 2	L/S = 10	L/S = 2	L/S = 10
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1500	2200	1300	2500
Cl	1100	1100	1000	1200
Pb	0.011	0.011	0.003	0.008
Cu	1.2	2.0	2.0	2.9

Addicionalment, el DMC permet fer una estimació de la immissió ( $I_b$ ) a partir de les dades d'emissió obtingudes en el test de disponibilitat ( $E_{bes}$ ). A l'hora de comparar els resultats amb les immissions màximes admeses, cal tenir en compte que és una estimació de la pitjor situació possible. El càlcul es realitza mitjançant l'expressió VI-2:

$$I_b = d_b \times h \times E_{bes} \quad (\text{VI-2})$$

### **I<sub>màx</sub> Immissió màxima permesa**

S'estableixen uns nivells màxims d'immissió com a mesura preventiva per evitar que el sòl que envolta el material i les aigües que hi entren en contacte es contaminin. La immissió màxima admesa de cada substància està calculada de manera que no se sobrepassi l'increment de l'1 % de la concentració del contaminant a la fase sòlida del sòl en relació amb el valor objectiu de qualitat del sòl en un període de 100 anys, calculat sobre una capa de sòl d'un metre de gruix i considerada homogènia.

En contraposició amb els metalls, anions com els clorurs i sulfats no són absorbits pel sòl sinó que tendeixen a anar a parar a les aigües subterrànies. Aquest comportament es reflecteix en un càlcul de les immissions màximes lleugerament diferent. S'ha establert la càrrega màxima permisible sobre les aigües subterrànies, definida com la càrrega causada per la lixiviació d'un material de construcció que produeix un increment de sulfat i clorur en les aigües d'infiltració (que són o esdevenen aigües subterrànies) del 100 % del valor objectiu de qualitat de les aigües subterrànies durant el primer any.

### **VI.2.5.2 APLICACIÓ DEL DMC A LES ESCÒRIES DE TARRAGONA, MATARÓ I SANT ADRIÀ**

Per al càlcul de les immissions previstes de cada constituent s'intentarà reproduir les condicions de l'aplicació en una capa granular del ferm. Es pren una capa de 25 cm de gruix i una densitat de compactació de 1750 kg/m<sup>3</sup>, la mitjana de les densitats seques màximes determinades. Com s'ha vist als apartats previs, les lixiviacions (emissions, estrictament parlant) de certs elements són lleugerament diferents segons la procedència de les escòries, com també ho és el pH del lixiviat. Tot i que les variacions són poc importants des del punt de vista quantitatiu, tenen repercussions rellevants en l'assignació de les escòries a una categoria o una altra, com es podrà comprovar a continuació. Per aquest motiu s'ha considerat oportú aplicar el Decret a les escòries de les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià de manera independent. Les dades d'emissió de cada component són la mitjana de les dades obtingudes del test CEN 12457-3, aplicat sobre tres mostres d'escòries de Tarragona, quatre de Mataró i tres de Sant Adrià, mostrejades l'any 2001, així com sobre la calcària que s'està utilitzant amb fins comparatius. El valor d'emissió és l'alliberament acumulat a una relació L/S de 10 L/kg segons CEN 12457-3. El càlcul s'ha dut a terme amb l'ajuda del model de Schreurs (2003).

Els resultats obtinguts en l'aplicació del DMC holandès a les escòries i a la calcària es recullen a les Taules VI-12 a 15. D'esquerra a dreta, les dues primeres columnes recullen les immissions previstes  $I_c$  calculades per a valors de percolació de 300 mm/any (sense aïllament, categoria 1) i de 6 mm/any (amb mesures d'aïllament de la capa, categoria 2). Aquests valors són comparats a continuació amb els de la immissió màxima,  $I_{màx}$  i del contrast de les dades se'n deriva l'assignació d'una categoria o una altra. En cas que les dues immissions calculades superin la màxima permesa, es considera que el material no és valoritzable i se'n prohibeix l'aplicació. La columna següent recull la comparació entre  $I_{màx}$  i les immissions  $I_b$  estimades a partir de la disponibilitat ( $E_{bes}$ ). Finalment les dues columnes de la dreta contenen un càlcul del gruix màxim de la capa de material que pot ser col·locat en l'aplicació sense que s'alteri la categoria.

D'entrada, seguint estrictament el DMC, només les escòries de Sant Adrià serien aptes per a la seva valorització en la construcció, sempre i quan s'adoptessin les mesures d'aïllament pertinents.

