



INCORPORACIÓN DE ESCORIA WAEZ AL SECTOR CERÁMICO: EJEMPLO PRÁCTICO DE ECOLOGÍA INDUSTRIAL

MEMORIA DE TESIS DOCTORAL PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR POR
LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA. DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA Y DE PROCESOS

Autora: Natalia Quijorna Kyburz Directora: Ana Andrés Payán

Santander, Mayo 2013

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



INCORPORACIÓN DE ESCORIA WAELZ AL SECTOR CERÁMICO: EJEMPLO PRÁCTICO DE ECOLOGÍA INDUSTRIAL

Incorporation of Waelz slag into the ceramic sector: Practical
example of Industrial Ecology

MEMORIA DE TESIS DOCTORAL PRESENTADA PARA
OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR POR LA
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA.
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA Y DE PROCESOS

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos (P.O.P en Ingeniería Química y de
Procesos, BOE núm. 165, de 9 de julio de 2008. RUCT: 4000530) con Mención hacia la Excelencia
(BOE núm. 253, de 20 de Octubre de 2011. Referencia: MEE2011-0031)

Autora: Natalia Quijorna Kyburz

Directora: Ana Andrés Payán

Santander, Mayo 2013

Los analfabetos del siglo XXI no serán aquellos que no sepan leer o escribir, sino los que no puedan aprender, olvidar lo aprendido y aprender de nuevo

(Alvin Toffler, escritor estadounidense, 1928-)

Esta Tesis Doctoral ha sido llevada a cabo en el marco de los convenios de colaboración entre la empresa Befesa Zinc Aser y la Universidad de Cantabria (2006-2009), así como del proyecto del Ministerio de Ciencia e Innovación Español CTM 2009-11303 TECNO.

Durante este periodo la tesis no ha sido sólo un trabajo de investigación sino una experiencia vital, llena de retos personales, profesionales y académicos. Éstos han marcado este camino y de los cuales he intentado aprender y aplicarlos no sólo a nivel profesional sino personal. Sin esfuerzo no hay recompensa, una frase tan manida que parece que pierde su significado, y sin embargo muy real. He tenido la suerte de conocer e interactuar con muchas personas que han dejado una huella en este trabajo y en mí misma.

En primer lugar, quisiera agradecer la confianza que durante estos años mi tutora, Ana Andrés, ha depositado en mí, desde el primer proyecto al final de la tesis y que sigue demostrando a día de hoy. Gracias por entender el trabajo como una aportación coral, haciendo que el resultado sea mucho más enriquecedor en todos los aspectos. Y por último, pero no por ello menos importante, por ser más que una tutora.

Gracias Javi, Alberto, Berta y Gema, por la colaboración y por su apoyo, porque entre todos hemos dado sentido a la palabra grupo, por apostar por las personas que lo conforman. En especial, Alberto, por contar conmigo, apoyarme y darme todas las facilidades posibles.

Quiero agradecer a Befesa Zinc Aser, en concreto a Iker y Francisco, su apuesta por este grupo y esta línea de investigación, haciendo realidad este trabajo y los futuros.

Gracias Guillermo y Nina, por tener siempre la mano tendida, dedicar tiempo y aunar esfuerzos, enriqueciendo este trabajo con vuestras aportaciones, ideas y consejos.

El trabajo experimental no se podría haber completado sin la ayuda del personal de las empresas cerámicas. Gracias por su desinteresada colaboración y apuesta por la investigación a todas las que han participado de una u otra forma: CERÁMICA DE CABEZÓN S.A., en especial a Maika; al grupo FANSA S.A., en especial a Heliodoro y Pablo; al grupo CERABRICK S.A., en especial a Guillermo y Joseba; al grupo CERÁMICA UTZUBAR S.A., en especial a Jon; al grupo CERÁMICA DEL RÍO ALHAMA, en especial a Félix.

Gracias Imanol y David, por aportar vuestro *micro-grano* de arena a este estudio de *macro-propiedades*.

Gracias al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Cantabria, y a las personas que lo componen: *profesores*, por sus esfuerzos en compartir sus conocimientos y formarnos académicamente ofreciéndonos las herramientas para desarrollarnos en nuestra vida profesional; *doctorandos*, por formar un grupo de armonía y colaboración. Sin el *personal técnico*, Beatriz, Elena, Félix, Gema, Óscar y Rafa el trabajo experimental sería mucho más arduo, gracias!. Y no me olvido del

personal administrativo, Inma y Pili, por su gestión y su ayuda. Gracias Gonzalo por dar solución a las jugarretas de la informática.

Gracias al Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condesada de la Universidad de Cantabria.

Gracias al Grupo GITECO de la Escuela de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad de Cantabria.

A todas y cada una de las personas que allanaron este camino, y también a las que pusieron obstáculos, porque sin ellos no existe el afán de superación

Me siento muy afortunada y orgullosa de todas las personas que hasta la fecha habéis llegado a mi vida para quedaros. Sin duda alguna, una parte de esta tesis os pertenece, y no quiero dejar pasar la oportunidad de compartirla con todos vosotros. Este documento y su defensa ponen punto y final a una evolución tanto académica como personal.

MIS PADRES, por vosotros soy quien fui, quien soy y quien seré. Con vosotros he llegado a donde estoy y seguiré el camino que el destino me tiene preparado. Gracias por brindarme futuro. HERMANÍN, es un tónico y muy típico pero nunca es tarde, y de aquí al infinito y más allá. Gracias por poner tu ojo y tu técnica en el diseño.

RAQUEL, *sister*, gracias por poner siempre sobre la mesa el argumento que me falta. Consigues sacar lo mejor de mí; juntas hemos dado forma a razonamientos que por separado estaban incompletos. Mirarte a los ojos es como ver en mi interior. Gracias por tu predisposición y por la tranquilidad que me da saber que cuento contigo incondicionalmente.

ALBERTO, conviertes cada “*no sé como...*” en un reto, uniste tu mente física a la mía química por un fin que hiciste común y te sentaste a pensar conmigo la mejor forma de derrotar las dificultades. Da gusto no tener que hablar para entendernos. Gracias, porque siempre estás, aunque no silbe y sí, me equivoqué: estuviste y sigues estando aquí.

PORILLA, *sobri*, siempre tienes una lluvia de ideas preparada ante cualquier dificultad, siempre estás dispuesta a enredar con los programas y las nuevas tecnologías. Nunca me ha faltado una mano tendida, una conversación de apoyo. Gracias por no rendirte ni dejar que yo lo haga.

PALOMA, los buenos momentos no son completos si no oigo tu risa y en los malos pones tu grano de cordura. Gracias por tu apoyo, tu ayuda, por tener siempre una frase amable y por mostrarme que se puede poner buen humor en los momentos difíciles.

Mi SEGUNDA FAMILIA, gracias por tenerme reservado siempre un hueco privilegiado en vuestras vidas. FER Y NOE, por compartir conmigo los momentos que hacen especiales nuestros caminos. Porque sé que estemos donde estemos, siempre habrá un lugar para el encuentro.

Gracias por conformar sólidos pilares que me dan estabilidad cuando el mundo parece que se tambalea y por ese empujón que me ayudó a tomar las riendas de mi vida. Gracias a vuestras familias, que SIEMPRE me mantienen la puerta abierta, acogiéndome y haciéndome sentir una más, por vuestro cariño y vuestra preocupación.

CARLITOS, grazie, obrigada, merci, thank you, danke, tack, spasiba, arigato, mahalo, gracias, da igual en qué idioma te lo diga, amigo viajero. Gracias por ponerle siempre un toque de humor a los momentos más difíciles y sacarme una sonrisa, por mantener siempre tu puerta abierta, por escucharme, apoyarme y participar de esta tesis de mi vida, de nuestras vidas.

REBEKA, por demostrar que dos cabezas piensan mejor que una, cuatro ojos ven más que dos. Siempre nos unirán mil y una anécdotas que recordar que dan vida y sentido a estos años. Gracias por estar ahí siempre.

MARIA, eres una persona especial, has logrado entrar en mi vida sin apenas tocar la puerta. Gracias por entenderme, por buscar soluciones cuando mi cabeza sólo ve problemas y por sacarme una sonrisa aún cuando parece imposible.

HELEN, gracias por tu sonrisa, por tu cariño, por tus consejos, por nuestras conversaciones, por tu implicación; en definitiva, por ser como eres, por abrirme tu corazón, tu casa y tu vida. Gracias por compartir, además, cada pasito de la mía.

FRAN, gracias por convertir mi reto en tu objetivo y hacer que lo difícil parezca fácil. Gracias por hacer algo más que tu trabajo y convertirte en mi amigo, por cada conversación de apoyo, por cada frase de ánimo. Gracias por confiarme lo más importante de tu vida.

Gracias a los dos por ayudarme a descubrir a la persona que soy hoy.

ANAB, por tu sonrisa, por tu temperamento, por tu racionalidad y por tu impulsividad, todo te hace una persona única. Por estar SIEMPRE en los momentos buenos y en los malos.

MARIAN, porque da igual el tiempo que pasemos sin vernos, siempre estamos ahí cuando las cosas se tuercen o para celebrar las alegrías. Cada día me muestras tu valor y fortaleza para enfrentarte a los retos que nos depara la vida.

FEDE, gracias por mostrarme tu amistad con hechos y no sólo con palabras, por las cervezas que bebimos y que nos quedan por beber (en el mismo sitio).

BEATRIZ, tu amistad de exposición me ha demostrado que algunas segundas partes pueden ser incluso mejores.

CRIS y TAM, por tantas buenas horas de trabajo que hemos pasado y pasaremos, por tantos buenos momentos vividos y que seguro que seguiremos compartiendo.

CARLOS D., por darle vueltas a todo el maremágnum de ideas que me pasan la cabeza. Gracias por aportar tu experiencia y tu visión.

ELISA, CARMELA, amigas, por ese sentido del humor gallego que ameniza el trabajo, el recreo y la vida. Gracias por ser como sois.

ANA y CRIS, quién me iba a decir a mí que iba a encontrar personas como vosotras en el gimnasio. Gracias por todo lo que hemos empezado a compartir.

JUAN, KINTO, PABLO, DANIEL a pesar de estar al otro lado del charco cada vez que hablamos es como si os hubiera visto ayer. Por todos los planes que por fin hemos empezado a cumplir y que seguiremos cumpliendo.

HIPÓLITO, por descubrirme “la cara oculta de la luna”, nuestras confidencias en los pasillos, los cafés arreglando el mundo, tus muestras de cariño, tus sabios consejos y enriquecerme con tus lecturas. Siempre es un placer compartir un rato contigo.

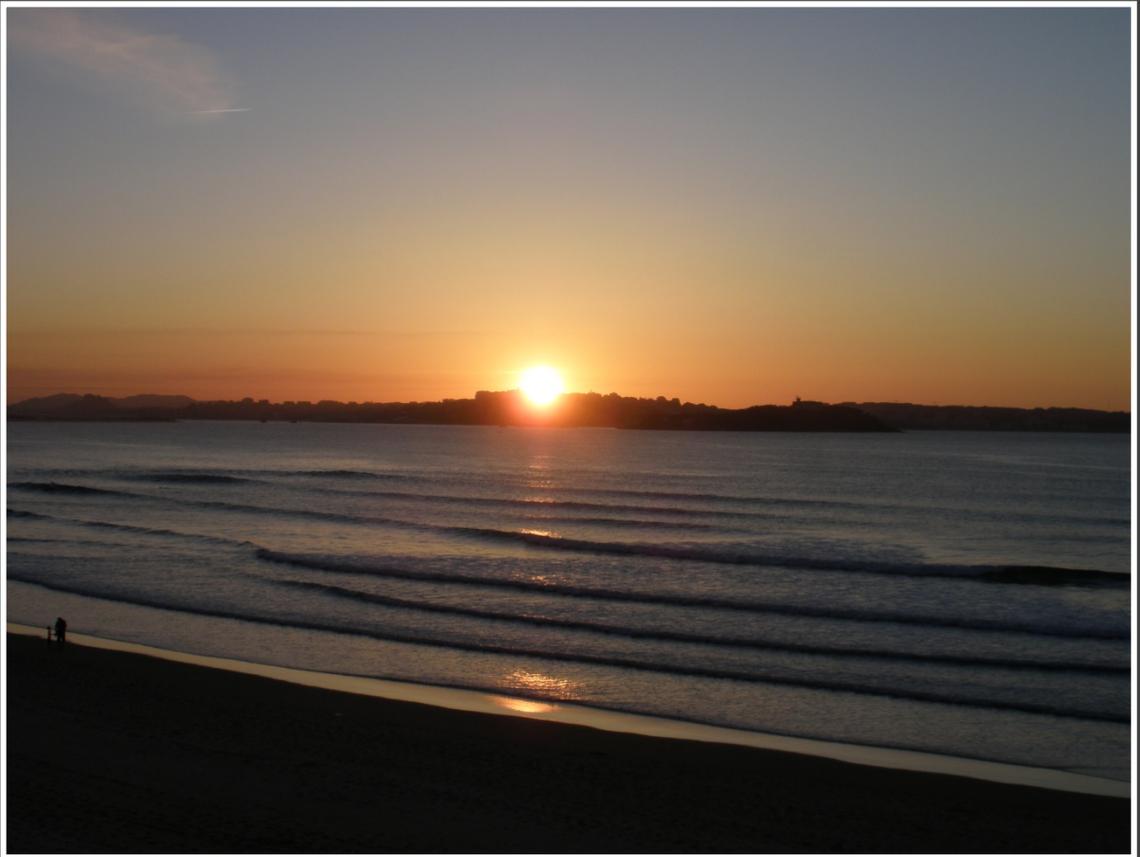
Sir ROBERT, siempre tienes una palabra amable, una anécdota curiosa a compartir, una lectura interesante. Por mantener la puerta abierta y transmitir tu buen humor permanente.

Compañeros de laboratorio, ANA, BEGO, CAMINO, CRIS G., CRIS R., ELENA, EVA, FER, ITZIAR, MARÍA, MARICRUZ, MARISOL, REBE y TAMARA, gracias por hacer más agradable el ambiente de trabajo. Compañeros de laboratorios vecinos, los que ya se fueron y los que quedan, porque entre todos conseguimos formar una pequeña familia. Y compañeros de laboratorio y personal de Sniace, que me han ayudado a aprender tanto en tan poco tiempo.

Mis niños (que ya no sois tan niños), PEDRO y MIGUEL, vuestra madre PAZ y vuestra gran familia, grande en todos los aspectos. Durante estos años os he visto crecer, me siento muy orgullosa de compartir con vosotros todos vuestros logros conseguidos hasta ahora, y espero vivir los que os quedan por alcanzar.

Una parte de este trabajo es vuestra, lo único que hago sola es defenderlo

ÍNDICE DE CONTENIDOS



*“La ciencia será siempre una búsqueda,
jamás un descubrimiento real.
Es un viaje, nunca una llegada”*

Karl Popper, Filósofo (1902-1994)

<u>ÍNDICE DE CONTENIDOS</u>	i
<u>RESUMEN / ABSTRACT</u>	1
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	7
1.1. PROCESO WAEZ. ESCORIA WAEZ	7
1.1.1. Gestión de la escoria Waelz.....	10
1.2. PRODUCCIÓN SOSTENIBLE Y ECOINNOVACIÓN	12
1.2.1. Marco legislativo con relación al flujo de corrientes residuales.....	16
1.3. LA CERÁMICA COMO TECNOLOGÍA DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS	19
1.3.1. Sector cerámico.....	19
1.3.2. Mecanismos de ceramización.....	21
1.3.3. Usos beneficiosos de flujos residuales en el sector cerámico.....	25
1.3.3.1. Residuos de procesos térmicos.....	29
1.4. EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS CERÁMICOS FINALES: PROPIEDADES TECNOLÓGICAS Y MEDIOAMBIENTALES	34
1.5. HIPÓTESIS. OBJETIVOS	41
2. <u>MATERIALES Y MÉTODOS</u>	43
2.1. MATERIALES	43
2.1.1. Escoria Waelz.....	43
2.1.2. Arcillas.....	45
2.1.3. Aditivos residuales.....	46
2.2. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	47
2.2.1. Caracterización física.....	47
2.2.2. Composición química.....	48
2.2.3. Análisis mineralógico (DRX).....	49

2.2.4. Análisis microestructural y microanalítico (SEM).....	50
2.2.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG).....	51
2.3. PROCESO DE OBTENCIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS	51
2.3.1. Escala laboratorio.....	52
2.3.2. Escala semi-industrial.....	54
2.3.3. Escala industrial.....	56
2.4. PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS CERÁMICOS FINALES	57
2.4.1. Propiedades físicas.....	57
2.4.2. Propiedad química: sales solubles activas.....	61
2.4.3. Propiedad mecánica: resistencia mecánica.....	63
2.5. COMPORTAMIENTO MEDIOAMBIENTAL DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS	64
2.5.1. Cálculo de emisiones gaseosas.....	64
2.5.2. Ensayo de lixiviación de difusión.....	64
2.5.3. Ensayos de lixiviación de equilibrio.....	67
2.6. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ELUATOS	69
2.6.1. Determinación de cationes mediante ICP y AA.....	69
2.6.2. Determinación de aniones mediante Cromatografía Iónica.....	72
2.7. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA	73
2.8. MODELO DE OPTIMIZACIÓN MEDIANTE GAMS	74
3. <u>CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS</u>	77
3.1. ESCORIA WAEZ VERDE Y ESCORIA WAEZ COCIDA.....	77
3.1.1. Caracterización físico-química.....	77
3.1.2. Caracterización mineralógica y microestructural.....	80
3.1.3. Comportamiento térmico.....	85
3.1.4. Propiedades físicas de las piezas de escoria Waelz cocidas	87
3.1.4.1. Aspecto visual.....	87
3.1.4.2. Propiedades físicas.....	88

3.1.5. Comportamiento medioambiental	90
3.1.5.1. Caracterización de cumplimiento. Evaluación medioambiental.....	90
3.1.5.2. Influencia de la temperatura en la lixiviación.....	92
3.2. MATERIA PRIMA TRADICIONAL: ARCILLAS	96
3.2.1. Caracterización físico-química	96
3.2.2. Caracterización mineralógica	99
3.2.3. Caracterización térmica	101
3.2.4. Comportamiento medioambiental	102
3.3. ADITIVOS RESIDUALES: ARENA DE FUNDICIÓN Y PASTA DE PAPEL	103
3.3.1. Caracterización físico-química	104
3.3.2. Caracterización mineralógica	105
3.3.3. Caracterización térmica	106
3.3.4. Comportamiento medioambiental	107
3.4. CONCLUSIONES	109
4. <u>VIABILIDAD DE CERAMIZACIÓN DE LA ESCORIA WAE LZ</u>	113
4.1. VIABILIDAD A ESCALA LABORATORIO	114
4.1.1. Influencia de las variables de proceso sobre las propiedades físicas del producto cocido	114
4.1.2. Optimización de las variables de proceso	119
4.2. VIABILIDAD A ESCALA LABORATORIO CON CICLO TÉRMICO INDUSTRIAL	120
4.2.1. Influencia del contenido de escoria Waelz sobre las propiedades técnicas	121
4.2.1.1. Propiedades físicas y mecánica.....	122
4.2.1.2. Propiedad química: sales solubles activas.....	124
4.2.2. Comportamiento medioambiental	125
4.2.2.1. Etapa de utilización. Ensayo de difusión.....	125
4.2.2.2. Etapa final de vida. Ensayos de equilibrio.....	134

4.3. VIABILIDAD A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL	139
4.3.1. Evaluación técnica de las piezas de arcilla/escoria Waelz	139
4.3.1.1. Propiedades físicas y mecánica.....	140
4.3.1.2. Propiedad química: sales solubles activas.....	142
4.3.2. Evaluación medioambiental de las piezas de arcilla/escoria Waelz	144
4.3.2.1. Etapa de utilización. Ensayo de difusión.....	144
4.3.2.2. Etapa final de vida. Ensayos de equilibrio.....	151
4.4. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES TECNOLÓGICAS A ESCALA LABORATORIO Y SEMI-INDUSTRIAL	156
4.5. CONCLUSIONES	159
5. <u>DESARROLLO DE LA CERAMIZACIÓN DE ESCORIA WAEZ CON ADITIVOS: ARENA DE FUNDICIÓN Y PASTA DE PAPEL</u>	163
5.1. EVALUACIÓN TÉCNICA DE LAS PIEZAS BASADAS EN MEZCLAS BINARIAS Y TERNARIAS	167
5.1.1. Propiedades físicas y mecánica.....	167
5.1.2. Propiedad química: sales solubles activas.....	176
5.2. EVALUACIÓN MEDIOAMBIENTAL DE LAS PIEZAS BASADAS EN MEZCLAS BINARIAS Y TERNARIAS	179
5.2.1. Etapa de producción. Emisiones gaseosas.....	179
5.2.2. Etapa de utilización. Ensayo de difusión.....	183
5.2.3. Etapa final de vida. Ensayos de equilibrio.....	187
5.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES: CONTENIDO DE ESCORIA WAEZ Y COSTE DEL PROCESO	191
5.4. CONCLUSIONES	195

6. DEMOSTRACIÓN DE LA UTILIZACIÓN DE ESCORIA WAEZ EN PROCESOS INDUSTRIALES CERÁMICOS	197
6.1. PROPIEDADES TÉCNICAS DE LOS PRODUCTOS FABRICADOS.....	198
6.1.1. Propiedades físicas y mecánica.....	198
6.1.2. Propiedad química: sales solubles activas.....	200
6.2. CONSIDERACIONES MEDIOAMBIENTALES DE LA INCORPORACIÓN DE ESCORIA WAEZ.....	202
6.2.1. Etapa de producción. Emisiones gaseosas.....	202
6.2.2. Etapa de utilización. Ensayo de difusión.....	204
6.2.3. Etapa final de vida. Ensayos de equilibrio.....	210
6.3. EVALUACIÓN INTEGRAL DE LA VALORIZACIÓN DE LA ESCORIA WAEZ EN PROCESOS CERÁMICOS: ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA.....	213
6.3.1. Inventario de ciclo de vida.....	214
6.3.2. Evaluación de impacto.....	215
6.4. CONCLUSIONES.....	218
7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	221
BIBLIOGRAFÍA	225
DIFUSIÓN DE RESULTADOS	241
ANEXO	243

RESUMEN

ABSTRACT

“No entiendes realmente algo a menos que seas capaz de explicárselo a tu abuela”

Albert Einstein, Físico (1879-1955)

RESUMEN

La recuperación de Zn de polvos de acería mediante el proceso Waelz genera como subproducto una escoria denominada Ferrosita o escoria Waelz. Este subproducto, con elevadas cantidades de óxidos de hierro, óxido de calcio y sílice, puede ser objeto de utilización por parte de otras empresas mediante la incorporación como recurso a otro ciclo productivo.

Tras el estudio de diversos sectores industriales a los que la escoria Waelz pudiera ser destinada, se considera el sector cerámico como uno de los procesos susceptibles del empleo de este subproducto. Éste presenta la capacidad de incorporar múltiples materiales sin necesidad de realizar cambios relevantes en el proceso productivo y obteniendo un producto comercial de calidad en condiciones técnicas, económicas y medioambientales iguales o superiores a las actuales de acuerdo a la Ley de Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC).

Para abordar este trabajo de investigación se han planteado una serie de etapas que conformarán la estructura de la Tesis Doctoral. Esta planificación establece una metodología de trabajo para el estudio de la valorización de materiales residuales en matrices cerámicas.

En primer lugar es necesario la **caracterización de las materias primas** que van a ser empleadas, tanto las convencionales como de las alternativas. La composición química y el comportamiento térmico de las arcillas son determinantes tanto para el ciclo de cocción empleado como del producto comercial a fabricar; así como en el caso de las materias primas alternativas puede determinar el objetivo de su utilización, porógeno, aporte de calor, desengrasante y/o fundente. Es por ello que se ha realizado una caracterización tanto de las propiedades físico-químicas como del comportamiento térmico y mineralógico. También se ha realizado un estudio del comportamiento medioambiental de las materias primas no sólo a modo de caracterización, sino para evaluar la influencia del ciclo térmico en las mismas. Especial atención se ha tenido con el comportamiento de la escoria Waelz con la temperatura, estudio que no se había realizado hasta el momento y necesario para entender el comportamiento de la misma al ser sometido a un ciclo térmico. En este sentido, se ha estudiado la composición mineralógica de la escoria Waelz y su evolución con la temperatura, así como sus propiedades físicas y el comportamiento medioambiental en el rango de temperatura de fabricación de productos cerámicos (850-1050 °C).

La caracterización de la escoria Waelz y el estudio de su comportamiento térmico ha dado lugar al trabajo titulado: "Characterisation of the sintering behaviour of Waelz slag

from Electric Arc Furnace (EAF) dust recycling for use in the clay ceramics industry”, *Journal of Environmental Management*, aceptado para su publicación.

Una vez caracterizada la escoria y determinada su capacidad de sinterización, se procede a estudiar la **viabilidad de ceramización de la escoria a escala laboratorio**, para ello se utiliza arcilla illítica, como método de moldeo prensado y se realiza en dos etapas. La primera con unas condiciones extremas de contenido en escoria Waelz (0-50 %), agua de moldeo (2-9 %) y presión (50-200 bares), cocidas a 1000 °C mantenida una hora con una rampa de temperatura de 6 °C/min. Con las piezas cerámicas obtenidas se estudian las propiedades físicas de cuyos resultados se determina un rango de trabajo óptimo para las mismas. La segunda etapa, con el rango de proporciones seleccionadas de escoria Waelz, de agua de moldeo y fijada la presión, se determina no sólo propiedades físicas, sino química, mecánica y medioambientales. Además, con este mismo rango de escoria Waelz para el tipo de arcilla empleada, se estudian las propiedades tecnológicas y medioambientales realizando una prueba a escala semi-industrial.

Los resultados del estudio de la viabilidad de la ceramización de escoria Waelz ha dado lugar al trabajo titulado: “Influence of ceramization process variables of the Waelz slag on technological and environmental properties of final ceramic bodies”, enviado para su publicación a la revista científica *Ceramics International Journal*.

En una posterior etapa, se procede al desarrollo de la **ceramización de la escoria Waelz a escala semi-industrial junto con otros aditivos residuales**, pasta de papel como porógeno y arena de fundición como desengrasante. En esta etapa se da un paso más evaluando el comportamiento medioambiental durante la fabricación, mediante el cálculo de emisiones gaseosas, su vida útil y final de vida del material cerámico mediante ensayos de lixiviación. Además, se realiza un estudio de optimización tanto del coste del proceso como del contenido en escoria Waelz.

El estudio de las propiedades tecnológicas y medioambientales de los nuevos productos cerámicos obtenidos con la adición de escoria Waelz y arena de fundición residual, ha dado lugar a la publicación “Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks”, *Resources, Conservation and Recycling*, 65, 1-10, (2012).

Por último se ha realizado el análisis de **utilización de la escoria Waelz en procesos industriales cerámicos** mediante dos pruebas en dos procesos cerámicos diferentes. Además del estudio de las propiedades tecnológicas y medioambientales, se realiza el análisis de ciclo de vida para evaluar, en términos de impacto, la valorización de la escoria en el proceso cerámico.

El estudio del comportamiento tecnológico y medioambiental de las pruebas realizadas a escala industrial han dado lugar a la publicación, "Incorporation of Waelz slag into commercial ceramic bricks: A practical example of industrial ecology", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 5806-5814, (2011).

ABSTRACT

The recovery of Zn from steel dust by the Waelz process generates a by-product called Ferrosite or Waelz slag. Due to its high amounts of iron oxides, calcium oxides and silica, it could be considered a good candidate for valorisation as resource in other processes.

The analysis of the industrial sectors in which the Waelz slag could be employed points out the ceramic field as a potential receptor. The ceramic sector has the capacity of admitting alternative materials without major process modifications. Besides, this allows the obtention of quality products in technical, economical and environmental conditions equal, or even superior, to those gathered in the Law on Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC).

In order to approach this research work different stages that will define the Thesis structure have been outlined. This planning establishes a methodology to evaluate the valorisation of waste materials in ceramic matrix.

The **characterisation of both raw and alternative materials** is carried out in the first place. Chemical composition and thermal behaviour of clay are key parameters for the firing cycle and desired commercial product, while in alternative materials they could also determine their use as pore inducer, heat input, degreaser or flux. That is why the physico-chemical properties of the raw materials, as well as their thermal and mineralogical behaviours, have been characterised. Furthermore, the environmental behaviour of the raw materials has been evaluated to analyse the influence of the firing process over it. Special attention has been paid to the dependence the Waelz slag behaviour shows to temperature, not studied until now and necessary to understand the performance of Waelz slag when submitted to a thermal cycle. In this regard, Waelz slag mineralogical composition, as well as its evolution with temperature have been studied. Besides, both physical properties and environmental behaviour of Waelz slag have been analysed in the range of temperatures (850-1,050 °C) of the ceramic products manufacturing process.

The characterisation of Waelz slag and the study of its thermal behaviour have led to the work entitled "Characterisation of the sintering behaviour of Waelz slag from Electric Arc Furnace (EAF) dust recycling for use in the clay ceramics industry", *Journal of Environmental Management*, accepted for publication.

Once the Waelz slag is characterised, and its sintering capacity determined, the **feasibility of its ceramization at laboratory scale** is evaluated. The study is carried out in two stages, the first of which considers illitic clay, pressing as molding method and

extreme conditions of Waelz slag amount (0-50 %), molding water content (2-9 %) and pressure (50-200 bars). The specimens are fired at 1,000 °C using a constant heating rate of 6°C/min and 1 hour soaking at this temperature. The physical characterization of the fired bodies allows the determination of the optimum manufacturing conditions. The second stage deals with the physical, chemical, mechanical and environmental properties of fired bodies manufactured according to the optimum conditions determined in the first stage. Besides, a semi-industrial trial is performed in which the technological and environmental properties of the fired bodies are evaluated.

The feasibility study has resulted in a paper entitled “Influence of ceramization process variables of the Waelz slag on technological and environmental properties of final ceramic bodies”, sent for publication to *Ceramics International Journal*.

Furtherly, the **Waelz slag ceramization with waste additives at industrial scale** is developed. Paper pulp as pore inducer and foundry sand as degreaser are employed. The environmental behaviour of the specimens during their use and end-lives, is analysed by means of leaching tests, while the manufacturing process environmental aspects are determined by performing the gaseous emissions. The process cost and the Waelz slag amount are also optimised.

The study of the technological and environmental properties of Waelz slag and foundry sand-based bodies has led to a paper entitled “Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks”, which has been published in *Resources, Conservation and Recycling*, 65, 1-10, (2012).

Finally, the analysis of the **use of the Waelz slag in industrial ceramic processes** has been conducted through two industrial trials in two different processes. The technological and environmental properties are considered, and the life cycle assessment employed as an approach to evaluate the valorisation of Waelz slag in ceramic process in terms of impact.

The analysis of the technological and environmental behaviour of the industrial trials has resulted in a publication in *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 5806-5814, (2011), entitled “Incorporation of Waelz slag into commercial ceramic bricks: A practical example of industrial ecology”.



INTRODUCCIÓN



*“Si supiese qué es lo que estoy haciendo,
no le llamaría investigación, ¿verdad?”*

Albert Einstein, Físico (1879-1955)

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROCESO WAELZ. ESCORIA WAELZ

El **proceso Waelz** es una aplicación industrial empleada para la recuperación de metales de materiales residuales, principalmente polvo de acería (Figura 1.1). Es un proceso pirometalúrgico e hidrometalúrgico que es considerado como Mejor Tecnología Disponible para la obtención de Zinc secundario (IPPC, 2001). Este proceso convierte el flujo residual de entrada en una corriente de materia denominada **óxido Waelz**, y en un flujo de materia residual, denominada **escoria Waelz**, en España registrada con el nombre de Ferrosita®. El óxido Waelz es un óxido de zinc impuro, el cual es reprocesado en las plantas metalúrgicas, por lo tanto supone una fuente de zinc secundaria. Esta escoria está formada por los componentes menos volátiles de los materiales residuales, principalmente óxidos de hierro y calcio. Para que la recuperación de metales sea viable, tanto técnica como económicamente, se debe trabajar a gran escala, así como que el material residual de entrada tenga un alto contenido en zinc (> 15 %). Durante 2010, la producción mundial de acero fue de 1.429 millones de toneladas de las cuales 173 millones de toneladas fueron producidas en la Unión Europea, siendo 16 millones de toneladas producidas en España. El 29 % de la producción de acero se realiza mediante hornos de arco eléctrico produciendo una media de 6 millones de toneladas de polvo de acería anual; de esa cantidad, sólo el 2,5 millones toneladas son recicladas, principalmente en Estados Unidos, Europa, Taiwan y Japón (GSD, 2012).

La división de Befesa cuyo objetivo es el reciclaje de residuos metalúrgicos, principalmente polvo de acería, con alto contenido de zinc, cuenta con ocho plantas en Europa y una en Turquía. Cinco de ellas utilizan como materia prima polvo de acería procedente de sistemas de horno eléctrico: Befesa Zinc Freiberg GmbH y Befesa Zinc Duisburg GmbH en Alemania, Recytech SA en Francia, SYI Metalurji Madencilik Sanayi ve Ticaret AS en Turquía y Befesa Zinc Aser en España. Otras dos plantas se dedican al reciclaje de residuos procedentes de la fabricación de acero inoxidable y aceros especiales: Befesa Valera SAS en Gravelines, Francia y Befesa ScanDust AB en Landskrova, Suecia. Por último, dos plantas en España, Befesa Zinc Sondika y Amorebieta que reciclan residuos de zinc y sus aleaciones en la industria galvanizadora, de inyección de metales y de la construcción (Befesa, 2012).

Con estas ocho plantas en Europa y una en Turquía, Befesa ha tratado durante 2011 649.352 toneladas de residuos, de los cuales 544.460 toneladas (83,8 %) son polvos residuales de producción de acero común. Este proceso evita la extracción de

aproximadamente 222.000 toneladas de zinc y devuelve al ciclo productivo casi 122.122 toneladas de zinc secundario (Befesa, 2012).

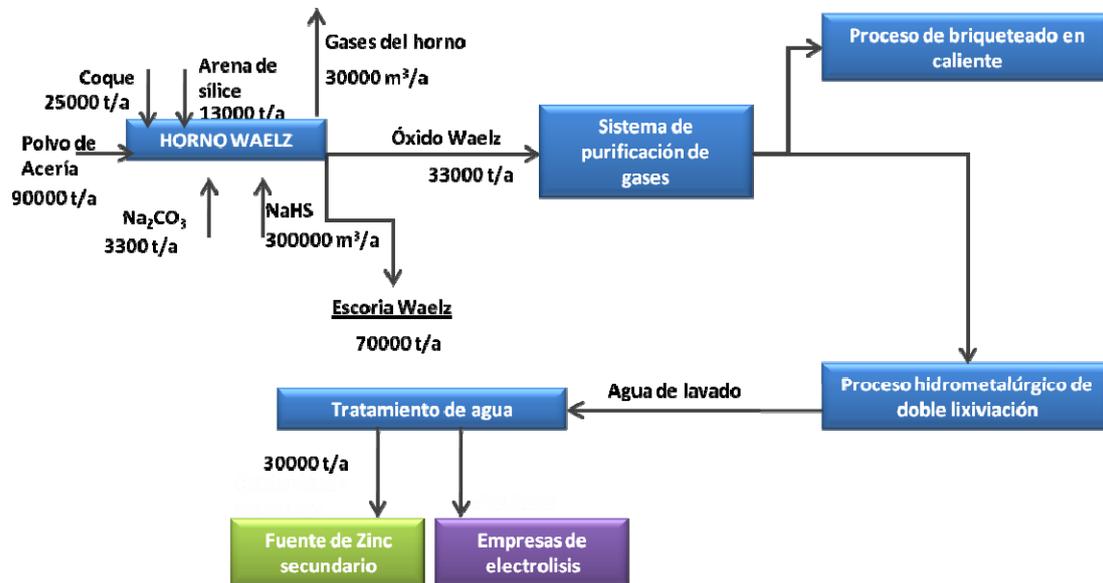


Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso Waelz (IPPC, 2001)

Como se muestra en la Figura 1.2, en un primer paso, el polvo de acería se peletiza mediante la adición de agua y del agente reductor, con el fin de aumentar la capacidad de reacción de las sustancias a procesar, y garantizar una alimentación homogénea del horno. Los *pelets* son alimentados a un horno rotativo Waelz, bien directamente, o bien a través de un almacenamiento intermedio, junto con coque, utilizado como combustible y como agente reductor de los elementos oxidados, y con cal utilizado como agente escorificante. En el interior del horno, donde se alcanza una temperatura aproximada de 1200 °C, primero la materia prima se seca y posteriormente con un flujo en contracorriente de aire caliente y en contacto con el revestimiento de ladrillo refractario, se calienta. El material presenta un tiempo medio de residencia en el horno de entre 4 y 6 horas, depende de la inclinación, longitud y velocidad de rotación del horno Waelz. En el interior de éste, la atmósfera es fuertemente reductora, lo que permite que se produzcan las reacciones necesarias de reducción/oxidación para separar, mediante sublimación, los metales pesados, fundamentalmente el zinc y plomo, que son re-oxidados mediante la introducción de aire en contracorriente, formando el Óxido Waelz que se recupera en forma de concentrado de zinc con los demás componentes volátiles en la instalación filtrante del horno (Figura 1.3).

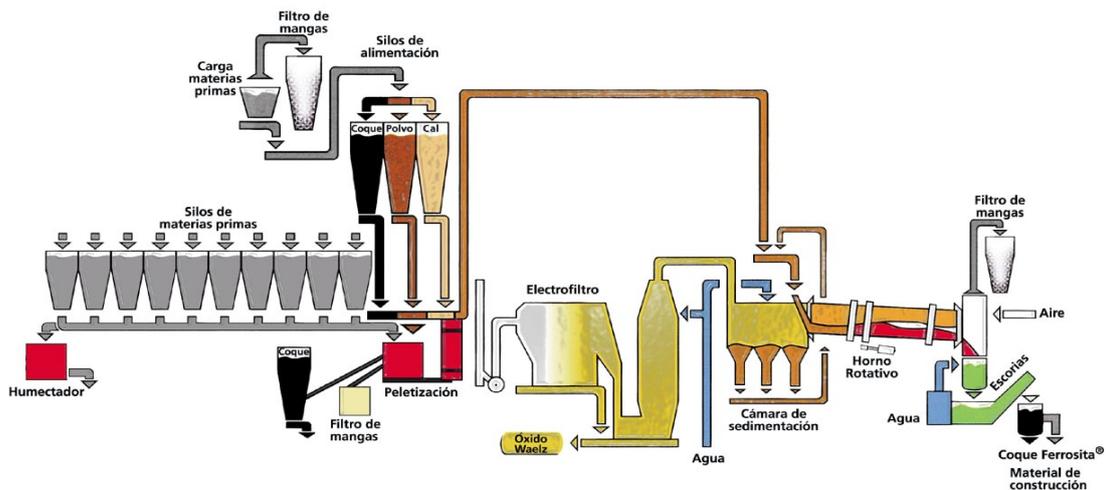


Figura 1.2. Planta Waelz. Asúa-Erandio (Vizcaya)

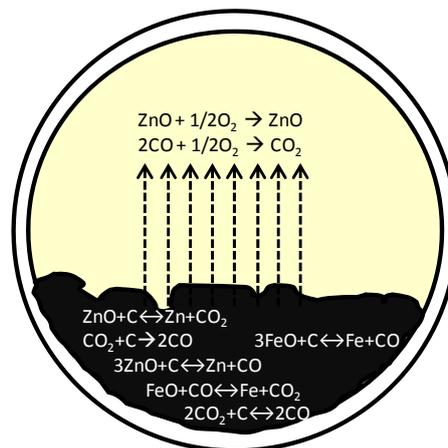


Figura 1.3. Reacciones químicas en el Horno Waelz

El óxido Waelz formado es transportado por la corriente gaseosa que fluye del horno hacia el **sistema de depuración de gases**. Posteriormente, se procede a la purificación del óxido eliminando cloruros, fluoruros, sodio, potasio y azufre mediante un proceso **hidrometalúrgico de doble lixiviación**. El producto final depurado es secado y puede ser usado como fuente de zinc secundario en procesos metalúrgicos. Los alcalinos y halógenos eliminados pueden ser empleados en empresas de electrolisis. Esta etapa final es opcional, la depuración del óxido Waelz eliminando los halógenos es importante cuando el destino final del óxido Waelz son los procesos de producción de zinc por vía electrolítica donde los cloruros producen la corrosión de las celdas. Cuando el zinc se produce en fundiciones, no es imprescindible la depuración del óxido Waelz.

Por otro lado, los componentes que poseen mayor punto de sublimación, fundamentalmente óxidos de hierro, cal y sílice dan lugar a una escoria no ecotóxica, basado en el ensayo de luminiscencia EC₅₀ (Befesa, 2004), que constituye el flujo de

materia residual conocido como **escoria Waelz**. La escoria es descargada del horno en continuo al sistema de enfriamiento.

De acuerdo con la Autorización Ambiental Integrada realizada a Befesa Zinc Aser y publicada por el Boletín Oficial del País Vasco, el proceso Waelz realizado por esta empresa tiene capacidad para el tratamiento de 160.000 toneladas de residuos al año. En la Tabla 1.1 se presentan el tipo de residuo admitido asociado a su código LER (UE, 2002b). Además de los incluidos en la tabla, serán admitidos aquellos residuos peligrosos cuya peligrosidad esté asociada exclusivamente a la presencia de metales.

Tabla 1.1. Tipo de residuo admisible en el proceso Waelz asociado a su código LER

TIPO DE RESIDUO	CÓDIGO LER
Polvo de acería	10 02 07*
Polvo de grafito	10 02 99
Cenizas de zinc	10 05 01
Óxidos metálicos	10 06 06*
Finos de fundición	10 09 09*
Óxidos de latón	10 10 09*
Óxidos de bronce	10 10 09*
Lodos de depuradora procedentes del tratamiento químico de superficie y del recubrimiento de metales y otros materiales	11 01 09*
Pilas zinc/carbón y alcalinas	16 06 04

*Residuos peligrosos basados en el CER (UE, 2002b)

1.1.1. Gestión de la escoria Waelz

En España, la escoria Waelz ha sido utilizada como material de relleno en diferentes tipos de obras civiles como por ejemplo, nivelación de terrenos, en zonas deportivas, en diques, como material filtrante para drenes subterráneos o como subcapa de rodadura. No sólo se ha venido utilizando como material de relleno en diferentes aplicaciones civiles sino también se ha empleado en la fabricación de cemento, de lana de roca y para el chorreado de piezas (Befesa, 2004; Sorlinin et al., 2004; Barna et al., 2000; Vegas et al., 2008). Reprocesar la escoria Waelz para enriquecer en hierro la escoria es otra vía de gestión que está siendo estudiada actualmente (GSD, 2012).

En la bibliografía sólo hay tres trabajos de investigación que muestran resultados de la escoria Waelz desde el punto de vista de gestión del material residual. Por un lado, se ha estudiado la viabilidad de su reciclaje en cemento (Sorlini et al., 2004). Después de una caracterización físico-química y mecánica de formulaciones escoria/cemento, se ha evaluado su comportamiento medioambiental basado en la normativa italiana de reutilización de materiales residuales. En este trabajo se ha demostrado la viabilidad de introducción de la escoria Waelz en cementos no sólo desde el punto de vista de

calidad del producto final sino como su estabilidad medioambiental, pudiendo ser empleado tanto en elementos estructurales como no estructurales, tales como cimientos, vigas y columnas, y por otro lado, pozos, bordillos o tuberías. La valorización en cementos no se lleva a cabo porque los componentes de la escoria presentan una mayor movilidad en ambientes alcalinos.

Por otro lado, Vegas et al., 2008, han realizado una comparación entre diferentes materiales, residuos de construcción y demolición, escoria Waelz y cenizas fijas procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos, que pueden ser empleados como material de relleno en carreteras. En este trabajo se hace una caracterización exhaustiva de las propiedades mecánicas de los materiales basado en las especificaciones técnicas generales para la construcción de carreteras en España (PG3). La escoria Waelz es adecuada para su incorporación en sub-bases estructurales granulares, mientras que los residuos de construcción y demolición cumplen los requisitos como material de relleno de carretera al igual que las cenizas fijas procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos, siempre y cuando estas últimas no tengan un alto contenido en sales solubles, siempre quedando a la espera de completar el estudio mediante el análisis del comportamiento medioambiental de los materiales a emplear.

Con el mismo propósito de uso como material de relleno, Barna et al., 2000, realiza la caracterización físico-química y mineralógica, así como la evaluación del comportamiento medioambiental de la escoria Waelz. En función del tipo de mezcla que se introduce en el horno, de las condiciones de operación y de las condiciones de enfriamiento de la misma, se consideran dos tipos de escoria: rica en sílice, es decir, escoria ácida, o rica en cal, escoria básica. En cuanto al comportamiento medioambiental, este trabajo ha concluido que las escorias con un índice de basicidad alto son más sensibles a los cambios de pH y pueden presentar una mayor movilidad de sus elementos. Para la incorporación de esta escoria en cementos se recomienda la utilización de materiales con baja alcalinidad, con bajo contenido en cal, y que durante su uso esté en contacto con aguas ácidas.

La respuesta a la Autorización Ambiental Integrada realizada por Befesa Zinc Aser publicada en el Boletín Oficial del País Vasco en 2007 remarca una serie de consideraciones con respecto a la escoria Waelz, entre las que cabe destacar, *“que el uso como material de relleno podría dar lugar a la aparición de zonas de suelos contaminados”* (País Vasco, 2007). Por lo tanto, la incorporación de la escoria Waelz como materia prima alternativa en otros procesos productivos requiere que la instalación que asimile este material disponga de la autorización de gestor de residuos.

El proceso Waelz supone una herramienta de gestión para materiales residuales convirtiéndolos en una fuente de zinc secundario evitando de este modo la extracción de recursos naturales y, por consiguiente, su deposición en vertedero. La valorización de la escoria Waelz como materia en otro proceso productivo permite cerrar el ciclo de materiales residuales de varios procesos productivos, haciendo viable los principios del Desarrollo Sostenible, como se muestra en la Figura 1.4.