Taula VI-12. Resultats de l'aplicació del DMC a les escòries de Tarragona.

COMPONENT	Immissió calculada $I_c$ [mg/m <sup>2</sup> ]		Immissió màxima $I_{m\grave{a}x}$ [mg/m <sup>2</sup> ]	Categoria segons l'element	Dades segons $I_b$	càlcul del gruix màxim permès $h_{m\grave{a}x}$ [m]	
	categoria 1	categoria 2				categoria 1	categoria 2
Sb	96	14	39	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
As	<15	<1	435	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
Ba	<6	<1	6300	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cd	<4	<2	12	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cr	23	5	1500	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
Co	<5	<1	300	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cu	654	209	540	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
Pb	<5	<1	1275	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Mo	401	153	150	no aplicable	> $I_{m\grave{a}x}$	--	--
Ni	<5	<2	525	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Se	52	21	15	no aplicable	> $I_{m\grave{a}x}$	--	--
Sn	<5	<1	300	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
V	<11	<1	2400	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
Zn	<23	<7	2100	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cl <sup>-</sup>	472696	11377	30000	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	355545	7928	45000	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m

Classificació: no aplicable

Taula VI-13. Resultats de l'aplicació del DMC a les escòries de Mataró.

COMPONENT	Immissió calculada $I_c$ [mg/m <sup>2</sup> ]		Immissió màxima $I_{m\grave{a}x}$ [mg/m <sup>2</sup> ]	Categoria segons l'element	Dades segons $I_b$	càlcul d'alçada màxima permesa $h_{m\grave{a}x}$ [m]	
	categoria 1	categoria 2				categoria 1	categoria 2
Sb	144	20	39	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
As	<15	<1	435	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
Ba	<6	<1	6300	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cd	<4	<2	12	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cr	<5	<1	1500	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
Co	<5	<1	300	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cu	2.032	648	540	no aplicable	> $I_{m\grave{a}x}$	--	--
Pb	<5	<1	1275	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Mo	170	65	150	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
Ni	<5	<2	525	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Se	27	11	15	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
Sn	<5	<1	300	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
V	<11	<1	2400	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
Zn	<23	<7	2100	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cl <sup>-</sup>	353934	8519	30000	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	588742	13128	45000	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m

Classificació: no aplicable

Taula VI-14. Resultats de l'aplicació del DMC a les escòries de Sant Adrià.

COMPONENT	Immissió calculada $I_c$ [mg/m <sup>2</sup> ]		Immissió màxima $I_{m\grave{a}x}$ [mg/m <sup>2</sup> ]	Categoria segons l'element	Dades segons $I_b$	càlcul d'alçada màxima permesa $h_{m\grave{a}x}$ [m]	
	categoria 1	categoria 2				categoria 1	categoria 2
Sb	72	10	39	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
As	<15	<1	435	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
Ba	<6	<1	6300	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cd	<4	<2	12	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cr	23	5	1500	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
Co	<5	<1	300	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cu	328	105	540	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	0,4 m	> 10 m
Pb	<5	<1	1275	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Mo	226	86	150	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
Ni	<5	<2	525	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Se	20	8	15	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
Sn	<5	<1	300	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
V	<11	<1	2400	cat. 1	cat. 1	> 10 m	> 10 m
Zn	<23	<7	2100	cat. 1	> $I_{m\grave{a}x}$	> 10 m	> 10 m
Cl <sup>-</sup>	446597	10749	30000	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	842637	18789	45000	cat. 2	> $I_{m\grave{a}x}$	--	> 10 m

Classificació: categoria 2

La calcària emprada en la construcció del tram experimental de Tagamanent, com calia preveure, pot ser classificada com un material de construcció de categoria 1 i ser utilitzada sense cap tipus de restricció (Taula VI-15).

Taula VI-15. Resultats de l'aplicació del DMC a la calcària utilitzada en el tram experimental.

COMPONENT	Immissió calculada $I_c$ [mg/m <sup>2</sup> ]		Immissió màxima $I_{m\grave{a}x}$ [mg/m <sup>2</sup> ]	Categoria segons l'element	Dades segons $I_b$	càlcul d'alçada màxima permesa $h_{m\grave{a}x}$ [m]	
	categoria 1	categoria 2				categoria 1	categoria 2
Sb	<7	<1	39	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
As	<15	<1	435	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Ba	<6	<1	6300	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Cd	<4	<2	12	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Cr	<5	<1	1500	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Co	<5	<1	300	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Cu	<5	<1	540	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Pb	<5	<1	1275	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Mo	<5	<2	150	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Ni	<5	<2	525	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Se	<4	<2	15	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Sn	<5	<1	300	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
V	<11	<1	2400	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Zn	<23	<7	2100	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
Cl <sup>-</sup>	7950	191	30000	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<9	<1	45000	cat. 1	--	> 10 m	> 10 m

Classificació: categoria 1

Tot i l'aparent diversitat de dades, totes les escòries mostren moltes similituds, com s'observa a la Taula VI-16, que resumeix els resultats classificant els elements en quatre grups segons els seus nivells d'immissió:

Taula VI-16. Síntesi dels resultats de l'aplicació del DMC.

$I_b < I_{m\grave{a}x}$	Categoria 1	Categoria 2	Conflictius
As	Ba	Sb	Cu
Cr	Cd	Cl <sup>-</sup>	Mo
Sn	Co	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Se
V	Pb		
	Ni		
	Zn		

El primer grup el constitueixen elements que estan fermament fixats a les escòries de manera que ni les condicions relativament agressives del test de disponibilitat no poden trencar les espècies que els contenen. El fet que la immissió prevista a partir del test de disponibilitat sigui, amb tot i això, inferior a la immissió màxima admissible indicaria que As, Cr, Sn i V difícilment seran lixiviats. Un segon grup inclou elements com el Ba, Cd, Co, Pb, Ni i Zn, que en tots els casos presenten proporcions lixiviables baixes que permetrien utilitzar les escòries en capes de més de 10 m sense cap protecció, ja que els nivells d'immissió són menors als establerts per a la categoria 1. Elements com Sb i els anions Cl<sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en tots els casos presenten nivells d'immissió que enquadrarien les escòries en un material de construcció de la categoria 2. Les proporcions i els nivells lixiviables d'aquests constituents en el context en qüestió són relativament elevats i requereixen que la utilització de les escòries es dugui a terme amb mesures d'impermeabilització per protegir el sòl i les aigües subterrànies.

Fins aquí es podria classificar l'escòria com un material de construcció de categoria 2, i prenent les mesures d'aïllament del material a l'emplaçament que siguin pertinents, es podria utilitzar les escòries dins el marc legislatiu actual sense consideracions addicionals. Ara bé, els tres elements restants, Cu, Mo i Se, tenen nivells d'immissió variables, semblen els més conflictius i els que dificultarien que les escòries es poguessin incorporar a la categoria 2.

Els nivells d'immissió de Se prohibirien la utilització de les escòries de Tarragona (superen per poc la immissió màxima), mentre que a les de Mataró i Sant Adrià quedarien emmarcats en la categoria 2, requeririen mesures de protecció però sense restriccions de gruix. També el Mo pot plantejar problemes a les escòries de Tarragona, tot i que sobrepassa el límit de la categoria 2 en només 3 mg/m<sup>2</sup>. Finalment, les escòries de Mataró mostren nivells d'immissió de Cu superiors als permesos; a la resta de plantes són també relativament alts. Val a dir que els nivells d'immissió calculats d'aquests tres elements no superen àmpliament la immissió màxima, sinó que la diferència és relativament estreta, i per tant possiblement evitable amb alguna actuació sobre l'escòria.

Sembla que la lixiviació d'aquests elements constitueix un problema inherent a la naturalesa de les escòries d'incineració perquè també s'han detectat en material d'altres llocs. Segons Lamers i Born (1994), l'entrada en vigor del DMC i les restriccions ambientals associades han posat de manifest que la lixiviació de Cu i Mo de les escòries excedeix els límits. També van der Sloot (1991) apunta com a elements que cal tenir en compte –en escòries d'incineració– en termes de quantitats alliberades el Cu i el Mo. Les demandes ambientals del DMC requereixen el desenvolupament de noves tècniques per millorar la qualitat ambiental de les escòries, ja que actualment aquestes no compleixen els requeriments del DMC pel que fa a la lixiviació de Cu, Mo, Sb i Br (Born, 1994). Efectivament, ara com ara les escòries no compleixen els requisits establerts per a la categoria 2, però la seva utilització és permesa en el marc d'una categoria especial de manera provisional, esperant que les millores en el producte permetin incorporar-les a la categoria 2. L'objectiu és, doncs, assolir la categoria 2 de manera permanent.