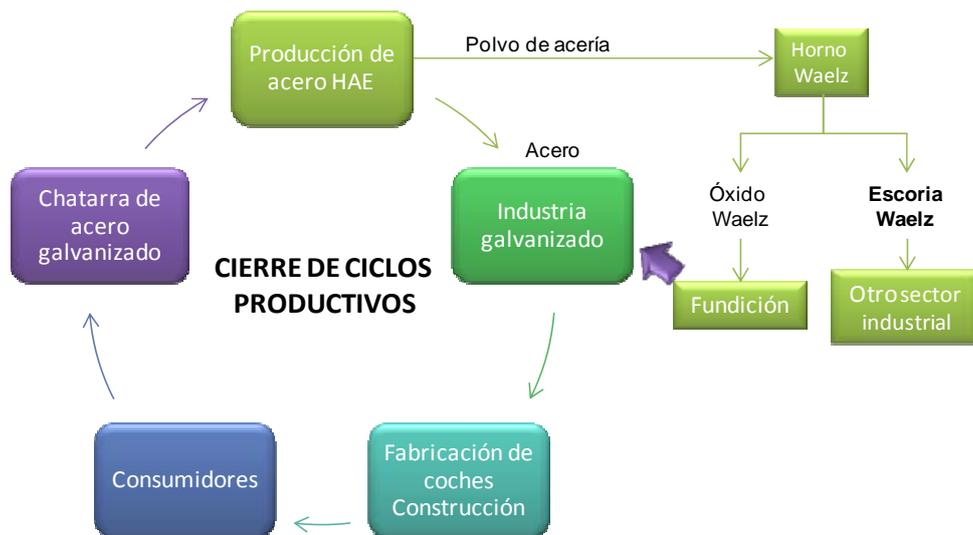


Figura 1.4. Aplicación del cierre de ciclos entre procesos productivos (GSD, 2012)

1.2. PRODUCCIÓN SOSTENIBLE Y ECOINNOVACIÓN

En las últimas décadas, las industrias han tomado diversas medidas para reducir los impactos ambientales y sociales, en gran parte debido a una legislación cada vez más estricta y a una mayor presión para asumir una mayor responsabilidad por el impacto asociado a sus procesos. También hay una tendencia creciente de las empresas que voluntariamente tienden a mejorar su actuación social y ambiental con objeto de alcanzar una mayor rentabilidad, eficiencia y competitividad. Esto ha conllevado que, tanto los fundamentos teóricos como prácticos relacionados con la producción sostenible han evolucionado desde la aplicación de la tecnología para el tratamiento de la contaminación, *al final de tubería* hasta la prevención de la contaminación minimizando tanto las entradas como las salidas del proceso y acabando prácticamente con el uso de materiales tóxicos (OECD, 2008; Frosch et al, 1989). Recientemente, las empresas se han centrado en las soluciones que integran la minimización de los flujos de materia y energía mediante cambios tanto en el producto y/o servicio como en los métodos de producción, y la revitalización de los flujos de salida, que anteriormente eran depuestos, como nuevos recursos productivos (UE, 2012).

Los avances hacia la fabricación sostenible también se han logrado a través de mejores prácticas de gestión. Las estrategias medioambientales y los sistemas de gestión han permitido a las empresas identificar y controlar mejor sus impactos ambientales y han facilitado la mejora en su actuación medioambiental (Maxwell et al., 2006). Inicialmente, se abordaba la gestión del daño ambiental producido por un proceso industrial basándose en la teoría de que “*la solución de la contaminación es la dilución*”. Más recientemente, impulsado por una reglamentación más estricta en materia medioambiental, la industria busca diferentes medidas de tratamiento con objeto de reducir el daño ambiental disminuyendo y controlando las emisiones y los efluentes emitidos al medio ambiente. El **control de la contaminación** se caracteriza por la aplicación de medidas tecnológicas que actúan como partes no esenciales de los procesos de fabricación existentes en la fase final de los mismos. Esta técnica es conocida como soluciones “*end of pipe*”. El único beneficio es una mejor actuación medioambiental (OECD, 2009).

Dado que el concepto de tratamiento y control, implica que el residuo ya ha sido producido, el siguiente paso se ha basado en el principio de *prevención* comenzando a utilizarse el concepto de **producción limpia**. La atención se desplaza hacia las primeras etapas del proceso industrial. Es decir, las soluciones “*end of pipe*” que generalmente han sido adoptadas para cumplir con la reglamentación, mientras que, el concepto de producción limpia ha sido impulsado por las posibilidades de aumentar la eficiencia de la fabricación y la reducción de los costes operacionales (Frosh et al., 1989).

En la misma línea que la producción limpia, la **ecoeficiencia** ha sido promovida con el lema “hacer más con menos” y ha dado lugar a una amplia gama de marcos conceptuales y metodológicos basados en la vigilancia y la auditoría ambiental. Las dos normas principales que se utilizan para implementar la eco-eficiencia, así como su certificación, son: la norma ISO 14001 y el Sistema Comunitario de Gestión Medioambiental (EMAS). Estas metodologías garantizan que las empresas adopten una política medioambiental, dejando claramente designados en la organización las responsabilidades en materia de medio ambiente (OECD, 2009; Maxwell et al., 2006).

Actualmente una de las herramientas más ampliamente aceptadas y utilizadas es el **análisis de ciclo de vida** (ACV). Ésta se emplea en la medición de los impactos ambientales y la toma de decisiones sobre el desarrollo de nuevos productos y procesos. Como su propio nombre indica, el principal objetivo es reducir el uso de los recursos, ya sea materia o energía, así como los impactos ambientales asociados al ciclo de vida de los productos o servicios. El ACV va más allá de la producción limpia ya que es capaz de estudiar y prever los impactos ambientales asociados a un producto o servicio en todas las etapas de vida del mismo, desde la extracción de materias primas

hasta el final de su uso, mientras que la aplicación del concepto de **producción en ciclo cerrado** supone un avance con respecto al ACV, pasando del concepto de “la cuna a la tumba” hacia el de “la cuna a la cuna” (McDonough et al., 2002). Llevar a la práctica este concepto convierte los sistemas de producción tradicionalmente lineales en ciclos, en los que los productos y procesos están preparados para el reciclaje de los residuos generados (Figura 1.5). Además, la necesidad de recursos naturales se ve reducida drásticamente. Los ciclos industriales cerrados conllevan un esfuerzo importante en el diseño del producto, minimizando la cantidad de materiales y la energía necesaria, tanto para fabricar el producto como para distribuirlo, así como los impactos de los mismos durante su uso y tiene en cuenta las herramientas para su recuperación o reciclaje (OECD, 2009).

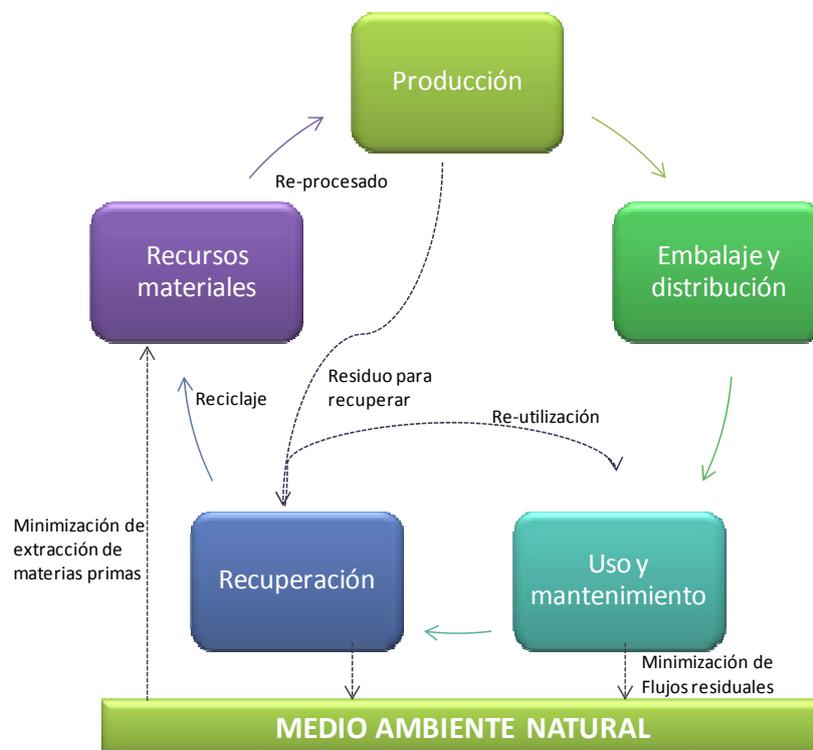


Figura 1.5. Sistema de producción en ciclo cerrado (OECD, 2009)

De una forma más global, la **Ecología Industrial** (EI) aplica la producción en ciclo cerrado en sistemas de producción más allá de los límites de una empresa. Es una disciplina emergente que resulta ser una de las vías más eficientes para llevar a la práctica los principios del desarrollo sostenible. La EI deriva de la teoría de sistemas, medioambiente y ecología, y utiliza los ecosistemas naturales como una metáfora y modelo para mejorar la organización de la producción industrial (Garner et al., 1995). La EI sugiere que los subproductos, residuos y energía generados en un proceso de producción se asimilen en otra actividad industrial, de esta forma, se verán reducidos todos los impactos medioambientales disminuyendo a la vez costes económicos (Kapur

y Graedel, 2009). Es decir, promueve la producción en ciclo cerrado vinculando la producción de varios sistemas en circuito cerrado entre sí mediante un flujo circular de los recursos. La principal aplicación práctica al concepto de EI se observa en el desarrollo e implantación de ecoparques industriales, con objeto de minimizar la distancia entre los procesos productivos que pueden formar parte de un ciclo cerrado (Jelinski et al., 1992).

Para tener en cuenta los aspectos medioambientales, el cierre de ciclos no sólo en la etapa final de implantación o en el proceso, sino también en el origen, diseño y gestión de la actividad, se desarrolla el concepto de Ecoinnovación. La **Ecoinnovación** es definida como la introducción de cualquier producto nuevo o con alguna mejora sustancial (bien o servicio), proceso, cambio en la organización o estrategia de mercado que reduzca el uso de materias primas naturales (incluyendo materiales, energía, agua y tierra) y reduce la liberación de sustancias perjudiciales a lo largo de todo el ciclo de vida (OECD, 2008; Koroneos et al., 2007).

En los últimos años, muchas empresas y consultorías medioambientales han empezado a utilizar este concepto a la hora de presentar las contribuciones positivas en cuanto a innovación y mejoras en el proceso de producción y/o el producto/servicio, medidas encaminadas para aportar un grano de arena hacia la sostenibilidad (METI, 2007). Además, la Unión Europea está promoviendo la Ecoinnovación como una manera de conocer **objetivos del desarrollo sostenible al mismo tiempo que se mantiene el nivel competitivo de la empresa** (OECD, 2009).

Existen muchas coincidencias conceptuales entre la Ecoinnovación y la Producción Sostenible. En la Figura 1.6 se representan los pasos evolutivos de la producción sostenible y se asocian con los objetivos de la Ecoinnovación. Las "olas" se difunden hacia la parte superior derecha e indican las dependencias de los diferentes conceptos de producción sostenible (OECD, 2008). El control de la contaminación, soluciones "end-of-pipe", puede considerarse que está relacionado con la modificación de los productos y procesos; las iniciativas de producción limpia a menudo se asocian con la aplicación de cambios integrales tales como el rediseño de métodos de producción y de productos; la Eco-eficiencia y el análisis de ciclo de vida están relacionados con el ecodiseño de productos y procesos; la producción en ciclo cerrado puede referirse a modelos de negocio alternativos, mientras que la Ecología Industrial, en general, se puede asociar con la creación de estructuras de producción totalmente nuevas (OECD, 2009).



Figura 1.6. Relación entre los conceptos de Producción Sostenible y Ecoinnovación (OECD, 2009)

A la hora de poner en práctica el concepto de Simbiosis Industrial e introducir un flujo residual como materia prima en un ciclo productivo es necesario que las políticas medioambientales vayan en consonancia con las nuevas investigaciones. A pesar del debate existente en cuanto a la definición de residuo por la Unión Europea, el amplio número de trabajos de investigación dedicados a la sustitución de recursos, o parte de ellos, por flujos de materia residual demuestran que es una vía de gestión adecuada, que en algunos casos incluso se ha demostrado su viabilidad a escala industrial (Quijorna et al., 2011; Costa et al. 2010).

1.2.1. Marco legislativo con relación al flujo de corrientes residuales

La legislación medioambiental europea desde la **Directiva IPPC** (Directiva 96/61/CE, sustituida por la Directiva 2008/1/CE) relativa a la Prevención y el Control Integrados de la Contaminación, traspuesta en España en la Ley 16/2002, junto con la Directiva Marco de Residuos, **Directiva 2008/98/CE** y la correspondiente Ley 10/98 en la legislación española, establecen una jerarquía en las herramientas de gestión de materiales residuales haciendo hincapié en la prevención, reducción y, en la medida de lo posible, la eliminación de la contaminación, actuando preferentemente en la fuente de la misma, con el fin de alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente considerado en su conjunto (UE, 2008).

La Directiva IPPC fomenta la reducción de la contaminación en origen mediante la aplicación de las Mejores Tecnologías Disponibles (MTD's) para cada uno de los sectores industriales, las cuales han dado lugar a valores límite de emisión. Las MTD's han sido realizadas basándose en los datos obtenidos para cada sector industrial y, recogidas en los Documentos BREF (España, 2012; Barros et al., 2007). En España, es la administración regional la responsable de la aplicación de la misma, y lo hace a través

de la Autorización Ambiental Integrada (AAI). La AAI, aglutina en un sólo procedimiento todas las autorizaciones que las empresas, ya sean nuevas o ya existentes, que se deben solicitar. Además, la Directiva IPPC fomenta la transparencia en el ámbito medioambiental y para ello, la AAI de cada empresa es un documento que se encuentra a disposición pública.

Los Documentos BREF de cada uno de los sectores hacen mención de las buenas prácticas a la minimización de residuos. Sin embargo, la valorización, ya sea como materia o como no energía, es escasamente considerada. Esta vía no sólo supone una herramienta de gestión para un material residual, sino que puede utilizarse para proporcionar diferentes propiedades que otorgan una nueva prestación al producto final. En ambos casos, la valorización en forma de materia supone un ahorro de recursos naturales y/o materias primas, pero es importante asegurarse de que el material residual queda fijado en la matriz (Quina et al., 2008).

En cuestión de información pública, y de acuerdo a la IPPC, se desarrolla en primera instancia la Decisión EPER Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes donde se recoge un listado de hasta 50 contaminantes emitidos que deben ser publicados si superan los límites establecidos en esta decisión. Con posterioridad y con la misma filosofía entra en vigor el nuevo Reglamento 16/2006 E-PRTR, Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes Real Decreto 508/2007 (España, 2007) que además de poner en marcha el registro de emisiones producidas al aire y al agua, por encima de unos umbrales, establece normas adicionales para el suministro de información y determina la información relativa a las AAI que deben suministrar las Comunidades Autónomas al Ministerio de Agricultura, Alimentación, y Medio Ambiente a efectos de información pública (España, 2012).

En realidad, a pesar de todo el desarrollo legislativo de las últimas décadas, en la gestión de corrientes de materiales, la eliminación en vertedero controlado sigue siendo la opción mayoritaria. El incremento de los costes de deposición para aquellos materiales residuales que puedan ser valorizados en forma de energía o de materia puede ser la forma más adecuada de incentivar la apuesta de las industrias por el desarrollo de nuevas opciones de valorización o de reciclaje de los mismos (Costa et al., 2010; Little et al., 2008). Esta medida ha resultado insuficiente a la hora de proveer valor a un material residual, es por ello que la administración, junto con la empresa, se debe encargar de evaluar las alternativas en materia de gestión de residuos, así como ir un paso más allá desarrollando y regulando criterios de calidad para materiales recuperados (Costa et al., 2010).

De acuerdo a esto, recientemente la Unión Europea, a través de la **Estrategia Temática basada en la Prevención y el Reciclaje de Residuos** establece los objetivos a alcanzar para convertirse en una “*recycling society*”, para reducir la producción de residuos y utilizar éstos como recurso. Para alcanzar este ambicioso objetivo, la estrategia establece una serie de acciones en dos sentidos: actualizar el marco legal y promover la prevención, reutilización y reciclaje de residuos. Una de estas acciones es el desarrollo de estándares de reciclaje y difundir buenas prácticas en toda la Unión Europea. Además, esta estrategia comienza a desarrollar los criterios de desclasificación de residuos (*en-of-waste criteria*) para aquellos materiales que después de su recuperación, han dejado de ser considerados un residuo (UE, 2011).

Dentro del grupo de materiales residuales que han comenzado a ser desclasificados como residuos se encuentran las escorias metalúrgicas procedentes de procesos térmicos de producción de materiales férreos y no férreos, y las cenizas procedentes de los procesos de combustión y de incineración de residuos sólidos urbanos o biomasa. En 2004, en la Unión Europea se produjeron 131,4 millones de toneladas de estos materiales residuales, de los cuales el 63 % son reciclados en diferentes aplicaciones desde la producción de cemento como la formación de agregados que se usan como material de relleno en carreteras, lo que ha hecho que su demanda se vea aumentada.

La composición tanto de las escorias como de las cenizas es muy diversa y depende en gran medida del proceso del que procedan así como de la materia prima empleada. En la estrategia se recoge tanto los pre-tratamientos como las limitaciones que establece el BREF en función del origen de cada material y su destino final. De este modo, la acumulación de metales en las escorias provenientes de procesos térmicos así como el posible contenido en carbonatos que expanden al ganar humedad, limitan su uso y hacen que sean parámetros a seguir y tener en cuenta a la hora de seleccionar una vía de reciclaje. En general, las escorias y las cenizas se reciclan en la producción de materiales de construcción (UE, 2009).

El **sector cerámico**, al igual que el cementero, es capaz de asimilar flujos de materiales alternativos de diverso origen sin necesidad de modificaciones significativas en el proceso productivo y sin efectos negativos sobre las propiedades del producto final. Además, se reduce la disponibilidad en el ambiente de sustancias potencialmente tóxicas y/o peligrosas, el agotamiento de recursos naturales y en algunos casos el consumo energético así como las emisiones de contaminantes gaseosos (Romero et al., 2008). Los procesos térmicos de valorización permiten obtener un material medioambientalmente estable, que además de reducir el volumen del mismo permite

su utilización en diferentes aplicaciones debido a la incorporación de los elementos a la matriz mediante unión química o en su defecto, encapsulación.

Sin embargo, para los materiales de construcción basados en arcilla cocida, hasta la fecha no existe una normalización sobre los requisitos técnicos, ni una metodología a seguir para poder determinar la viabilidad de un material a ser introducido en una matriz cerámica. En la actualidad, desde el Comité Europeo de Normalización (CEN) se está trabajando sobre un borrador para regular las sustancias potencialmente peligrosas asociados a los materiales de construcción; así como la propuesta de una batería de ensayos de lixiviación con objeto de evaluar la capacidad de inertización de la matriz cerámica (Dijkstra et al., 2012; Moral A., 2011).

1.3. LA CERAMIZACIÓN COMO TECNOLOGÍA DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS

La composición de los minerales arcillosos así como el proceso de producción de materiales cerámicos hacen de éste un método adecuado para la valorización de determinados materiales residuales. La procedencia y la composición del mismo influye directamente la proporción de material asimilable en el proceso. Se han estudiado los materiales empleados en cerámica roja durante la última década y en mayor medida aquellos con una procedencia similar al residuo que nos ocupa, la escoria Waelz.

1.3.1. Sector cerámico

La industria cerámica es una de las mayores consumidoras de recursos naturales debido al elevado volumen de materiales procesados (Acchar et al., 2009). En la Figura 1.7 se puede observar la tendencia que han seguido durante las últimas tres décadas indicadores de mercado como la producción, el número de empleados y el número de empresas en el sector cerámico, los datos proceden de Hispalyt, Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas de Arcilla Cocida (Hispalyt, 2013). El número de empresas cerámicas ha ido descendiendo a lo largo de estos años, sin embargo la producción ha ido aumentando, sobre todo a partir de 1994, donde se produjo un significativo aumento hasta el año 2007. El número de empleados ha ido descendiendo a medida que lo hacía el número de empresas durante la década de los años 80. En los quince años posteriores, ni el número de empresas ni el de empleados aumentó en el mismo nivel que lo hizo la producción, lo cual supuso una fuerte inversión tecnológica en el sector durante estos años.

Entre 2007-2012, se puede observar una tendencia a la baja en la producción de productos cerámicos que ha llevado a un descenso no sólo en el número de empleados

sino en el número de empresas cerámicas. Esto hace, que a pesar de que el sector cerámico sea un sector tradicional, reacio a realizar cambios en el proceso o en el producto, la situación actual de crisis, que sitúa los datos en los peores de los últimos treinta años, potencie y fomente la innovación en el sector; es decir, una forma nueva de actuar para obtener y generar valor, ya que la forma tradicional de proceder no produce los resultados anteriores.

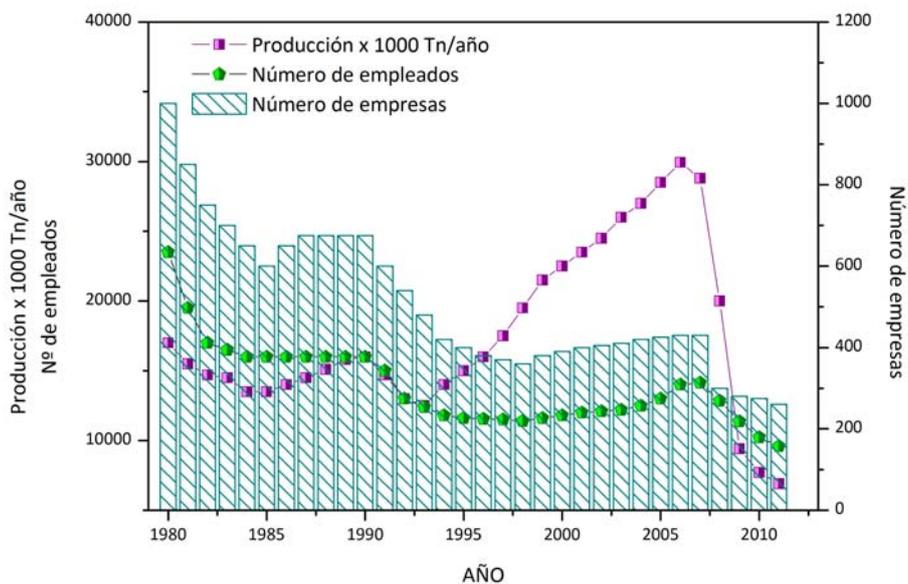


Figura 1.7. Evolución temporal de la producción cerámica y del número de empresas del sector (Hispalyt, 2013)

El término ladrillo engloba un amplio número de productos basados en matrices arcillosas, que requieren una preparación, moldeo, secado y finalmente cocción en horno. A medida que la temperatura aumenta, se producen cambios tanto en la textura como en la mineralogía del material cerámico. Estos cambios hacen que el sistema se desequilibre y que a pequeña escala aparezcan procesos metamórficos a alta temperatura. La porosidad depende directamente de la composición mineralógica de las materias primas y de la temperatura de cocción, pero generalmente, los ladrillos cocidos a alta temperatura son más vítreos y sufren cambios significativos tanto en el tamaño como en la porosidad (Cultrone y Sebastian, 2009).

Hispalyt, la Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas de Arcilla Cocida, divide los productos cerámicos en siete grandes familias. Como se puede observar en la Figura 1.8, aproximadamente $\frac{3}{4}$ partes de la producción está encaminada a la obtención de ladrillos tabiqueros y muros. Las seis familias restantes se encuentran con un nivel de producción inferior al 10 %. El nuevo código técnico de la edificación

así como las políticas de eficiencia energética han hecho que el sector cerámico innove en nuevos aditivos, piezas cerámicas, formas, etc. que permitan cumplir no sólo con las exigencias mecánicas sino que ofrezcan un buen aislamiento térmico y acústico. Un ejemplo de ello es la *Termoarcilla*, un bloque cerámico de baja densidad fabricado con aditivos aligerantes que proporcionan una fina porosidad homogéneamente repartida, así como una geometría determinada que confieren al bloque cerámico prestaciones importantes no sólo como producto final (buen aislante) sino a la hora de su puesta en obra (los muros de una hoja presentan prestaciones equivalentes o superiores en algunos aspectos, a los muros compuestos por varias capas) (Hisपालyt, 2013).

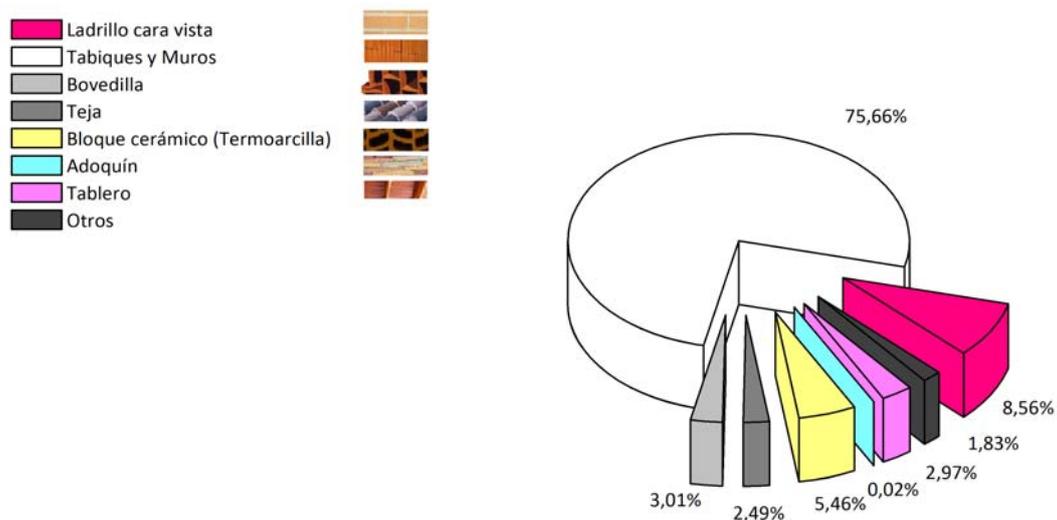


Figura 1.8. Porcentajes de producción en las distintas familias cerámicas (Hisपालyt, 2012)

1.3.2. Mecanismos de ceramización

Durante la cocción de los materiales cerámicos de arcilla cocida se pueden diferenciar dos procesos. Por un lado, la **sinterización**, mediante ésta se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión al estado sólido. Este proceso se produce a través de fenómenos de transporte de masa que en muchas ocasiones se dan lugar a escala atómica y que incrementan la resistencia al transformarse un producto poroso en otro compacto y consistente (Figura 1.9). El proceso de sinterización es una técnica ampliamente utilizada para la producción de materiales cerámicos. La temperatura máxima empleada suele encontrarse en el rango de 900-1000 °C, obteniéndose un producto más denso debido a la reconfiguración que sufren algunas especies al ser sometidas a un ciclo térmico (Erol et al., 2008).

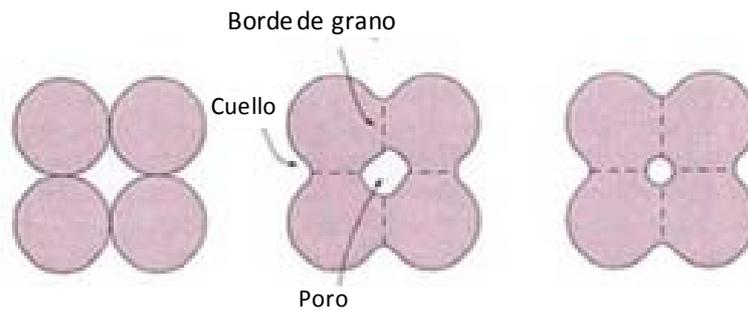


Figura 1.9. Evolución microestructural en el proceso de sinterización

Por otro lado, la **ceramización**, que es un tipo de proceso de estabilización química, mediante el cual se lleva a cabo la incorporación de los compuestos peligrosos presentes en un residuo al integrarse químicamente a una matriz arcillosa. Esta fijación se produce a través de la formación de una fase líquida que a una determinada temperatura solidifica generando una única matriz arcilla/residuo. Por lo tanto es una tecnología apropiada para la inertización y posterior valorización de materiales residuales orgánicos e inorgánicos (Elías et al., 2009; ISTE, 2007).

La ceramización y la encapsulación son dos de las técnicas físico-químicas ampliamente utilizadas para incorporar materiales residuales en una matriz cerámica. La diferencia entre ambas se encuentra en el tipo de retención del residuo: si queda ligado químicamente a la matriz de arcilla se trata del proceso de ceramización, si por el contrario, sólo queda retenido físicamente, se denomina encapsulación. La variable más importante que determina si el proceso es uno u otro es el tamaño de grano: a menor valor, mayor será la superficie específica y por lo tanto mayor cinética de reacción. Algunos autores fijan el tamaño límite que diferencia ambos procesos se puede fijar en 500 μm (Elías, 2005a; 2005b).

El comportamiento de ceramización va a depender en gran medida de la arcilla empleada. La arcilla es un material complejo, que contiene diferentes tipos de minerales y óxidos. En general, se puede decir que cuando existe presencia de álcalis se puede prever una baja temperatura de ceramización y que la presencia masiva de alcalinotérreos está relacionada con el contenido de carbonatos. La composición de la arcilla va a marcar la temperatura de formación de la fase amorfa, responsable de la fijación del material residual en la matriz cerámica (Quijorna et al., 2012; Romero et al., 2009; ISTE, 2007).

Durante el proceso de cocción tienen lugar una serie de reacciones y transformaciones en los filosilicatos y otros minerales como cuarzo, feldespato, calcita, dolomita y hematita, que tendrán un efecto decisivo en las propiedades del producto final (Jordán et al., 2005). Los compuestos orgánicos se destruyen durante el ciclo de cocción

dejando, en principio, poros cerrados, la interconexión de los mismos así como convertirse en porosidad abierta, dependerá de la cantidad, calidad y viscosidad de la fase vítrea. En cambio los compuestos inorgánicos quedan inertizados en la matriz vítrea del cuerpo cerámico. En la Figura 1.10 se indican las principales reacciones fisicoquímicas en función de la temperatura del horno. Hasta temperaturas de entre 400-500 °C se elimina la humedad, así como la materia orgánica y los compuestos orgánicos volátiles. A partir de 600-800 °C tiene lugar la formación de la fase líquida que incorporará los componentes del material residual. Cuanto mayor sea la cantidad y calidad de la fase líquida procedente de los minerales de la arcilla, tanto mayor será la probabilidad de éxito de la incorporación. Los componentes de algunos materiales residuales pueden ayudar a la formación de la fase líquida, se conocen con el nombre de fundentes (Romero et al., 2008; Bianchini et al., 2001).

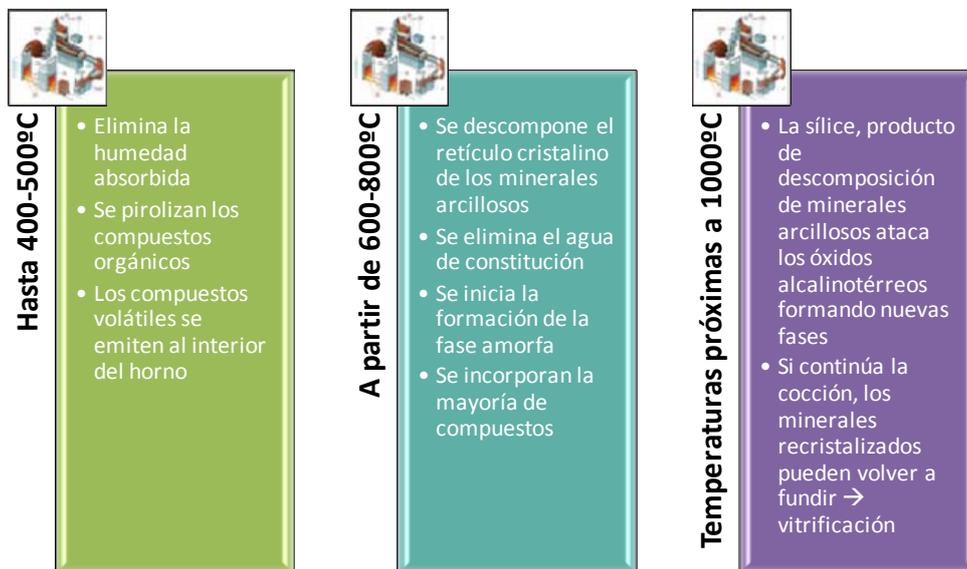


Figura 1.10. Reacciones fisicoquímicas en la matriz cerámica en función de la temperatura del horno

En este sentido, el material cocido puede definirse como un cuerpo compuesto de fase cristalina, fase amorfa y fase recristalizada. La fase cristalina está formada principalmente por sílice, que debido a su carácter refractario permanece prácticamente inalterada durante el proceso de cocción. La fase amorfa se desarrolla durante la cocción, puede suponer entre un 50 y un 90 % de su peso. A partir de 800°C y en función del tipo de arcilla estas fases amorfas son parcialmente líquidas, aunque de una viscosidad muy alta lo que permite obtener la geometría del cuerpo cerámico. Y por último, a temperaturas próximas a 1000 °C, la fase recristalizada a partir de la fase líquida que depende de la naturaleza de la fase amorfa y de la velocidad de enfriamiento. Del mismo modo que se incorporan materiales residuales que mejoran

la fase amorfa, también se puede incorporar materiales inorgánicos que catalizan las reacciones y por lo tanto ayudan a recrystalizar nuevos compuestos.

La fase amorfa es la responsable de solidificar el material cerámico una vez cocido la cual rodea a los minerales que presentan un punto de fusión superior a la temperatura de cocción (cuarzo, feldespato, entre otros). La sílice liberada de la descomposición de los retículos arcillosos ataca al óxido de calcio que procede de la descomposición de los carbonatos recrystalizando en otra fase diferente. Los espacios dejados por los compuestos que se han volatilizado forman el sistema poroso de cuya distribución, dimensiones y tipo dependen las propiedades del producto final. Es decir, las propiedades físico-químicas y medioambientales de un material cerámico están determinadas por su composición mineralógica.

Las propiedades medioambientales no sólo dependen de la fase vítrea formada sino que también dependen del tipo de metal y de la temperatura de volatilización del mismo, tanto del metal como de su respectivo óxido. La incorporación de metales a la matriz cerámica se ve favorecida tanto por el exceso de aire como por la temperatura puesto que por este motivo, la mayoría de los metales se encuentran en forma de óxidos. Los metales más refractarios son menos proclives a formar parte de la fase amorfa, es el caso del cromo y el vanadio. Otro tipo de metales, como el plomo, el zinc y el cadmio solo volatilizarán en parte si se encuentran en la superficie, si están en el interior serán englobados en la fase amorfa (Elías et al., 2009; ISTE, 2007).

Debido a esto, los productos cerámicos tienen una gran variedad de composiciones químicas que se reflejan en una gran diversidad de estructuras cristalinas y amorfas. Las propiedades más destacadas son: densidad relativamente baja, resistencia mecánica moderadamente elevada, rigidez muy alta, gran fragilidad, conductividad eléctrica y térmica bajas y estabilidad química muy elevada. Existen diversos grupos que se pueden clasificar en función de muy diversas propiedades. En la Figura 1.11, se han ordenado los productos cerámicos en función de la cantidad de fase amorfa requerida. La proporción de fase cristalina y amorfa es muy importante a la hora de emplear la cerámica como herramienta de valorización de residuos. Tanto la cantidad como la calidad de la fase amorfa van a determinar la capacidad de la matriz cerámica en la incorporación de los componentes del material residual (Romero et al, 2009; Fernandez, 2000). Durante la etapa de cocción, los minerales que conforman la arcilla van a interactuar con los componentes del residuo hasta integrarlos y quedar formando parte de un todo (Elías et al., 2009). A medida que aumenta la temperatura se inicia la formación de la fase líquida. Ésta es muy agresiva y conduce a un incremento de las reacciones, introduciéndose en los huecos atrapando las partículas y el aire, formando poros, debido a su alta viscosidad.



Figura 1.11. Productos cerámicos ordenados en función de la fase amorfa requerida

En el presente trabajo de investigación nos hemos centrado en las características de la cerámica de construcción de arcilla cocida cuyas aplicaciones no requieren que se produzca una recristalización mayoritaria, sino similar proporción de fase amorfa que de cristalina. La cerámica roja posee del orden de 50 % de fase amorfa y gresificación con cerca de 80 % de fase amorfa. Por lo tanto, a mayor temperatura mayor proporción de fase líquida y por consiguiente se consigue una mayor cantidad de fase amorfa.

1.3.3. Usos beneficiosos de flujos residuales en el sector cerámico

El proceso cerámico es una concatenación de reacciones químicas que engloba a todos los componentes en una matriz sólida. Por ello, el uso de materiales alternativos, subproductos o residuos, como materias primas secundarias en la producción de **materiales de construcción**, podría solucionar parcialmente los problemas asociados tanto al agotamiento de recursos naturales, como a la deposición de residuos industriales reduciendo el coste de producción sin modificaciones de las propiedades finales del producto cerámico obtenido (Karamanova et al, 2011). La industria cerámica, considerando los altos volúmenes de materiales procesados, es uno de los mayores consumidores de materias primas naturales y energía pero también tiene capacidad y potencial para llevar a cabo contribuciones significativas en la mitigación del problema asociado a los residuos. Además, la incorporación de residuos en matrices cerámicas basadas en arcilla cocida reduce el impacto medioambiental debido a la deposición indiscriminada de los mismos, pudiendo producir un potencial beneficio en el producto final, reduciendo las necesidades energéticas del proceso así como las emisiones de dióxido de carbono (Innovarcilla, 2012; Pinatti et al., 2006). Sin

embargo, debido principalmente a los metales que pueden presentar en su composición los materiales alternativos, hay que prestar atención sobre la potencial contaminación que puede tener lugar en el medio terrestre y marino (Dungan y Dees, 2009; Deng y Tikalsky, 2008).

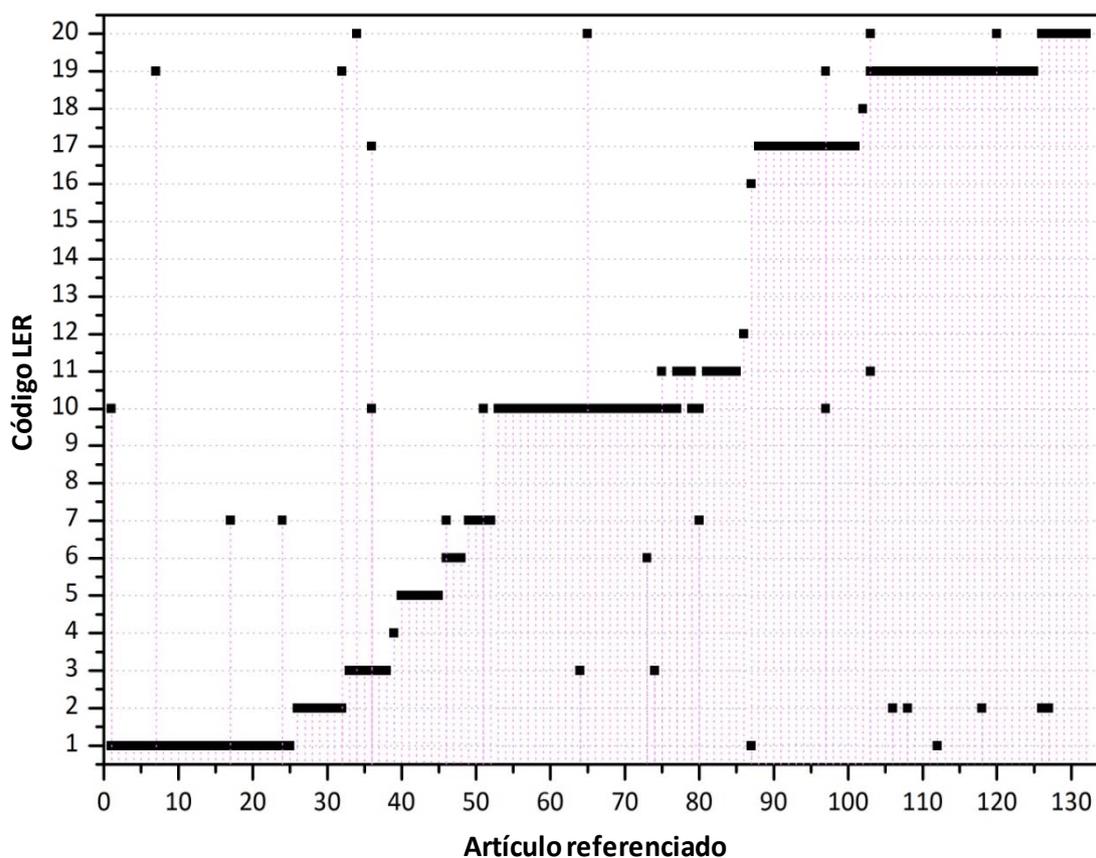
De entre todo el abanico de materiales de construcción existentes, los basados en la **ceramización y la vitrificación** son lo suficientemente versátiles para permitir la incorporación de residuos o subproductos sin la necesidad de realizar cambios significativos en el proceso de producción, así como diferencias en las propiedades finales del producto cocido. Durante el proceso térmico, los componentes peligrosos pueden ser estabilizados debido a la descomposición de la materia orgánica, a la inmovilización de metales pesados en la matriz y a la transformación de componentes químicos complejos en materiales útiles potencialmente comercializables (Lin, 2006; Pinatti et al., 2006; Basegio et al., 2002). Los **materiales tradicionales basados en arcilla cocida** son productos heterogéneos que pueden acomodar residuos o subproductos. De hecho, los productos cerámicos basados en arcilla, debido a sus típicas composiciones mineralógicas, que incluyen fases de silicato, pueden disolver cantidades considerables de metales en la estructura, y también por las condiciones de alta temperatura de cocción usadas se consideran potencialmente buenos agentes de incorporación de residuos (Pontikes et al., 2007; Freyburg y Schwarz, 2007; Magãlhaes et al., 2004). Por todo ello, esta práctica es un procedimiento habitual que se lleva a cabo en las empresas cerámicas, pero en la mayoría de los casos, teniendo en cuenta solo los resultados sobre el producto final (Acchar et al., 2009; Romero et al., 2009; Little et al., 2008; Romero et al., 2008).

Trabajos de investigación llevados a cabo a lo largo de las dos últimas décadas han demostrado que la industria cerámica puede incorporar diferentes tipos de **residuos industriales**, de carácter orgánico e inorgánico, sin producir detrimento de las propiedades finales del producto cerámico. Los estudios realizados están basados en el comportamiento tecnológico de formulaciones arcilla-residuo a diferentes temperaturas, con objeto de valorar la viabilidad técnica de la utilización de residuos concretos en la fabricación de productos de arcilla cocida. Las ventajas que presentan los residuos orgánicos frente a los inorgánicos es que generalmente los primeros son más baratos que los segundos y además aportan mayor poder calorífico durante la cocción. Sin embargo, las emisiones de dióxido de carbono son el principal inconveniente de los compuestos orgánicos porógenos. Los compuestos de naturaleza inorgánica, sin contenido en carbonatos, producen menos emisiones de dióxido de carbono, pero pueden requerir una mayor cantidad de agua de moldeo a la pasta cerámica para alcanzar la misma plasticidad (Magãlhaes et al., 2004).

El objetivo de la incorporación de **flujos de materia orgánica** en el material cerámico es la producción de materiales de construcción aligerados, debido a la formación de poros durante la cocción (Demir, 2008 y 2006). En la fabricación de ladrillos ligeros se ha empleado materiales combustibles que tienen la capacidad de formar un sistema poroso mientras se controle la temperatura de cocción, la cantidad de poros y el tamaño de partícula. Por ejemplo, los materiales plásticos, han sido probados para tal fin pero sus resultados han mostrado que debido a su baja densidad aparente y su alta absorción de agua, las piezas obtenidas tenían una alta porosidad abierta que afectan a la resistencia mecánica (AITEMIN, 2012; Chiang et al., 2009). Los residuos lignocelulósicos formados principalmente por lignina y celulosa, también han sido empleados para la producción de materiales cerámicos aligerados, por su capacidad para formar un sistema poroso sin dejar ceniza en él (Sutcu y Akkurt, 2010; Sutcu y Akkurt, 2009; Demir, 2008; Demir et al., 2006; Demir y Orhan, 2003).

La adición de **materiales residuales inorgánicos** con contenidos metálicos a la matriz cerámica puede favorecer la formación de la fase líquida que, reduce la porosidad de la pieza cerámica y puede incorporar los componentes a la matriz (Little et al., 2008). Materiales residuales como residuos con alto contenido en boro (Chistogerou et al., 2009; Abali et al., 2007; Kavas, 2006; Uslu y Arol, 2004), o como escorias de la industria metalúrgica (Bantsis et al., 2011; Karamanova et al., 2011; Furlani et al., 2010; El-Mahllawy, 2008; Ozdemir et al., 2007; Jonker et al., 2005; Oliveira et al., 2004; Shih et al., 2004) aportan a la mezcla cerámica su capacidad como **material fundente**, aumentando la cantidad de fase amorfa y alcanzando un aceptable grado de sinterización a una menor temperatura.

En la Figura 1.12 se muestra una clasificación de las materias primas alternativas usadas en procesos cerámicos de acuerdo con el Catálogo Europeo de Residuos (UE, 2002b), durante la última década. Las referencias de los 132 artículos consultados se recogen en el Anexo (Tabla A1). Como se puede observar, los residuos más utilizados pertenecen al **código LER 01, Residuos de la prospección, extracción de minas y canteras y tratamientos físicos y químicos de minerales**, donde se engloban los residuos sólidos del corte, extracción y purificación de minerales o canteras; el **código LER 10, Residuos de procesos térmicos**, como cenizas de carbón o biomasa, escorias metalúrgicas, arena de fundición y lodos con contenido en metales; y el **código LER 19, Residuos de las instalaciones para el tratamiento de residuos, de las plantas externas de tratamiento de aguas residuales y de la preparación de agua para consumo humano y de agua para uso industrial**, como lodos de depuradoras municipales e industriales, cenizas de incineración de aguas residuales municipales e industriales y volantes. El 60 % de los artículos emplean materiales englobados en estas tres categorías.