## **VI.3 CONCLUSIONS I RECOMANACIONS**

---

Mitjançant les observacions realitzades es poden traçar les següents conclusions respecte al comportament de les escòries durant la lixiviació al laboratori:

- Els lixiviats dels tests DIN i CEN es realitzen amb el pH que el mateix material atorga a l'aigua. Les escòries generen lixiviats moderadament alcalins, amb pH d'entre 8 i 11. A causa de la combustió poc eficient, les escòries de Vielha i de Mataró confereixen als seus lixiviats pH més neutres a causa de la combustió poc eficient. En el cas de Mataró, la proporció de material combustible a vista és molt baixa, però resten compostos orgànics a les fraccions fines, que augmenten la solubilitat del Cu.
- Els elements estudiats es poden classificar en grans grups: d'una banda, els que constitueixen sals relativament solubles com Ca, Na, K, S i Cl; són lixiviats ràpidament i amb alliberaments considerables. A més, hi ha molts altres elements lixiviats en concentracions baixes que, excepte en el Cl, Mo i Ga, són clarament inferiors a la disponibilitat .
- La fracció soluble de les escòries és molt baixa, sobretot si es compara amb altres subproductes de la incineració. Els valors determinats són <2 % i consisteixen essencialment en clorurs i sulfats sòdics, càlcics i potàssics. Compleix satisfactòriament les prescripcions de l'Ordre sobre valorització d'escòries.
- Totes les escòries compleixen les prescripcions ambientals establertes a l'Ordre de 15 de febrer de 1996 sobre valorització d'escòries del Departament de Medi Ambient,

l'instrument regulador de la possible utilització d'escòries en la construcció. Les restriccions que imposa aquesta ordre pel que fa a proporcions lixiviables màximes i als elements considerats màxims són, però, limitades i força permissives comparades amb les legislacions d'estats membres de la UE com Holanda o Alemanya.

- Els lixiviats de les escòries fresques són més bàsics. La diferència entre escòries fresques i envellides és més palesa als lixiviats de les fraccions granulomètriques més fines, en les quals el pH pot arribar a 12. El medi tan alcalí afavoreix la dissolució d'elements com Pb o Zn. Per aquest motiu per a la valorització de les escòries és prescriptiva una maduració de l'ordre de tres mesos.
- L'estudi de la influència de la mida de partícula en les característiques dels lixiviats posa de manifest que hi ha diferències significatives entre diferents fraccions granulomètriques. La conductivitat i la mobilitat dels constituents segueixen una correlació inversa amb la mida de gra. Els lixiviats dels fins (<0.08 mm) registren les conductivitats més altes (superant els 8 mS/cm). En aquesta fracció pràcticament tots els elements es troben en especiacions més solubles i registren mobilitats més altes. La qualitat ambiental de les escòries està molt condicionada per la lixiviació de les fraccions fines; per tant, és recomanable que la seva proporció no sobrepassi un cert percentatge.
- Les fraccions lixiviables de molts elements són molt baixes, per factors mineralògics i per factors químics. A més dels elements fermament lligats esmentats anteriorment, les condicions en què es desenvolupen els tests DIN i CEN no són favorables a la lixiviació de Zn, Pb, Ba, Mn, Ni i Co, així com Mg. Els rendiments de la lixiviació d'aquests elements són molt dependents del pH i són poc solubles en un medi moderadament alcalí. De fet, el pH dels lixiviats és un factor important que influencia la mobilització de molts elements de l'escòria. Per aquest motiu les diferències que s'observen en les proporcions lixiviables d'alguns elements segons la planta incineradora de procedència no són directament imputables al seu diferent contingut a les escòries, sinó també a l'alcalinitat que aquestes confereixen a l'aigua quan hi entra en contacte.
- Tant les retencions per causes mineralògiques com les químiques són poc efectives en elements que constitueixen espècies relativament solubles com Na, K, S i Cl. També mostren una certa mobilitat el Cu, Sr, Sb, B, Mo i Se, amb lixiviacions lentes excepte aquest darrer, que s'allibera gairebé tot a relacions L/S baixes.
- L'aplicació del Decret de materials de construcció holandès confirma les tendències dels elements esmentades anteriorment i indica que Cu, Mo i Se són els elements més conflictius, mentre que la resta no ha de comportar cap impacte ambiental sempre que a l'obra es prenguin les mesures d'aïllament adequades per a aquest efecte.