1 El-Mahllawy, M. S. (2008)	34 Maschio, S.et al (2009)	67 Bantsis, G.et al (2011)	100 Loryuenyong, V.et al (2009)
2 Segadães, A. M. et al (2005)	35 Demir, I.et al (2005)	68 Karamanova, E.et al (2011)	101 Demir, I. et al (2003)
3 Acchar, W.et al (2006)	36 Malaiskiene, J.et al (2011)	69 Ozdemir, I. et al (2007)	102 Valanciene, V. (2006)
4 Moreira, J. M. S.et al (2008)	37 Aripin, H.et al (2011)	70 Acosta, A.et al (2002)	103 Martelon, E.et al (2000)
5 Das, S. K. et al (2000)	38 Shukla, S. K.et al (2010)	71 Alonso, R.et al (2010)	104 Monteiro, S. N.et al (2008)
6 Dhanapandian, S. et al (2009)	39 Basegio, T. et al (2002)	72 Dungan, R. S.et al (2009)	105 Cusidó, J. A.et al (2011)
7 Montero, M. A. et al (2009)	40 Monteiro, S. N.et al (2007)	73 Jonker, A.et al (2005)	106 Eliche-Quesada, D.et al (2011)
8 Campos, M. et al. (2004)	41 Monteiro, S. N.et al (2005)	74 Alonso, R.et al (2011)	107 Xu, G.R.et al (2008)
9 Torres, P.et al (2007)	42 Pinheiro, B.et al (2009)	75 Singh, I. B. et al (2007)	108 Chiang, K. Y.,et al (2009)
10 Monteiro, S. N.et al (2004)	43 Souza, G. P. et al (2003)	76 Little, M. R.et al (2008)	109 Jordán, M. M.et al (2005)
11 Vieira, C. M. F.et al (2004)	44 Monteiro, S. N.et al (2006)	77 Domínguez, E.et al (2011)	110 Szoke, A. M.et al (2009)
12 Menezes, R. R.et al (2005)	45 Acchar, W.; et al (2009)	78 Dondi, M.et al (2010).	111 Cusidó, J. A.et al (2003)
13 Ducman, V.et al (2005)	46 Abali, Y.et al (2007)	79 Asokan, P.et al (2010)	112 Junkes, J. A.et al (2011)
14 Ghosh, I. et al (2011)	47 Baspinar, M. S.et al (2010)	80 Baspinar, M. S.et al (2010)	113 Xu, G.R.et al (2008)
15 Pontikes, Y. et al (2009)	48 Carter, M. L.et al (2009)	81 Sikalidis, C.et al (2007)	114 Weng, C. H.et al (2003)
16 Sviderskii, V. A.et al (2007)	49 Christogerou, A.et al (2009)	82 Corpas Iglesias, F. A. et al (2011)	115 de la Casa, J. A.et al (2009)
17 Kavas, T. (2006)	50 Kurama, S.et al (2007)	83 Magalhães, J. M.et al (2005)	116 Lin, D. F.et al (2001)
18 Özkam, I.et al (2010)	51 Olgun, A.et al (2005)	84 Magalhães, J. M.et al (2004)	117 Lin, K. L.et al (2006)
19 Menezes, R. R.et al (2009)	52 Uslu, T.et al (2004)	85 Couto, D. M. S. (2001)	118 Anderson, M.et al (2002)
20 Menezes, R. R. et al. (2002)	53 Bhagat, N.et al (2011)	86 Oliveira, G. E.et al (2004)	119 Haiying, Z.et al (2011)
21 Menezes, R. R.et al (2008)	54 Koukouzas, N.et al (2011)	87 Adylov, G. T.et al (2010)	120 Merino, I.et al (2007)
22 Ramadan, A. M.et al (2001)	55 Cultrone, G.et al (2009)	88 Romero, M.et al (2009)	121 Cheeseman, C. R.et al (2003)
23 Saboya, F.et al (2007)	56 Susan Rego (2009)	89 Samara, M.et al (2009)	122 Bethanis, S.et al (2004)
24 Kurama, S.et al (2006)	57 Monteiro, R. C. C. (2008)	90 Romero, M.et al (2008)	123 Lin, K. L. (2006)
25 Lemeshev, V. G. et al. (2004)	58 Zimmer, A. et al (2007)	91 Lafhaj, Z.et al (2008)	124 Teixeira, S. R.et al (2011)
26 Ibang, E. G.et al (2007)	59 Lingling, X.et al (2005)	92 Hamer, K.et al (2002)	125 Shin, D. Y.et al (2009)
27 Mekki, H.et al (2008)	60 Kute, S.et al (2002)	93 Karius, V. et al (2001)	126 Vu, D. H.et al (2011)
28 La Rubia Garcia, M. D. et al (2010)	61 Fernández-Pereira, C.et al (2011)	94 Chiang, K.Y.et al (2008)	127 Vu, D. H.et al (2011)
29 Demir, I. (2006)	62 Teixeira, S. R.et al (2008)	95 Blanco-Garcia, I.et al (2005)	128 Dondi, M.et al (2009)
30 Chan, C. M. (2011)	63 Pérez-Villarejo, L.et al (2010)	96 Torres, P. (2009)	129 Chidiac, S. E.et al (2007)
31 Demir, I. (2008)	64 Quijorna, N.et al (2011)	97 Baruzzo, D. et al (2006)	130 García Ubaque, C. A.et al (2009)
32 Devant, M. et al (2011)	65 Furlani, E.et al (2010)	98 Vieira, C. M. F.et al (2004)	131 Abdul Kadir, A.et al (2010)
33 Sutcu, M. et al (2009)	66 Shih, P. H.et al (2004)	99 Vieira, C. M. F. et al (2007)	132 Abdul Kadir, A.et al (2010)

Figura 1.12. Clasificación de las materias primas alternativas usadas en procesos cerámicos de acuerdo a la Lista Europea de Residuos. Referencias en Anexo: Tabla A1

1.3.3.1. Residuos de procesos térmicos

Dentro del código LER 10 se pueden considerar cinco grandes grupos de materiales residuales: cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón y de biomasa, escorias metalúrgicas, arena de fundición y residuos de combustión de carbón. La escoria Waelz se engloba dentro de las escorias procedentes de un proceso metalúrgico de materiales no féreos, es por ello, que de entre todos los artículos revisados para este código LER, se muestran en la Tabla 1.2 aquellos trabajos que estudian escorias metalúrgicas y arena de fundición, por pertenecer a la misma tipología que la escoria Waelz, residuo objeto de interés. Se han identificado además del tipo de material, la actividad de origen, las proporciones empleadas en las muestras realizadas, la temperatura máxima a la que han sido obtenidos los productos cerámicos y el tipo de horno empleado. Los porcentajes empleados presentan un amplio rango: desde los que lo emplean sólo como aditivo con proporciones por debajo del 3 % (Oliveira et al., 2004), hasta los que emplean escorias metalúrgicas con hasta un 80 % (Ozdemir et al., 2007). Teniendo en cuenta que la aditivación de materiales alternativos puede afectar en gran medida a la temperatura de sinterización del nuevo material cerámico, ésta es una variable de estudio que en algunos trabajos la dejan fijada debido a investigaciones previas o suele variarse entre 800 y 1250 °C para ver la influencia de la adición de residuo sobre la misma. Es de interés el estudiar la temperatura mínima de sinterización puesto que la industria cerámica es fuertemente dependiente de los recursos energéticos. Cualquier reducción en la misma puede suponer un alto ahorro en los costes asociados a los gastos energéticos en el horno. Otra variable a tener en cuenta a la hora de interpretar los resultados obtenidos es el tipo de horno empleado en la producción de los materiales cerámicos. La atmósfera que se alcanza en el horno puede ser determinante, para las emisiones de ciertos compuestos o para el desarrollo de la porosidad de la pieza (Quijorna et al., 2012 y 2011).

Tabla 1.2. Artículos basados en la incorporación de materiales residuales con código LER10

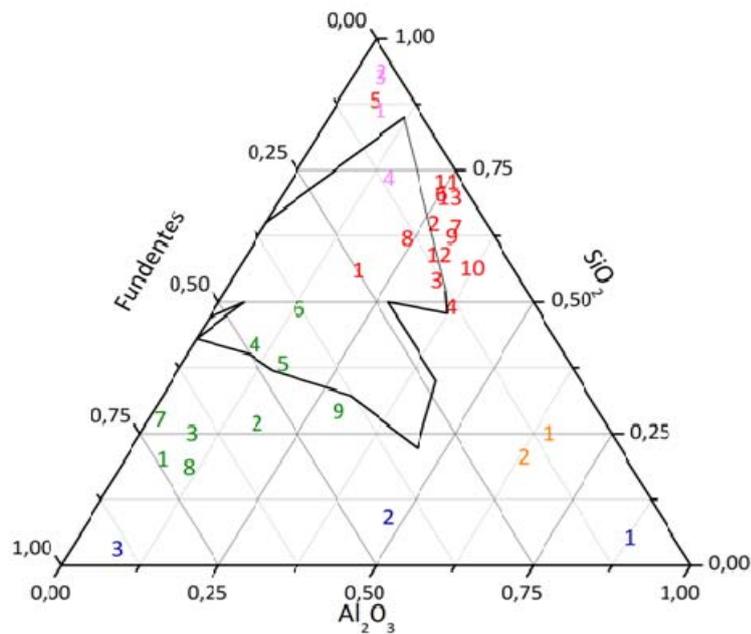
Referencia	Residuo	Actividad de origen	Proporción	Temperatura máxima	Tipo de horno
Quijorna et al. (2012)	escoria Waelz y arena de fundición	Proceso Waelz y fundición	20,30 y 40 % de mezclas	930 °C	industrial
Quijorna et al. (2011)	escoria Waelz	Proceso Waelz	20 y 30 %	850 y 930 °C	industrial
Bantsis et al. (2011)	escorias metalúrgicas	fundición en horno de arco eléctrico y de colada	5, 10, 15 y 20 %	800, 850, 900, 950 y 1000 °C	laboratorio
Karamanova et al. (2011)	escoria metalúrgica	fundición	30, 50 y 70 %	1200-1220 °C	laboratorio
Alonso et al. (2011)	arena de fundición	fundición de acero	10, 20, 25, 30, 35%	800, 850 y 900 °C	laboratorio
Alonso et al. (2010)	arena de fundición	fundición de acero	10, 20, 30, 40 y 50%	1020-1030 °C	laboratorio
Furlani et al., (2010)	escoria metalúrgica	Fundición: producción de acero en horno de oxígeno básico	90, 80, 70 y 60 %	1000, 1020, 1040, 1060, 1080, 1100, 1120 y 1140°C	laboratorio
Asokan et al., (2010)	jarosita	producción de zinc	15, 30 y 45 %	960 °C	laboratorio
Quaranta et al., (2009)	arena de fundición	proceso metalúrgico	10, 20, 30, 40, 50 %	930 °C	laboratorio
El-Mahllawy (2008)	escoria metalúrgica	fundición producción de hierro y acero	10, 20, 25, 30 y 40%	1100, 1125, 1150 y 1175°C	laboratorio
Little et al., (2008)	residuo metálico procedente del tratamiento superficial	tratamiento superficial con cobre y zinc, níquel y manganeso	10 %	1000, 1050, 1100, 1150, 1200 y 1250°C	laboratorio
Ozdemir et al., (2007)	escoria metalúrgica	producción de acero	20, 40, 60, 80 y 100%	1150, 1175 y 1200 °C	laboratorio
Jonker et al., (2005)	escoria metalúrgica rica en hierro	producción de vanadio	5, 10 %	900, 950, 1000 y 1050°C	laboratorio
Oliveira et al., (2004)	escoria metalúrgica	fundición	0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3%	950 °C	laboratorio
Shih et al., (2004)	escoria metalúrgica	producción de acero	5, 10, 20 y 30 %	800, 950, 1000, 1050 y 1100 °C	laboratorio

A fin de analizar la semejanza o diferencia en cuanto a composición de los materiales alternativos catalogados dentro del código LER10 con los tradicionales se han realizado diagramas ternarios ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$), donde se ha considerado el contenido de $\text{CaO+MgO+K}_2\text{O+Na}_2\text{O}$ de las materias primas como contenido equivalente de calcio, compuestos fundentes (Figura 1.13) dado que son los componentes mayoritarios y característicos de la materia prima tradicional, la arcilla; y para las formulaciones de mezcla arcilla-materia alternativa empleadas en cada trabajo considerado (Figura 1.14). Dentro del diagrama está dibujada la zona donde encuentran las arcillas de características tipo, y con números las materias primas alternativas y las formulaciones de mezclas agrupadas por proceso productivo. Los datos de las referencias se recogen en el anexo (Tabla A2 y A3).

De acuerdo a la Figura 1.13, las cenizas volantes procedentes de centrales térmicas de carbón quedan dentro o muy próximas a la zona de composiciones de las arcillas naturales. Del mismo modo, las arena de fundición debido al alto contenido en sílice se encuentran muy cerca del vértice superior y cercanas al área característica de las arcillas. Por otro lado, las escorias metálicas, con alto contenido en fundentes, quedan desplazadas hacia el vértice inferior derecho del triángulo, excepto aquellas escorias con alto contenido en sílice que se encuentran dentro del área delimitada para las arcillas (Karamanova et al., 2011; Ozdemir et al., 2007; El-Mahllawy et al., 2008). Sin embargo, cuando se representan las composiciones de las mezclas arcilla/material alternativo se observa como la mayor parte de las mismas se encuentran dentro de la zona de las arcillas (Figura 1.14).

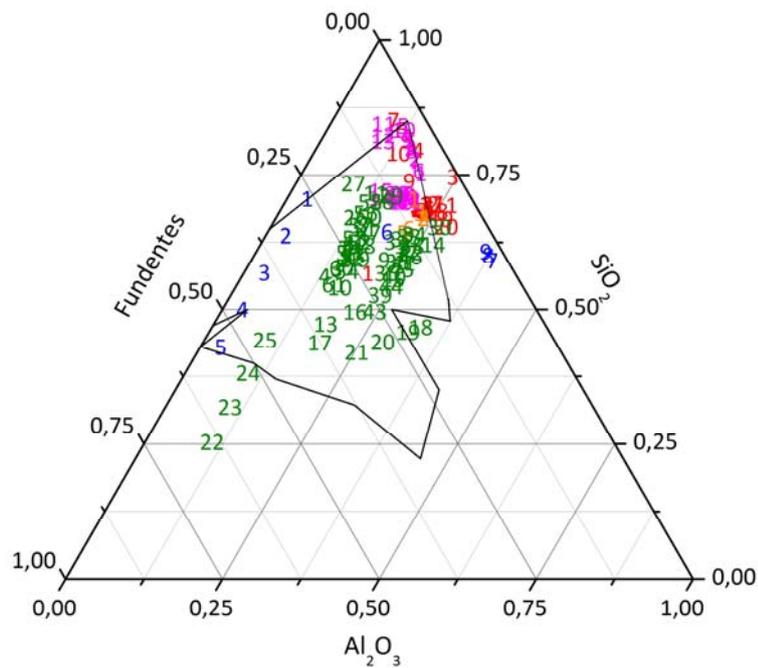
Los componentes mayoritarios de la escoria Waelz son los óxidos de hierro, de calcio y de silicio. En la Figura 1.15, con objeto de comparar la composición de las diferentes escorias metálicas se han representado estos materiales residuales en función de los óxidos de hierro, sílice y óxidos de alcalinos y alcalinotérreos. Se observa que los materiales empleados por Bantsis et al. (2011) y Asokan et al. (2010), son los que presentan mayor similitud con la escoria Waelz en cuanto a la composición de óxidos mayoritarios, sobre todo por una mayor proporción de óxido de hierro. En cuanto al resto de escorias los fundentes, óxidos de alcalinos y alcalinotérreos, presentan una mayor proporción frente a los óxidos de hierro. Bantsis et al. (2011) estudia escorias metalúrgicas en la producción de materiales cerámicos que se emplean como supresores de interferencias electromagnéticas, utilizando hasta un 20 % de dos tipos de escorias, una de ellas rica en óxidos de hierro, calcio y silicio, aunque como provienen de un proceso oxidante (horno de arco eléctrico) las fases cristalinas en las que se encuentran estos compuestos son diferentes a la escoria Waelz (proceso fuertemente reductor). Además, estudia diferentes tamaños de partícula, 0,1-1,4 mm, y temperaturas de sinterización, 800-1000 °C. Asokan et al. (2010), emplea jarosita

como material alternativo en matrices cerámicas. La jarosita procedente de la producción de zinc mediante un proceso hidrometalúrgico a través de lixiviación ácida, contiene altas concentraciones de hierro, azufre, zinc, plomo, cadmio entre otros. Los autores realizan mezclas arcilla-jarosita, a diferentes ratios, a los cuales se les ha aditivado diferentes proporciones de residuos de combustión de carbón. Se estudia la influencia del contenido de residuos en las propiedades físicas de los productos finales. El comportamiento medioambiental se estudia en función del contenido en jarosita donde se concluye que los elementos tóxicos son inmovilizados en la matriz cerámica y cumplen con los límites establecidos por las normas US EPA TCLP.



- 1-13 Cenizas volantes (carbón) ■ 1-3 Cenizas volantes (biomasa) ■ 1-9 Escorias metálicas
- 1-4 Arenas de fundición ■ 1-2 Residuos de combustión de carbón

Figura 1.13. Comparación entre materias primas convencionales (arcillas) y alternativas procedentes de Procesos Térmicos (Código LER 10). Referencias en Anexo: Tabla A2



- 1-20 Cenizas volantes (carbón) ■ 1-9 Cenizas volantes (biomasa) ■ 1-61 Escorias metálicas
- 1-25 Arenas de fundición ■ 1-6 Residuos de combustión de carbón

Figura 1.14. Semejanza de las mezclas arcilla-materia alternativa procedentes de procesos térmicos (Código LER 10). Referencias en Anexo: Tabla A3

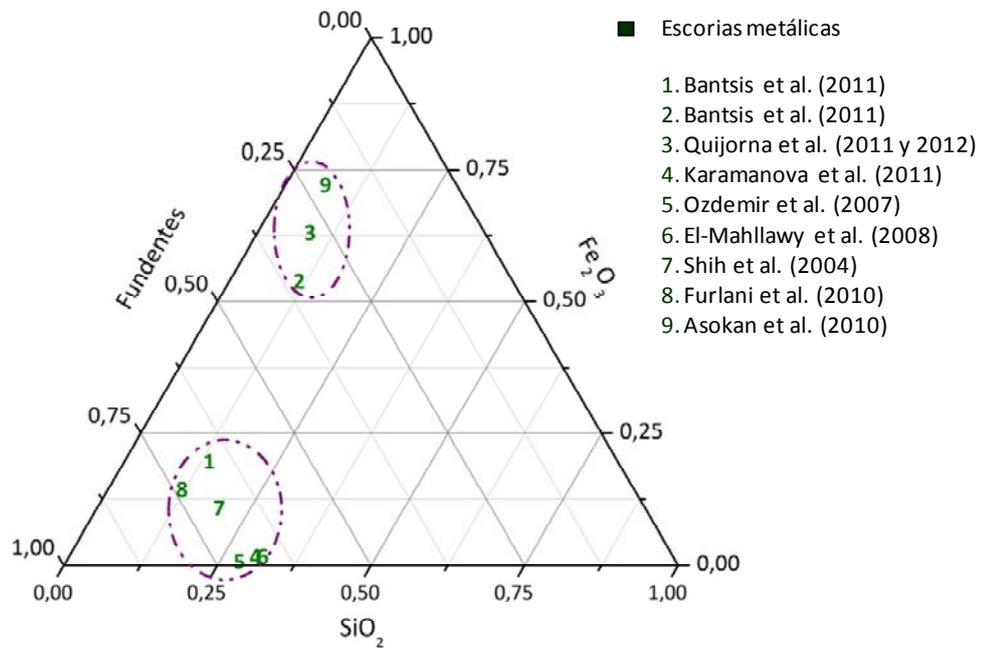


Figura 1.15. Comparación de la composición de las escorias metalúrgicas

1.4. EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS CERÁMICOS FINALES: PROPIEDADES TECNOLÓGICAS Y MEDIOAMBIENTALES

Durante el proceso de cocción los materiales sufren una serie de modificaciones físicas y químicas que se traducen en variación de dimensiones, densidad, porosidad, propiedades mecánicas y composiciones de fase. En análisis rutinarios se determinan sólo los parámetros menos complejos: la variación dimensional, a través de la contracción, la variación de peso, la variación de porosidad, la variación de densidad, la absorción de agua y las resistencias a la flexión y/o la compresión.

De acuerdo con la Figura 1.16, realizada con 132 referencias bibliográficas, las propiedades más comúnmente evaluadas son las propiedades tecnológicas que estudian la calidad del nuevo producto final, puesto que casi el 90 % de los autores estudia la influencia del material alternativo sobre las mismas. Sin embargo, las propiedades ambientales, medidas a través de ensayos de lixiviación son menos frecuentes. Algunos autores estudian ambos tipos de propiedades haciendo una evaluación integral de la introducción del material alternativo en la matriz cerámica, mientras que otros autores sin embargo, dedican una publicación a las propiedades ambientales, aunque son menos frecuentes, del orden del 10 %.

La propiedad tecnológica de capital importancia en prácticamente la totalidad de artículos revisados es la absorción de agua (95 o 96 %). Otras propiedades estudiadas habitualmente son la contracción y la resistencia a la flexión, evaluadas en más del 50% de las publicaciones, mientras que otras propiedades como son la densidad, la resistencia a la compresión o la porosidad se evaluaron en entre el 30 % y el 45 % de las publicaciones.

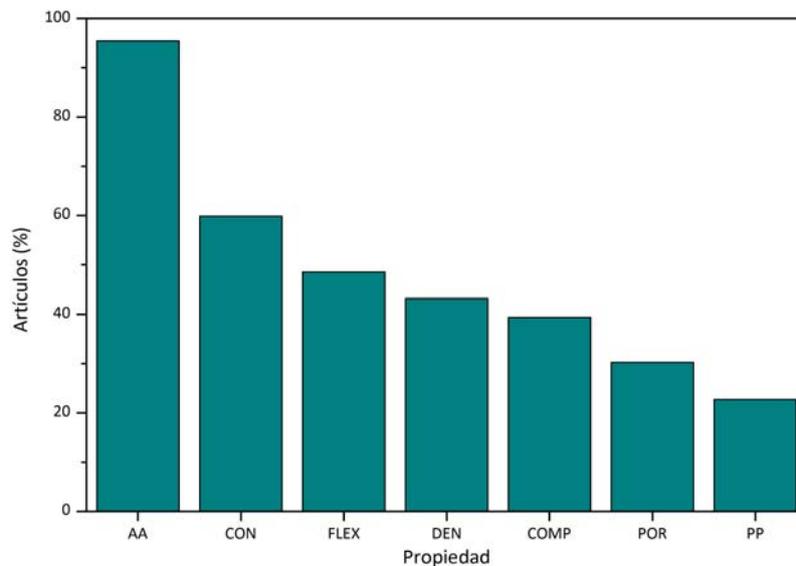


Figura 1.16. Propiedades tecnológicas estudiadas del producto alternativo. Total de referencias bibliográficas: 132. AA: Absorción de agua; CON: contracción; FLEX: Resistencia a flexión; DEN: densidad; COMP: Resistencia a compresión; POR: Porosidad; PP: pérdida de peso

A pesar de que la industria cerámica está incluida en el ámbito de aplicación de la Directiva Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC) y por consiguiente en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (E PRTR) (Barros et al, 2007), el estudio de las emisiones se realiza puntualmente en algunos artículos, concretamente en torno al 7 % de los artículos seleccionados estudian emisiones, de los cuales casi el 50 % están publicados a partir de 2010. Aunque en los primeros años de la pasada década hay tres trabajos (Cusidó et al. 2003, Anderson et al. 2002, Bassegio et al., 2002) que empezaron a considerar las emisiones del proceso cerámico introduciendo residuos.

Debido a que hasta el momento no existe una armonización en los ensayos y componentes que se deben estudiar para determinar el comportamiento medioambiental de los nuevos productos cerámicos, el ensayo de lixiviación seleccionado en cada caso es diferente (Figura 1.17). El ensayo seleccionado como mayoritario es el TCLP (34 % de los artículos) seguido por los ensayos de equilibrio basados en materiales residuales, UNE-EN 12457 (20 %) aunque casi el mismo porcentaje, 18 % realizan otros ensayos de lixiviación.

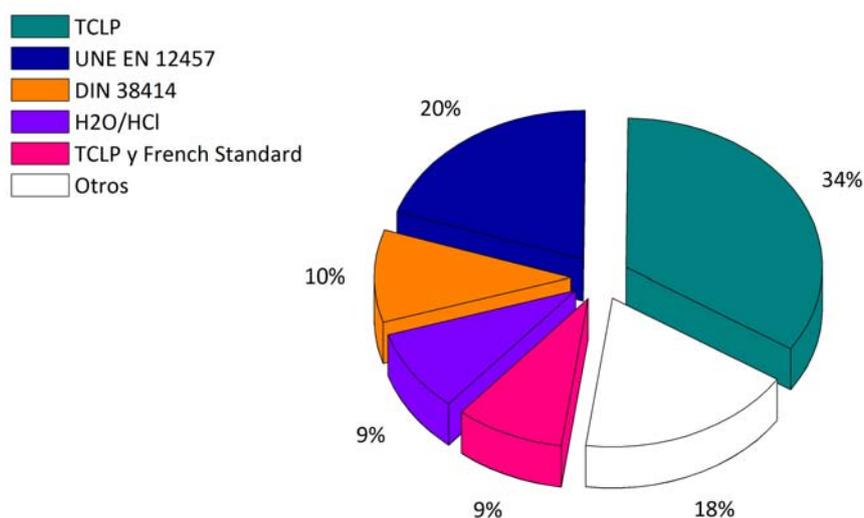


Figura 1.17. Ensayos de lixiviación realizados en los artículos estudiados. Total de referencias bibliográficas: 132

En la Tabla 1.3 se recogen los artículos seleccionados que incorporan escorias metálicas y arena de fundición destacando las propiedades estudiadas en cada uno de ellos. Así como los criterios de calidad de los materiales de construcción están bien definidos, a día de hoy se está desarrollando una batería de ensayos para evaluar medioambientalmente el efecto de la introducción de un material alternativo en un **producto cerámico**. Tomando como punto de partida el desarrollo sostenible, el análisis de ciclo de vida es una de las más aplicadas. Es por ello, que se ha considerado determinar los impactos durante todas las etapas de vida del material cerámico mediante esta herramienta.

El comportamiento medioambiental del nuevo producto cerámico resultante de la incorporación de materiales alternativos se evalúa desde la producción del mismo hasta el final de su vida útil. En primer lugar, mediante el **cálculo de emisiones gaseosas** de los compuestos recogidos en el Documento BREF para el sector cerámico (IPPC, 2007; Dondi et al., 2002). El estudio de las emisiones contaminantes a la atmósfera es un objetivo prioritario para los organismos europeos desde hace algún tiempo y se hace patente con las nuevas políticas europeas y especialmente con la Directiva IPPC (González et al., 2006). En cuanto a la industria cerámica, mediante el Documento BREF del proceso cerámico (IPPC, 2007) se plasman los compuestos que deben ser evaluados en las emisiones de contaminantes debido no sólo al combustible sino a la materia prima. Así, en este sector es necesario realizar un control de las emisiones de partículas, óxidos de azufre y de nitrógeno, dióxido/monóxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles, metales, cloro y compuestos y flúor y compuestos. Durante los últimos años, se han desarrollado trabajos científicos cuyo objetivo es estudiar algunos de estos compuestos contaminantes, en particular, flúor,

cloro y azufre y su mecanismo de emisión a ladrillos fabricados a escala industrial (Monfort et al., 2008; González et al., 2006; Galán et al., 2002; González et al., 2002). En estudios a escala laboratorio, empleando materiales alternativos solo se considera puntualmente en trabajos utilizando fangos del sector de curtidos (Basegio et al., 2002) y lodos de depuradora de aguas residuales (Cusidó et al., 2003).

En segundo lugar, para determinar su comportamiento medioambiental durante la **vida útil** del nuevo producto cerámico se emplea habitualmente el ensayo de lixiviación de Difusión (NEN 7345) (NEN, 1995) y los resultados se comparan con el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (Vrom, 1999). Este ensayo se basa en la **transferencia de masa** y se usa para obtener información cinética sobre la liberación de constituyentes antes de alcanzar las condiciones de estado estacionario (Spence y Shi, 2005).

Por último, para determinar posibles impactos al **final de su vida útil**, tanto si se gestiona como material residual deponiéndolo en vertedero como si se convierte en árido reciclado, se suele tomar como referencia los ensayos de lixiviación de equilibrio propuestos por la Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a) en la cual se establecen los criterios de admisión de residuos en vertedero. La batería de ensayos propuesta por la Decisión 2003/33/CE son **ensayos de equilibrio** a diferentes relaciones líquido sólido (simulando diferentes tipos de vertederos: L/S 2, cerrado y para simular un L/S 10, abierto). Los resultados de los componentes analizados se comparan con los límites de vertido en función del escenario de deposición: residuos inertes, no peligrosos y peligrosos.

Tabla 1.3. Artículos basados en la incorporación de materiales residuales con código LER10 (Residuos de procesos térmicos)

Referencia	Material residual	Propiedades tecnológicas	Propiedades medioambientales
Quijorna et al. (2012)	escoria Waelz y arena de fundición	densidad, absorción de agua, pérdida de peso, contracción, módulo de ruptura, porosidad, sales solubles	emisiones, ensayo de difusión (NEN 7345), ensayo de equilibrio (EN 12457 1 y 2)
Quijorna et al. (2011)	escoria Waelz	densidad buk, absorción de agua, módulo de ruptura y porosidad	ensayo de difusión (NEN 7345), ensayo de equilibrio (EN 12457 1 y 2)
Bantsis et al. (2011)	escorias metalúrgicas	absorción de agua, contracción, resistencia a compresión y módulo de ruptura	-
Karamanova et al. (2011)	escoria metalúrgica	contracción, absorción de agua, densidad, fases cristalinas, resistencia a flexión y dureza Vickers	-
Alonso et al. (2011)	arena de fundición	contracción, resistencia a flexión, absorción de agua, porosidad abierta y densidad bulk, densidad real, microestructura, sales solubles y eflorescencias	ensayos de equilibrio (EN 12457 1 y 2)
Alonso et al. (2010)	arena de fundición	-	ensayo de equilibrio (EN 12457-2) y ensayo de capacidad de neutralización WT-ANC, difusión (NEN-7345)
Furlani et al., (2010)	escoria metalúrgica	contracción, absorción de agua, densidad aparente, modulo de ruptura, fases cristalinas	lixiviación con H ₂ O/HCl Ph 4, 30-60 °C, L/S 80%/20 %
Asokan et al., (2010)	jarosita	resistencia a compresión, absorción de agua, contracción, densidad	TCLP
Quaranta et al., (2009)	arena de fundición	SEM, resistencia a compresión, porosidad, contracción, pérdida de peso,	emisiones
El-Mahllawy (2008)	escoria metalúrgica	contracción, densidad bulk, pérdida de peso, resistencia a compresión, resistencia al ataque ácido	-
Little et al., (2008)	residuo metálico procedente del tratamiento superficial	absorción de agua, densidad y contracción	ensayo de equilibrio (EN 12457-2)
Ozdemir et al., (2007)	escoria metalúrgica	contracción, densidad bulk, porosidad aparente, absorción de agua, heladicidad, eflorescencias, fases mineralógicas y microestructura	-
Jonker et al., (2005)	escoria metalúrgica rica en hierro	contracción, densidad, modulo de ruptura, absorción de agua	-
Oliveira et al., (2004)	escoria metalúrgica	-	lixiviación (NBR-10005) y solubilidad (NBR-10006), emisiones (25-1100 °C)
Shih et al., (2004)	escoria metalúrgica	absorción de agua, resistencia a compresión, contracción a secado y cocido, composición de fases	-

Diversos trabajos se han dedicado a la investigación de nuevas formas de estudio de la liberación de sustancias de los materiales de construcción y demolición. En este sentido, Butera et al. 2012, propone una modificación del ensayo de percolación en columna (CEN/TS 14405). Comans et al. 2012, propone abordar la liberación de sustancias mediante el estudio de dependencia de pH, ensayo de percolación y especiación de constituyentes y así poder predecir la lixiviación y especiación con programas de modelado.

En la actualidad la Comisión Europea se encuentra desarrollando la normativa que establece los métodos de evaluación armonizados relacionados con la liberación de sustancias peligrosas (aire interior, suelo, agua superficial y subterránea) de acuerdo con la Directiva de Productos de Construcción (Directiva 89/106/EEC) (UE, 2006). Está previsto que la normativa EN asociada esté disponible en otoño de 2015. Hasta ahora no se había contemplado el ciclo de vida del producto de construcción, solo su uso. Se proponen tres escenarios de liberación: impermeable, ligeramente permeable y permeable, en función de las características y el uso del producto de construcción o demolición: si es monolito o granular, su estabilidad dimensional, su porosidad y su tamaño de partícula. Con estas premisas se están desarrollando tres tipos de ensayos de lixiviación (Moral, 2011):

- ∞ **Escenario de liberación I:** para materiales impermeables o con superficie metalizada. El ensayo que se va a proponer para este tipo de materiales está todavía en discusión.
- ∞ **Escenario de liberación II:** para materiales monolíticos o con baja permeabilidad que puede ser compactado. En este caso se propone ensayo de tipo tanque.
- ∞ **Escenario de liberación III:** para materiales granulares y permeables. Se propone el ensayo de percolación.

El **Análisis de Ciclo de Vida** es una de las herramientas que mayor aceptación ha adquirido en los últimos años. Está directamente relacionado con la gestión de recursos, incluyendo no sólo los factores ambientales sino el concepto de sostenibilidad y es ampliamente utilizada para determinar los impactos ambientales de un producto, actividad o servicio, teniendo en cuenta todas las etapas de su ciclo de vida. Se trata de un procedimiento que identifica, clasifica y cuantifica los efectos que sobre el medio ambiente tiene cualquier producto, proceso o actividad industrial. Es por ello, que el ACV proporciona información sobre posibles mejoras de bienes y servicios con menores impactos ambientales y uso de recursos durante todas las etapas de vida (Torres Rodríguez et al., 2011). Por ello, los resultados de la

metodología del ACV puede ser implementada con objeto de optimizar la actuación medioambiental del sistema de producción (Bovea et al., 2010; Koroneos, 2007).

La industria cerámica requiere grandes entradas de recursos, materias primas y energía, y produce efectos negativos relacionados con el consumo energético y con las emisiones de dióxido de carbono. La necesidad de reducir los impactos ambientales procedentes de los productos de construcción contrasta con la falta de información medioambiental existente de los mismos, por lo que la industria de la construcción se ha visto obligada a desarrollar y/o adoptar métodos y herramientas que suministren información medioambiental de los distintos productos. Es necesario una aproximación hacia el ciclo de vida tanto para la evaluación como para la mejora de la actuación medioambiental de los productos cerámicos durante el tiempo de su vida como material constructivo y qué le ocurre al final de su vida útil (Koroneos, 2007).

Los principales impactos en la producción de ladrillos según Koroneos (2007) están asociados al intensivo consumo energético y a las emisiones asociadas. El empleo de combustibles más limpios reduce considerablemente los impactos asociados a las emisiones de compuestos contaminantes como óxidos de azufre, nitrógeno y/o carbono precursores de problemas de contaminación global como la acidificación o el calentamiento global.

Bovea et al. (2010) realiza un ACV a la producción de baldosas y como medidas a tomar basadas en los resultados obtenidos propone instalar un intercambiador de calor gas-aire para precalentar los gases que servirán para el secadero de las baldosas previo a la introducción al horno. Por otro lado, se propone la instalación de un filtro de mangas que reduciría las emisiones flúor y sus compuestos.

1.5. HIPÓTESIS. OBJETIVOS

La hipótesis propuesta para el desarrollo de este trabajo de investigación es la consideración de la escoria Waelz como materia prima alternativa en procesos cerámicos obteniendo un producto comercial de calidad en condiciones técnicas, económicas y medioambientales iguales o superiores a las actuales de acuerdo con la Ley de Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC). Su composición puede facilitar la formación de fases líquidas a bajas temperaturas, ya que sus componentes pueden actuar como modificadores de red, mejorando las características de los productos finales y reduciendo la temperatura de cocción. Su incorporación como recurso puede representar una técnica efectiva de estabilización de su carga contaminante, y por consiguiente resolver problemas medioambientales que podían tener lugar a corto plazo, al ser recientemente limitada su utilización como material de relleno por la imposición de regulaciones medioambientales más estrictas.

Para abordar esta hipótesis se plantean los siguientes objetivos parciales:

- ∞ Realizar una caracterización exhaustiva de la escoria Waelz: física, química, mineralógica, microestructural y térmica.
- ∞ Desarrollar una opción tecnológica basada en la valorización de escoria Waelz como materia prima alternativa en la fabricación de ladrillos de arcilla cocida que sea viable técnicamente. Evaluar las características físicas, químicas y mecánicas de los nuevos productos cerámicos.
- ∞ Evaluar los impactos medioambientales del nuevo proceso cerámico desde una óptica integral, basada en el comportamiento de lixiviación de los productos resultantes así como el control de las emisiones gaseosas durante la etapa de cocción y posteriormente valorar el nuevo proceso mediante un análisis de ciclo de vida.

En la Figura 1.18 se muestra la estructura del trabajo de investigación planteado en la Tesis Doctoral. El estudio de incorporación de la escoria Waelz se ha llevado a cabo a diferentes escalas en función del objetivo deseado: a escala laboratorio se realiza el estudio de la etapa de viabilidad; a escala semi-industrial se validan los resultados de laboratorio y se estudia el desarrollo de la ceramización de la escoria Waelz con aditivos residuales y, se realizan dos pruebas industriales. Siguiendo esta estructura se dividen los resultados en cuatro grandes bloques. El primero, donde se recogen los resultados de la caracterización de las materias primas: la escoria Waelz y los aditivos residuales, arena de fundición y pasta de papel y las arcillas como materia prima

tradicional. En el segundo, se estudia la viabilidad de introducción de escoria Waelz en matrices cerámicas a escala laboratorio que se valida con una prueba semi-industrial. A continuación se estudia la ceramización de la escoria Waelz junto con arena de fundición y pasta de papel optimizando el coste del nuevo proceso cerámico, y por último, se realizan pruebas industriales que se completan con Análisis de Ciclo de Vida realizado al nuevo proceso cerámico.

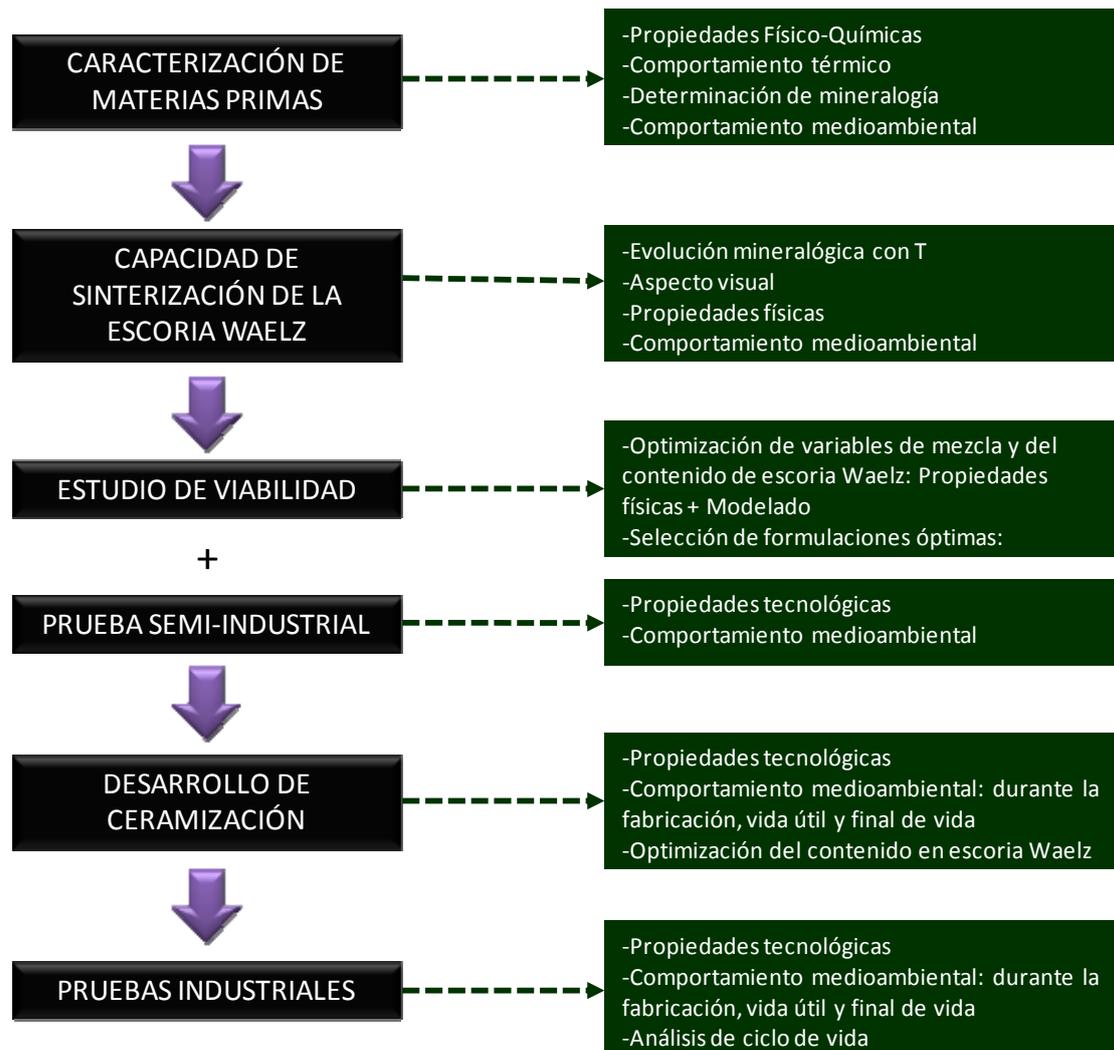


Figura 1.18. Estructura de la Tesis Doctoral

MATERIALES Y MÉTODOS



*“No se sale adelante celebrando éxitos sino
superando fracasos”*

Orison Swett Marden, médico y escritor (1850-1924)

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES

2.1.1. Escoria Waelz

El proceso de reciclaje y recuperación de zinc y plomo que se realiza en la planta Befesa Zinc Aser del grupo empresarial Abengoa, ubicada en Asúa (Vizcaya, País Vasco) se desarrolla mediante dos procesos: **pirometalúrgico**, “proceso Waelz”, e **hidrometalúrgico**, proceso “*Double Leaching Waelz Oxide*”, patentado por ASER (Nº de patente 9500713). Ambos están considerados como Mejor Tecnología Disponible (BAT) y por ello recogido en el “Documento de Referencia para las Mejores Tecnologías Disponibles para la Metalurgia No Férrea” elaborado a instancias de la Comisión Europea (IPPC,2001).



Figura 2.1. Horno rotativo Waelz

El proceso del horno Waelz en ASER tiene un índice de recuperación de Zn superior al 90% mientras que la doble lixiviación es capaz de eliminar más del 95 % de cloruros contenido, produciendo así un Óxido Waelz depurado.

La caracterización de la escoria Waelz de la que se dispone a priori está realizada basado en las aplicaciones en las que se estaba utilizando (Befesa, 2004). En la Tabla 2.1 se muestran observar las propiedades físico-químicas, mecánicas así como la toxicidad

determinadas para la escoria Waelz y que componen la hoja de especificaciones de la misma suministrada por BEFESA Zinc Aser S.A. La escoria Waelz es un material sólido, donde el 87,30 % de las partículas se encuentran por debajo de 50,8 mm, con baja solubilidad en agua y formada principalmente por óxidos de hierro, calcio y silicio, que juntos suman más del 75 % de la misma.

Tabla 2.1. Especificaciones físico-químicas, mecánicas y toxicológicas de la escoria Waelz (Befesa, 2004)

Propiedades Físico-Químicas	Estado físico	Sólido	
	Color	Negro	
	Densidad real	3,65 g/cm ³	
	Solubilidad en agua	1-3 %	
	pH (L/S=10)	10,5-11	
	Conductividad eléctrica	1,5-2 mS/cm	
	Granulometría	50,8 mm	87,30 %
		9,52 mm	51 %
		4,76 mm	18 %
	Análisis Químico	SiO ₂	7-12 %
		Fe ₂ O ₃	45-55 %
		CaO	18-25 %
		MgO	3-5 %
		Al ₂ O ₃	2-3 %
		MnO	3-5 %
		ZnO	1-6 %
PbO		0,2-1,5 %	
CuO		0,3-1 %	
Cr ₂ O ₃		0,1-1 %	
NiO	0,1-0,4 %		
SO ₄ ⁼	3-6 %		
Propiedades Mecánicas	Expansividad (UNE EN 103 601/96 y NLT-254/99)	0,2	
	Permeabilidad al agua (ASTM D2435)	4,5·10 ⁻² cm/s	
	Densidad próctor (UNE 103501/94)	2,5 g/cm ³	
	Humedad óptima (UNE 103501/94)	4 %	
	Índice CBR (UNE 103502/95)	85 %	
	Ensayo desgaste de los ángeles (UNE EN 1097-2)	21	
Toxicidad (España, 1986)	No ecotóxico		

Las propiedades mecánicas han sido determinadas basadas en las aplicaciones como material de relleno. De ellas cabe destacar que es un material ligeramente expansivo y sin embargo con baja permeabilidad. El ensayo de compactación (UNE 103501/94) permite obtener una relación entre la densidad seca y la humedad, resultando valores de la humedad óptima y de la densidad próctor aceptables para su uso como material de relleno y para una correcta ejecución en obra. El índice CBR (UNE 103502/95) es un ensayo de compactación que se realiza al material y se referencia a una muestra patrón.

A la vista de los resultados, esta escoria muestra un buen comportamiento frente a la compactación. El ensayo de desgaste de los ángeles (UNE EN 1097-2) estudia la resistencia a la fragmentación de un material. El resultado del coeficiente de los ángeles (21) muestra un buen comportamiento ante la abrasión y fragmentación. Teniendo en cuenta estas propiedades, se puede considerar que la escoria Waelz, clasificado como tolerable según el PG-3 (Pliego de prescripciones técnicas generales para obras de carreteras y puentes), es válido para su uso como material de relleno en terraplenes. No obstante, la baja humedad óptima que presenta, puede derivar en una difícil puesta en obra en zonas lluviosas. En cuanto a las características tóxicas se ha realizado el bioensayo de luminiscencia EC_{50} cuyo resultado muestra que este material es no ecotóxico.

Como ya se ha comentado en la introducción (apartado 1), a pesar de que la escoria Waelz presenta buenas propiedades mecánicas que permite su uso como material de relleno en obra civil, el Gobierno Vasco, mediante la Autorización Ambiental Integrada, considera este tipo de gestión como vertido y restringe su uso en este tipo de aplicaciones debido a la posible contaminación de suelos (País Vasco, 2007).

2.1.2. Arcillas

En el desarrollo de todas las etapas de este estudio se han utilizado tres tipos de arcilla para la obtención de diferentes tipos de productos cerámicos. En la Tabla 2.2 se presenta un resumen de las arcillas empleadas. La composición química y mineralógica de las arcillas determina el ciclo de temperatura con el que se llevan a cabo las transformaciones necesarias que dotan al producto final de unas propiedades características. Es decir, cada arcilla lleva asociado un ciclo térmico y a partir de ella se obtienen unos productos determinados.

En primer lugar, la Arcilla C: con este tipo de arcilla se fabrican ladrillos cara vista, de fachada, con un ciclo de alta temperatura (1018 °C) debido a las altas prestaciones que requieren este tipo de productos. Esta arcilla se ha empleado en el estudio de **viabilidad** de la escoria Waelz en matrices cerámicas a escala laboratorio. Las piezas se realizaron mediante prensado y, posteriormente, se ha completado el estudio con una prueba semi-industrial (moldeo de laboratorio y cocción en horno industrial) obteniendo piezas mediante extrusión.

En segundo lugar, la Arcilla J: este tipo de arcilla junto con un ciclo de baja temperatura, con una temperatura máxima de 850 °C, se emplea para obtener una amplia gama de productos cerámicos, desde ladrillo gran formato pasando por la termoarcilla y

bovedillas cerámicas, todos ellos con un factor común, son productos aligerados. En este estudio ha sido empleada para la obtención de piezas a escala **semi-industrial e industrial**, ambas etapas moldeadas mediante extrusión.

Por último, la Arcilla U: este tipo de arcilla requiere un ciclo de baja temperatura hasta 930°C para la fabricación de bloques cerámicos, ladrillos gran formato, empleada para la fabricación de ladrillos a **escala industrial** mediante extrusión.

Tabla 2.2. Procedencia de las arcillas empleadas y uso en este estudio

Código	Tipo*	Procedencia	Escala	Tipo de moldeo
Arcilla C	Illítica no calcárea	Cantabria	Laboratorio Semi-industrial	Prensado Extrusión
Arcilla J	Illítica calcárea	La Rioja	Semi-industrial Industrial	Extrusión
Arcilla U	Illítica calcárea	Navarra	Industrial	Extrusión

* Clasificación en función de la composición

2.1.3. Aditivos residuales

Como aditivos se han considerado la arena de fundición residual y la pasta de papel. La arena de fundición residual se usa en los moldes en la fabricación de piezas de materiales féreos y no féreos. En este caso, se ha empleado arena procedente de una fundición de piezas de automoción. Está formada principalmente por sílice (85-95 %), bentonita (4-10%) y carbón (2-10 %). La utilización de las arena de fundición residuales en el proceso cerámico actúa como abrasivo, mejorando la capacidad de moldeo de la mezcla mediante extrusión (Alonso-Santurde et al., 2011; Coz, 2002).

La pasta de papel es un residuo lignocelulósico compuesto por celulosa (54-90 %), hemicelulosa (9-42 %), lignina (0,9-3 %) y extractivos (1-2 %) (Hervert, 2006) proveniente de una papelera localizada en Navarra. Ha sido suministrada por la empresa de productos cerámicos que realiza ladrillo aligerado. La pasta de papel se emplea para la fabricación de materiales de construcción aligerados puesto que se combustiona durante el proceso de cocción dejando un poro libre de ceniza (Demir, 2008; Sutcu y Akkurt, 2009; Sutcu y Akkurt, 2010).

2.2. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

2.2.1. Caracterización física

i) Distribución de tamaño de partícula

El análisis de granulometría se ha realizado mediante tamizado. Esto es una operación que consiste en hacer pasar una muestra de partículas sólidas a través de una serie de tamices ordenados de mayor a menor abertura. Para llevar a cabo el tamizado de la muestra es imprescindible que exista vibración para permitir que el material más fino traspase el tamiz. Para la determinación de la distribución granulométrica de las materias primas, se suele dividir la muestra seca en varias fracciones entre 2 mm y 0,063 mm. Se han tomado 100 g de muestra y se ha realizado el tamizado durante un tiempo de 10 minutos, pasado el cual se anota el peso del rechazo, fracción de gruesos que queda en cada tamiz. Los datos han sido graficados con la luz de malla (mm) en abscisas y en ordenadas los valores obtenidos para el rechazo acumulado, calculados según la expresión 1:

$$R_i = \sum_1^{i-1} R_i \quad (1)$$

Siendo:

R_i : rechazo (%). Fracción de gruesos que queda en el tamiz

ii) Superficie Específica BET

La superficie BET ha sido obtenida mediante la técnica de adsorción de nitrógeno con el equipo Micromeritics, modelo ASAP 2000 que se muestra en la Figura 2.2. Esta técnica se basa en la adsorción física, fisisorción, de un fluido sobre un sólido poroso a temperatura constante. Las cantidades de nitrógeno gas adsorbidas serán función de la temperatura, presión del gas y del sólido. Las moléculas a bajas temperaturas tienden a formar una monocapa sobre la superficie del sólido poroso que depende únicamente de la molécula de nitrógeno.

El análisis se lleva a cabo midiendo la cantidad de nitrógeno adsorbido sobre la muestra a una cierta temperatura y en función de la presión parcial de nitrógeno en ésta, ya que cuanto mayor es la presión mayor es la cantidad adsorbida. Los volúmenes adsorbidos se relacionan con la presión mediante la Ecuación BET.

Con la muestra a 110 °C durante 24 horas, se realiza una desgasificación de la misma para limpiar los poros de posibles sustancias o gases que los taponasen y así quedar listos para una correcta adsorción de nitrógeno. La cantidad de muestra introducida es variable en función del tipo de material analizado, y dependerá de la superficie que tenga. Cuanto mayor sea la superficie menor será la cantidad de muestra necesaria. En este caso, se han empleado entre 0,2 y 0,3 g.



Figura 2.2. Adsorción de Nitrógeno (Micromeritics, modelo ASAP 2000)

2.2.2. Composición química

Para la determinación de la composición química en componentes mayoritarios mediante fusión y análisis en ICP óptico mientras que los elementos minoritarios se determinan con fusión e ICP óptico, digestión ácida y posterior análisis en ICP masas, análisis instrumental por activación de neutrones (INAA) o fusión seguido de ión selectivo. Las muestras han sido analizadas en los laboratorios Actlabs, en Canadá (Actlabs, 2013):

i) Fusión e ICP óptico: se adiciona a la muestra una mezcla metaborato y tetraborato de litio y se introduce en un horno de inducción. Posteriormente se introduce ácido nítrico al 5 % y un patrón interno y se agita continuamente hasta que se ha disuelto por

completo. Los óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 y P_2O_5) y los componentes (Be, Sr, V, Y y Zr) son medidos con el equipo Thermo Jarrel-Ash ENVIRO II.

ii) Digestión ácida e ICP masas: se digiere una alícuota de la muestra con una mezcla de ácidos perclórico, nítrico, clorhídrico y fluorhídrico a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente es diluido con agua regia. La fracción líquida se analiza con el equipo Perkin Elmer SCIEX ELAN 6000. Se analizan los elementos: Bi, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, S y Zn.

iii) Análisis de activación con neutrones: es un método de análisis no destructivo que permite determinar muchos elementos a niveles de detección muy bajos, del orden de ppb. La muestra se bombardea con neutrones, haciendo que los elementos para formar isótopos radiactivos. Se relaciona la concentración de la muestra con las emisiones radiactivas y su desintegración. Los elementos analizados mediante esta técnica son: Ag, Au, As, Ba, Br, Ce, Cl Co, Cr, Cs, Eu, Hf, Hg, Ir, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, W y Yb.

iv) Fusión e ión selectivo: este método se aplica para la determinación del flúor. Se emplea un analizador automático de flúor de Mandel Scientific.

También se ha determinado el **análisis elemental** (C, H, N y S) de las materias primas y de las muestras cocidas. Las muestras han sido analizadas por los servicios de la Unidad de Análisis Elemental del centro R.I.A.D.T de la Universidad de Santiago de Compostela. Esta técnica de análisis se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra (combustión) seguida de la determinación de los gases procedentes de dicha combustión mediante un detector de conductividad térmica. El equipo empleado es un Fisons, modelo EA 1108.

2.2.3. Análisis mineralógico (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica de análisis de materiales utilizada frecuentemente en distintas ramas de la ciencia como la Física, la Química, la Geología, entre otras. El interés de dicha técnica radica en la posibilidad de identificar diversos compuestos con estructura cristalina, lo que la hace una técnica complementaria al análisis de composición del tipo EDS, ICP, etc. La técnica se basa en el fenómeno de la difracción de los átomos dispuestos en una configuración ordenada y a distancias típicas cercanas a 10^{-10} m produciendo los denominados picos de difracción. Estos picos de difracción aparecen sólo cuando se incide con una radiación de una longitud de onda (λ) parecida a esas distancias interatómicas del orden ($\lambda \approx 10^{-10}$ m). En el espectro electromagnético, son los rayos X la radiación que dispone de esa longitud de onda. Por

tanto, se hace incidir un haz de rayos X con un determinado ángulo (θ) sobre la muestra y se detecta la radiación emergente con el mismo ángulo. Si el ángulo de incidencia θ es el adecuado, se producirá un aumento espectacular en las cuentas del detector, fruto de la interferencia constructiva formando el *pico de difracción*. La posición de dichos picos (tras realizar un barrido angular) y la intensidad relativa entre cada uno de ellos son las señas de identidad del material.

Los espectros de difracción de rayos X se han obtenido mediante el equipo Bruker D8 Advance provisto de un tubo de Cu con longitud de onda de $\lambda=1.5418 \cdot 10^{-10}$ m. Las muestras fueron previamente pulverizadas en un mortero de ágata y colocadas en un portamuestras giratorio convencional. Para ello se utilizó aproximadamente 4 g de muestra para cada medida. El espectro fue recogido en ángulos 2θ entre $5-90^\circ$ ($\Delta 2\theta = 0,02^\circ$) a temperatura ambiente, con un tiempo de integración de 15s por paso. El análisis del espectro se ha realizado mediante inspección visual por comparación con los espectros de la tablas JPDS (simultáneamente posición e intensidades relativas de los picos), utilizando el programa EVA, suministrado por Bruker. Este programa permite hacer correcciones sencillas de los datos experimentales y estimar someramente el porcentaje de cada fase en la muestra. El estado de estas muestras es el de agregado o polvo policristalino.

La difracción de rayos X nos ha permitido abordar el estudio de identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos tienen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como semicuantitativo.

2.2.4. Análisis microestructural y microanalítico (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, permitiendo observar características espacialmente cercanas mediante una alta magnificación. El equipo empleado para este trabajo es un Jeol JSM-5800 LV.

Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra que es recubierta de una pequeña capa de un metal conductor como el oro. El haz de electrones se puede concentrar en una zona diminuta ($\sim 20 \text{ \AA}$) que puede barrer la superficie del espécimen al ser deflectado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima de la muestra y la imagen

recoge la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es muy útil para estudiar la morfología de las fases cristalinas y aporta información aproximada de la composición de las fases que se encuentran en la muestra. Este valor de composición es semicuantitativo debido a la necesidad de metalizar la muestra para que pueda ser observada correctamente.

2.2.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando ésta se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. El Análisis Térmico Diferencial (ATD) está basado en la medida de la variación del flujo de calor de una muestra cuando ésta se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. El resultado muestra el tipo de reacciones que se producen en la muestra en función de la temperatura.

El equipo utilizado es un analizador termogravimétrico Setaram Setsys Evolution. Se han empleado 30 mg de muestra para la realización del ensayo, la cual ha sido sometida a temperatura, desde la ambiental hasta 1200 °C con una rampa de 10 °C/min bajo un flujo constante de aire sintético (150 ml/min). La pérdida de peso es determinada mediante el calentamiento de la muestra a 1000 °C en un horno mufla de laboratorio hasta peso constante (normalmente 24 horas).

2.3. PROCESO DE OBTENCIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS

En la Figura 2.3 se muestra el diagrama de flujo seguido para la producción de piezas cerámicas a todas las escalas empleadas en esta Tesis Doctoral. Después del acondicionamiento de las materias primas, se realizan las mezclas en las proporciones requeridas introduciendo agua para obtener una mezcla plástica preparada para su moldeo mediante prensado o extrusión. Después de secar las muestras, éstas son sometidas a un ciclo térmico que ha sido llevado a cabo en mufla de laboratorio o en horno industrial.

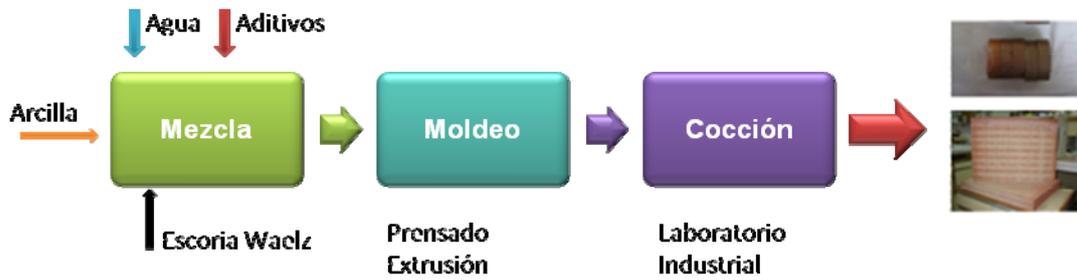


Figura 2.3. Diagrama de flujo de obtención de piezas cerámicas

En el proceso cerámico las materias primas empleadas presentan un tamaño de partícula inferior o igual a 2 mm. Tamaños mayores pueden dar lugar a la formación de zonas de concentración de tensiones y, por lo tanto, la resistencia del producto cocido es baja. Como se ha comentado en la descripción de la escoria Waelz, presenta un tamaño de partícula muy superior al máximo empleado en el proceso cerámico. Es por ello que es necesario moler la escoria Waelz por debajo de 2 mm cuando el sistema de moldeo empleado es la extrusión.

En el caso de realizar el moldeo mediante prensado se necesita que el tamaño de partícula del material sea similar. Es por ello, que se redujo el tamaño de partícula por debajo de 500 μm para que en la etapa de moldeo no se formen grietas. Además, con ese tamaño de partícula se favorece la ceramización, reacción química, frente a la encapsulación, barrera física.

Una vez están acondicionadas las materias primas se procede a mezclarlas en las proporciones deseadas. Además se incorpora el agua de moldeo necesaria en cada caso en función del tipo de moldeo empleado. Las piezas, una vez moldeadas, se secan y se someten al ciclo de cocción deseado.

2.3.1. Escala laboratorio

La mezcla de las materias primas ha sido realizada con una mezcladora de laboratorio (Raimondi, modelo Iperbet) mostrada en la Figura 2.4. Las proporciones de materia se calculan en peso y se adiciona el agua necesaria para ser prensadas. Se ha trabajado entre 2 y 9 % de agua de moldeo. El contenido de escoria Waelz en la mezcla depende de la etapa de estudio que ha sido llevada cabo, alcanzándose un máximo de sustitución de arcilla del 50 %.

Una vez realizada la mezcla de las materias primas, se procede a moldearla mediante prensado. Para ello se utilizó una prensa hidráulica (Nanetti, modelo Mignon SS/EA)

mostrada en la Figura 2.5 que alcanza los 200 bares de presión. Además se puede observar el molde empleado: cilíndrico de 40 mm de diámetro y una altura de 10 a 15 mm que es función de la cantidad de materia en el molde y del agua de moldeo de la mezcla. En la Figura 2.5, se puede observar una muestra de las piezas moldeadas.



Figura 2.4. Mezcladora (Raimondi, Modelo Iperbet)



Figura 2.5. Prensa hidráulica y molde (Nanetti, Modelo Mignon SS/EA)



Figura 2.6. 3 % de humedad, 200 bares, 20 y 50 % de escoria Waelz respectivamente

A escala laboratorio las muestras son secadas al aire previo a ser sometidas al ciclo de cocción. Se dispone de un horno mufla de laboratorio (Hobersal, modelo 12 PR/300) (Figura 2.6), capaz de realizar rampas de temperatura frente a tiempo de hasta 16 puntos. Para realizar el estudio de sinterización de la escoria así como la etapa de viabilidad, se somete a las piezas a una rampa de temperatura de 6 °C/min hasta 1000°C, manteniendo esta temperatura durante 1 hora, tal y como se indica en la bibliografía (Cheeseman et al., 2003). Por otro lado, también se reproduce el ciclo de cocción típico de ladrillos cara vista, alcanzando una temperatura de 1018 °C (Elías et al., 2009).



Figura 2.7. Mufla de laboratorio (Hobersal, Modelo 12 PR/300)

2.3.2. Escala semi-industrial

Las piezas realizadas para esta etapa han sido moldeadas con una extrusora a escala laboratorio siendo cocidos en horno industrial. A esta escala se realizaron mezclas binarias de arcilla y escoria Waelz, así como ternarias de arcilla, escoria Waelz y arena de fundición residual, utilizando la pasta de papel como aditivo. Como máximo se introdujo 40 % de escoria Waelz y 35 % de arena de fundición. Se adicionó entre un 16 y 20 % de

agua de moldeo para alcanzar la plasticidad necesaria para ser moldeadas mediante extrusión.

La extrusora empleada se puede observar en la Figura 2.7. Verdés, modelo 050 C, ubicada en las instalaciones de una empresa cerámica en La Rioja. Las muestras han sido realizadas con una boquilla rectangular, Figura 2.8, obteniéndose piezas de 7 cm de ancho x 3 cm de alto x 10 cm de largo, Figura 2.9. Se han realizado 35 piezas por mezcla extruída para la realización de todos los ensayos necesarios para su evaluación técnica y el estudio de su comportamiento medioambiental. Para el moldeo de todas las mezclas se necesitó 24 horas como tiempo medio. Las piezas de referencia y las mezclas con alto contenido en arena de fundición residual son más fáciles de moldear y requieren menos tiempo debido a la acción desengrasante de las mismas, mientras que la obtención de mezclas que contienen escoria Waelz resultó más difícil.



Figura 2.8. Extrusora piloto (Verdés, Modelo 050 C)

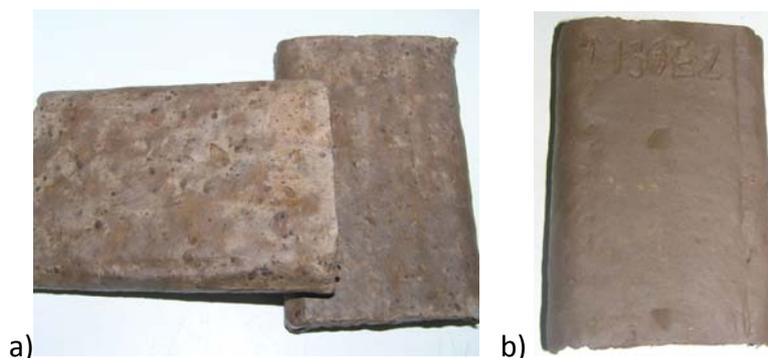


Figura 2.9. Piezas moldeadas: a) Arcilla, escoria Waelz + pasta de papel; b) Arcilla, escoria Waelz, arena de fundición residual + pasta de papel

Todas las piezas realizadas para este estudio han sido cocidas en el horno industrial de una empresa cerámica que se dedica a la producción de materiales de construcción aligerados. El horno está dividido en cinco zonas diferenciadas por la rampa de temperatura (Figura 2.10). Para la determinación del ciclo de cocción que se utiliza en

esta empresa hemos tomado como datos las temperaturas de entrada y salida y la longitud de cada una de las zonas del horno. Además, se cuenta con el dato de velocidad de la vagoneta: recorre 1m cada 20 minutos, lo que supone una estancia de 4 horas en cada zona. Con estos datos se ha determinado el ciclo de cocción que se puede observar en la Figura 2.10, con el que se producen las piezas finales que se muestran en la Figura 2.11.

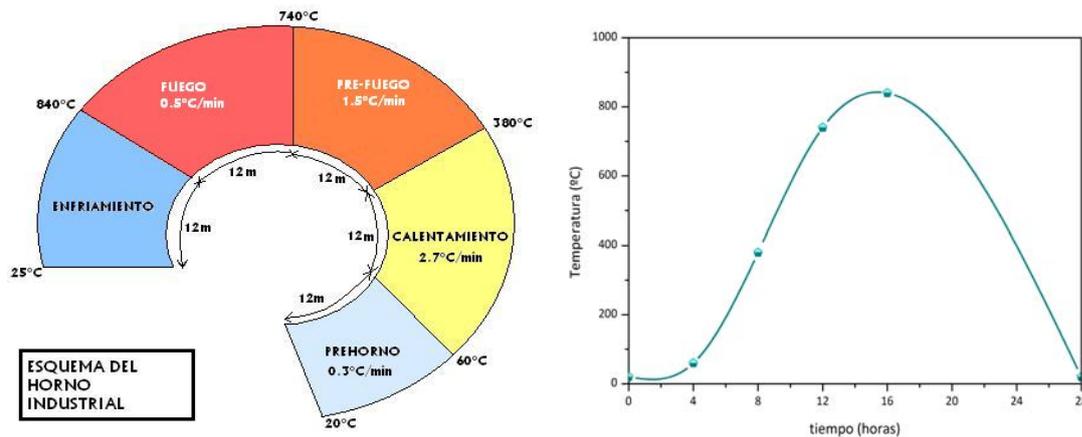


Figura 2.10. Distribución térmica del horno industrial. Ciclo de temperatura en el horno industrial



Figura 2.11. Piezas realizadas a escala piloto y cocidos en horno industrial

2.3.3. Escala industrial

Se han realizado dos pruebas a escala industrial. La primera, en Cerámicas Utzubar localizada en Etxarri Aranatz, Navarra. Los ladrillos fabricados son bloques cerámicos, admitió hasta un 20 % de escoria Waelz, con un ciclo térmico de 930 °C de temperatura máxima. La segunda, en el Grupo Cerámico Cerabrick localizada en Fuenmayor, La Rioja. Los ladrillos fabricados son de tipo gran formato aligerado que admitió hasta un 30 % de escoria Waelz, con un ciclo térmico de 850°C de temperatura máxima. Por cada proceso productivo se ha realizado una muestra con escoria Waelz con la proporción máxima en cada caso determinada de acuerdo a las condiciones de fabricación cada producto cerámico. Tanto el mezclado, como el moldeo, el secado y la cocción fueron realizados a escala industrial. En la Figura 2.12 se puede observar los ladrillos a escala industrial.

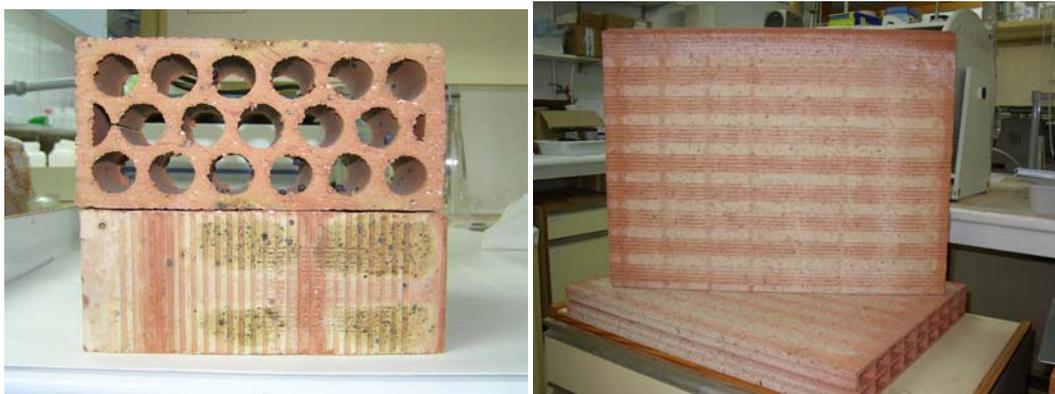


Figura 2.12. Bloques cerámicos con 20 % de escoria Waelz. Ladrillos gran formato aligerado con 30 % escoria Waelz

2.4. PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS CERÁMICOS FINALES

En este apartado se recogen las propiedades físicas, químicas y mecánicas empleadas para caracterizar los materiales cerámicos conteniendo escoria Waelz y/o aditivos realizados a diferentes escalas.

2.4.1. Propiedades físicas

Las propiedades físicas ensayadas se muestran a continuación: Densidad absoluta y densidad aparente seca, absorción de agua, contracción lineal, pérdida de peso y porosidad abierta.

i) Densidad bulk

La norma UNE EN 772-13 describe el método que permite determinar la densidad absoluta seca y la densidad aparente seca de las piezas para fábrica de albañilería (excepto las piezas para fábrica de albañilería de piedra natural). Después del secado hasta una masa constante se calcularán los volúmenes absolutos y aparentes, las densidades secas absolutas y aparentes.

Se secan las probetas hasta masa constante, $m_{\text{seco},u}$ en una estufa ventilada a una temperatura de 105 ± 5 °C. La masa constante se logrará cuando, entre dos pesadas sucesivas, realizadas en intervalos de 24 horas, la pérdida de masa no exceda el 0,2 % de la masa de la probeta. Se determina el volumen absoluto, $V_{n,u}$, mediante un dispositivo de medida adecuado, en este caso un calibre (longitud x anchura x altura). Se expresa el volumen absoluto redondeando a los 10^4 mm³ más cercanos. Se determina la densidad absoluta seca $\rho_{n,u}$ utilizando la expresión 2:

$$\rho_{n,u} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{m_{\text{seco},u}}{V_{\text{seco},u}} \quad (2)$$

Se expresa la densidad aparente seca de la probeta entera redondeando a los 5 kg/m³ más cercanos para densidades de hasta 1000 kg/m³ y se redondea lo más cercano a 10 kg/m³ para densidades por encima de 1000 kg/m³. Se calcula la media de las densidades absolutas secas de las probetas.

En la Figura 2.13, se puede observar el diagrama de flujo llevado a cabo para la determinación de la densidad absoluta seca de cada pieza.



Figura 2.13. Densidad bulk. UNE EN 772-13

ii) Absorción de agua

Los materiales cerámicos deben de ser lo suficientemente compactos para evitar la introducción de agua evitando así los efectos negativos de la misma sobre la durabilidad y la degradación de la resistencia del material cerámico.

Se denomina absorción específica del ladrillo al tanto por ciento de agua absorbido en el ensayo expresados en relación a la masa del ladrillo desecado. Para este ensayo se han hecho por cada residuo diez réplicas de cada concentración. Esta norma se ha realizado para la determinación de la absorción de agua en los ladrillos empleados en construcción, especificados en la norma UNE 67-019.

Las probetas se desecan en estufa a 100 °C, pesándolas a las 21 y a las 24 horas, permitiéndose una diferencia de pesadas del 0,1 %. Si este error es superior se continúa desecando y pesando hasta que la diferencia sea menor que el límite establecido. La última pesada es el peso seco, G_s. Se dejan enfriarse al aire y posteriormente se introducen de canto en el tanque de forma que su inmersión completa se consiga en un tiempo mínimo de tres horas. Transcurridas 24 horas se saca del agua cada probeta, se seca con un paño húmedo y se pesa, volviéndola a introducirla al agua. Cada 24 horas se continúa pesando hasta que dos pesadas consecutivas difieran en menos de 0,1 %. La última pesada es el peso después de la absorción, G_e.

La absorción A de cada probeta, se calculará mediante la aplicación de la expresión 3:

$$A = \frac{G_e - G_s}{G_s} \cdot 100 \quad (3)$$

En la Figura 2.14 se puede observar el diagrama de flujo llevado a cabo para la determinación de la absorción de agua de cada pieza.

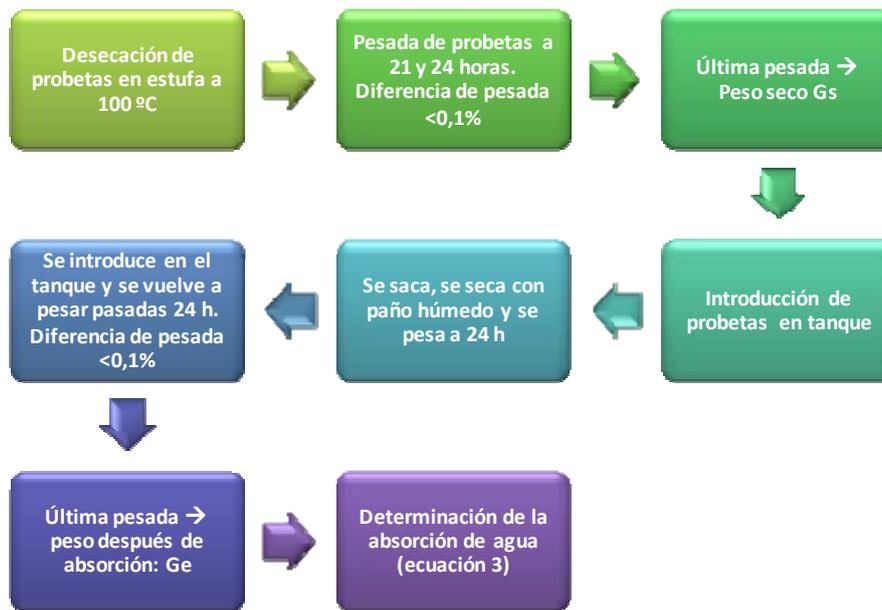


Figura 2.14. Absorción de agua. UNE EN 771-1

iii) Contracción Lineal y Pérdida de Peso durante la cocción

La contracción debida a la cocción se produce por la formación de la fase vítrea en el cuerpo cerámico a altas temperaturas durante el proceso de cocción. Altos valores de contracción están relacionados con altos valores de densidad y por consiguiente, bajos valores de porosidad abierta. Los ladrillos cerámicos de alta calidad presentan valores de contracción por debajo del 8 % (Lin, 2006; Shih, 2004).

El ladrillo verde es introducido en la estufa durante 24 horas a 105 ± 5 °C. Posteriormente se marca con el calibre una longitud de 10 cm (L_i), y se introduce en la mufla con una determinada rampa de temperatura. Una vez se obtiene el ladrillo cocido, se mide la longitud marcada previamente, L_{fc} . La contracción lineal a cocido (C_c), como se puede observar en la expresión 4, se define como la disminución de longitud que experimenta la probeta durante esta etapa, entre la longitud inicial:

$$C_C(\%) = \frac{L_i - L_{fc}}{L_i} \cdot 100 \quad (4)$$

Los valores de pérdida de peso pueden ser atribuidos principalmente a la eliminación tanto de agua libre como el de cristalización, a la combustión y volatilización de materia orgánica y a la descomposición de carbonatos. La liberación de estas especies durante el proceso de cocción da lugar al desarrollo de un sistema poroso en el producto cerámico, y en consecuencia una reducción de la densidad bulk que afecta a la resistencia a la compresión y a todas las propiedades físicas.

Se toma la muestra húmeda y se pesa determinando la masa inicial, m_i . Después se introduce en la mufla y se establece el ciclo térmico al que va a ser sometido la pieza cerámica. Una vez que la muestra esté cocida se vuelve a pesar, determinando así la masa posterior al cocido, m_c . La pérdida de peso debida a la cocción, como se puede observar en la expresión 5, se define como la disminución de masa que experimenta la probeta durante esta etapa entre la masa inicial:

$$\text{Pérdida de peso (\%)} = \frac{m_i - m_{fc}}{m_i} \cdot 100 \quad (5)$$

iv) Porosidad abierta. Porosimetría de mercurio

La porosidad abierta está relacionada con todas las propiedades físicas de los productos cerámicos y además se ha demostrado su efecto negativo sobre la durabilidad del mismo (Cultrone et al., 2005), así como la reducción de la resistencia mecánica, la porosidad abierta permite acumular agua en el interior del cuerpo cerámico favoreciendo la aparición de eflorescencias (sales solubles en la superficie de la pieza cerámica) pudiendo llegar a la rotura de la pieza. Por otro lado, la porosidad abierta está relacionada con otro tipo de propiedades como el comportamiento térmico/acústico del ladrillo (Andrés et al. 2009).

La porosidad ha sido determinada mediante la técnica de porosimetría de mercurio. El fundamento de la técnica consiste en medir el volumen de mercurio que es capaz de introducirse en los poros de un determinado diámetro de la muestra al ejercer una presión conocida sobre ella, de esta forma se determinan la distribución del tamaño macro y mesoporos de la muestra.

El equipo que se utiliza en este trabajo es un porosímetro de la marca Micromeritics, modelo AutoPore IV, tipo 9500 (Figura 2.15). El equipo de Porosimetría de mercurio

permite la generación de presiones desde 0 hasta 414 MPa (60000 psia). Éste, consta de dos puertos de baja presión, que permiten generar presiones de hasta 40 psia y un puerto de alta presión que posibilita la obtención de presiones de hasta 60000 psia. Los puertos de baja presión se emplean fundamentalmente para la evacuación y preparación previa de la muestra a su introducción en la cámara de alta presión.

El mayor diámetro que el equipo es capaz de registrar es de 360 mm, en tanto que no es posible detectar poros con diámetros inferiores a 0,003 mm (30 Å). La presión deber ser comunicada directamente al mercurio que rodea a la muestra objeto de análisis pero, previamente a éste debe ser sometida a vacío para la eliminación del aire y los vapores contenidos en los poros de la muestra. Esto es debido a que el aire, en caso de no ser eliminados, podría comprimirse y oponer resistencia a la intrusión del mercurio, conllevando asimismo la compresión de los poros, disminuyendo su tamaño hacia valores inferiores.



Figura 2.15. Porosímetro de mercurio (Micromeritic, modelo AutoPore IV, tipo 9500)

2.4.2. Propiedad química: sales solubles activas

La norma UNE EN 772-5 establece un método para determinar el contenido de sales solubles activas de las piezas de albañilería de arcilla cocida. El método adoptado está basado en la extracción en agua de una muestra molturada (molida y mezclada) y se determina las cantidades solubles de iones de magnesio, sodio y potasio que pueden

estar correlacionados con el efecto potencialmente dañino de las sales de esos iones sobre morteros de cemento en ciertas circunstancias.

En la Figura 2.16, se puede observar el diagrama de flujo llevado a cabo a modo de resumen de la determinación del contenido de sales solubles activas.

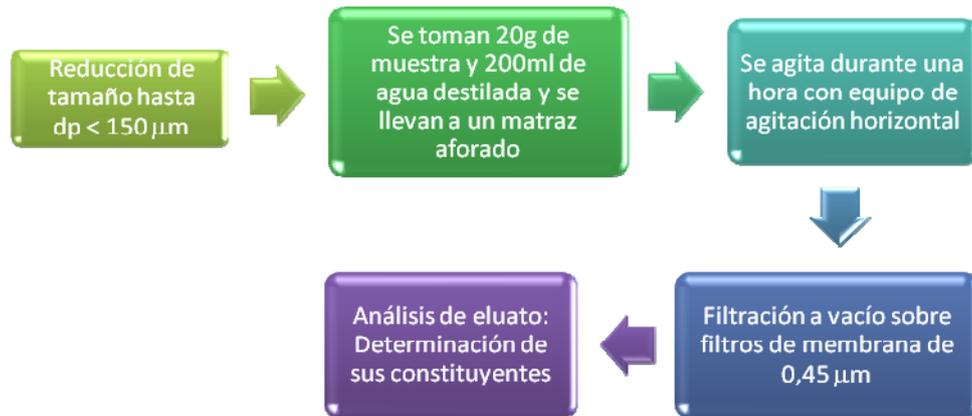


Figura 2.16. Diagrama de flujo para la determinación del contenido de sales solubles activas

Se ha estudiado el porcentaje de sales solubles activas por su relación directa con la formación de eflorescencias. Cuanto más alto sea el porcentaje en sales solubles, mayor riesgo habrá de que aparezcan eflorescencias en el ladrillo cocido. Sin embargo, existen otros factores que juegan un papel tanto o más importante que el contenido en sales solubles en la aparición de eflorescencias; entre estos factores, el más importante es la porosidad de la pieza cocida; de ahí la tendencia actual entre fabricantes de ladrillo visto a reducir la porosidad para evitar la aparición de eflorescencias (Andrés et al., 2009). En la mayoría de los casos las sales solubles se encuentran en forma de sulfatos de sodio, potasio, calcio y magnesio.

La norma UNE EN 772-5 relativa a la determinación de sales solubles activas establece límites en cuanto a porcentaje de sales solubles en relación con el sodio, potasio y magnesio. Las tres categorías dadas en la Tabla 2.3 especifican los contenidos máximos de sulfatos solubles en agua para condiciones de uso en las que los riesgos de saturación puedan ser de una saturación prolongada, con mortero que contenga cemento Pórtland ordinario (S2) o cemento resistente a sulfatos o en la primera capa de revoco (S1). También está considerada la exposición normal, con la fábrica protegida debido al diseño detallado del edificio (S1), o con la fábrica completamente seca, o el uso del producto prevea una protección completa contra la penetración de agua (S0).

Por otra parte, los sulfatos solubles, en especial el sulfato de magnesio, son susceptibles de causar daños en las piezas, por el efecto conocido con el nombre de criptoflorescencia. Por este motivo se dan prescripciones específicas para el magnesio.

Tabla 2.3 Contenido total en masa (%)

Categoría	Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺
S0	Sin exigencia	Sin exigencia
S1	0,17	0,08
S2	0,06	0,03

2.4.3. Propiedad mecánica: resistencia mecánica

Para la determinación de la resistencia mecánica a flexión nos basamos en la norma UNE-EN 843-1. Este ensayo fue llevado a cabo mediante el equipo mecánico servohidráulica con una célula de presión Suzpecar MES-150 de 15 toneladas de capacidad equipada con un módulo de control electrónico MIC-101 H. En primer lugar, se miden el espesor y la anchura de cada una de los ladrillos, en como mínimo, tres posiciones aproximadamente equidistantes a lo largo de su longitud, utilizando un micrómetro. En segundo lugar, se posiciona cada ladrillo en el utillaje de ensayo, se marca la posición del(los) punto(s) de aplicación de la fuerza y se comprueba que el ladrillo está centrado a través de los rodillos de soporte, y que éstos están en la posición correcta de inicio de ensayo y estando la probeta centrada bajo el eje de carga.

Posteriormente, se selecciona una velocidad de aplicación de la fuerza, tal que la rotura se produzca dentro de un intervalo de tiempo comprendido entre 5-15 s. Se aplica la fuerza a la velocidad escogida y se registra el pico correspondiente a la fuerza soportada por el ladrillo en el instante de la rotura. Se registra el tiempo de rotura. Se retiran e identifican los fragmentos de la muestra, para una inspección posterior. Para calcular la resistencia nominal a flexión con los datos obtenidos, se utilizan las expresiones 6 y 7:

$$\text{Para flexión a tres puntos: } \sigma_f = \frac{3 \cdot F_m \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (6)$$

$$\text{Para flexión a cuatro puntos: } \sigma_f = \frac{3 \cdot F_m \cdot d}{b \cdot h^2} \quad (7)$$

Donde:

σ_f : la tensión de rotura, en N/mm²;

F_m : la fuerza máxima en el momento de rotura, en N;

b : la anchura del ladrillo, en mm, como media de tres determinaciones;

h : el espesor del ladrillo, en mm, como media de tres determinaciones;

l : la distancia entre los centros de los rodillos de soporte exteriores, en mm;

d : valor medio de la distancia entre los centros de los rodillos de carga y los rodillos de soporte, en mm

2.5. COMPORTAMIENTO MEDIOAMBIENTAL DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS

2.5.1. Cálculo de emisiones gaseosas

El cálculo de las emisiones gaseosas se ha determinado mediante un balance de materia realizado al proceso de cocción. Para ello, se han empleado los resultados del análisis de contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, flúor y cloro presente en un amplio número de muestras orgánicas e inorgánicas. Los métodos y equipamiento empleado se muestran en el apartado 2.2.2 de este apartado.

En el balance de materia con el que se ha trabajado se ha introducido un factor de corrección que contempla la pérdida de masa que se produce durante la cocción del producto cerámico. De este modo el balance de materia queda de la siguiente forma para el cálculo de las emisiones gaseosas, expresión 8:

$$(\% \text{ elemento})_e = \frac{100}{(100 - \text{LOI})} \sum (\% \text{ elemento})_{\text{mp}} - (\% \text{ elemento})_p \quad (8)$$

Donde:

e: emisión

LOI: pérdida de peso a la temperatura de cocción

mp: materia prima

p: Producto

2.5.2. Ensayo de de lixiviación de difusión

En ensayo de lixiviación utilizado para la determinación del comportamiento medioambiental durante la vida útil del material cerámico es el NEN 7345 (NEN, 1995). Esta norma describe el test de difusión que puede ser usado para determinar el comportamiento de lixiviación de sólidos, materiales de construcción no granulares y productos residuales. El resultado de este test representa la liberación acumulada del área expuesta a la lixiviación (en mg/m²). Con los resultados de difusión se puede valorar la dependencia entre la lixiviación del material, **en condiciones de trabajo**, con el tiempo.

El objetivo del test de difusión es simular la lixiviación de componentes inorgánicos de materiales moldeados o monolíticos en función del tiempo hasta un periodo máximo de 64 días. Este test determina la naturaleza y las propiedades de la matriz objeto de estudio mediante la colocación de la muestra completa en el fluido lixivante, en este caso agua ultrapura acidificada a pH 4, y la recogida del eluato a tiempos especificados

por la norma. Se mide tanto la composición en metales de cada una de las fracciones obtenidas como el valor de pH al cual se produce la lixiviación.

Para la ejecución del test de difusión son necesarias al menos dos réplicas por muestra a estudiar, con el fin de probar su estructura, homogeneidad y composición representativa para el material utilizado.

En la Tabla 2.4 se puede observar el tiempo para aplicar la nueva inmersión correspondiente a cada una de las ocho fracciones del test. El agua de cada fracción debe ser reemplazada inmediatamente.

Tabla 2.4. Tiempo al que el agua debe ser reemplazada

Fracción (n)	Tiempo (días)
1	0,25
2	1
3	2,25
4	4
5	9
6	16
7	36
8	64

En la Figura 2.17 se representa el diagrama de flujo para la determinación de los mecanismos controlantes de la lixiviación de los elementos de la matriz así como del coeficiente de difusión en los casos que sea posible. De este modo se determina el valor de inmisión de cada elemento a los 64 días de ensayo. Dicho valor se compara con el valor límite establecido por el decreto holandés de materiales de construcción (Vrom, 1999).

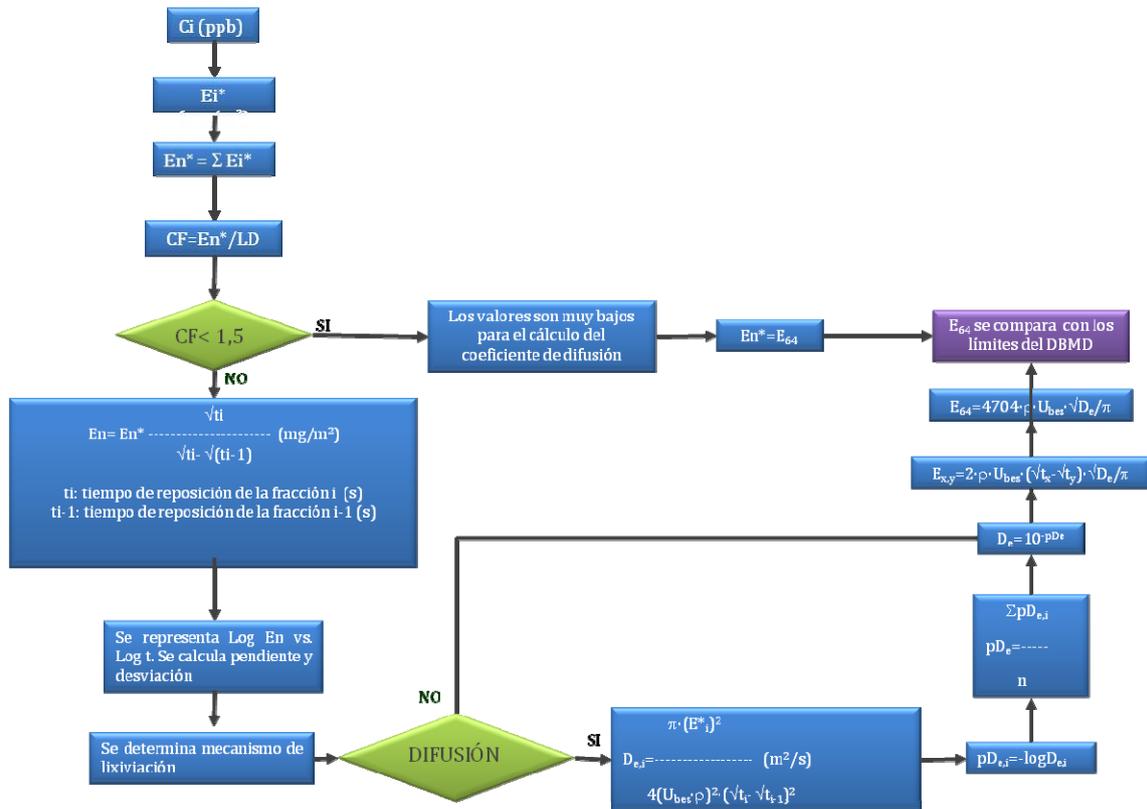


Figura 2.17. Diagrama de flujo del ensayo de difusión. NEN 7345

2.5.3. Ensayos de lixiviación de equilibrio

Los ensayos de equilibrio propuestos en el marco legislativo europeo de caracterización de residuos a nivel de cumplimiento o conformidad, requieren una reducción de tamaño con objeto de reducir el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario al incrementar el área superficial, ya que se minimiza la cinética de transporte (Van der Sloot et al., 1997). Además, se mantiene el contacto durante 24 horas con agitación permitiendo acelerar la velocidad de extracción y asegurar un contacto líquido/sólido continuo (Spence y Shi, 2005). Los procedimientos de los ensayos de equilibrio con relación L/S 2 y 10 seguidos se muestran en la Figura 2.18 y 2.19, respectivamente.