- La comparació entre els tests de lixiviació aplicats a escòries i a la calcària evidencia que els lixiviats de les escòries són molt més salins, amb conductivitats i concentracions d'anions i de Ca, Na i K molt superiors (d'uns dos ordres de magnitud). Així mateix, les lixiviacions de Cu, Zn, Ti o Mo, per exemple, també serien un tret diferencial. En canvi no s'observen alliberaments significativament diferents en altres elements com Mg, Mn, Ba o V.
- El test NEN 7341 quantifica la fracció que estaria disponible per lixiviar a llarg termini i permet fer una estimació de l'abast de la fixació de certs elements a les escòries gràcies a la seva especiació. Les escòries presenten una gran capacitat de retenció mineralògica de P, Ti, Cr, Sn, Si, Fe, Al, W, V i As. Els alliberaments d'aquests elements, per tant, no han de suposar cap problema ambiental i restarien exclosos de la llista de constituents potencialment perillosos que posarien en dubte la valorització d'escòries, ja que en condicions ambientals no és gaire possible que aquestes fases siguin seriosament atacades a llarg termini. Les disponibilitats més altes són les de Ca (durant el test es descomponen sulfats i carbonats) seguides d'altres elements majoritaris. El metall més disponible és el Zn, seguit del Fe, Pb, Cu i Mn. La fase àcida del test posa de manifest la importància de la resistència de les escòries als canvis de pH, ja que els metalls augmenten la mobilitat cap a pH àcids.
- La capacitat de neutralització àcida determinada en les escòries és l'òptima per resistir canvis en el pH induïts per factors externs o per fenòmens que tenen lloc en el si de l'escòria, com degradació de la matèria orgànica.
- El test de disponibilitat no permet fer previsions sobre els nivells d'immissió de Mo (i en menor mesura Ga) esperables a llarg termini a causa de les limitacions metodològiques del procediment d'assaig, que es desenvolupa només en medi neutre i alcalí. La mobilitat més alta del Mo en medi alcalí possibilita que en les condicions dels tests CEN i DIN la fracció lixiviable superi la fracció disponible, especialment en aquelles escòries els lixiviats de les quals són més bàsics. Caldria, per tant, adoptar addicionalment un test de lixiviació alternatiu a la disponibilitat per a aquests elements, com a eina de d'avaluació i gestió ambiental. Possiblement el test de disponibilitat infravalora les fraccions disponibles d'elements la mobilitat dels quals augmenta dràsticament en condicions bàsiques en molts altres residus de naturalesa alcalina.

Davant els aspectes conflictius de les escòries es plantegen possibles mesures pal·liatives, essencialment de prevenció de les lixiviacions potencialment contaminants. Cal tenir present que les possibilitats de competir amb productes naturals o altres subproductes serien més altes i milloraria la qualitat ambiental de les escòries.



### Minimització en origen

La primera mesura que caldria adoptar, la més efectiva i desitjable, hauria de preveure una minimització en origen dels metalls que són conduïts a les plantes incineradores i acaben concentrant-se a les escòries com a destí final. L'estratègia que caldria seguir consisteix a potenciar la recollida selectiva dels residus sòlids urbans i potenciar el reciclatge.

Per al Mo, element amb mobilitat elevada i lixiviació que cal tenir en compte per la seva possible toxicitat, aquesta sembla l'única via per reduir-ne els nivells lixiviables. Segons Schneider et al. (1994), les alternatives de tractament plantegen moltes dificultats: amb un rentatge no s'aconsegueix disminuir la ràpida lixiviació, tampoc no pot ser volatilitzat. Els tractaments tèrmics (fusió/sinterització), a més de les limitacions econòmiques del procés, tampoc no són efectius, pel seu radi iònic no és susceptible de ser incorporat a les xarxes cristal·lines i el coeficient de difusió en materials sinteritzats és molt alt (Velhow i Geisert 1993). L'única manera és, doncs, separar-lo mitjançant la recollida selectiva de la fracció metàl·lica dels residus sòlids urbans abans de la combustió, fracció en la qual presumiblement es concentra.