Figura 2.18. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos, con una relación líquido-sólido de 2 L/kg. UNE EN 12457-1

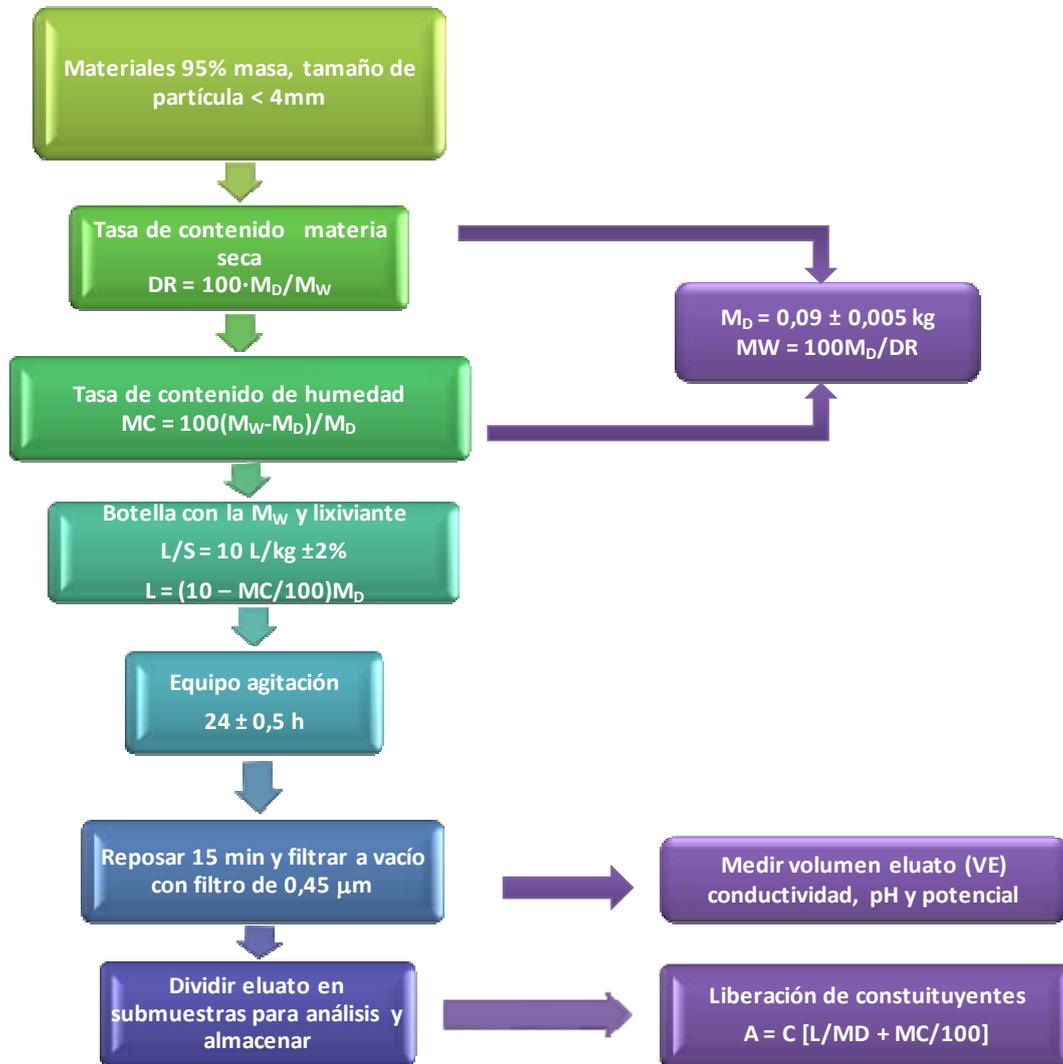


Figura 2.19. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos, con una relación líquido-sólido de 10 L/kg. UNE EN 12457-2

2.6. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ELUATOS

Se ha utilizado dos tipos de espectrofotómetros para el análisis de la concentración de cationes:

- ∞ Espectrofotometría de emisión para la determinación de los siguientes metales: Ba, Cd, Ca, Cr, Cu, Mg, Mo, Ni, V y Zn.
- ∞ Espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de los siguientes elementos: Na, K, Se, As, Sb, Hg y Pb.

Para el análisis de los compuestos aniónicos: cloruros, fluoruros y sulfatos, se ha empleado la cromatografía iónica de líquidos.

2.6.1. Determinación de cationes mediante ICP y AA

Los métodos espectroscópicos se basan en la medida de la intensidad y la longitud de onda de la energía radiante. La característica común a todos los métodos espectroscópicos es que miden espectros y que además estos espectros son debidos a transiciones entre estados de energía característicos. Todos los espectros pueden dividirse en tres tipos fundamentales: espectros de emisión, de absorción y Raman.

i) Espectrofotometría de ICP (Inductively Coupled Plasma)

En espectrofotometría de emisión se mide la radiación emitida por la muestra excitada y se utiliza esta medida para el análisis cualitativo (identificación de longitudes de onda) y cuantitativo (medida de intensidad).

El equipo de trabajo utilizado ha sido el Perkin Elmer Plasma modelo Plasma 400, que se puede observar en la Figura 2.20, en el cual la fuente de calentamiento aporta a las muestras la energía suficiente para disociarse completamente.



Figura 2.20. Espectrofotómetro ICP (Perkin Elmer, Modelo Plasma 400)

En espectrofotometría de emisión la muestra es excitada y convertida en fuente de radiación, por ello es necesario la presencia de un monocromador para seleccionar la longitud de onda adecuada y un detector para medir la radiación.

- ∞ Fuente de excitación: el equipo consta de una antorcha de plasma, dispositivo diseñado exclusivamente para el análisis de líquidos.
- ∞ Monocromador: consta de los siguientes elementos básicos: una rendija de entrada para seleccionar un haz de radiación entrante, un elemento dispersante que puede ser un prisma o red, y una rendija de salida que aísla la banda espectral deseada.
- ∞ Detector: se utiliza un detector fotoeléctrico o de lectura directa.

La ventaja de este equipo es que se puede llevar a cabo la cuantificación de varios metales a la vez utilizando patrones multielementos.

Para el análisis de metales, a todas las muestras se les añade 1 ml de ácido nítrico al 65% que sirve para evitar las interferencias por deposición de sales a lo largo del sistema al reducir el pH por debajo de 2.

ii) Espectrofotometría de absorción atómica (AA)

El análisis mediante absorción atómica implica convertir la muestra en vapor atómico. Existe una fuente de luz monocromática, específica para cada elemento a analizar que se hace pasar a través del vapor de átomos, midiéndose posteriormente la radiación absorbida.

Aunque el fundamento y el equipo son comunes para todos los metales analizados mediante absorción atómica, el método de trabajo difiere de unos a otros:

- ∞ Generación de hidruros: Sb, As, Se y Hg, basándose en la formación de hidruros volátiles para aislar el metal, eliminando cualquier posible interferencia. El vapor de hidruro se hace entrar mediante una corriente de argón en un tubo de cuarzo a 900 °C.
- ∞ Absorción atómica: Na, K y Pb, se atomiza la muestra que se somete a radiación y se relaciona la cantidad que absorbe la muestra con la concentración del metal en la misma.

El equipo de trabajo es un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo HGA 700, que se puede ver en la Figura 2.21. Se utiliza una llama de aire-acetileno como fuente de excitación (salvo para Hg) y un fotodetector eléctrico como dispositivo de medida.



Figura 2.21. Espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer, Modelo HGA 700)

- ∞ Fuente de radiación: es una lámpara de cátodo hueco fabricada del metal que se va a analizar. El gas que llena el tubo es neón o argón a baja presión. Esta lámpara manda una radiación igual a la que el elemento absorbe.
 - ∞ Quemador-Atomizador: se utiliza una llama para evaporar el agua o los otros disolventes dejando partículas de sal seca que se vaporizan convirtiéndose en especies absorbentes. Para crear la llama es necesario: un combustible, acetileno, y un oxidante, aire.
 - ∞ Monocromador: para aislar la longitud de onda de interés.
 - ∞ Detector: convierte la señal en eléctrica y permite la lectura de absorbancia o concentración de la muestra.
-

- ∞ El equipo registra valores de concentración a partir de las curvas de calibrado, construidas a partir de los patrones.

2.6.2. Determinación de aniones mediante Cromatografía Iónica

Los aniones estudiados para caracterizar el residuo son: cloruros (Cl^-), fluoruros (F^-) y sulfatos (SO_4^{2-}). Para ello, se ha empleado la cromatografía iónica como técnica de análisis.

i) Cromatografía Iónica

Consiste en una columna de relleno (fase fija) a través de la cual se hace circular la “fase móvil o eluyente”. Al final de la columna hay un detector que mide una propiedad física de lo que sale de la columna.

El equipo utilizado es un Cromatógrafo Iónico Dionex DX-120, el cual se puede observar en la Figura 2.22.



Figura 2.22. Cromatógrafo Iónico (Dionex, modelo DX-120)

Los componentes básicos son los siguientes:

- ∞ Columna: La muestra se hace pasar a través de una columna que contiene una resina aniónica con afinidad por los aniones que queremos determinar. Se necesita una fase líquida que empuje a la muestra hasta la columna, el eluyente, carbonato de sodio 9 mM.
 - ∞ Detector: a la salida de la columna se recoge la señal de la conductividad y la transforma en unidades de concentración mediante rectas de calibrado.
-

2.7. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA

La aplicación del Análisis de Ciclo de Vida permite la evaluación de los impactos asociados a la introducción de la escoria Waelz en el proceso cerámico comparándolo con el ladrillo comercial. La unidad funcional se ha definido como la masa de producto final, listo para consumo. En este caso en concreto, y dado que se pretende conocer la carga ambiental asociada a los productos cerámicos de carácter estructural de forma general, sin individualizar en un producto concreto, se ha escogido como unidad funcional “tonelada de producto cerámico terminado”.

En la Figura 2.23 se representan los límites establecidos al sistema objeto de estudio. El análisis de ciclo de vida de un material cerámico se va a dividir en cuatro etapas: obtención de materias primas y su transporte a planta, el proceso productivo, la construcción y vida útil y por último la demolición de la edificación y la consiguiente gestión como residuo o su conversión a árido secundario. Además también se representan las entradas (materia y energía) y salidas (productos, energía y emisiones) del sistema que van a tenerse en cuenta para abordar este estudio.



Figura 2.23. Alcance del Análisis de Ciclo de Vida

Una vez finalizado el análisis de inventario se implementa en un software de ACV existente en el mercado. En este caso se ha trabajado con el *SimaPro7* (Pré, 1990). Las distintas categorías de impacto son agrupadas en categorías de daño dentro de un método. El *SimaPro7* proporciona un abanico de métodos siendo el *Eco-Indicador 99* el empleado para la evaluación de este caso por ser uno de los más empleados al incluir tres tipos de daños: salud humana, calidad del medio ambiente y recursos.

2.8. MODELO DE OPTIMIZACIÓN MEDIANTE GAMS

La optimización consiste en la selección de una alternativa mejor, en algún sentido, que las demás alternativas posibles. Los problemas de optimización se componen generalmente de estos tres aspectos:

- ∞ ***Función objetivo***: es la medida cuantitativa del funcionamiento del sistema que se desea optimizar (maximizar o minimizar). Como ejemplo de funciones objetivo se pueden mencionar: la minimización de costes variables de operación, la maximización de los beneficios netos de venta de ciertos productos, la minimización del material utilizado en la fabricación de un producto o la minimización del cuadro de desviaciones con respecto a unos valores observados, entre otros.
- ∞ ***Variables***: representan las decisiones que se pueden tomar para afectar el valor de la función objetivo. Desde un punto de vista funcional se pueden clasificar en variables independientes o dependientes.
- ∞ ***Restricciones***: representan el conjunto de relaciones expresadas mediante ecuaciones o inecuaciones que ciertas variables están obligadas a satisfacer.

Los tres aspectos anteriores constituyen un modelo; es decir, un conjunto de variables que deben de maximizar/minimizar una función objetivo sometidas a un conjunto de restricciones. Resolver un problema de optimización consiste en encontrar el valor que deben tomar las variables para hacer óptima la función objetivo mientras satisface el conjunto de restricciones.

Para el trabajo actual se utilizan técnicas clásicas empleando como lenguaje de modelado el **GAMS** (GAMS, 1988) (Figura 2.24). Este software es un lenguaje de programación que permite el modelado, análisis y resolución de diversos problemas de optimización. Aunque inicialmente el manejo y comprensión de sus estructuras requiere cierto esfuerzo, una vez entendidas se dispone de una herramienta muy versátil capaz de resolver problemas de optimización matemática. La ventaja que presenta el software GAMS es que permite optimizar sin conocer en gran profundidad los algoritmos matemáticos de resolución de problemas. Sólo es necesario realizar el modelo junto con las restricciones y establecer la función objetivo a optimizar. Para la realización del modelo matemático, se ha empleado el software **KALEIDAGRAPH** (Sinergy software, 2002) con objeto de obtener las regresiones matemáticas de las propiedades tecnológicas, físicas, químicas y mecánicas, en función de la proporción de escoria Waelz empleado para su implementación en el modelo. Los modelos implementados hacen necesario la resolución de un problema no lineal (NLP) debido a que alguna de las

funciones (restricciones o función objetivo) no son lineales, por lo que la resolución del problema es más compleja debido a la posibilidad de que existan mínimos/máximos locales.

La presencia de la restricciones o de una función objetivo no-lineal complica mucho la resolución del problema, ya que en estos casos no se asegura la convergencia del modelo ni la obtención de un óptimo global salvo en el caso de que sean convexos. De modo que la formulación del modelo que representa el sistema que se quiere describir resulta esencial no sólo porque debe representar adecuadamente dicho sistema sin despreciar variables importantes sino porque facilita alcanzar la convergencia en un tiempo razonable como encontrar un valor óptimo. NLP, OSL, CPLEX, MINOS, BDMLP, XA, son algunos de los algoritmos disponibles en el software para la resolución de problemas NLP.

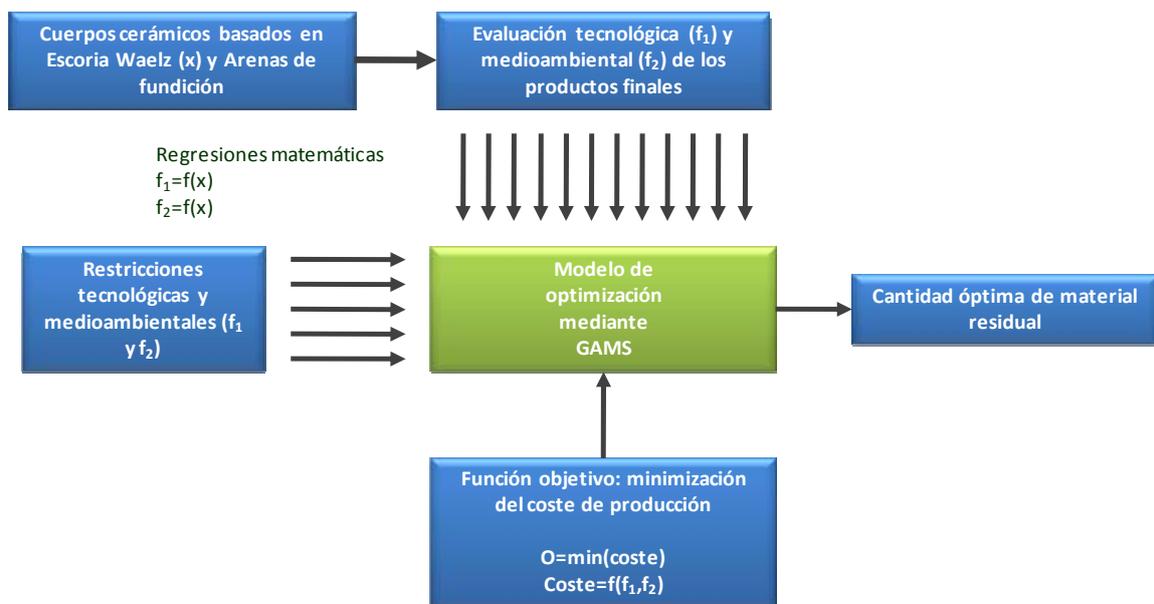


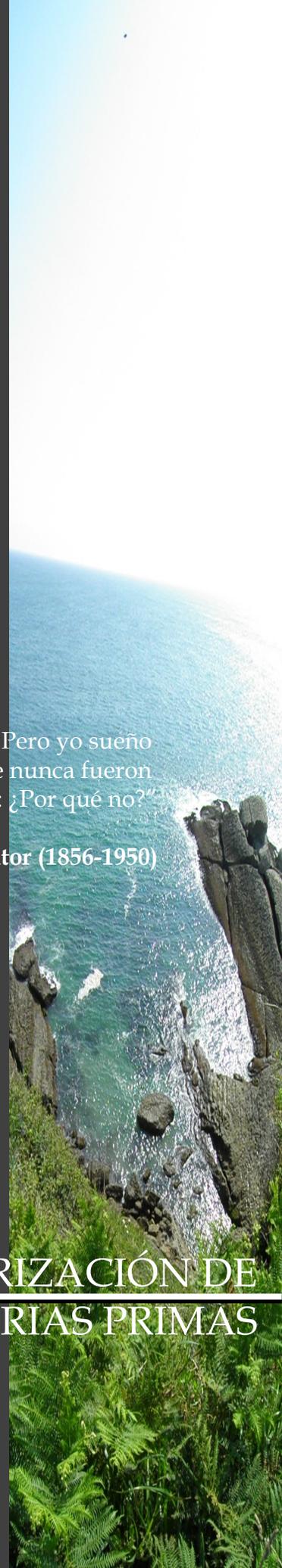
Figura 2.24. Esquema de resolución del problema de optimización mediante software GAMS



"Ves cosas y dices: ¿Por qué?. Pero yo sueño cosas que nunca fueron y digo: ¿Por qué no?"

George Bernard Shaw, escritor (1856-1950)

CARACTERIZACIÓN DE --- MATERIAS PRIMAS



3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

3.1. ESCORIA WAEZ VERDE Y ESCORIA WAEZ COCIDA

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de la escoria Waelz: determinación de propiedades físico químicas, de las fases cristalinas junto con la microestructura, del comportamiento térmico y medioambiental, tanto de la escoria Waelz obtenida del proceso, en verde, como de las piezas obtenidas mediante prensado y sometidas a un posterior ciclo de cocción. De este modo, se determina el comportamiento de sinterización de la escoria teniendo en cuenta tanto su aspecto visual, como la evolución mineralógica y microestructural con la temperatura, las propiedades físicas de las piezas obtenidas y su comportamiento medioambiental.

3.1.1. Caracterización físico-química

Para realizar la caracterización físico-química se han tomado tres muestras representativas de la escoria Waelz de las cuales se ha estudiado su distribución granulométrica, la superficie específica y la composición tanto en óxidos como en elementos minoritarios.

i) Granulometría

En la Figura 3.1 se puede observar la distribución granulométrica de la escoria Waelz. La mayor aportación la producen las partículas entre 2 y 0,75 mm, y además, posee alrededor de un 5 % superior a 3,2 mm. En el caso de este subproducto, sólo se redujo el tamaño de partícula para las piezas prensadas a escala laboratorio y semi-industrial con arcilla illítica no calcárea. En el resto de muestras obtenidas no se redujo su tamaño puesto que en fábrica se puede utilizar hasta un tamaño de partícula de 4 mm, espesor de la pared del ladrillo industrial, por ser más manejable. De este modo se reducen los gastos asociados a la molienda de la misma.

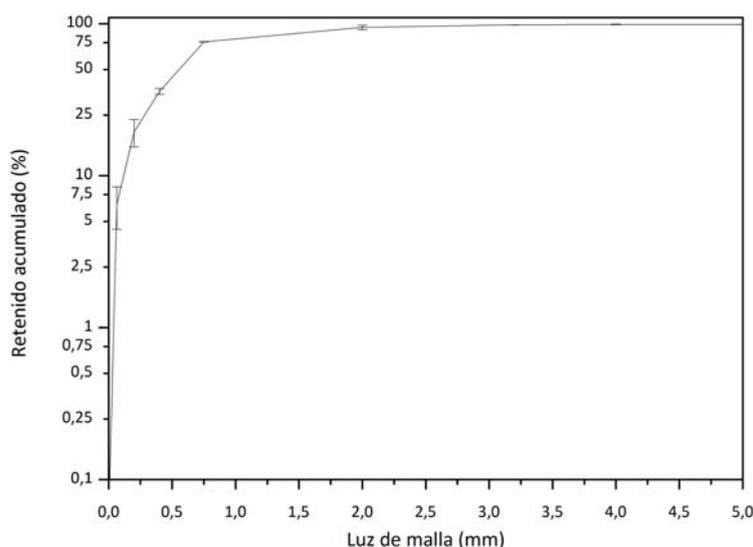


Figura 3.1. Distribución granulométrica de la escoria Waelz

ii) Superficie específica BET

La escoria Waelz presenta una superficie específica BET de $7 \pm 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta propiedad es inferior a la que presentan generalmente las arcillas, por ello cabe esperar que la escoria reduzca la superficie específica de la mezcla final.

iii) Composición en óxidos y elementos minoritarios

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos de la composición en óxidos mayoritarios y el contenido total de los elementos minoritarios. La escoria es un subproducto multicomponente que presenta tres óxidos mayoritarios: de hierro con un 52,7 %, de calcio con 20 % y de silicio con 9 %, que juntos componen más del 75 % del total de la escoria Waelz. El resto, lo forman hasta ocho óxidos más: de manganeso (5,1%), de magnesio (3,1 %) y de aluminio (2,9 %). Además en su composición se pueden encontrar óxidos potencialmente tóxicos: de zinc (5,1 %), de plomo (2,2 %) así como trazas de óxido de cromo, molibdeno y cobre.

El alto contenido de óxidos modificadores de red como lo son los óxidos de alcalinos y alcalinotérros, así como los óxidos de hierro pueden reducir la viscosidad y aumentar la cantidad de la fase líquida formada durante el proceso de cocción. Estos compuestos que tienen efecto fundente y pueden reducir la temperatura necesaria para alcanzar la óptima densidad de sinterización (Little et al., 2008).

La escoria Waelz presenta un índice de basicidad de 2,58 calculado como la relación entre el contenido de los óxidos alcalinotérreos y la sílice $[(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2]$. En base a

este parámetro, este material es una escoria básica con un alto contenido en óxido de calcio (Barna et al., 2000).

Cuando la escoria Waelz es sometida a temperatura se observa que la ganancia de peso de la muestra, debida a una oxidación de los óxidos presentes en la misma tiene una mayor incidencia que la liberación de los gases formados durante la cocción de la pieza, como muestra el valor negativo de la LOI a 1000 °C (-3,69 %).

Los metales minoritarios principales son plomo, zinc, azufre, cobre y cromo, todos superiores al 0,1 %. Otros elementos encontrados en una composición cercana al 0,1 % son arsénico, bario, cadmio, molibdeno y níquel. La composición química de las piezas de escoria Waelz cocidas a diferentes temperaturas, entre 850 y 1050°C, muestra que la temperatura no afecta en gran medida a la composición de la misma. Debido a que la pérdida de peso que presentan las piezas cocidas es positiva, se puede concluir que la oxidación de la escoria se ha llevada a cabo de forma completa a una temperatura inferior a 850°C y, a partir de esa temperatura se observa una mayor contribución de la pérdida de componentes volátiles.

Tabla 3.1. Caracterización en óxidos y elementos traza de la escoria Waelz

Óxidos (%)	Escoria Waelz verde	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C
Fe ₂ O ₃ *	52,74	44,22	44,85	45,75	42,99	45,46
CaO	20,03	20,33	19,53	19,32	23,28	20,64
SiO ₂	8,97	7,34	7,72	8,05	8,71	7,34
MnO	5,08	3,86	3,86	3,89	4,11	3,6
MgO	3,11	3,87	3,55	3,54	4,02	3,84
Al ₂ O ₃	2,91	2,27	2,2	2,35	2,77	2,38
Na ₂ O	0,49	0,73	0,84	0,72	0,61	0,3
P ₂ O ₅	0,45	0,38	0,37	0,38	0,46	0,41
Ti ₂ O	0,21	0,15	0,15	0,16	0,18	0,15
K ₂ O	0,1	0,23	0,29	0,21	0,19	0,15
LOI	-3,69	1,42	1,46	1,17	1,17	0,53
Elementos traza (%)						
Pb	5,73	6,74	6,47	6,6	4,04	6,31
Zn	2,19	1,21	1,42	1,13	0,97	0,83
S	0,71	0,86	0,80	0,75	0,94	0,81
Cu	0,41	0,29	0,32	0,31	0,34	0,30
Cr	0,38	0,50	0,56	0,55	0,42	0,36
Ba	0,091	0,066	0,068	0,061	0,064	0,061
Ni	0,043	0,064	0,069	0,070	0,039	0,036
Mo	0,011	0,025	0,021	0,020	0,015	0,014
As	0,006	0,007	0,009	0,0061	0,010	0,006
Cd	0,0001	0,00006	0,00006	0,00007	0,00006	0,0001

* Óxido de hierro expresado como Fe₂O₃

3.1.2. Caracterización mineralógica y microestructural

En la Figura 3.2 se representa el difractograma representativo de escoria Waelz en el cual se puede observar las fases cristalinas presentes en la muestra. En él, queda patente que el óxido de hierro detectado en la composición en óxidos realmente está mayoritariamente en su forma reducida FeO que aparece con picos intensos en 36 °, 42 °, 61 °, 73 ° y 77 °, siendo también posible comprobar la presencia de silicato de calcio (Ca_2SiO_4), óxido mixto de hierro y calcio ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CaO})_2$), óxido de calcio (CaO) y magnetita (Fe_3O_4). De acuerdo con la composición química, podrían aparecer otros compuestos, por ejemplo alúmina o cuarzo, con picos de difracción solapados y/o en menor proporción.

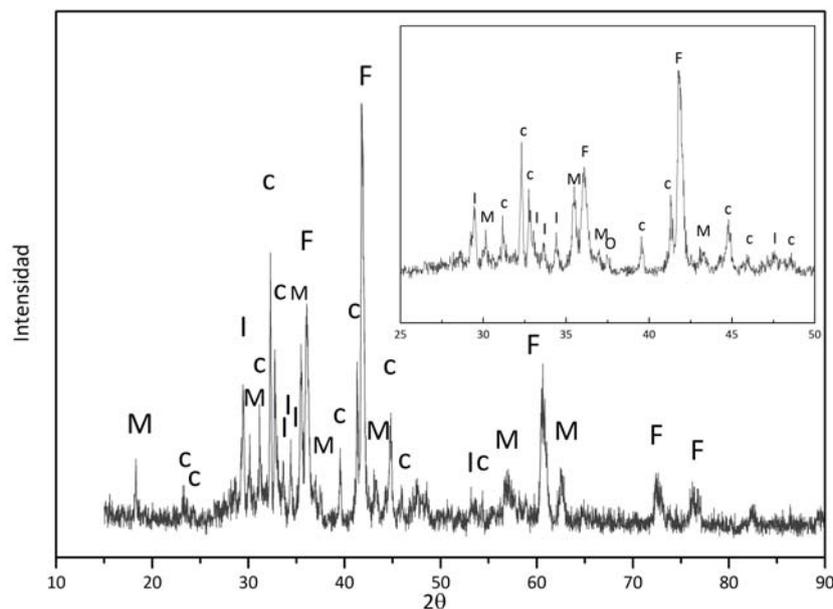


Figura 3.2. Caracterización mineralógica de la escoria Waelz mediante análisis DRX. M: magnetita (Fe_3O_4); C: silicato de calcio (Ca_2SiO_4); F: wustita (FeO); I: óxido de hierro y calcio ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CaO})_2$); O: óxido de calcio (CaO)

En este tipo de materiales residuales, es poco común la presencia de óxido de hierro en su forma reducida, FeO, sin embargo, las fuertes condiciones reductoras del horno rotatorio y la alta temperatura permite la presencia del mismo en la escoria (Esguerra et al., 2009; Leyva et al., 2003; Conejo et al., 1999). La presencia de magnetita (Fe_3O_4) es muy común en este tipo de compuestos y está de acuerdo con los resultados obtenidos en bibliografía (Vegas et al., 2008; Barna et al., 2000). Cabe destacar que la hematita (Fe_2O_3) es isoestructural con la magnetita y a la hora de su identificación mediante DRX podría llevar a un error. No obstante, la presencia de magnetita se ha constatado mediante el paso de un imán sobre las muestras observando la orientación de las mismas. Además, el color negro de las muestras es otro parámetro indicativo de la presencia de ésta. A pesar de que el análisis de fases cristalinas es cualitativo, la intensidad de los picos proporciona una idea aproximada de la contribución de cada una

de las fases en el material. En la Tabla 3.2 se puede observar que la fase con mayor contribución es la wustita (FeO), seguida por el silicato de calcio (Ca_2SiO_4) y el óxido combinado de hierro y calcio ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CaO})_2$). Las fases que se presentan en una menor proporción son la magnetita (Fe_3O_4) y el óxido de calcio (CaO).

Tabla 3.2. Caracterización mineralógica semicuantitativa de la escoria Waelz

Fase cristalina	Escoria Waelz
FeO Wustita	XXX
Ca_2SiO_4 Silicato cálcico	XX
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CaO})_2$ Óxido de hierro y calcio	XX
Fe_3O_4 Magnetita	X
CaO Óxido de calcio	X

Además de la determinación cualitativa de fases mediante DRX, en la Figura 3.3 se muestra la microestructura de la escoria Waelz obtenida mediante SEM. En las imágenes se puede observar que tanto la estructura como el sistema poroso es irregular, similar a la de las muestras empleadas en otros trabajos encontrados en la bibliografía (Vegas et al., 2008). La composición elemental obtenida mediante el SEM muestra como elementos mayoritarios hierro y calcio.

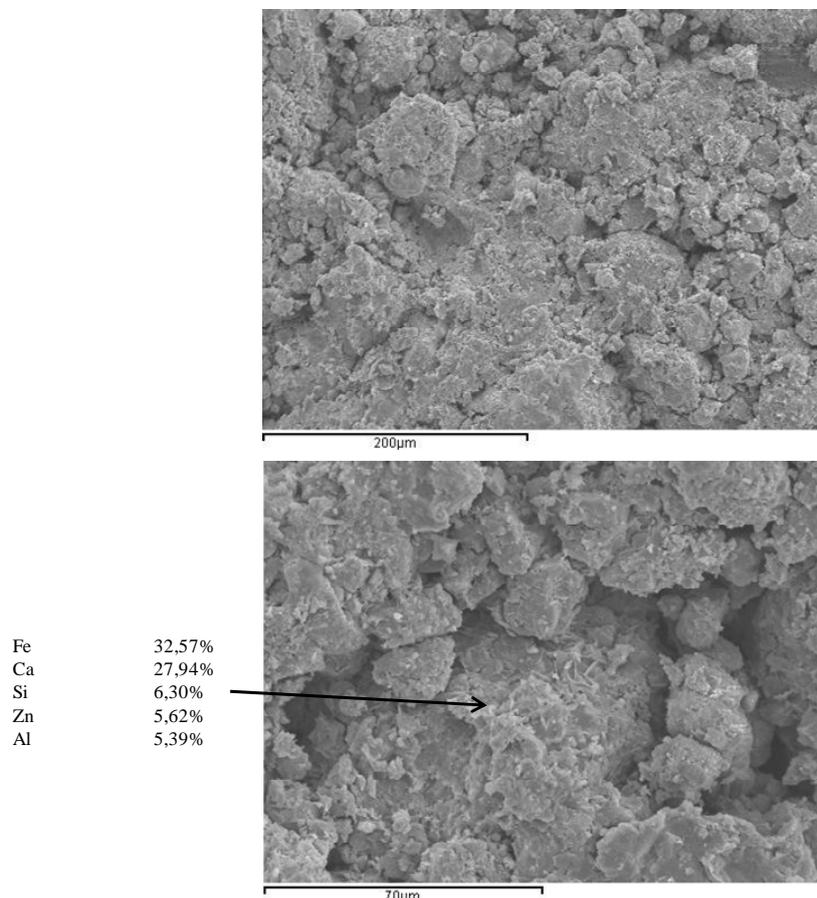


Figura 3.3. Caracterización microestructural de la escoria Waelz mediante análisis SEM

Se ha realizado un estudio de las muestras sometidas a ciclo térmico en mufla a diferentes temperaturas, entre 850 y 1050 °C, con el fin de observar el efecto de la temperatura en la composición mineralógica de la escoria Waelz, en el rango de temperatura de fabricación de materiales cerámicos basados en arcilla roja. Los resultados se muestran en la Figura 3.4. En la muestra sinterizada a 850 °C se ha producido, prácticamente en su totalidad, la transformación del óxido de hierro (FeO) en magnetita (Fe₃O₄). A temperaturas superiores, 1000 °C, se observa como probablemente el silicato de calcio (Ca₂SiO₄) se descompone en cuarzo (SiO₂) y óxido de calcio (CaO) apareciendo los picos a 1050 °C. Estos resultados están de acuerdo con los datos obtenidos de composición química.

En la Figura 3.5 se representan los resultados obtenidos del ensayo de microscopía de barrido (SEM) realizados en la pieza verde y en las muestras cocidas a diferentes temperaturas (850-1050 °C). La escoria Waelz verde muestra un amplio e irregular sistema poroso. La utilización de mayores temperaturas reduce la porosidad abierta en las piezas cocidas debido a la tensión superficial producida por la fase líquida. Esta tensión produce presión en los capilares lo que hace que las partículas se mantengan unidas (Romero et al., 2008). A pesar de que las piezas cocidas a 1000 °C muestran una buena resistencia y grado de sinterización, es a partir de 1050 °C cuando se observa el efecto a escala microscópica, las partículas de la escoria se unen formando una estructura compacta debido a la formación de la fase líquida.

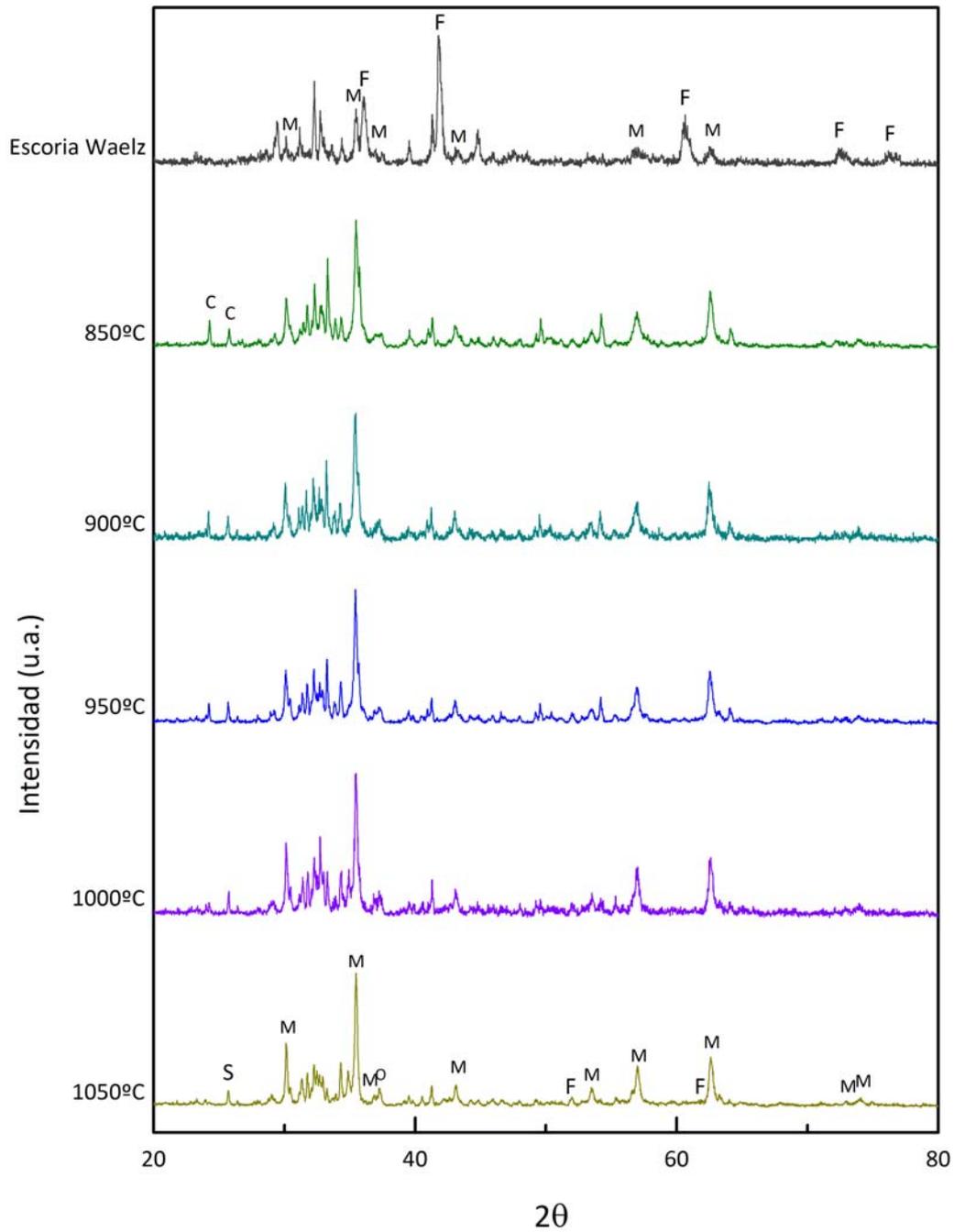


Figura 3.4. Caracterización mineralógica de la escoria Waelz con la temperatura mediante análisis DRX. M: magnetita (Fe_3O_4); F: wustita (FeO); C: silicato de calcio (Ca_2SiO_4); S: cuarzo (SiO_2); O: óxido de calcio (CaO)

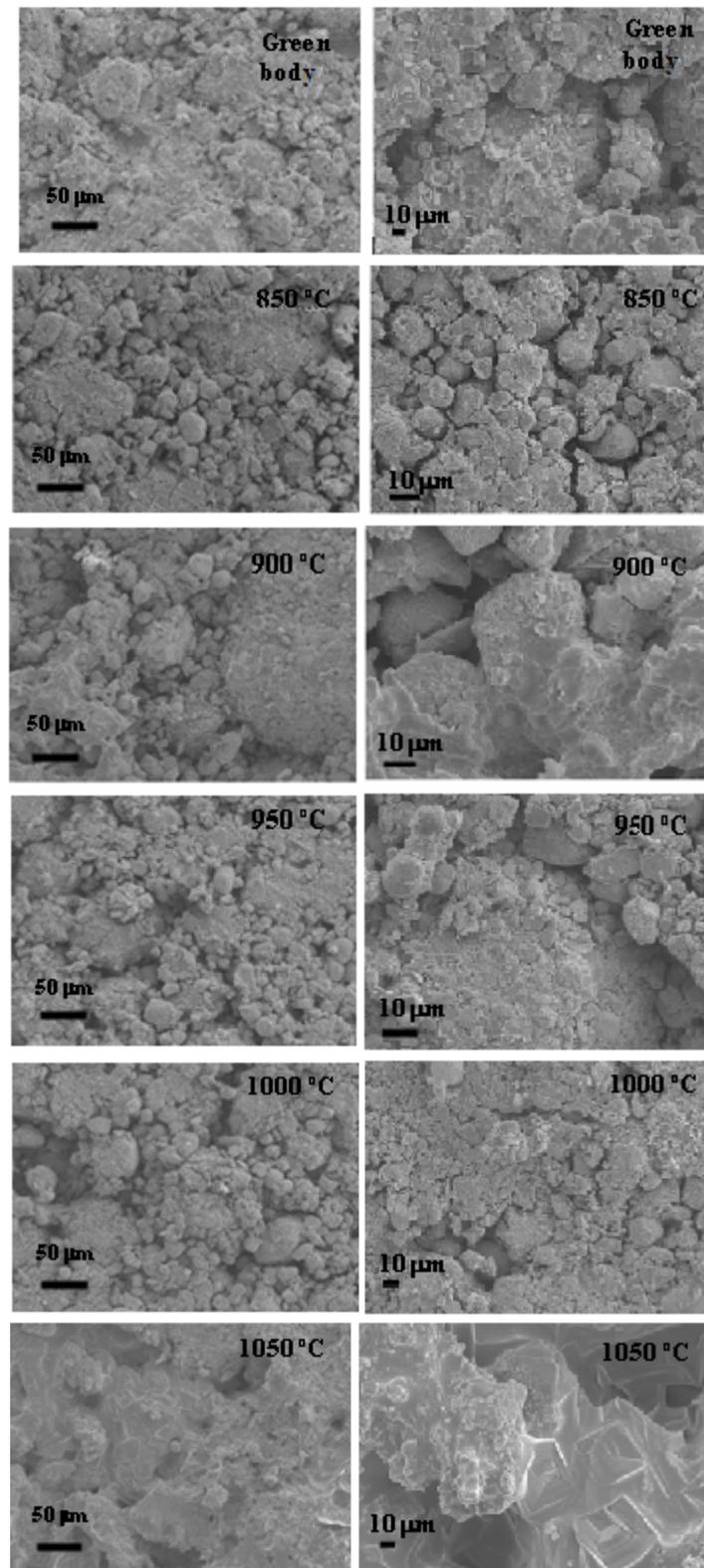


Figura 3.5. Caracterización microestructural de la escoria Waelz con la temperatura mediante análisis SEM

3.1.3. Comportamiento térmico

En la Figura 3.6 se muestra el termograma obtenido del análisis ATD/TG hasta una temperatura de 1050 °C en condiciones oxidantes, de la escoria Waelz donde se observa que su comportamiento con la temperatura sigue un proceso en tres etapas. Una primera pérdida de peso (< 0,2 %), de 40 a 100 °C, asociado a la pérdida del agua superficial. El segundo paso de 200 a 900 °C, con una ganancia de peso de 3,8 % acompañada con efectos exotérmicos con dos picos marcados a 600 °C y 740 °C. Este efecto puede ser debido a la oxidación de Fe(II) a Fe(III) que estaría corroborado por los resultados obtenidos de la DRX realizada a la muestra de escoria en verde y cocida a diferentes temperaturas y de otros compuestos de Fe(II) donde la ganancia de peso es importante (apartado 3.1.2), así como a la pérdida de peso obtenida en la caracterización química de la escoria (apartado 3.1.1) (de Pedro, 2005; Resoba, 1973). A temperaturas superiores a 950 °C y hasta 1050 °C, se observa una ligera pérdida de peso que puede ser debida a la liberación de los compuestos volátiles producidos durante el proceso térmico (Romero et al., 2008).

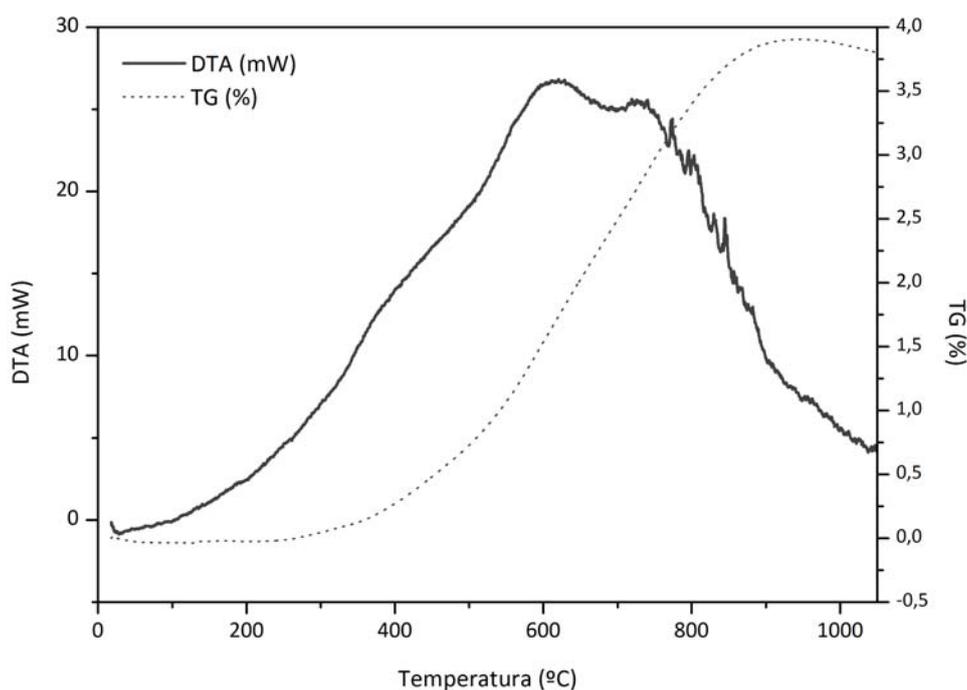


Figura 3.6. Caracterización térmica de la escoria Waelz mediante análisis ATD/TG

Con objeto de identificar este fenómeno, la reacción exotérmica entre 300 y 700 °C asociada a la ganancia de masa observada en el termograma de la escoria Waelz (Figura 3.6), se ha estudiado la estabilidad térmica mediante Termodifractometría de rayos X (TRX). Los resultados se muestran en la Figura 3.7. También se ha analizado la dependencia térmica de los picos monitores de las fases cristalinas wustita (FeO) y magnetita (Fe₃O₄) (Figura 3.8).

La Figura 3.7 muestra el termodifractograma (TRX) de la escoria Waelz donde se observan que los cambios termoestructurales a temperaturas similares que las comentadas en el termograma obtenido del ATD/TG. A excepción de la wustita (FeO), las fases cristalinas identificadas en la escoria Waelz no muestran cambios significativos en el rango de temperatura estudiado donde se produce la ganancia de peso. Con objeto de seguir el proceso de oxidación se realizó un estudio de la intensidad del pico monitor [(2 0 0) a $2\theta = 41,9^\circ$] de la wustita (FeO) y de la magnetita [(3 1 1) at $2\theta = 35,4^\circ$] como se puede observar en la Figura 3.8. Los resultados muestran que la estructura de la wustita (FeO) se mantiene hasta los 250 °C, en condiciones oxidantes, debido a que el pico permanece prácticamente sin cambios. La transformación de la wustita (FeO) en magnetita (Fe₃O₄) comienza alrededor de los 250 °C, como se puede observar con el decrecimiento del pico monitor de la wustita y el incremento del pico monitor de la magnetita, siendo este un proceso irreversible. Entre 350 y 700 °C se detecta una transición debido a la transformación parcial en magnetita (Fe₃O₄). Por encima de 750 °C, el pico monitor asociado a la wustita (FeO) desaparece, lo que significa que la oxidación está prácticamente completada. Estos resultados están avalados por los obtenidos del análisis de ATD/TG.

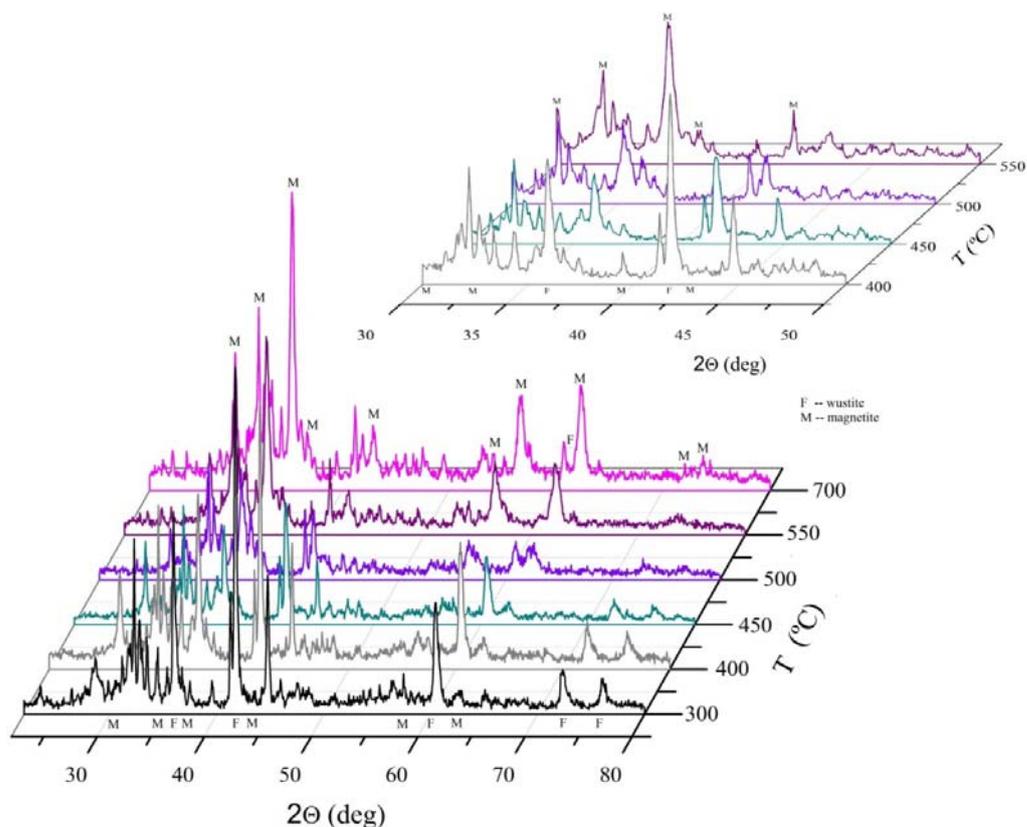


Figura 3.7. Caracterización mineralógica de la escoria Waelz con la temperatura mediante análisis TRX

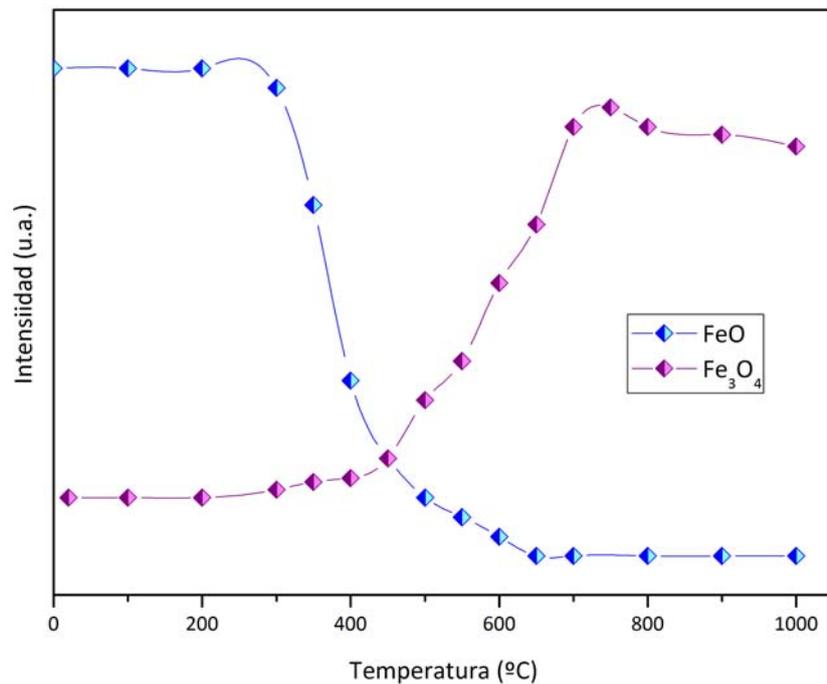


Figure 3.8. Intensidades de las reflexiones del FeO y la Fe₃O₄ con la temperatura

3.1.4. Propiedades físicas de las piezas de escoria Waelz cocidas

Para realizar el estudio del comportamiento de sinterización de la escoria Waelz se han realizado piezas a escala laboratorio, mediante prensado con 100 % de escoria Waelz. Grupos de estas piezas, mínimo 5 piezas por propiedad física medida, han sido cocidas en una mufla de laboratorio a diferentes temperaturas máximas entre 850 °C y 1050 °C, rango de temperaturas que abarca la principal producción de materiales cerámicos basados en arcilla cocida. Se ha relacionado la evolución de las fases mineralógicas, el aspecto visual y las propiedades físicas de las piezas cocidas con la temperatura.

3.1.4.1. Aspecto Visual

Las piezas cocidas producidas por debajo de 1000 °C muestran una sinterización incompleta debido a la presencia de pequeños fallos en la superficie (Figura 3.9 y Tabla 3.3). Las piezas cocidas por encima de 1000 °C no muestran ningún tipo de falta, sin embargo, a 1050 °C se observan marcas de pequeñas burbujas que pueden ser debidas a la dificultad de salida de los gases formados durante la cocción por un aumento de la viscosidad de la fase amorfa.

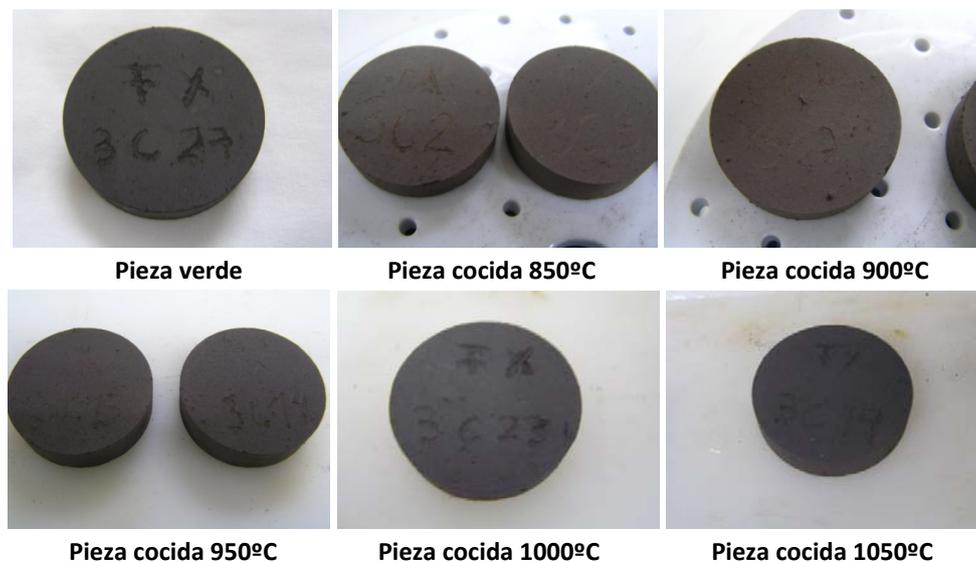


Figura 3.9. Aspecto visual de las piezas de escoria Waelz cocidas entre 850 y 1050°C

Tabla 3.3. Efecto del tratamiento térmico en la sinterización de las piezas de escoria Waelz

Temperatura de cocción (°C)	Apariencia	Color
850	Baja sinterización	Marrón
900	Baja sinterización	Marrón
950	Baja sinterización	Marrón
1000	Alta sinterización. Sin defectos	Negro
1050	Alta sinterización. Burbujas en la superficie	Negro

3.1.4.2. Propiedades físicas

Los resultados obtenidos para las propiedades físicas estudiadas: superficie específica BET, porosidad abierta, contracción, ganancia de peso y densidad bulk, estudiadas en función de la temperatura de cocción entre 850-1050 °C se muestran en la Figura 3.10.

La superficie específica BET y la porosidad abierta se ven reducidas al aumentar la temperatura máxima de cocción. La porosidad abierta presenta un mínimo valor, 13 %, a 900°C para incrementar a temperaturas superiores a 1000 °C. Los menores valores de porosidad abierta observados a mayores temperaturas de cocción indican que el proceso de sinterización viene marcado por el mecanismo de fase líquida debido a la formación de una fase cristalina (Romero et al., 2008; Lin et al., 2006). Estos resultados son avalados con las imágenes SEM.

Los resultados además muestran un incremento de la densidad bulk, alcanzando también un máximo de 2,8 g/cm³ a los 1000 °C, lo que supone una expansión y una ganancia de

peso a medida que se aumenta la temperatura. Incluso a mayores temperaturas, 1050°C, se produce un decremento de la densidad bulk que puede ser debido a la expansión que tiende a cerrar los poros y formar una mayor porosidad cerrada (Romero et al., 2008). La expansión y la ganancia de peso va acorde con los datos obtenidos de LOI en la composición química y del termograma (ATD/TG), mostrados en apartados anteriores (4.1 y 4.3). Ambos efectos pueden ser atribuidos a la transformación de fases, de la wustita (FeO) a la magnetita (Fe₃O₄) durante el proceso térmico, como se puede concluir del apartado 4.2, así como a la liberación de los gases encerrados. En la Figura 3.11 se puede observar la estructura cristalina de la wustita (FeO) y de la magnetita (Fe₃O₄). El parámetro de celda unidad de la magnetita (Fe₃O₄) es prácticamente el doble de la de la wustita (FeO). Por ello, el volumen de la celda unidad de la magnetita (Fe₃O₄) es casi ocho veces mayor que el de la wustita (FeO) (Fjellvag, 1996; Fleet, 1981).

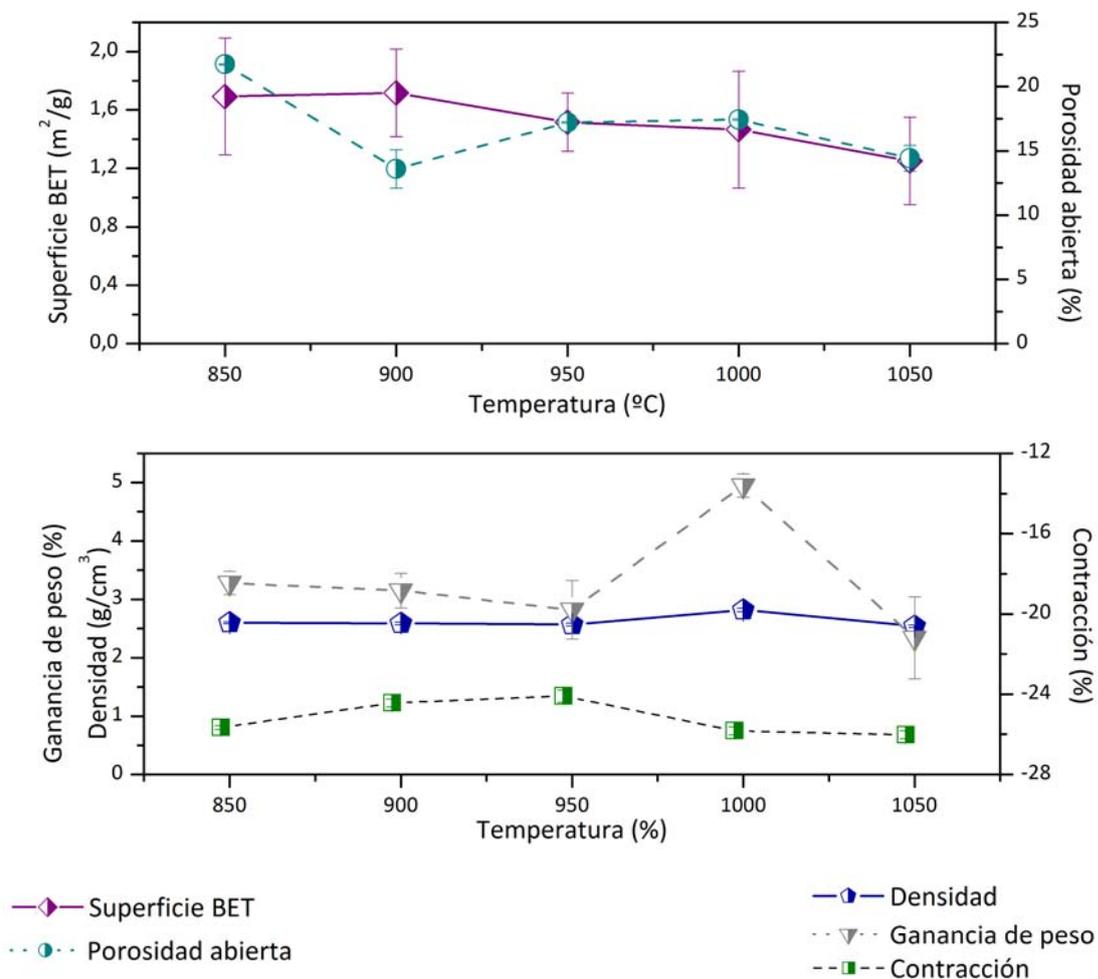


Figura 3.10. Caracterización tecnológica de la escoria Waelz con la temperatura

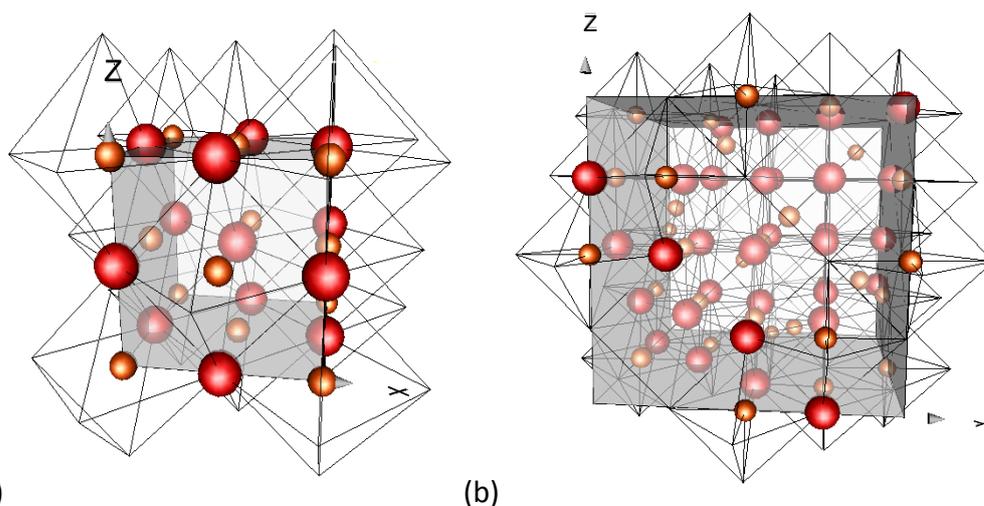


Figura 3.11. Estructura de la wustita (FeO) (a) y de la magnetita (Fe₃O₄) (b)

3.1.5. Comportamiento medioambiental

Para determinar y evaluar el comportamiento medioambiental de la escoria Waelz verde se ha tomado como referencia la normativa relativa a la deposición de residuos. Por lo que se han realizado los ensayos de lixiviación de equilibrio con dos relaciones L/S 2 y 10 (UNE EN 12457-1 y 2) (AENOR, 2002a) los cuales simulan el escenario de deposición en vertedero cerrado y abierto, respectivamente, haciendo un barrido por los elementos prioritarios marcados por la Directiva 2003/33/CE sobre la deposición de residuos en vertedero (UE, 2002a).

El comportamiento de lixiviación de la escoria Waelz ha sido estudiado en un trabajo previo (Barna et al., 2000). En este trabajo, se emplearon ensayos de lixiviación de tipo tanque a diferentes valores de pH del agente de lixiviación, pH estático y el ensayo de capacidad de neutralización (ANC). De este trabajo, se concluye que la solubilidad es el mecanismo controlante en la movilidad de los metales en el rango de pH estudiado (5-12), siendo los elementos críticos zinc, plomo y arsénico.

3.1.5.1. Caracterización de cumplimiento. Evaluación medioambiental

En la Tabla 3.4 se recogen los resultados obtenidos de la lixiviación de los elementos establecidos en la Directiva de Vertido. Se ha realizado el ensayo por triplicado tomando dos muestras representativas. Cadmio, níquel, mercurio, antimonio y selenio se encuentran por debajo de los límites de detección de los equipos empleados para su medición.

Los valores de pH muestran que independientemente de la relación Líquido/Sólido (L/S) el pH es fuertemente alcalino, superior a 12. Excepto el arsénico que permanece

prácticamente constante con la relación L/S, el resto de elementos presentan mayor concentración a relación L/S 10 que 2. Este efecto es muy acusado para el bario, el plomo, fluoruros y sulfatos. Los elementos que presentan una mayor movilidad son el plomo, cinc, bario, cloruros, y sulfatos.

En base al Catálogo Europeo de Residuos (UE, 2002b) que clasifica los materiales residuales en función del proceso productivo de donde proviene, la escoria Waelz es un residuo considerado no peligroso 10 05 01: residuos de proceso térmicos procedentes de la termometalurgia del zinc, concretamente, escorias de producción primera y secundaria. Por otro lado, la Consejería de Medioambiente del Gobierno del País Vasco en 2007, a través de la Autorización Ambiental Integrada de Befesa Zinc Aser determinó que la escoria Waelz es un residuo pero la insuficiente caracterización no permite establecer el carácter del mismo. Lo considera un residuo no peligroso que en determinadas circunstancias puede ser considerado potencialmente peligroso. Es por ello, que se establece un protocolo para el control de la escoria, así como una caracterización de la misma en base al proceso al cual va a ser introducido. Se establecen los test de lixiviación EP, el ensayo de ecotoxicidad y EN 12457-3, y el análisis en el eluato de: pH, conductividad y metales (As, Cd, Cr, Ni, Pb y Zn) (País Vasco, 2007).

En la Tabla 3.4 se incluyen los límites de vertido para los tres tipos de vertedero especificados en la Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a). En la tabla se han marcado con azul aquellos elementos que superan el límite de vertido para residuos inertes, de verde los que superan el límite de no peligrosos y de rojo los que superan el límite para vertedero de residuos peligrosos. La lixiviación de arsénico y cobre está por debajo del límite establecido para vertedero de residuos inertes. Varios elementos superan el límite de vertido para inertes: bario, cromo, molibdeno, níquel, zinc y los aniones: cloruros, fluoruros y sulfatos. De todos ellos, sólo bario y sulfatos, cuando el ensayo se lleva a cabo con relación L/S 10, supera el límite de vertido de residuos no peligrosos. De todos los elementos estudiados, sólo el plomo supera el límite de vertido para vertederos de residuos peligrosos.

Tabla 3.4. Caracterización medioambiental de las piezas de escoria Waelz mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2. Unidades mg/Kg

L/S (L/kg)	Límite de vertido Inertes		Límite de vertido No Peligrosos		Límite vertido Peligrosos			
	2	10	2	10	2	10		
As	0,011 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,1	0,5	0,4	2	6	25
Ba	1,01 ± 0,01	113,01 ± 0,22	7	20	30	100	100	300
Cd	-	-	0,03	0,04	0,6	1	3	5
Cr	0,32 ± 0,03	7,67 ± 0,61	0,2	0,5	4	10	25	70
Cu	0,14 ± 0,02	0,43 ± 0,32	0,9	2	25	50	50	100
Hg	-	-	0,003	0,01	0	0	0,5	2
Mo	2,68 ± 0,02	4,61 ± 0,41	0,3	0,5	5	10	20	30
Ni	0,21 ± 0,05	-	0,2	0,4	5	10	20	40
Pb	130,9 ± 0,16	608,7 ± 0,54	0,2	0,5	5	10	25	50
Sb	-	-	0,02	0,06	0,2	1	2	5
Se	-	-	0,06	0,1	0,4	1	4	7
Zn	2,28 ± 0,02	4,27 ± 0,42	2	4	25	50	90	200
Cl ⁻	1949,5 ± 0,04	9932,5 ± 0,54	550	800	10000	15000	17000	25000
F ⁻	16,5 ± 0,03	132,5 ± 0,47	4	10	60	150	200	500
SO ₄ ⁼	2896 ± 2,15	20950 ± 4,65	560	1000	10000	20000	25000	50000
pH	12,46 ± 0,15	12,25 ± 0,09	-	-	-	-	-	-

(-) Por debajo del límite de detección

3.1.5.2. Influencia de la temperatura en la lixiviación

Para estudiar la influencia de la temperatura sobre el comportamiento medioambiental de la escoria, se han realizado los ensayos de lixiviación de equilibrio, UNE EN 12457- 1 y 2, con dos relaciones L/S, 2 y 10, por duplicado, a las piezas cocidas a diferentes temperaturas, 850-1050 °C. Los elementos analizados son los que se recogen en la Decisión 2003/33/CE en la cual se establecen los límites de vertido para vertederos de residuos inertes, no peligrosos y peligrosos (UE, 2002a).

En la Figura 3.12 se recogen los datos medios de las dos réplicas de pH, potencial redox y conductividad de los eluatos obtenidos de cada ensayo. Los valores de pH se encuentran entre 11,75 y 12,00, no pudiéndose establecer una relación directa con la relación L/S ni con la temperatura. Sin embargo, tanto el potencial redox como la conductividad siguen una tendencia similar: ambas propiedades son mayores a menor relación L/S y disminuyen a medida que se aumenta la temperatura máxima de cocción. Estas diferencias posiblemente puedan ser explicadas en base de las diferentes condiciones reductoras en los ensayos de lixiviación a diferentes relaciones L/S. Los valores obtenidos de estos tres parámetros están en un rango característico de escorias metalúrgicas. Lógicamente, estos cambios de valores influyen en la lixiviación. A menores valores de potencial redox (L/S 10) mayor es la movilidad de los elementos, principalmente los asociados a compuestos de hierro, ya que dejan de ser estables (Van der Sloot et al., 2011).

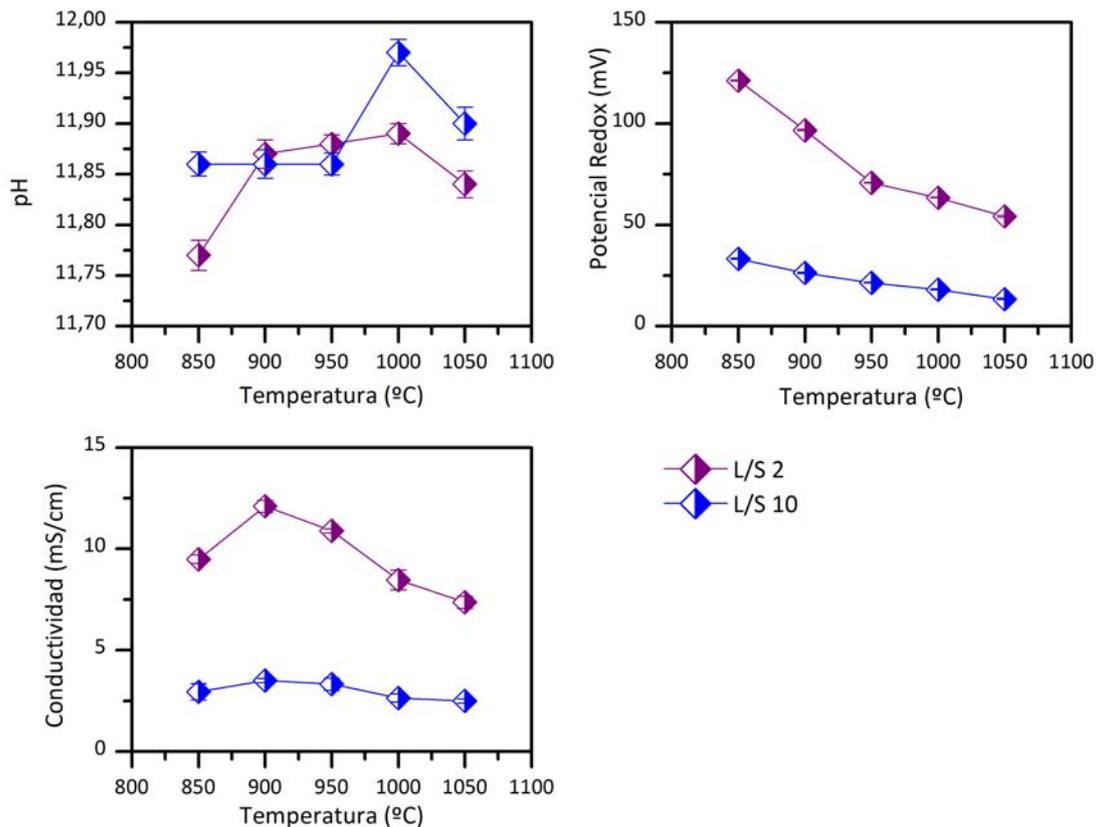


Figura 3.12. pH, conductividad y potencial redox de la escoria Waelz con la temperatura mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2

En las Tablas 3.5 y 3.6 se muestran los resultados de concentración media de las dos réplicas realizadas por ensayo de los elementos estudiados para ambas relaciones L/S. Además se han incluido los datos de la pieza verde para observar cómo afecta la temperatura a la lixiviación de los elementos considerados. La escoria Waelz utilizada durante el desarrollo de este trabajo de investigación presenta una alta movilidad de bario, cromo, molibdeno, níquel y zinc y los aniones: cloruros, fluoruros y sulfatos. El proceso térmico al que se somete la escoria permite reducir la movilidad de metales críticos como el zinc y el plomo hasta valores inferiores al límite de detección y no afecta a la lixiviación del arsénico. Por el contrario, oxianiones como cromo y molibdeno que presentaban una movilidad media en la escoria verde, al ser sometida a un proceso térmico en atmósfera oxidante, aumenta su lixiviación considerablemente.

En la Figura 3.13 se muestran los resultados de la movilidad de bario, cromo, molibdeno y zinc frente a la temperatura. Salvo el bario, que su lixiviación permanece prácticamente constante con la temperatura, los demás elementos muestran un comportamiento similar: la movilidad aumenta a bajas temperaturas, hasta 950 °C, disminuyendo a partir de 1000 °C. El **molibdeno** aumenta para temperaturas superiores a los 1000 °C.

La movilidad del **romo** aumenta con la temperatura hasta los 950 °C, por encima de los cuales ésta disminuye, mientras que no se puede establecer una relación directa entre la temperatura y la movilidad de molibdeno. En la bibliografía se muestra que estos oxianiones pueden ser adsorbidos en los óxidos de hierro de tipo amorfo que se presentan en muchos residuos de tipo alcalino (Van der Sloot et al., 2002). Además, se han estudiado los mecanismos de complejación de estos compuestos (Cornelis et al., 2008; Adell et al., 2007) así como la relación entre la superficie específica y los procesos de complejación para los molibdatos, MoO_4^- (McKenzie, 1983). En este trabajo, McKenzie concluye que cuanto menor es la superficie específica del material, mayor es la lixiviación de molibdeno. Este comportamiento se puede extrapolar también para el cromo. Esta puede ser una explicación a la movilidad de estos oxianiones en la escoria Waelz de este trabajo puesto que la superficie específica de la misma disminuye durante la cocción de 6,70 m²/g a 1,50 m²/g.

Además, se ha comprobado que oxianiones como **romo y molibdeno** pueden encontrarse en estado elemental (X^0) o hexavalente (X^{VI}) en residuos de tipo alcalino (Cornelis et al., 2008). La atmósfera reductora que se requiere en el proceso Waelz, así como la alta temperatura puede transformar el oxianión a su estado elemental y crear compuestos no-volátiles. Sin embargo, molibdeno y cromo puede reaccionar con calcio y hierro durante el proceso de cocción en atmósfera oxidante generando molibdatos y/o cromatos de calcio y/o hierro que son débilmente retenidos en la matriz (Hu et al., 2013; Hyks et al., 2009; Cornelis et al., 2008; Xu et al., 2008; Kirk et al., 2002; Reich et al., 2002; Paoletti, 2001).

Tabla 3.5. Caracterización medioambiental de la escoria Waelz con la temperatura mediante ensayo de lixiviación de cumplimiento con relación L/S 2 UNE-EN 12457-1. Unidades (mg/kg)

T (°C)	verde	850	900	950	1000	1050
As	0,011±0,01	-	-	-	-	-
Ba	1,01±0,01	0,09±0,03	0,09±0,01	0,12±0,02	0,11±0,01	0,15±0,03
Cd	-	-	-	-	-	-
Cr	0,32±0,03	104,5±0,02	133,61±0,04	216,54±0,04	145±0,03	133,05±0,03
Cu	0,14±0,02	-	-	-	-	-
Hg	-	-	-	-	-	-
Mo	2,68±0,02	44,5±0,04	46,41±0,03	64,27±0,05	46,27±0,02	65,80±0,03
Ni	0,206±0,05	-	-	-	-	-
Pb	130,98±0,16	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-
Zn	2,28±0,02	0,28±0,02	0,35±0,01	0,48±0,03	0,22±0,04	-

(-) Por debajo del límite de detección

Tabla 3.6. Caracterización medioambiental de la escoria Waelz con la temperatura mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento con relación L/S 10 UNE-EN 12457-2. Unidades (mg/kg)

T (°C)	verde	850	900	950	1000	1050
As	0,06±0,02	-	-	-	-	-
Ba	113,01±0,22	1,15±0,2	1,22±0,25	1,15±0,2	1,055±0,23	0,84±0,21
Cd	-	-	-	-	-	-
Cr	7,67±0,61	184,17±0,57	290,97±0,67	403,4±0,63	202,58±0,67	123,74±0,59
Cu	0,43±0,32	-	-	-	-	-
Hg	-	-	-	-	-	-
Mo	4,615±0,41	75,13±0,38	83,72±0,43	80,57±0,42	62,18±0,4	80,20±0,45
Ni	-	-	-	-	-	-
Pb	608,75±0,54	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-
Zn	4,275±0,42	0,355±0,05	0,91±0,04	0,81±0,04	0,655±0,04	-

(-) Por debajo del límite de detección

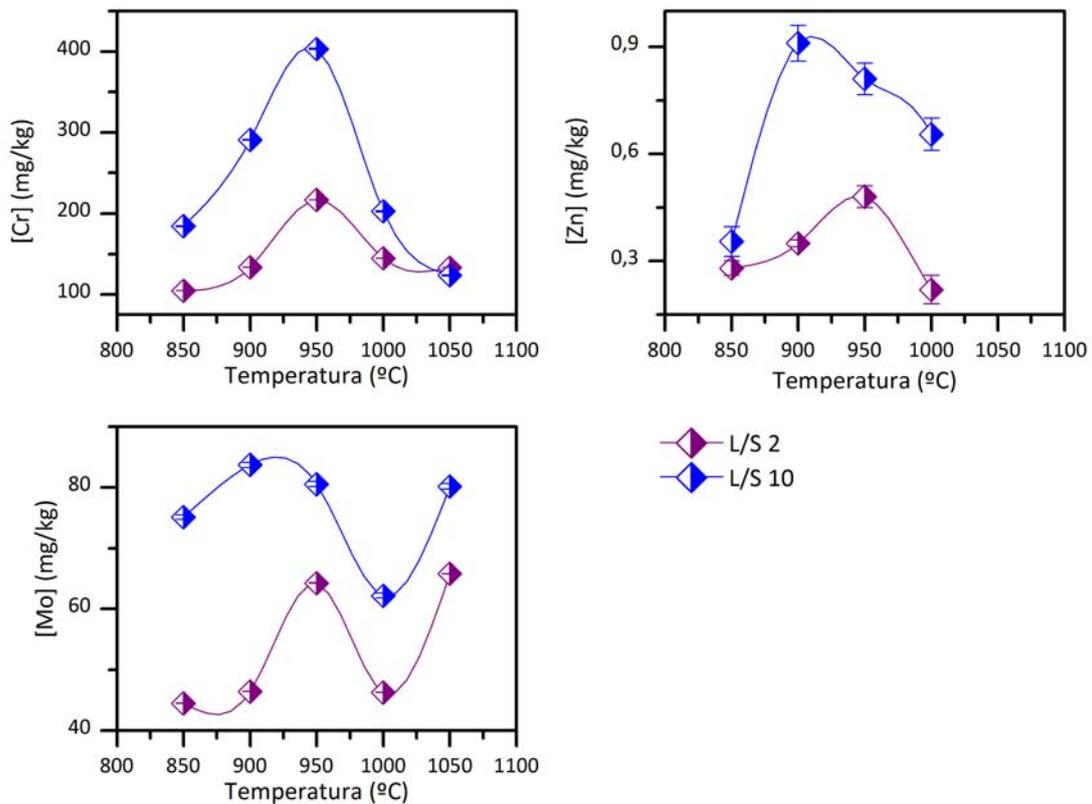


Figura 3.13. Caracterización medioambiental de la escoria Waelz con la temperatura mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2

3.2. MATERIA PRIMA TRADICIONAL: ARCILLAS

Se ha llevado a cabo la caracterización de las tres arcillas diferentes empleadas en el trabajo de investigación. En primer lugar una caracterización físico-química, seguida de un estudio del comportamiento térmico, así como una descripción de las fases cristalinas y el comportamiento medioambiental de las arcillas.

3.2.1. Caracterización físico-química

Para realizar la caracterización físico-química de las arcillas se han tomado tres muestras representativas de las mismas, de las cuales se ha determinado su distribución granulométrica, la superficie específica y la composición tanto en óxidos como en elementos minoritarios.

i) Granulometría

La distribución granulométrica de las arcillas se muestra en la Figura 3.14. Prácticamente la totalidad de la muestra presenta un tamaño de partícula inferior a 2 mm, a diferencia que la escoria Waelz utilizada cuya mayor aportación es de partículas con un diámetro entre 2 y 0,75 mm. Tanto la Arcilla J como la Arcilla U, presentan una distribución de tamaño de partícula similar. La Arcilla C es la que presenta mayor aportación de partículas por debajo de 0,063 mm, 68 %.

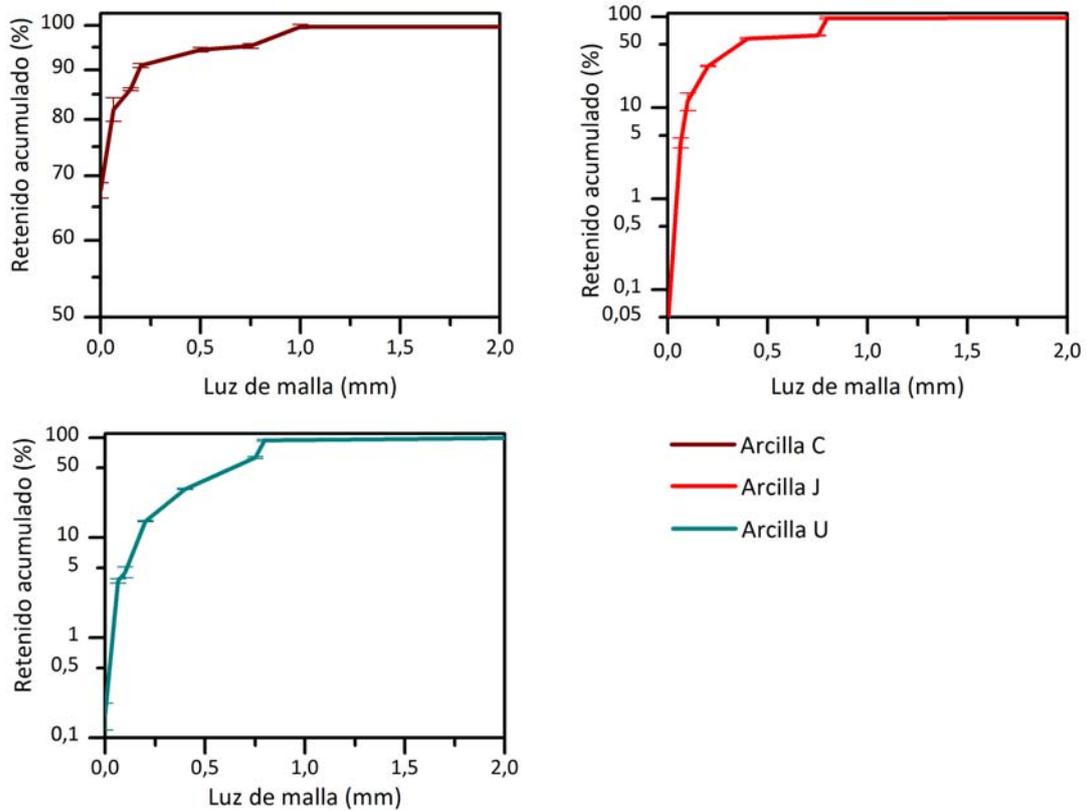


Figura 3.14. Distribución granulométrica de las tres arcillas usadas

ii) Superficie específica BET

En la Tabla 3.6 se recogen los datos obtenidos de Superficie específica BET. Como se puede observar, las arcillas utilizadas tienen una superficie específica BET similar. La superficie específica de la arcilla se encuentra entre 15 m²/g de la arcilla caolinítica y 300 m²/g arcilla de la montmorillonítica (Fernández M, 1999). Los valores obtenidos son bajos y cercanos a los de referencia de arcillas caoliníticas, valores adecuados para la realización de piezas cerámicas estructurales.

Tabla 3.6. Superficie específica BET de las arcillas

Muestra	Superficie Específica (m ² /g)
Arcilla C	17 ± 0,67
Arcilla J	16 ± 0,84
Arcilla U	18 ± 0,36

iii) Composición en óxidos y elementos minoritarios

Los resultados obtenidos tanto de composición en óxidos como de contenido total de elementos traza de las arcillas empleadas se presenta en la Tabla 3.7. La Arcilla C presenta un mayor contenido de sílice, cerca del 64 %, mientras que tanto la Arcilla J y la

Arcilla U no llegan al 50 %. En lo que respecta a los óxidos alcalinos ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) 3,59-3,73%, alúmina 14,81-17,68 % y otros óxidos traza, como TiO_2 y P_2O_5 , la composición es similar, no siendo así en cuanto a los óxidos alcalinotérreos ($\text{CaO}+\text{MgO}$), 1,74 % de la Arcilla C, 11,23 % de la Arcilla J y 7,54 % de la Arcilla U. La Arcilla C presenta una baja proporción de CaO (0,57 %) debido a que es una arcilla no calcárea. La escoria Waelz también aporta componentes característicos de las arcillas como SiO_2 8,97 %, Al_2O_3 2,91%, $\text{CaO}+\text{MgO}$ 23,14 %, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0,59 %. Otra diferencia significativa se encuentra en la pérdida de peso (LOI), 1,74 % de la Arcilla C, 11,23 % de la Arcilla J y 7,54 % de la Arcilla U, que puede ser debido al contenido tanto de agua superficial y de cristalización, materia orgánica y carbonatos que se desprenden al ser sometidas a temperatura. Debido al proceso productivo de partida de la escoria Waelz, ésta sufre una oxidación al someterla a un ciclo térmico oxidante que hace que la LOI a 1000 °C sea negativa. Los elementos minoritarios considerados se encuentran en muy pequeña proporción (<0,1%), salvo el azufre que varía entre 0,196 % en la Arcilla C a 0,377 % en la Arcilla J.

Tabla 3.7. Caracterización en óxidos y elementos traza de las arcillas

Óxidos (%)	Arcilla C	Arcilla J	Arcilla U
SiO_2	63,58	49,89	49,48
Al_2O_3	17,16	14,81	17,68
Fe_2O_3^*	6,06	5,02	5,72
MnO	0,072	0,07	0,03
MgO	0,97	1,92	1,46
CaO	0,57	9,31	6,08
Na_2O	0,63	0,7	0,67
K_2O	3,08	3,03	2,92
TiO_2	0,85	0,66	0,69
P_2O_5	0,12	0,12	0,09
LOI	6,03	13,34	11,98
Elementos minoritarios			
As	2,03E-03	1,8E-03	1,3E-03
Ba	0,06	0,045	0,051
Cd	2,5E-05	<5E-05	<6E-06
Cr	3,36E-03	8,6E-03	8,8E-03
Cu	2,21E-03	3,5E-03	2,1E-03
Mo	1,1E-04	<2E-04	<3E-04
Ni	3,24E-03	3,8E-03	4,6E-03
Pb	2,42E-03	2,3E-03	2,6E-03
S	0,20	0,38	0,36
Zn	0,016	0,010	0,012

* Contenido en Fe expresado como Fe_2O_3

En la Figura 3.15 se ha representado en un diagrama triangular las tres arcillas empleadas diferenciándolas por su composición en óxidos. Por un lado se representa la relación sílice/alúmina, los óxidos alcalinos y los alcalinotérreos. La Arcilla C presenta una mayor proporción de sílice que las demás arcillas mientras que su contenido en óxidos de alcalinotérreos es significativamente menor, sin embargo presenta mayor proporción de óxidos alcalinos. En cuanto a la Arcilla J y Arcilla U, ambas presentan una menor proporción de sílice que la Arcilla C. La Arcilla J presenta mayor proporción de óxidos de alcalinotérreos mientras que en la Arcilla U predominan los componentes alcalinos. Tanto la composición química como las fases mineralógicas determinan su comportamiento térmico. Por lo tanto en base a ellas se establece la temperatura mínima de sinterización de la arcilla que será la temperatura máxima del ciclo de cocción.

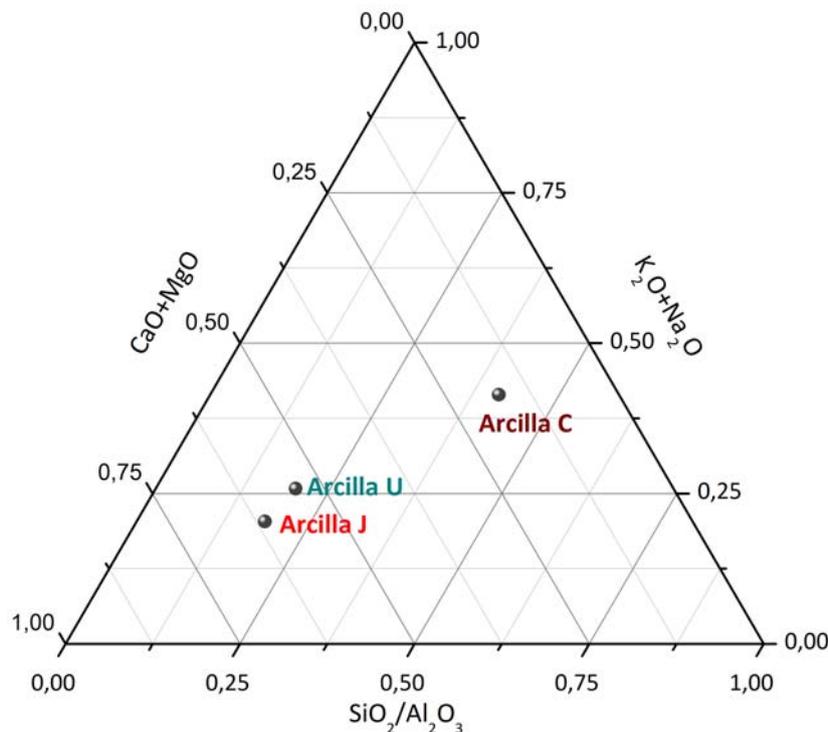


Figura 3.15. Caracterización en óxidos mayoritarios de las arcillas empleadas

3.2.2. Caracterización mineralógica

Los difractogramas con las fases cristalinas presentes en las arcillas empleadas se muestran en la Figura 3.16. Como se puede observar, las tres arcillas presentan cuarzo, hematita e illita. El elevado contenido de sílice que presenta la Arcilla C se pone de manifiesto en la determinación de fases presentando cuarzo como mayoritario y silicatos, tales como ortoclasa y moscovita. En cambio en la escoria Waelz, se encuentra silicato de calcio como fase mayoritaria. Arcilla J y Arcilla U presentan montmorillonita y calcita entre sus fases, esta última debido a la presencia de óxido de calcio en las mismas.