### Recuperació postincineració

Com a complement de l'anterior, és molt recomanable aplicar a les escòries un tractament posterior que n'extregui les partícules metàl·liques, no tan sols les fèrriques. Aquesta mesura té una repercussió directa en la quantitat d'elements en forma metàl·lica que podrien desencadenar lixiviacions significatives d'alguns elements en cas de pèrdua de l'alcalinitat del sistema. Addicionalment, té certes conseqüències indirectes i alhora beneficioses. Per exemple, es redueixen les possibilitats que es produeixi la hidròlisi d'alumini metàl·lic amb la subsegüent generació d'hidrogen.

### Maduració

Durant la maduració la progressiva meteorització fa que es produeixin diverses reaccions que exerceixen una reducció significativa de la lixiviació d'elements traça, com per exemple Cu, Pb, Zn i Mo (Meima i Comans, 1997; Chimenos et al., 2000; Chimenos et al., 2003). La precipitació de minerals de neoformació porta associats fenòmens d'adsorció, coprecipitació i formació de solucions sòlides en aquests que desenvolupen un paper molt important en la reducció de la lixiviació de certs elements considerats possibles contaminants com Cd, Zn, Cu, Pb i Mo (Comans i Meima, 1994; Sabbas et al., 2003). L'oxidació de partícules fèrriques i la transformació dels vidres i els productes de fusió via minerals del grup de l'al·lòfana cap a minerals de l'argila lliguen i redueixen la mobilitat de Cu i Mo (Zevenbergen et al., 1994; Meima i Comans, 1999). La lixiviació del Cu es redueix també de manera significativa per incorporació en fases amorfes d'alumini (Meima i Comans, 2002). Alguns metalls pesants com Pb i Cd tenen afinitat per la calcita neomòrfica i són incorporats a les xarxes cristal·lines durant la seva precipitació o adsorbits a la superfície (Kirby i Rimstidt, 1993; Comans i Meima, 1994). Paral·lelament l'ettringita pot incorporar constituents com As, Se, Sb i Mo.

D'altra banda, el procés de carbonatació tendeix a regular el pH global i a situar-lo al voltant de 8 (Comans i Meima, 1994). Aquest pH és moderadament bàsic, de manera que inhibeix la dissolució de molts metalls que són mobilitzats en medi àcid, i alhora evita la dissolució d'elements amb caràcters amfòters.

Segons Chimenos et al. (2000), sotmetre les escòries a una maduració prou llarga (uns 90 dies) és un procés necessari per obtenir un material d'una certa qualitat, i a més constitueix el mètode de tractament més econòmic per atènyer una certa estabilitat química i reduir la lixiviació de metalls pesants.

#### Combustió efectiva

Les combustions incompletes i els subsegüents processos de biodegradació de la matèria orgànica residual poden comportar una disminució del pH. La major solubilitat del Cu pot estar relacionada amb la complexació amb compostos orgànics. Van der Sloot et al. (1994) ha observat que un simple escalfament a 550 °C durant sis hores disminueix els alliberaments de Cu gairebé 2 ordres de magnitud en el rang de pH 7-10. Així, disminuint la quantitat de matèria orgànica disponible, es pot reduir la complexació del Cu i la seva consegüent mobilització.

#### Rentatge

El procés es dirigeix bàsicament a l'extracció d'espècies solubles, especialment els clorurs, sulfats i nitrats, ja que s'ha demostrat que l'aplicació d'un rentatge de les escòries no extreu quantitats substancials de metalls pesants (Schneider et al., 1994). Tot i els evidents beneficis directes que comportaria aquesta reducció de la salinitat (en altres paraules, fracció soluble) dels lixiviats de cara a protegir les aigües subterrànies, caldria avaluar-ne els avantatges en funció dels costos d'aquesta operació. Un rentatge encariria el producte, debilitaria la competitivitat de les escòries al mercat i generaria un nou residu (les aigües residuals requeririen un tractament). D'altra banda, segons el Decret de materials de construcció, els nivells lixiviables d'aquests anions que s'han determinat compleixen els requisits de la categoria 2, de manera que no és estrictament necessari un rentatge.

#### Separació dels fins

Com s'ha demostrat, la fracció <0.08 mm registra les majors proporcions lixiviables de molts elements; per tant, a primera vista es podria pensar que l'eliminació d'aquesta fracció repercutiria molt notablement en la reducció de les concentracions de diversos constituents als lixiviats de les escòries. Per aquest motiu s'ha realitzat una estimació dels possibles efectes de l'eliminació dels fins sobre la lixiviació. La Taula VI-17 mostra la hipotètica reducció dels nivells lixiviables en cas que s'extragués aquesta fracció (procés, d'altra banda, amb certes dificultats a causa de l'adherència de les partícules més fines). Es detalla també la mitjana de les concentracions lixiviables de les escòries amb i sense fins, així com la influència que tindria l'extracció dels fins sobre la fracció lixiviable més alta que s'ha determinat.