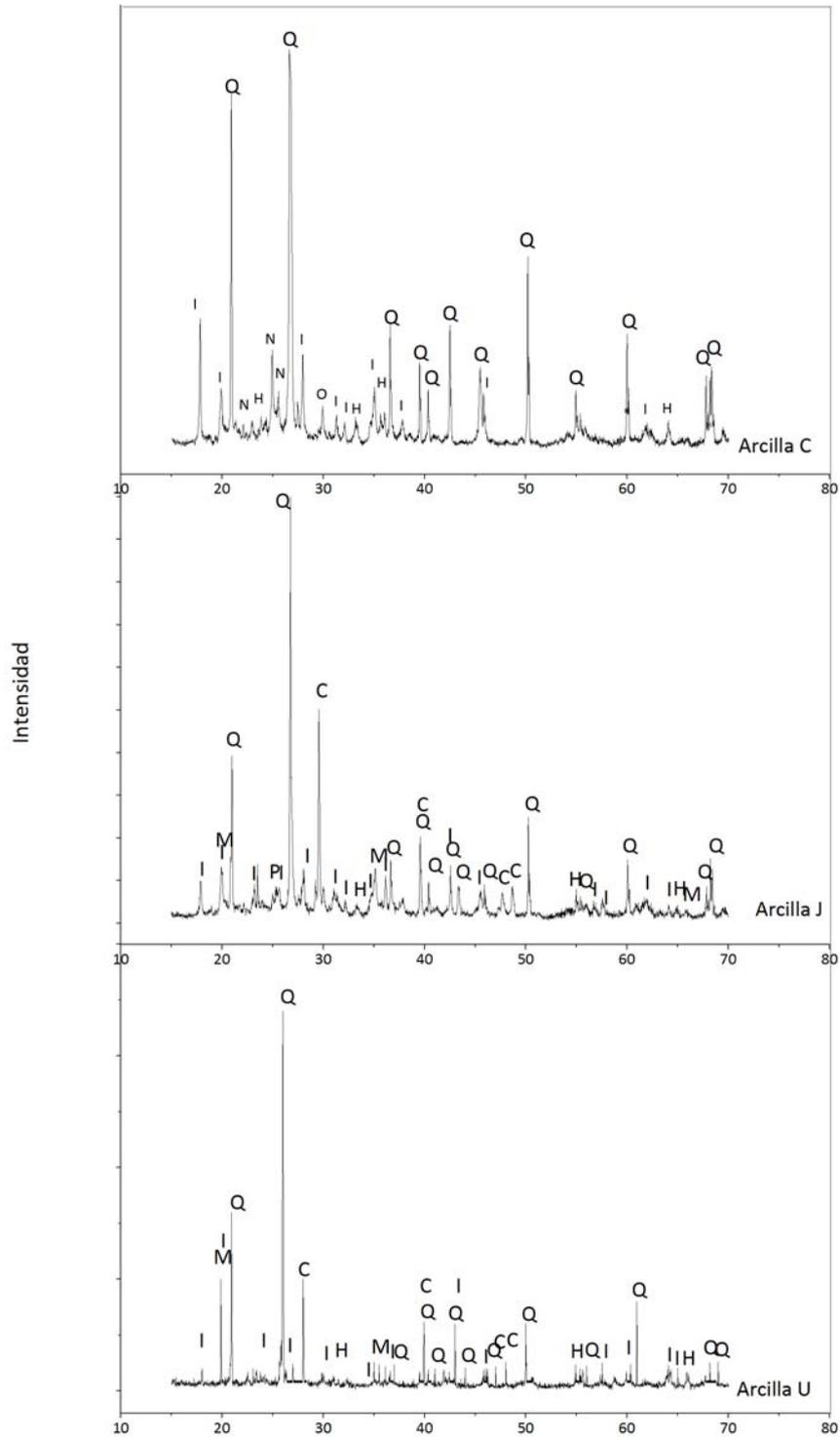


Figura 3.16. Caracterización mineralógica de las arcillas mediante análisis DRX. Q: cuarzo (SiO_2); I: illita; N: moscovita; H: hematita; O: ortoclasa; P: óxido de cromo y potasio; C: calcita; M: montmorillonita

3.2.3. Caracterización térmica

Los termogramas resultantes de los análisis de termogravimétricos asociados al análisis térmico diferencial (ATD/TG) de las arcillas se pueden observar en la Figura 3.17. Al igual que en la escoria Waelz, se observan tres efectos con la temperatura aunque no del mismo tipo puesto que el análisis térmico constata que se produce una oxidación de la escoria Waelz, mientras que en las arcillas siempre se producen pérdidas de peso asociadas a las transformaciones químicas. En las tres arcillas se puede apreciar tres efectos con la temperatura. Entre 90 y 100 °C, se produce la eliminación del agua superficial asociada a una reacción endotérmica, siendo más marcado para la Arcilla J. A temperaturas entre 300-500 °C se observa una pérdida de peso que puede ser asociada a la combustión de la materia orgánica asociada a una reacción exotérmica. Seguido de la pérdida del agua de cristalización, a 600 °C, efecto que se encuentra asociado a una reacción endotérmica. Por último, entre 700 y 800 °C aparece un pico endotérmico acompañado de una pérdida de peso que puede ser debido a la descomposición térmica de los carbonatos de alcalinos y alcalinotérreos. Este último efecto, es visible solamente en la Arcilla J y la Arcilla U; la Arcilla C presenta una pérdida de peso paulatina a partir de 600 °C. Esta diferencia de comportamiento está corroborada por la menor composición de óxidos alcalinotérreos (CaO+MgO) de la Arcilla C.

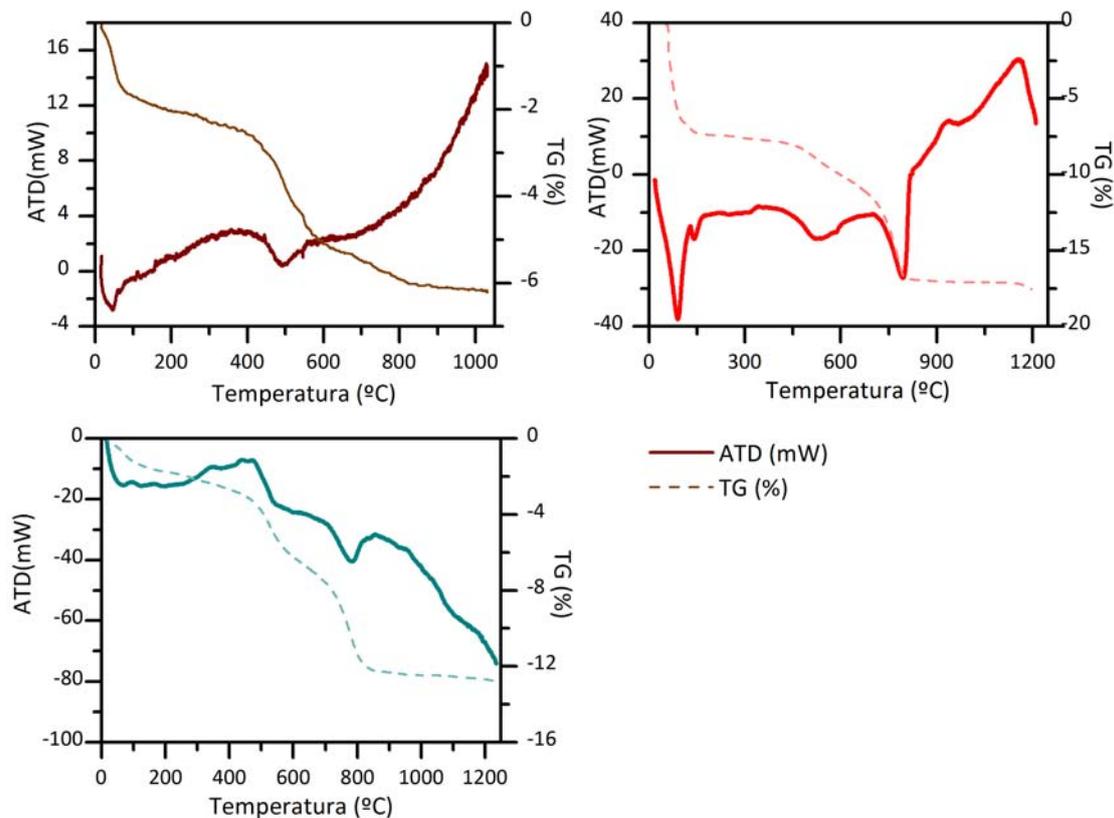


Figura 3.17. Caracterización térmica de las arcillas mediante análisis ATD/TG

3.2.4. Comportamiento medioambiental

Para el estudio del comportamiento medioambiental de las arcillas se han realizado los ensayos de lixiviación de equilibrio (UNE-EN 12457- 1 y 2) (AENOR, 2002a), haciendo un barrido por los elementos prioritarios marcados por la Directiva 2003/33/CE (UE, 2002a) sobre la deposición de residuos en vertedero.

Como se observa en la Tabla 3.8, el pH de los eluatos producidos en los ensayos de equilibrio realizados a las muestras de arcilla es similar, variando entre 6,90 y 7,62. Los componentes aniónicos, cabe destacar fluoruros y sulfatos, de las arcillas se movilizan en mayor proporción que los componentes catiónicos estudiados. Esto puede ser debido a que los aniones se encuentran formando sales alcalinas y alcalinotérreas que son solubles en agua. Si lo comparamos con el límite de vertido, en principio la arcilla está exenta de realización para su vertido y se considera inerte, pero los aniones, sulfatos en mayor medida y cloruros y fluoruros puntualmente en la Arcilla C, superan el límite establecido para vertedero de residuos inertes.

Tabla 3.8. Caracterización medioambiental de las arcillas mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2. Unidades mg/kg

L/S (L/kg)	Arcilla C		Arcilla J		Arcilla U		Límite de vertido I		Límite de vertido NP	
	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10
As	0,008 ± 0,02	0,05 ± 0,003	-	-	-	-	0,1	0,5	0,4	2
Ba	-	0,73 ± 0,04	-	0,41 ± 0,02	-	-	7	20	30	100
Cd	-	-	-	-	-	-	0,03	0,04	0,6	1
Cr	-	-	-	-	-	-	0,2	0,5	4	10
Cu	-	-	-	-	-	-	0,9	2	25	50
Hg	-	-	-	-	-	-	0,003	0,01	0	0
Mo	-	-	-	-	-	-	0,3	0,5	5	10
Ni	-	-	-	-	-	-	0,2	0,4	5	10
Pb	-	-	-	-	-	-	0,2	0,5	5	10
Sb	-	-	-	-	-	-	0,02	0,06	0,2	1
Se	-	-	-	-	-	-	0,06	0,1	0,4	1
Zn	1,23 ± 0,08	4,54 ± 0,05	1,59 ± 0,03	0,81 ± 0,008	0,16 ± 0,005	0,68 ± 0,003	2	4	25	50
Cl ⁻	332,2 ± 0,3	1729,5 ± 0,2	193,5 ± 0,8	697,1 ± 0,6	15,0 ± 0,8	35,4 ± 0,2	550	800	10000	15000
F ⁻	10,1 ± 0,04	37,5 ± 0,03	1,74 ± 0,02	8,1 ± 0,04	2,93 ± 0,02	6,9 ± 0,01	4	10	60	150
SO ₄ ⁼	435,2 ± 0,4	9,5 ± 0,3	3778 ± 0,5	17457 ± 0,7	1721 ± 0,9	1847 ± 0,3	560	1000	10000	20000
pH	7,21 ± 0,11	7,62 ± 0,17	6,90 ± 0,13	7,10 ± 0,10	7,56 ± 0,12	7,52 ± 0,15	-	-	-	-

(-) Por debajo del límite de detección

3.3. ADITIVOS RESIDUALES: ARENA DE FUNDICIÓN Y PASTA DE PAPEL

Los aditivos, arena de fundición y pasta de papel, se emplean en procesos cerámicos industriales con dos objetivos diferentes. En el caso de las arena de fundición, éstas son empleadas por su carácter desengrasante, que favorecen el corte a cizalla del ladrillo cerámico; sin embargo, la pasta de papel se emplea como agente porógeno con la ventaja de no dejar ceniza en el poro formado (Sutcu y Akkurt, 2010; Demir, 2008).

3.3.1. Caracterización físico-química

Para la caracterización física de las materias primas alternativas se han tomado nuevamente tres muestras representativas de las cuales se ha estudiado la composición granulométrica y la superficie específica BET. Ambas propiedades tienen importancia en la etapa de secado y en la consecución de piezas con una resistencia mecánica adecuada.

i) Granulometría

En las Figuras 3.18 se muestra la distribución granulométrica de la arena de fundición y de la pasta de papel, respectivamente. La caracterización es muy diferente para los dos materiales: mientras que la arena tiene una distribución similar a las arcillas, con prácticamente la totalidad de las mismas por debajo de 2 mm, la pasta de papel presenta alrededor de un 50 % por encima de 2 mm. Por ello, a la hora de introducirlo dentro del material cerámico se debe proceder a un tamizado y/o molido para dejarlo en un tamaño aceptable dentro del proceso.

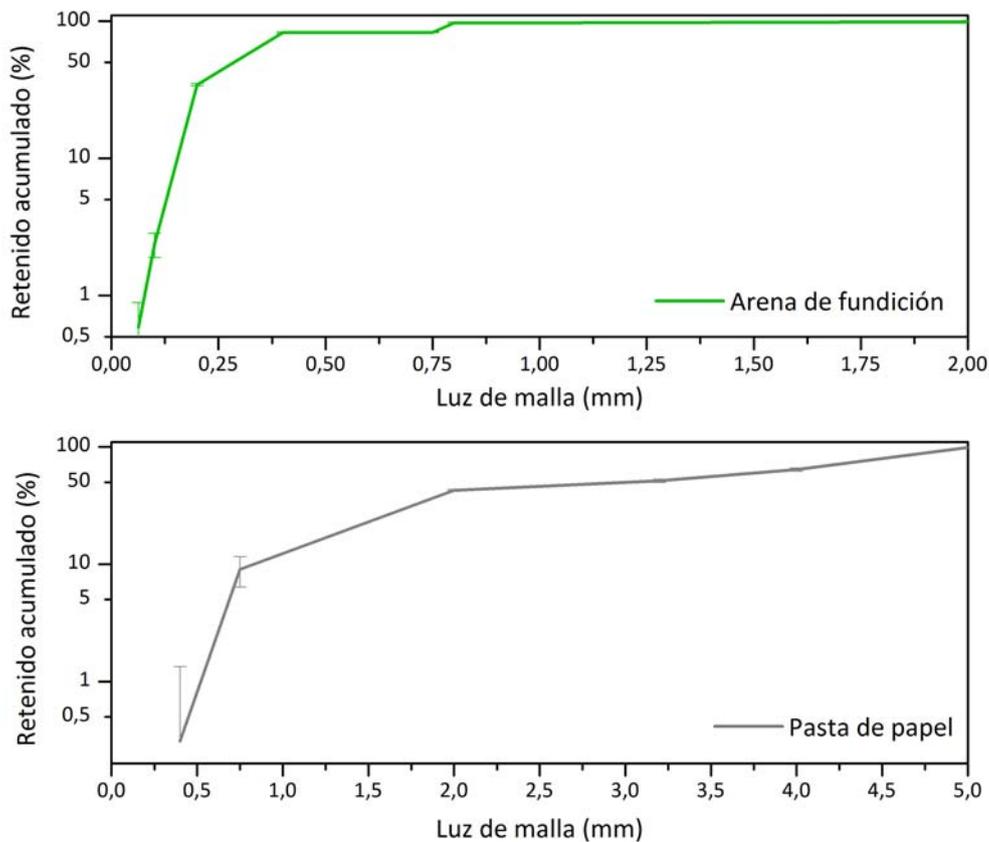


Figura 3.18. Distribución granulométrica de arena de fundición residual y pasta de papel

ii) Superficie específica BET

Los valores de superficie específica BET obtenidos para las materias primas alternativas empleadas se muestran en la Tabla 3.9. En ambos casos, la superficie específica BET es menor que la de la escoria Waelz ($7 \text{ m}^2/\text{g}$) y por lo tanto, menor que las arcillas ($16\text{-}18 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabla 3.9. Superficie específica de los aditivos empleados

Muestra	Superficie Específica (m^2/g)
Arena Verdes J	$3 \pm 0,62$
Pasta de papel	$6 \pm 0,49$

iii) Composición en óxidos y elementos minoritarios

En la Tabla 3.10 se muestran los resultados de la composición de óxidos mayoritarios y de elementos minoritarios de las materias primas alternativas, arena de fundición y pasta de papel. Como cabía esperar, la mayor parte de la arena de fundición es sílice $83,38 \%$, presentando proporciones significativas de alúmina $7,31 \%$ y óxidos alcalinos $4,60 \%$. En

cambio, la pasta de papel, presenta óxido de calcio 27,87 % y sílice 10,73 % como componentes mayoritarios. Las pérdidas de peso durante la cocción (LOI) son muy diferentes en ambos residuos, siendo más del 50 % en el caso de la pasta de papel y de un 2,7 % en la arena de fundición residual. En cuanto a los elementos minoritarios, el cromo en la arena es el que se presenta en mayor proporción 0,3 % debido al proceso del que proviene, en la pasta de papel los elementos el azufre con un aporte de 0,138 % es el más abundante, debido a su utilización en los procesos de obtención de papel.

Tabla 3.10. Caracterización en óxidos y elementos traza de la arena de fundición y de pasta de papel

Óxidos (%)	Arena de fundición	Pasta de papel
SiO ₂	83,38	10,73
Al ₂ O ₃	7,31	6,71
Fe ₂ O ₃ (T)	1,6	0,44
MnO	0,03	0,02
MgO	0,46	1,6
CaO	0,71	25,87
Na ₂ O	0,78	0,16
K ₂ O	3,82	0,16
TiO ₂	0,105	0,206
P ₂ O ₅	0,06	0,09
LOI	2,67	52,37
Elementos minoritarios		
As	2E-04	2E-04
Ba	0,0529	0,0148
Cd	<5E-04	<6E-04
Cr	0,307	6,5E-03
Cu	0,002	0,0237
Mo	<2E-04	<3E-04
Ni	0,011	3E-03
Pb	8E-03	6,4E-03
S	0,034	0,138
Zn	0,0105	0,0134

* Contenido en Fe expresado como Fe₂O₃

3.3.2. Caracterización mineralógica

Sólo se ha realizado el difractograma de arena de fundición residual puesto que la pasta de papel, al someterse al ciclo térmico, se calcina sin dejar restos en la matriz cerámica y por lo tanto no afecta a la cristalización de los minerales después del ciclo de cocción.

En la Figura 3.19 se puede observar el resultado del ensayo. El componente mayoritario de la arena de fundición es la sílice y ésta se encuentra en forma de cuarzo, además, de manera minoritaria podemos encontrar la sílice en otras fases como ortoclase, microclina y aortoclase. Mientras que en la escoria Waelz se encuentra formando parte del silicato

de calcio y en las arcillas como cuarzo, ortoclasa y moscovita en la arcilla con mayor composición en sílice, la Arcilla C.

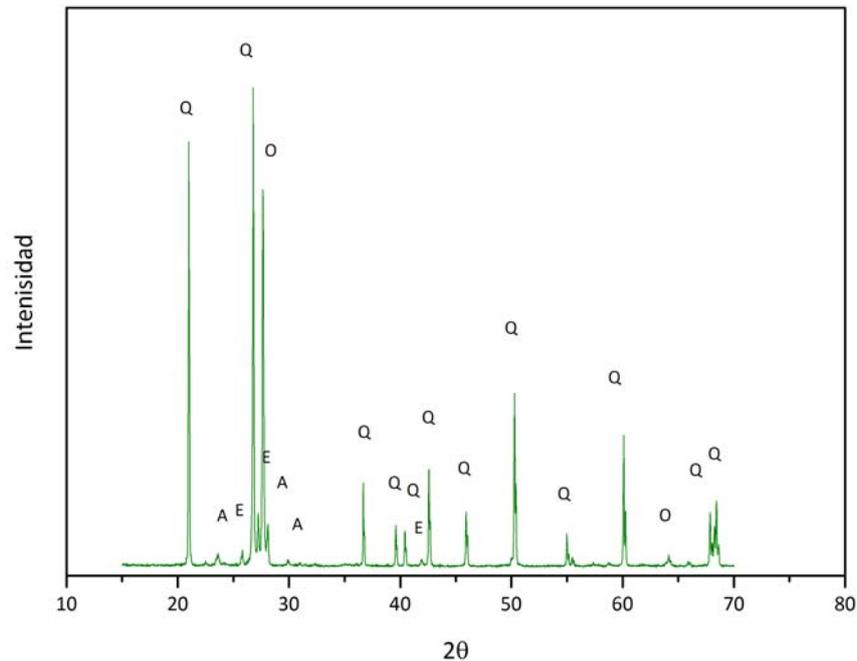


Figura 3.19. Caracterización mineralógica de la arena de fundición mediante análisis DRX. E: microclina; Q: cuarzo; A: aorthoclasa; O: ortoclasa

3.3.3. Caracterización térmica

En la Figura 3.20 se representa el termograma de la arena de función. A 100 °C se observa un pico endotérmico asociado a una ligera pérdida de masa debida a la eliminación del contenido de humedad. El pico exotérmico que se refleja a 500 °C se debe a la descomposición de los compuestos orgánicos, y es el que lleva asociada prácticamente la totalidad de la pérdida de peso sufrida por la arena de fundición con la temperatura.

El termograma de la pasta de papel que se puede observar en la Figura 3.22 es característico de materiales lignocelulósicos. La pérdida de peso observada en el entorno a los 100 °C es baja (3,6 %), mostrando un bajo contenido en humedad en la muestra. En el área limitada entre 350-500 °C la pérdida de peso es debido a la degradación térmica de los componentes lignocelulósicos: hemicelulosa, celulosa y lignina. La tercera zona de pérdida de peso producida alrededor de 800 °C corresponde a la descomposición del carbonato de calcio, que está presente en altas concentraciones en la muestra, de acuerdo con los datos de composición mostrados en la Tabla 3.12. La pérdida de peso a 900 °C fue del 51,3 %, similar a los valores obtenidos mediante LOI.

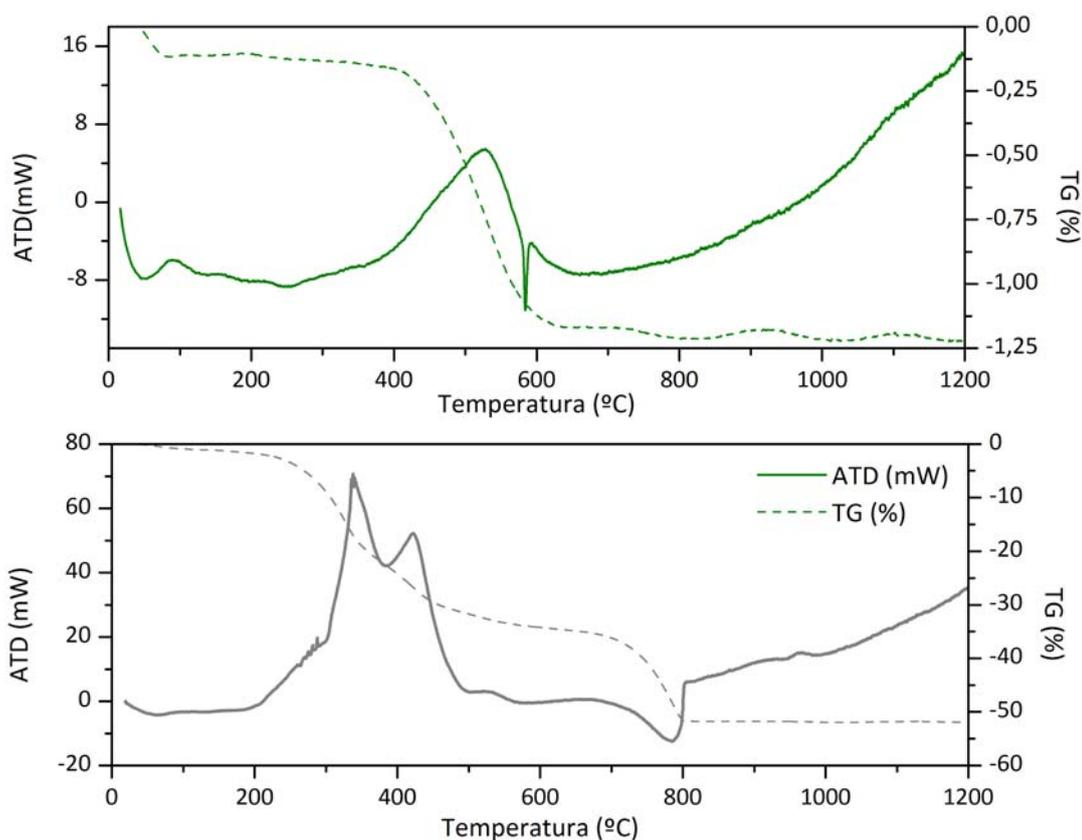


Figura 3.20. Caracterización térmica de la arena de fundición residual y de la pasta de papel mediante análisis ATD/TG

3.3.4. Comportamiento medioambiental

Para el estudio del comportamiento medioambiental de los aditivos se han realizado los ensayos de lixiviación de equilibrio (UNE-EN 12457- 1 y 2) (AENOR, 2002a), haciendo un barrido por los elementos prioritarios marcados por la Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a) sobre la deposición de residuos en vertedero.

En la Tabla 3.11 se recogen los resultados obtenidos de los elementos analizados, así como el pH. El pH de ambos materiales en los ensayos de equilibrio es básico, siendo más alto en el caso de las arena de fundición residual, 8,21-8,50, siendo un punto menor en el caso de la pasta de papel. Los elementos aniónicos, cloruros y sulfatos, presentan una movilidad más acusada que los componentes catiónicos, de hecho la mayoría de los cationes se encuentran por debajo del límite de detección de los equipos empleados para el análisis. Esto puede ser debido al hecho de que los aniones estén formando sales de alcalinos y/o alcalinotérreos que presentan una alta solubilidad en agua. Nuevamente, igual que para la escoria Waelz y las arcillas se ha comparado con los valores límite establecidos por la Decisión 2033/33/CE (UE, 2002a) relativa a la admisión de residuos en vertedero se observa que ambos materiales no presentan ningún problema en su

deposición en vertedero de residuos inertes, a diferencia con la escoria Waelz, con varios elementos por encima del límite, y las arcillas cuyos compuestos aniónicos se movilizan debido que a forman compuestos solubles en agua.

Tabla 3.11. Caracterización medioambiental de la arena de fundición y la pasta de papel mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2. Unidades mg/Kg. Límite de vertido en Inertes, No peligrosos y Peligrosos

L/S (l/kg)	Arena de fundición		Pasta de papel	Límite de vertido Inertes		Límite de vertido NP	
	2	10	10	2	10	2	10
As	-	-	-	0,1	0,5	0,4	2
Ba	0,08 ± 0,04	0,77 ± 0,02	0,37 ± 0,01	7	20	30	100
Cd	-	-	-	0,03	0,04	0,6	1
Cr	-	-	-	0,2	0,5	4	10
Cu	-	-	-	0,9	2	25	50
Hg	-	-	-	0,003	0,01	0	0
Mo	-	-	-	0,3	0,5	5	10
Ni	0,17 ± 0,02	-	-	0,2	0,4	5	10
Pb	-	-	-	0,2	0,5	5	10
Sb	-	-	-	0,02	0,06	0,2	1
Se	-	-	-	0,06	0,1	0,4	1
Zn	0,29 ± 0,05	0,73 ± 0,02	1,43 ± 0,02	2	4	25	50
Cl ⁻	92,4 ± 0,2	344,7 ± 0,7	92,4 ± 0,4	550	800	10000	15000
F ⁻	3,23 ± 0,02	4,95 ± 0,02	3,23 ± 0,05	4	10	60	150
SO ₄ ⁼	392,4 ± 0,4	649,1 ± 0,5	392,4 ± 0,7	560	1000	10000	20000
pH	8,21 ± 0,13	8,50 ± 0,15	8,21 ± 0,21	-	-	-	-

(-) Por debajo del límite de detección

3.4. CONCLUSIONES

De la caracterización de la **escoria Waelz** así como de las piezas de escoria Waelz cocidas en el rango de temperatura 850-1050 °C se puede concluir:

- ∞ La escoria Waelz es un subproducto multicomponente en el cual el óxido de hierro, de calcio y de silicio contribuyen en más del 75 % de su composición. Presenta cantidades significativas de compuestos considerados como modificadores de red (FeO, CaO y MgO) que incrementan la cantidad de fase líquida y disminuyen su viscosidad favoreciendo tanto la sinterización como la densificación de la muestra. La composición no se ve afectada por la temperatura en el rango estudiado. La escoria Waelz verde presenta valores negativos de LOI, mientras que son positivos en el caso de las piezas cocidas. Esto indica que se produce la oxidación completa de la escoria a temperaturas inferiores a 850 °C y los compuestos volátiles son liberados.
 - ∞ Los análisis de difracción de rayos X muestran que wustita (FeO), silicato de calcio (Ca_2SiO_4), óxido combinado de calcio y hierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CaO}_2)$), magnetita (Fe_3O_4) y cal (CaO) son las principales fases cristalinas de la escoria Waelz en verde. El proceso térmico oxida la wustita en magnetita por debajo de 850 °C y el silicato de calcio se descompone en SiO_2 y CaO entre 1000 y 1050 °C.
 - ∞ Los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico asociado al análisis térmico diferencial muestran una reacción exotérmica predominante que transforma Fe(II) en (Fe(III) entre 200 y 900 °C y la pérdida de peso debido a la liberación de los gases formados. Este efecto ha sido confirmado por el análisis de termodifractometría que muestra que la oxidación de wustita en magnetita comienza a 250 °C y finaliza a 750°C.
 - ∞ El aspecto visual de las piezas de escoria Waelz muestra que el proceso de sinterización comienza entre 950 °C y 1000 °C. El proceso térmico produce un aumento de volumen y peso de la misma como consecuencia de la oxidación de la wustita, así como una disminución en la superficie específica y la porosidad abierta. Esto puede ser debido a que el proceso de sinterización se produce mediante la formación de la fase líquida que posteriormente da lugar a fase cristalina. Estos resultados han sido corroborados mediante microscopía electrónica de barrido.
-

- ∞ La escoria Waelz verde presenta una alta movilidad de bario, cromo, molibdeno, níquel, zinc y los aniones: cloruros, fluoruros y sulfatos, superando el límite de vertido para residuos inertes. De ellos, sólo bario y sulfatos con L/S 10, supera el límite de vertido de residuos no peligrosos. El plomo, con L/S 10, supera el límite establecido para su deposición en vertedero de residuos peligrosos. El proceso térmico reduce la movilidad de la mayoría de los elementos estudiados excepto la de cromo y molibdeno. La lixiviación de estos oxianiones puede ser debido a una disminución de la superficie específica, que produce un decremento en la adsorción de estos compuestos sobre los óxidos de hierro, así como la débil retención sobre la matriz alcalina, como lo es la escoria Waelz, de los cromatos y/o molibdatos de calcio y/o hierro formados durante el proceso térmico en atmósfera oxidante.

De la caracterización de las **arcillas** como materia prima convencional se puede concluir:

- ∞ Los principales componentes de las arcillas son la sílice, la alúmina y los óxidos de alcalinos y alcalinotérreos. La Arcilla C presenta una mayor proporción de sílice y menor en óxidos de alcalinotérreos, menor proporción de fundentes; por lo tanto podríamos decir que pertenece al tipo illítica no calcárea, mientras que la Arcilla J y la Arcilla U, tienen una mayor proporción de estos óxidos, englobándose dentro de las illíticas calcáreas, lo que hace que el ciclo térmico óptimo para estas arcillas tenga una menor temperatura máxima, 930 y 850 °C, respectivamente, que el de la Arcilla C, 1018 °C.
 - ∞ Las principales fases cristalinas que se presentan en las arcillas contienen sílice, siendo más acusado en el caso de la Arcilla C, que presenta la mayor proporción de cuarzo. En cambio, las Arcillas J y U muestran la presencia de una mayor variabilidad de fases que contienen sílice: illita, ortoclasa y montomorillonita. Además, dado que estas dos últimas son arcillas illíticas calcáreas, aparece la fase cristalina calcita, que no está presente en la Arcilla C.
 - ∞ El comportamiento térmico de las arcillas corrobora esta diferencia de composición: mientras la Arcilla J y U presentan una pérdida de peso unida a una reacción endotérmica, fruto de la descomposición de los óxidos de alcalinos y alcalinotérreos, la Arcilla C muestra una pérdida de peso paulatina desde los 600°C.
-

- ∞ Los compuestos aniónicos son los que presentan una mayor movilidad en los ensayos de lixiviación realizados a las arcillas, superando incluso los límites de vertido en vertedero de residuos inertes debido a que forman parte de sales alcalinas y alcalinotérreas que presentan una alta solubilidad y pueden estar asociados a la formación de eflorescencias.

De la caracterización de los **aditivos residuales**, arena de fundición y pasta de papel, se puede concluir:

- ∞ La arena de fundición residual presenta sílice como elemento mayoritario acompañado de cantidades significativas de alúmina y óxidos de alcalinos. Por otro lado la pasta de papel, presenta una alta proporción de óxidos de calcio y sílice.
 - ∞ La caracterización mineralógica de la arena de fundición residual está marcada por la sílice y diferentes fases en las que forma parte: cuarzo, ortoclasa, microclina y aortoclasa.
 - ∞ El comportamiento térmico de la arena de fundición viene marcado por la eliminación del agua superficial y por la descomposición de materia orgánica. La pasta de papel presenta la eliminación del agua superficial, la descomposición de los compuestos lignocelulósicos y del carbonato de calcio.
 - ∞ Aún procediendo de procesos productivos muy diferentes, los elementos que se movilizan en mayor medida en ambos casos son los aniones, posiblemente por el mismo motivo que en las arcillas, debido a la alta solubilidad de las sales alcalinas y alcalinotérreas pero se movilizan en mucho menor grado que las arcillas, no superando en ningún caso el límite de vertido para su deposición como residuo inerte.
-



VIABILIDAD DE CERAMIZACIÓN DE LA ESCORIA WAE LZ



“Los grandes conocimientos engendran grandes dudas”

Aristóteles, filósofo (384 a. C. - 322 a. C.)

4. VIABILIDAD DE CERAMIZACIÓN DE LA ESCORIA WAE LZ

Esta etapa de estudio, se ha planteado el estudio a escala laboratorio en dos fases como se muestra en la Figura 4.1. En la primera, la etapa de viabilidad, se han obtenido piezas mediante prensado, primero en **condiciones iniciales extremas**, hasta un 50 % de escoria Waelz, temperatura máxima de 1000 °C que se mantiene durante 1 hora con una rampa de temperatura de 6 °C/min, determinando la influencia de la introducción de escoria Waelz y las variables de moldeo, presión y contenido de agua, sobre las propiedades físicas; seguida del estudio de no sólo propiedades físicas, sino químicas, mecánicas y medioambientales reproduciendo el **ciclo industrial de fabricación de ladrillo cara vista a escala laboratorio** con piezas obtenidas con la proporción óptima de escoria Waelz y agua de moldeo, determinadas en la etapa de estudio anterior. Con objeto de completar el estudio, se plantea realizar una **prueba semi-industrial**, obteniendo piezas mediante extrusión y sometiéndolas al ciclo de cocción en el horno industrial de fabricación de ladrillos cara vista.

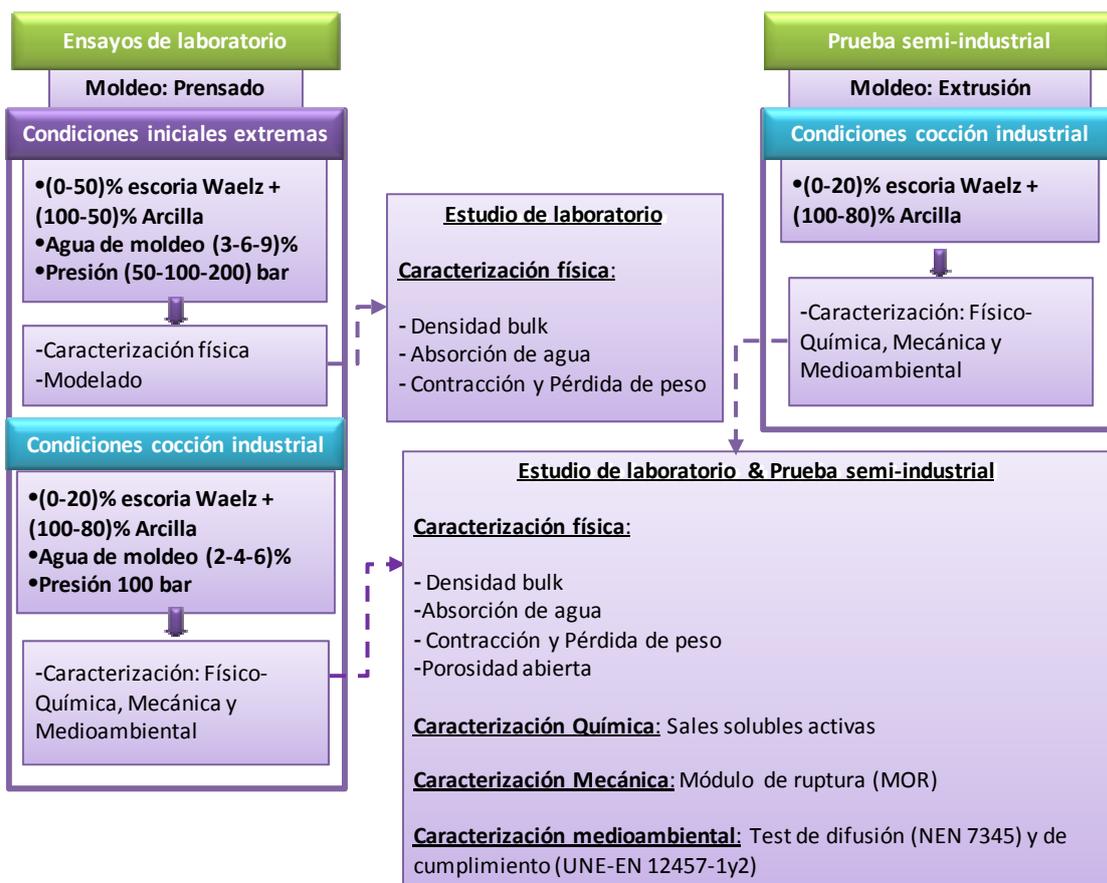


Figura 4.1. Estructura del apartado 4: Viabilidad de ceramización de la escoria Waelz

4.1. VIABILIDAD A ESCALA DE LABORATORIO

En la primera etapa del estudio de viabilidad de la introducción de escoria Waelz en matrices cerámicas se pretende establecer el rango óptimo de las variables de moldeo así como la proporción de escoria capaz de admitir este tipo de arcilla, sometiendo a las piezas a una temperatura máxima de 1000 °C durante una hora, alcanzada con una rampa de temperatura de 6 °C/min. Es por ello que se ha introducido hasta un 50 % de escoria Waelz, junto con entre 3 y 9 % de agua de moldeo y prensadas a diferentes presiones entre 50 y 200 bares, como se puede observar en la Figura 4.2. Se ensayan cuatro propiedades físicas características de materiales cerámicos basados en arcilla cocida. Posteriormente, se procede a realizar un modelo matemático con objeto de optimizar las variables de mezcla y el contenido en escoria Waelz, que se convertirán en el rango óptimo de las etapas posteriores.

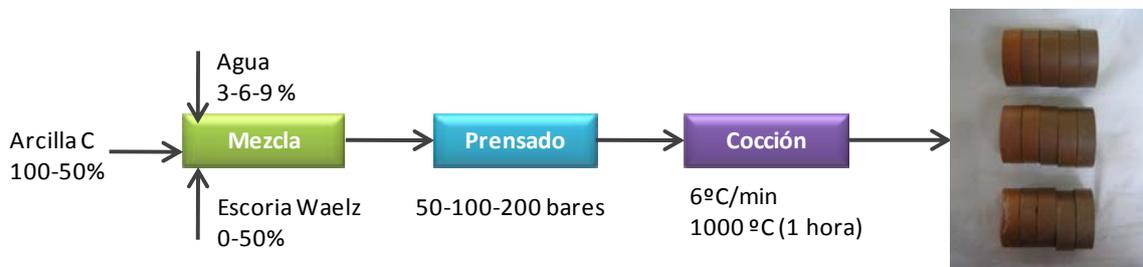


Figura 4.2. Diagrama de flujo de obtención de piezas prensadas

4.1.1. Influencia de las variables de proceso sobre las propiedades físicas del producto cocido

Se estudia la tendencia de cuatro propiedades físicas características de los productos cerámicos de arcilla cocida en función de las variables de mezcla, contenido de agua de moldeo y presión, así como del contenido en escoria Waelz. Las propiedades ensayadas son: densidad bulk, absorción de agua, contracción y pérdida de peso. Los análisis se han realizado por quintuplicado y se presenta la media de cada uno, así como la desviación de cada propiedad.

i) Densidad bulk

En la Figura 4.3 se muestra los resultados obtenidos de **densidad** para las diferentes proporciones de escoria Waelz utilizadas observándose que la densidad bulk aumenta con la adición de escoria Waelz y disminuye con el contenido de agua de moldeo en la mezcla cerámica. Además se observa que la presión no influye significativamente sobre los valores de densidad independientemente del agua de moldeo empleada.

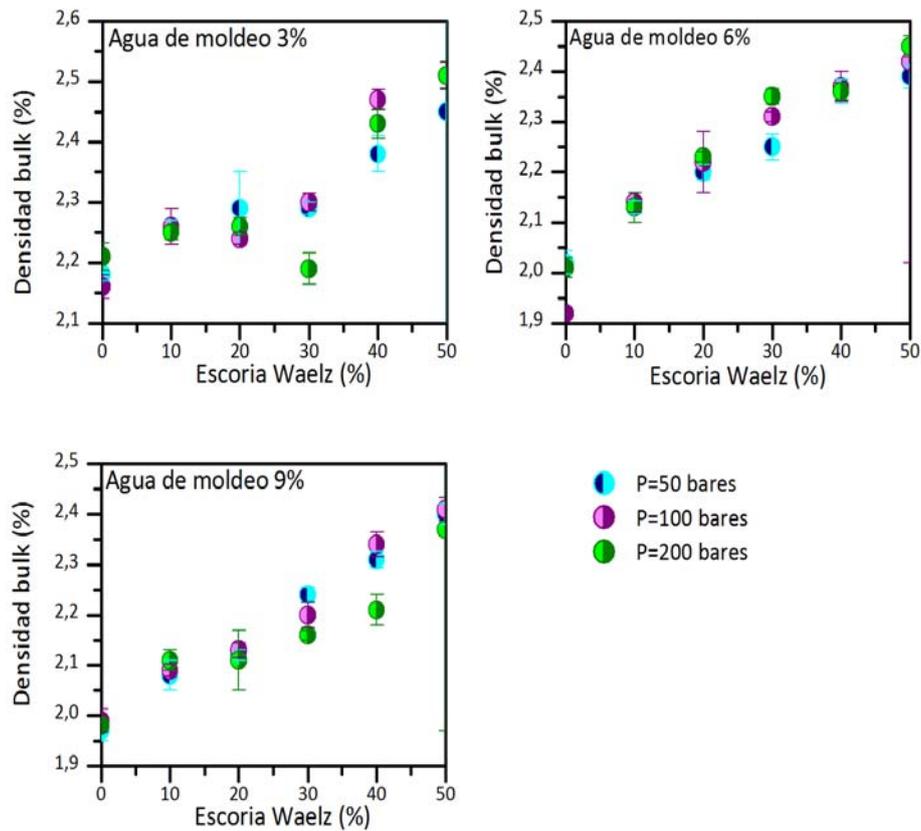


Figura 4.3. Densidad bulk de las piezas cerámicas en función del porcentaje de escoria Waelz, presión y agua de moldeo

ii) Absorción de agua

En la Figura 4.4 se representan los resultados obtenidos del ensayo de **absorción de agua** en las piezas prensadas. A mayor porcentaje de escoria Waelz en la pieza disminuye la absorción de agua hasta el 30 % de escoria Waelz, valor para el cual se produce una expansión de la pieza y la absorción de agua comienza a aumentar. Además, se observa que esta propiedad aumenta con la proporción de agua de moldeo empleada, mientras que la presión no influye de manera significativa.

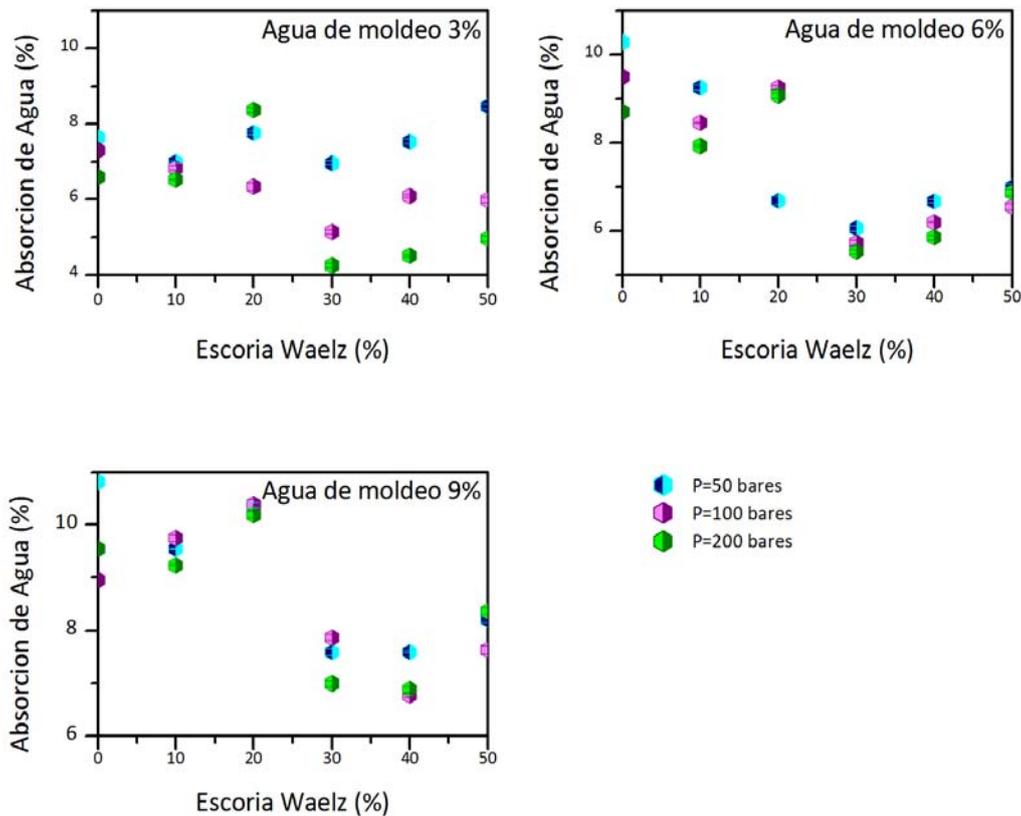


Figura 4.4. Absorción de agua en función del porcentaje de escoria Waelz, presión y agua de moldeo

iii) Contracción lineal y pérdida de peso

En la Figura 4.5 se muestran los valores de **contracción** en función del contenido en escoria Waelz y del agua de moldeo. A medida que se aumenta la proporción de escoria Waelz, se pasa de una contracción a una expansión, encontrándose el punto de inflexión entre el 20 y el 30 % de escoria. También se observa que a medida que aumenta la proporción del agua de moldeo aumenta la contracción de la pieza cocida. La expansión que se observa puede ser es debida a la transformación de fases cristalinas, de wustita (FeO) a magnetita (Fe_3O_4) de mayor volumen, que se produce durante el tratamiento térmico de la escoria Waelz (este efecto ha sido desarrollado en el apartado 3. Caracterización de materias primas).