Taula VI-17. Disminució de les fraccions lixiviables segons CEN 12457-2 en cas que s'eliminés la fracció &lt;0.08 mm de les escòries.

	Variació (mg/kg)	% mitjà de variació	Disminució experimentalada pel valor més alt (mg/kg)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8099 → 6545	20	13565 → 13031
Cl	3483 → 2679	21	5670 → 4591
Ca	3003 → 2464	17	4055 → 3759
Na	2314 → 1843	20	3263 → 2698
K	702 → 574	18	1261 → 1060
Al	285 → 299	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	91 → 70	34	450 → 380
Mg	28 → 22	19	116 → 89
Sr	11 → 9	15	32 → 29
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.9 → 5.4	-	11 → 10
Si	3.8 → 3.4	12	11 → 9
Cu	3.7 → 2.7	23	9.1 → 7.0
B	3.1 → 2.8	10	6.4 → 5.6
Ti	1.0 → 0.8	21	1.7 → 1.3
Mo	0.60 → 0.52	14	1.06 → 0.88
Ba	0.50 → 0.49	3	0.83 → 0.82
Rb	0.47 → 0.39	17	0.98 → 0.84
W	0.32 → 0.31	4	0.50 → 0.49
Ni	0.28 → 0.23	19	0.66 → 0.58
Sb	0.24 → 0.24	-	-
Cr	0.23 → 0.16	27	0.53 → 0.31
Pb	0.22 → 0.20	7	0.84 → 0.72
V	0.21 → 0.19	10	0.39 → 0.37
Ga	0.12 → 0.12	-	-
Se	0.08 → 0.06	35	0.18 → 0.14
Li	0.07 → 0.06	5	0.11 → 0.10
Mn	0.07 → 0.06	17	0.14 → 0.12
As	0.06 → 0.04	30	0.12 → 0.07
Co	0.03 → 0.02	20	0.06 → 0.04
Sn	0.02 → 0.02	8	0.08 → 0.07
Cd	0.01 → 0.005	50	0.01 → <0.005

Efectivament, excepte en el cas de Al, Ga i Sb, la resta d'elements veurien reduïdes les seves fraccions lixiviables si s'eliminés la fracció <80 µm. Les disminucions calculades, tanmateix, són molt inferiors a un ordre de magnitud. La mitjana dels percentatges de variació de totes les mostres són <50 % en tots els elements i en general estan al voltant del 20 %.

Els fins estan enriquits en formes salines com sulfats, clorurs i nitrats de calci, sodi i potassi essencialment, però la reducció de les concentracions lixiviables d'aquests components en cas de prescindir d'aquesta fracció és només moderada. Cal recordar que la contribució de la fracció <80 µm fins a la granulometria és modesta, del voltant del 10 % en pes.

Els efectes sobre la reducció de la lixiviació dels metalls són menys importants quantitativament, però en alguns casos igualment rellevants. En aquest sentit, cal destacar el Cu, que veuria reduïda la seva fracció lixiviable fins a 2 mg/kg. Les variacions de Mo i Se, els altres dos elements potencialment conflictius segons els resultats de l'aplicació del DMC, són poc significatives. La resta d'elements tampoc no experimenten variacions destacables.

Es pot concloure, doncs, que l'extracció de les partícules <80 µm repercuteix en una menor lixiviació de la majoria d'elements, tot i que només contribueix en un 10 % en pes en la

granulometria de l'escòria. Aquest fet posa de manifest la necessitat de controlar i regular la proporció que aquesta fracció granulomètrica representa sobre el total d'escòria i mantenir-la dins un rang determinat.

Tanmateix, la seva extracció no implica una davallada dràstica de les concentracions lixiviables, que continuen sent del mateix ordre de magnitud. La millora de la qualitat ambiental del producte és beneficiosa però més aviat modesta i no té prou abast per justificar la despesa econòmica –i el consegüent encariment– que suposaria el tamisatge del material a gran escala (acompanyat d'un assecatge previ que probablement esdevindria necessari per optimitzar els processos de separació de les partícules fines adherides per humitat higroscòpica). L'extracció dels fins, doncs, no és viable econòmicament.