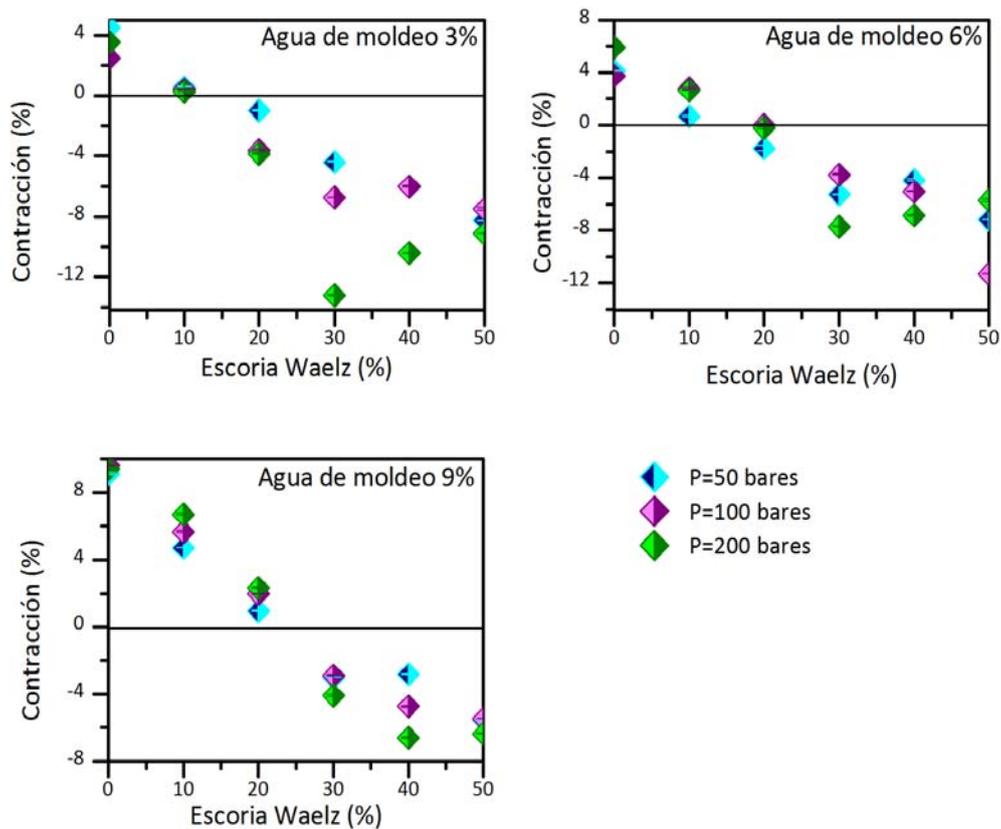


Figura 4.5. Contracción lineal en función del porcentaje de escoria Waelz, presión y agua de moldeo

Esta expansión resulta perjudicial para valores de contenido en escoria superiores al 30%, puesto que produce roturas y grietas en las piezas prensadas (Figura 4.6).



Figura 4.6. Piezas cerámicas que contienen 40 % de escoria Waelz, 9 % humedad y prensadas a 50 bares

La **pérdida de peso** se puede atribuir a la eliminación tanto del agua superficial como de cristalización, a la combustión y volatilización de la materia orgánica y a la descomposición de los carbonatos. La liberación de estas especies durante el proceso de cocción provoca el desarrollo de la porosidad en la pieza cerámica, reduciendo por lo tanto la densidad bulk, lo que afecta a la resistencia a la compresión y al resto de propiedades físicas del material cerámico. La pérdida de peso durante la cocción de materiales cerámicos basados en arcilla cocida suele estar cerca del 15 % (Lin, 2006).

Mayores valores de esta propiedad producen un mayor consumo energético en el horno cerámico y por lo tanto mayores valores de emisión (CO_2 y compuestos orgánicos volátiles). Por otro lado, valores de pérdida de peso por debajo del 5 % se asocian con materiales cerámicos de alta densidad (Romero et al., 2008; Fernández, 2000).

La pérdida de peso producida durante la cocción se ha representado en la Figura 4.7. Al aumentar el contenido de escoria Waelz en la pieza disminuye la pérdida de peso de la muestra durante la cocción. La presión no tiene influencia significativa sobre la pérdida de peso al ser sometida a cocción, mientras que, como cabía esperar, al aumentar la humedad de la pieza verde aumenta la pérdida de peso.

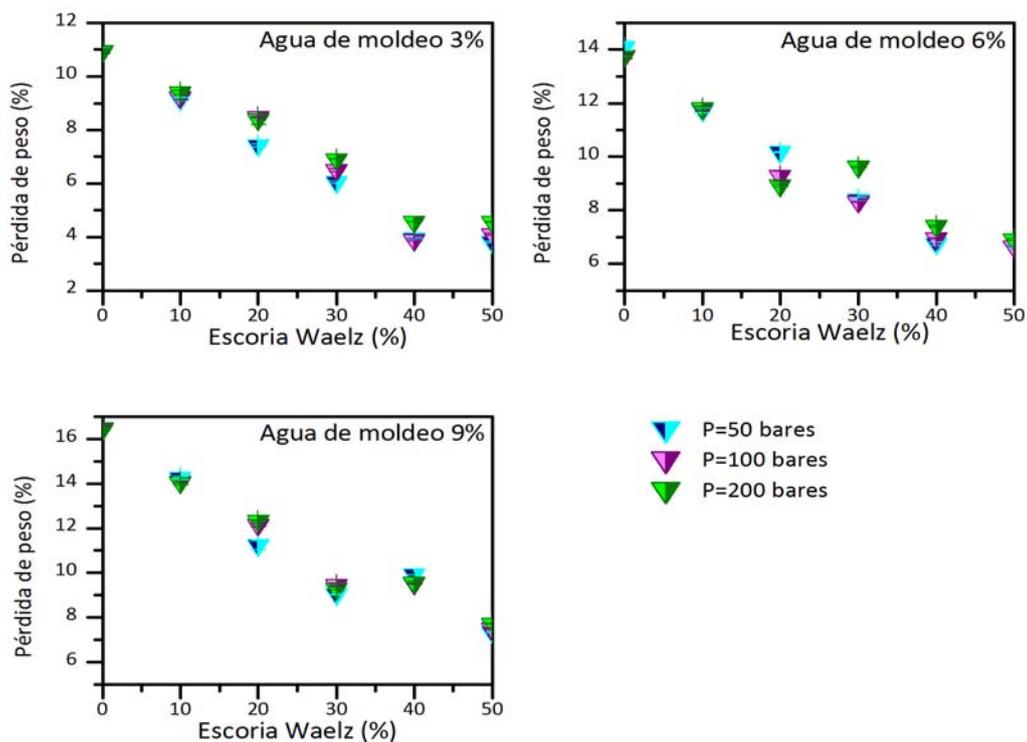


Figura 4.7. Pérdida de peso en función del porcentaje de escoria Waelz, presión y agua de moldeo

4.1.2. Optimización de las variables de proceso

En los resultados de las propiedades físicas mostrados en las Figuras 4.4-4.7 se puede observar la relación entre las propiedades físicas y las propiedades de mezcla: el agua de moldeo y la presión, así como el contenido de escoria Waelz. En el rango estudiado, 50-200 bares, la presión no ejerce una influencia significativa en las propiedades ensayadas; por lo tanto, no es una variable que tenga influencia sobre las propiedades físicas.

Las expresiones matemáticas que relacionan las propiedades físicas con el contenido de escoria Waelz y agua de moldeo han sido obtenidas con el software TableCurve 3D (Systat Software Inc., 2010). Para la densidad bulk, la contracción lineal y la pérdida de peso la expresión matemática obtenida por el software con un r^2 mayor de 0,90 es:

$$Z = a + b \cdot WSC + c \cdot WC \quad (1)$$

Donde:

WSC: el contenido en escoria Waelz

WC: el contenido en agua de moldeo

a, b y c: parámetros de ajuste (Tabla 4.1)

Para la absorción de agua la expresión matemática (ecuación 2) que permite un ajuste con el contenido de escoria Waelz y de agua de moldeo con un coeficiente de regresión mayor de 0,90 requiere de 6 parámetros debido al comportamiento sinusoidal de esta propiedad que se puede observar en la Figura 4.4.

$$Z = a + b \cdot WSC + c \cdot WSC^2 + d \cdot WSC^3 + e \cdot WSC^4 + f \cdot WSC^5 + g \cdot WC \quad (2)$$

Tabla 4.1. Coeficientes de ajuste para la ecuación 1 y 2 y r^2 para cada propiedad física

Propiedad (y)	a	b	c	d	e	f	g	r^2
Densidad bulk	2,19	0,0073	-0,022					0,93
Absorción de agua	6,68	-0,81	0,14	$-8,9 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$-1,45 \cdot 10^{-3}$	0,356	0,92
Contracción lineal	0,81	-0,277	0,715					0,93
Pérdida de peso	8,97	-0,15	0,714					0,96

Las ecuaciones 1 y 2 junto con sus correspondientes coeficientes de ajuste han sido utilizadas para calcular la proporción máxima de escoria Waelz que puede ser introducida

en la pieza sin afectar a las propiedades físicas del producto cerámico. En la Tabla 4.2 se muestran los límites superiores e inferiores de las propiedades físicas. El software GAMS se emplea como un sistema de modelado de alto nivel para la resolución de programación y optimización matemática; en el cuál, se ha utilizado el *solver* BARON para la resolución del sistema no lineal. Este *solver* permite obtener un óptimo global. Se ha seleccionado un nivel de tolerancia para la optimización de 0,01.

También se muestran en la Tabla 4.2 el valor óptimo de las variables de moldeo y el contenido en escoria Waelz, así como de las propiedades finales esperadas. Se observa que la máxima proporción admisible de escoria Waelz es del 21,5 % alcanzando la densidad bulk el máximo valor permitido.

Tabla 4.2. Límites superiores e inferiores y resultados óptimos de las propiedades físicas y las variables de proceso

Variables	Límite inferior	Límite superior	Valor óptimo
Escoria Waelz	0	50	21,5
Agua de moldeo	3	9	9
Densidad bulk	2	2,15	2,15
Pérdida de peso	5	15	12,1
Contracción lineal	-	8	1,27
Absorción de agua	-	16	9,36

4.2. VIABILIDAD A ESCALA DE LABORATORIO CON CICLO TÉRMICO INDUSTRIAL

Después de estudiar la viabilidad de la escoria Waelz y acotar el rango de las variables de moldeo y del contenido de escoria Waelz, se procede a reproducir el proceso de producción de ladrillo cara vista a escala laboratorio. Tal y como se muestra en la Figura 4.8, se emplean el rango de valores óptimos resultado del apartado 4.1: contenido en escoria Waelz hasta el 20 %, basándose en los resultados medioambientales obtenidos de la caracterización de la escoria Waelz con la temperatura, contenido en agua de moldeo hasta el 6 % y debido a los resultados en la presión aplicada, se fija ésta en el valor medio, 100 bares. El ciclo térmico empleado es el característico de producción de ladrillos cara vista (Fernandez, 2000) reproducido en mufla de laboratorio, con una temperatura máxima de 1018 °C, mantenida durante 3,5 horas y una rampa de temperatura que se puede observar en la Figura 4.9 En este caso, se estudian propiedades físicas, químicas, mecánicas y el comportamiento medioambiental.

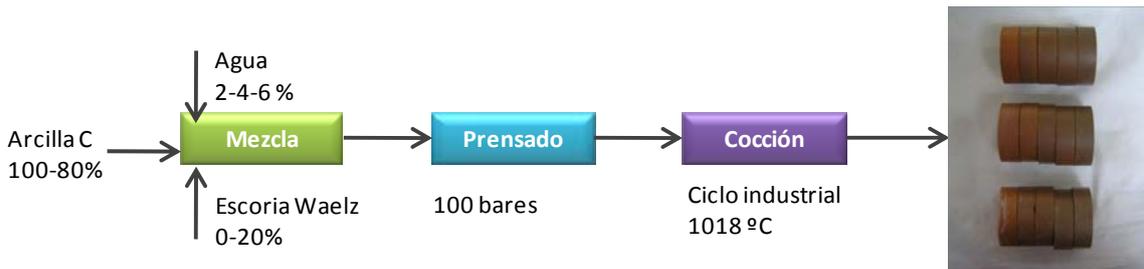


Figura 4.8. Diagrama de flujo de obtención de piezas óptimas prensadas: escoria Waelz (0-20 %), agua de moldeo (2-6 %) y 100 bares

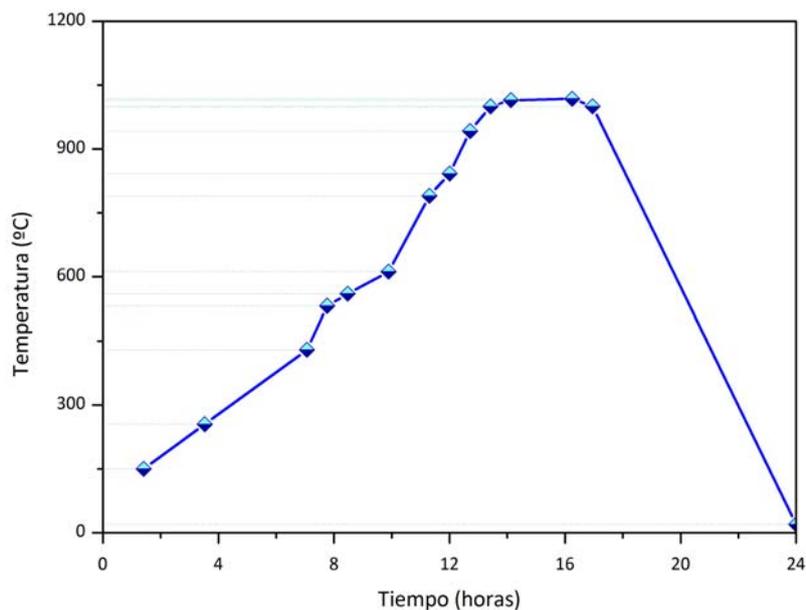


Figura 4.9. Rampa de temperatura del ciclo de producción de ladrillo cara vista

4.2.1. Influencia del contenido en escoria Waelz sobre las propiedades técnicas

Una vez obtenidas las piezas cerámicas se han estudiado las propiedades físicas, químicas y mecánicas. Las propiedades físicas ensayadas son la densidad bulk, la absorción de agua, la contracción lineal, la pérdida de peso y la porosidad abierta. La propiedad química estudiada son las sales solubles y se ha calculado el módulo de ruptura mediante el ensayo a flexión para determinar su resistencia mecánica. Las propiedades físicas han sido ensayadas por quintuplicado, mientras que la química y la mecánica resultan de la media de tres ensayos, dado que las propiedades físicas tienen una menor repetibilidad.

4.2.1.1. Propiedades físicas y mecánica

La Figura 4.10 muestra los resultados de densidad bulk, pérdida de peso y contracción de las piezas prensadas frente al contenido de agua de moldeo y en función del contenido de escoria Waelz. La densidad bulk aumenta al incrementarse la proporción de escoria y disminuye al aumentar el contenido de agua de moldeo. Cabe destacar que para valores bajos de agua de moldeo, no se aprecia apenas influencia del agua empleado sobre la densidad bulk. En cambio tanto la pérdida de peso como la contracción disminuyen con la introducción de escoria y aumentan con el agua de moldeo, esto es debido a que la escoria Waelz aporta compuestos inertes a la mezcla cerámica que no volatilizan durante el ciclo de cocción. Las muestras prensadas con un 15 y un 20 % de escoria Waelz presentan una contracción negativa, lo que significa que sufren una expansión. Como se puede ver en la Figura 4.11, la expansión no lleva asociado ningún tipo de hinchamiento, falta, grieta o rotura.

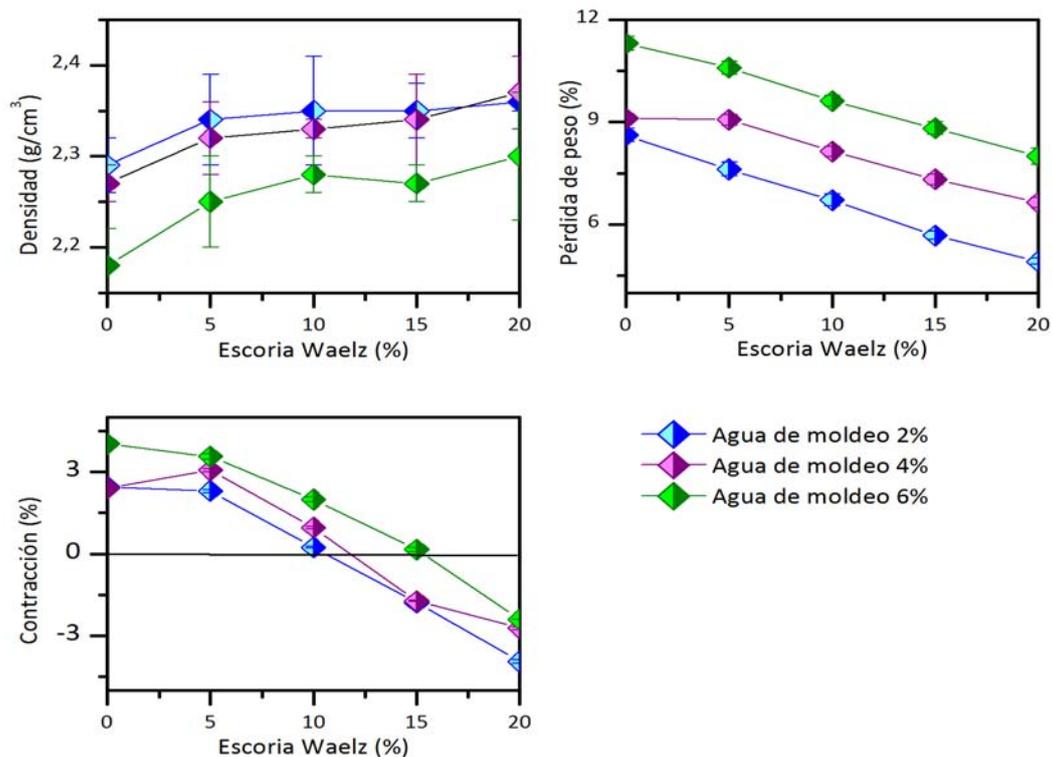


Figura 4.10. Densidad bulk, pérdida de peso y contracción frente al contenido de agua de moldeo para diferentes proporciones de escoria Waelz



Figura 4.11. Piezas prensadas con 15 y 20 % de escoria Waelz

Los valores obtenidos de absorción de agua, porosidad abierta y módulo de ruptura se muestran en la Figura 4.12. La porosidad abierta está relacionada con todas las propiedades físicas de las muestras cerámicas y el desarrollo de la misma tiene efectos negativos sobre la calidad y la durabilidad de los materiales de construcción (Cultrone et al., 2004). Además de reducir la resistencia mecánica del producto cerámico, la porosidad abierta permite acumular agua en el interior del mismo favoreciendo la formación de eflorescencias y pudiendo llegar a producir la ruptura de la pieza cerámica. El comportamiento acústico y térmico del producto cerámico está relacionado también con la porosidad.

Los resultados indican una relación directa entre absorción de agua y porosidad abierta, ambas aumentan con la introducción de escoria Waelz y con el agua de moldeo. Este incremento es mayor cuando el agua de moldeo varía de 4 a 6 %. Debido a esto, se decide trabajar con un 4 % de agua de moldeo para la determinación de la resistencia mecánica, así como de las propiedades químicas y medioambientales.

La resistencia mecánica es un importante parámetro de calidad de los materiales cerámicos. Esta propiedad se ha estudiado mediante la resistencia a flexión, calculando el módulo de ruptura de las piezas cerámicas. En cuanto a la resistencia a flexión representada por el módulo de ruptura se puede observar que decrece con el contenido de escoria Waelz. Esto está estrechamente relacionado con el aumento de la porosidad abierta que produce un incremento de la absorción de agua.

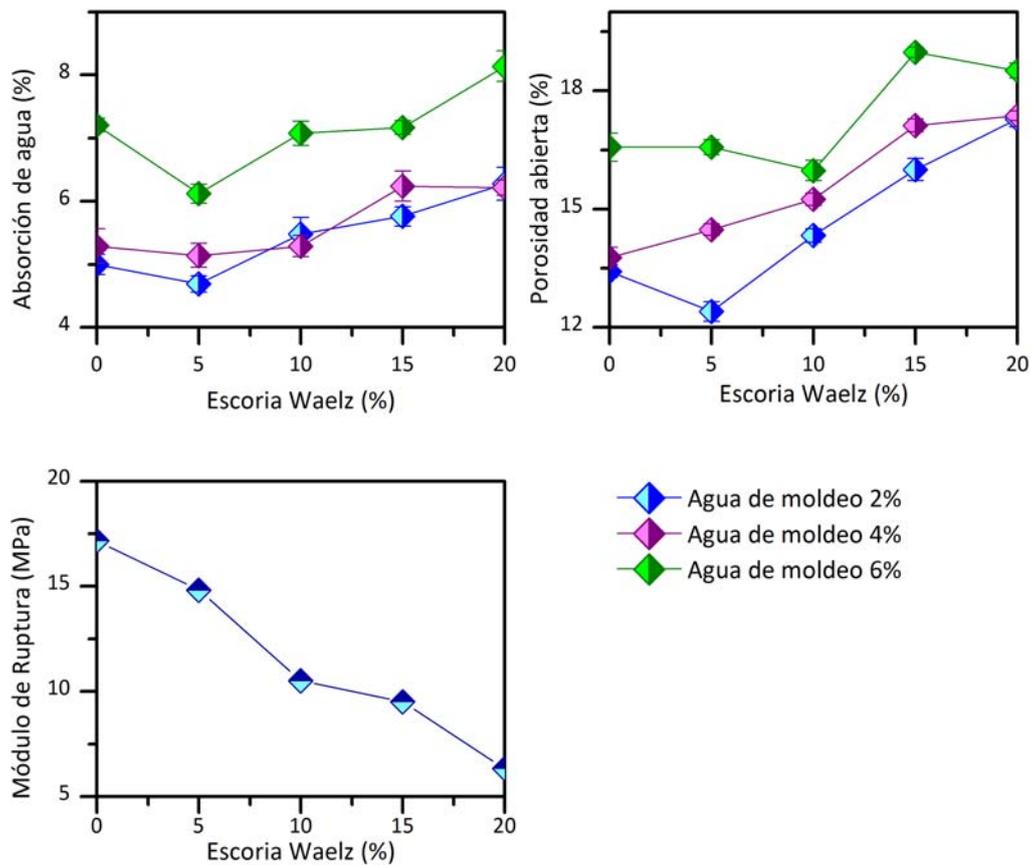


Figura 4.12. Absorción de agua, porosidad abierta y módulo de ruptura frente al contenido de agua de moldeo para diferentes proporciones de escoria Waelz

4.2.1.2. Propiedad química: sales solubles activas

Los resultados obtenidos de sales solubles activas de las piezas cerámicas prensadas se muestran en la Figura 4.13 para los componentes catiónicos y aniónicos. Como se puede apreciar para piezas prensadas al aumentar el contenido en escoria aumenta la concentración de calcio, disminuyendo ligeramente la de sodio y potasio. En cuanto a los aniones, flúor y cloro permanecen prácticamente constantes con la adición de escoria mientras que aumenta considerablemente los sulfatos. El calcio es el componente mayoritario de entre los cationes, siendo su concentración entre 100 y 1000 veces mayor que la del resto. Los sulfatos son los componentes mayoritarios entre los aniones, siendo su concentración entre 10 y 100 veces mayor a la de cloruros y fluoruros.

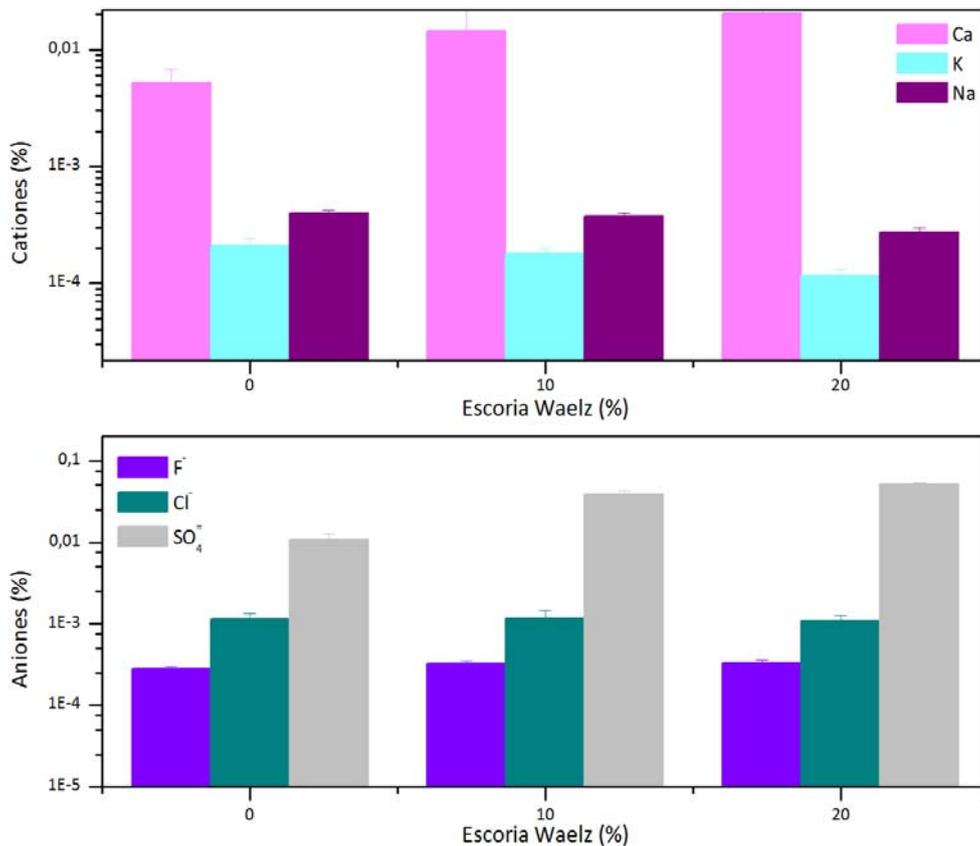


Figura 4.13. Caracterización química de las piezas prensadas seleccionadas en función del contenido en escoria Waelz mediante el ensayo de sales solubles UNE-EN 772-5

4.2.2. Comportamiento medioambiental

En esta etapa se estudia el comportamiento medioambiental de las piezas cerámicas con escoria Waelz durante su vida útil mediante el ensayo de difusión, NEN 7345 (NEN, 1995), así como al final del mismo mediante ensayos de equilibrio, UNE EN 12457 1 y 2 (AENOR, 2002a).

4.2.2.1. Etapa de utilización. Ensayo de difusión

Para determinar la estabilidad de la matriz cerámica después de la introducción de la escoria Waelz como un material alternativo, se utiliza el ensayo de difusión NEN 7345 (NEN, 1995), en cual durante 64 días se mantiene la pieza sumergida en agua a pH 4, y del que periódicamente se recogen fracciones para determinar la movilidad de los elementos estudiados. En este caso se han analizado los componentes mayoritarios. Se ha realizado un barrido por 25 elementos estudiando no sólo los contaminantes sino los constituyentes.

Los **constituyentes** analizados son: aluminio, calcio, cobalto, estroncio, hierro, magnesio, manganeso, sodio, potasio y vanadio, como **contaminantes** se ha estudiado los *oxianiones* antimonio, arsénico, molibdeno y selenio, así como *otros contaminantes* bario, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc. Por último, los componentes **aniónicos** cloruros, fluoruros y sulfatos.

i) Valores de concentración del ensayo de lixiviación

A medida que se van recogiendo los eluatos se hace un seguimiento del pH, la conductividad y el potencial con el tiempo. Los resultados de estos parámetros se recogen en la Figura 4.14. Las muestras presentan una tendencia similar en cuanto al pH, siendo este parámetro variable durante las primeras etapas del ensayo y estabilizándose a partir del decimosexto día. A medida que aumenta el contenido en escoria Waelz, aumenta el valor del pH, debido al carácter básico de la misma.

Del mismo modo que el pH, la conductividad, representada en la Figura 4.14 se puede observar que en los tres casos sigue la misma tendencia: disminuye hasta el decimosexto día aumentando para fracciones posteriores y estabilizarse al final del mismo. La conductividad disminuye a medida que aumenta el contenido en escoria Waelz. El comportamiento del potencial redox con el tiempo y con el contenido en escoria Waelz no sigue una tendencia definida, pero los tres parámetros están en concordancia: a valores de pH ácidos, mayor conductividad; es decir, mayor concentración de iones en disolución, y menores valores de potencial redox.

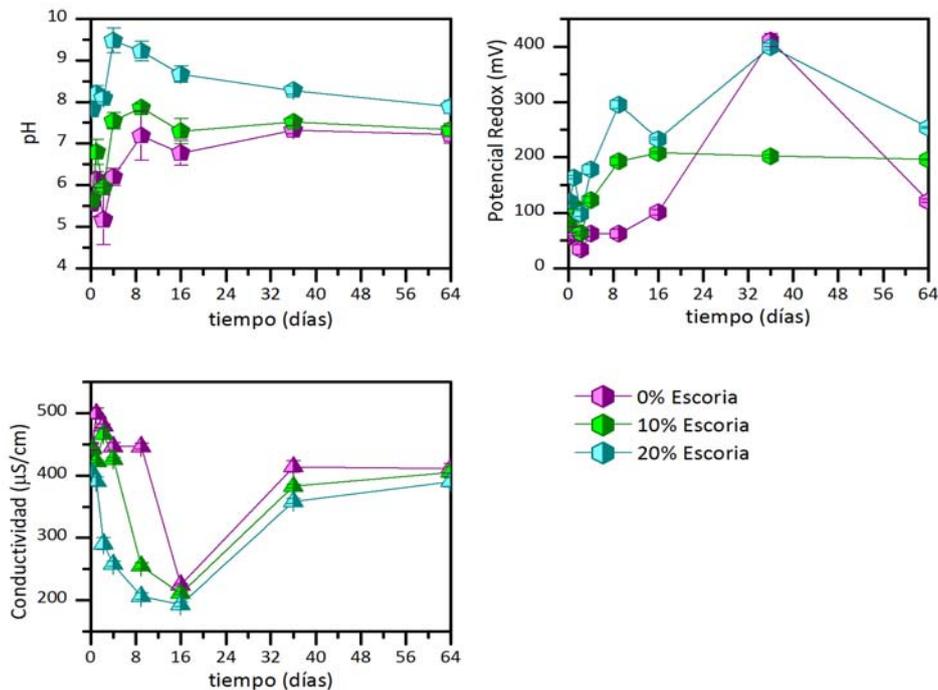


Figura 4.14. pH, conductividad y potencial redox en función del tiempo para piezas prensadas con hasta 20 % de escoria Waelz de los eluatos del ensayo de difusión NEN 7345

En el ensayo de difusión se estudian 25 componentes de las mezclas, de los cuales nueve se encuentran por debajo del límite de detección del equipo para todas las muestras y todas las fracciones: bario, cadmio, cobalto, cobre, cromo, estroncio, manganeso, mercurio y níquel. Se representan en las Figuras 4.15-4.18 en función del tiempo el resto de componentes analizados: los **constituyentes** aluminio, calcio, hierro, magnesio, potasio, sodio y vanadio; los **contaminantes** arsénico, molibdeno, plomo, selenio, antimonio y zinc; y los **aniones** fluoruros, cloruros y sulfatos.

La evolución de los **constituyentes** con el tiempo se representa en la Figura 4.15. En ella se muestra como los elementos alcalinos y alcalinotérreos presentan tendencias similares al pH presentando una alta pendiente hasta el decimosexto día de ensayo (en el caso del sodio el octavo) y manteniéndose prácticamente hasta el final del mismo. Además, al sodio, potasio y magnesio no les afecta la presencia de escoria, sin embargo el calcio aumenta en gran medida su movilidad a medida que se incrementa en el contenido de la escoria en la muestra, debido al alto contenido de calcio de la misma. En cuanto al resto de constituyentes, tanto el aluminio, como el hierro, el cual no se moviliza con 20 % de escoria, y el vanadio presentan el mismo comportamiento: se movilizan los primeros días de ensayo y posteriormente no se aprecia variación en su concentración, además el contenido de escoria disminuye la movilidad de los mismos.

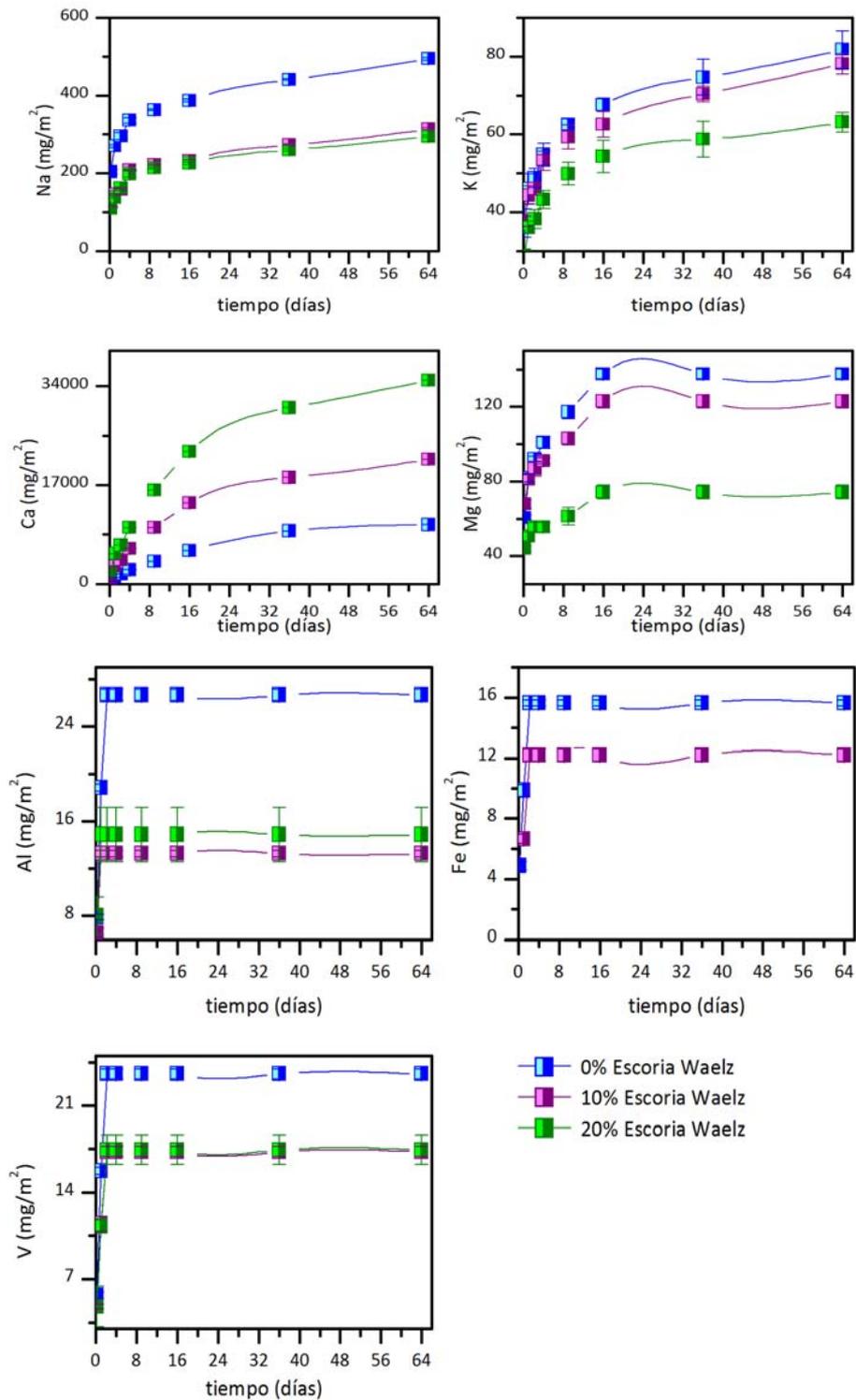


Figura 4.15. Caracterización medioambiental de los compuestos constituyentes de las piezas prensadas con hasta 20 % de escoria Waelz en función del tiempo de los eluatos del ensayo de difusión NEN 7345

En la Figura 4.16 se representa la concentración acumulada expresada en unidades de inmisión de los **contaminantes** arsénico, molibdeno, plomo, selenio, antimonio y zinc. Arsénico, selenio y antimonio presentan un comportamiento similar: aumentan a lo largo de todo el ensayo, sin llegar a estabilizarse. En este caso, la introducción de escoria aumenta ligeramente la lixiviación de los tres oxianiones siendo más acusado en el caso del arsénico. El molibdeno, plomo y zinc presentan un comportamiento similar: el elemento se moviliza al comienzo del ensayo, manteniéndose prácticamente constante el resto del tiempo. Además, la movilidad de los mismos se ve reducida drásticamente por la incorporación de escoria Waelz, de hecho, para el 20 % de escoria no se observa la movilidad ni de molibdeno ni de zinc. Tal y como se ha comentado en el apartado 3, el molibdeno y/o molibdatos se encuentran adsorbidos sobre los óxidos de hierro, lo cual se pone de manifiesto en la relación existente de movilidad de ambos elementos.

Por último, en la Figura 4.17, se muestran los resultados de los **aniones**, la alta movilidad de los mismos puede ser debido a que se encuentran formando sales alcalinas y alcalinotérreas que presentan una alta solubilidad. La movilidad de fluoruros, no se ve afectada por la introducción de escoria, se moviliza al comienzo del ensayo permaneciendo prácticamente constante. Los cloruros siguen la misma tendencia, sólo que su movilidad se ve reducida por la introducción de escoria. Los sulfatos, por su parte, se estabilizan más tarde, la pendiente inicial empieza a reducirse a partir del decimosexto día de ensayo. En este caso, la escoria sí influye sobre su movilidad, aumentando a medida que aumenta la concentración de la misma, observándose una tendencia semejante entre la movilidad de los sulfatos y del calcio, lo que puede originar o ser debido posiblemente a la formación de eflorescencias de sulfato de calcio (Andrés et al, 2009).

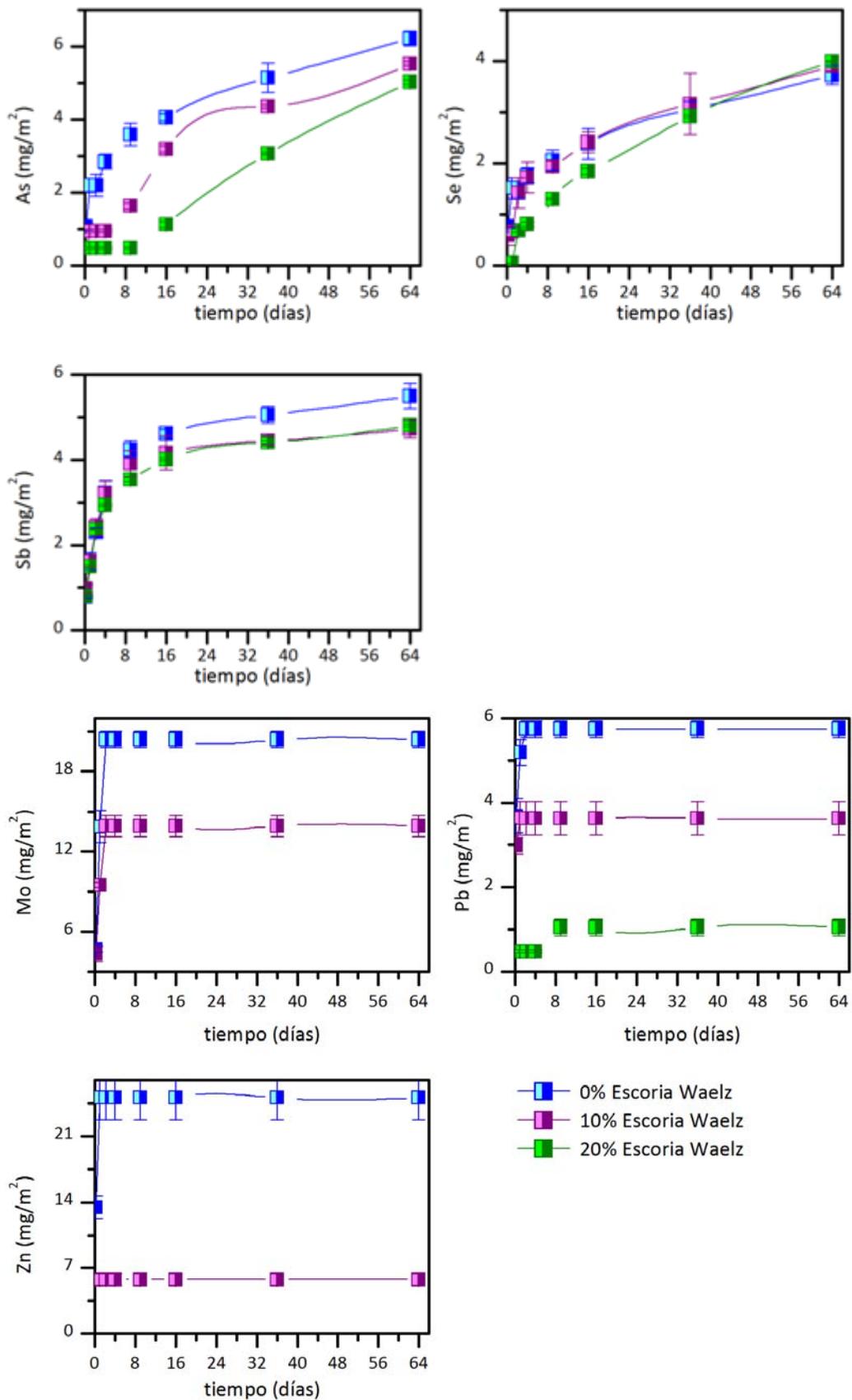


Figura 4.16. Caracterización medioambiental de los compuestos contaminantes de las piezas prensadas con hasta 20 % de escoria Waelz en función del tiempo de los eluatos del ensayo de difusión NEN 7345

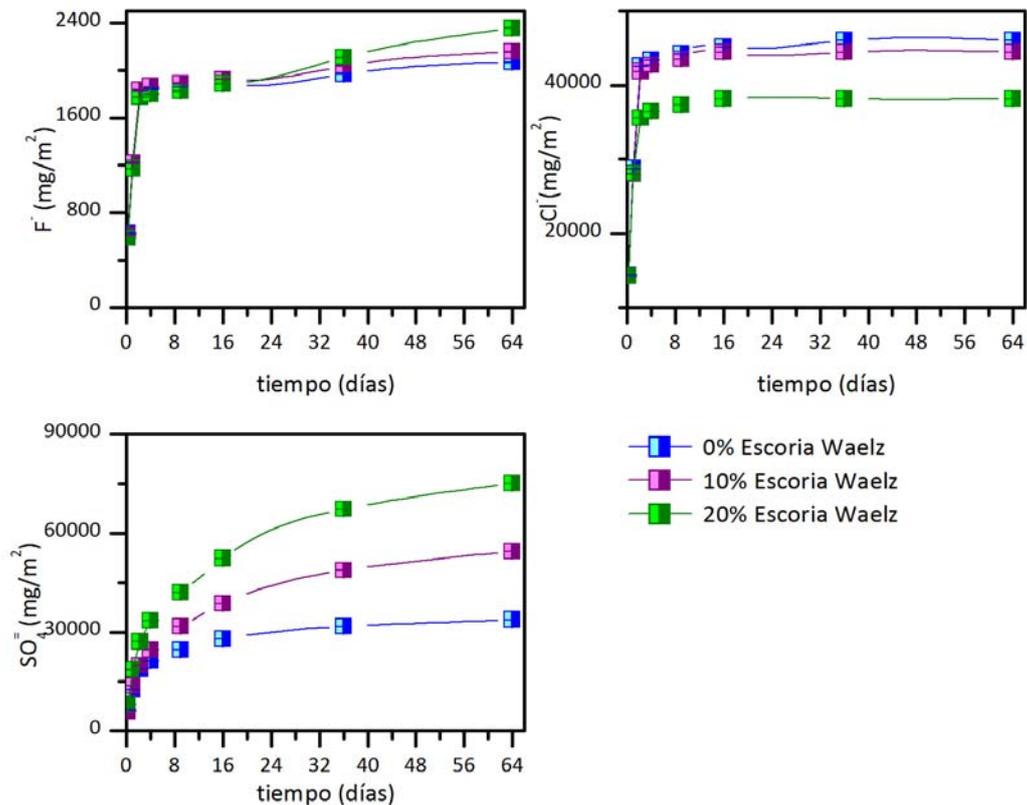


Figura 4.17. Caracterización medioambiental de los compuestos aniónicos de las piezas prensadas con hasta 20 % de escoria Waelz en función del tiempo de los eluatos del ensayo de difusión NEN 7345

ii) Determinación del mecanismo de lixiviación

En primer lugar se determina el valor de lixiviación, en unidades de inmición (mg/m^2), acumulada a los 64 días (E_{64}). Los elementos que se encuentran por encima del límite de detección se pueden dividir en dos grupos basados en los valores del coeficiente CF. CF es la relación entre el valor medio de la concentración de un componente en las fracciones y el límite de detección para ese componente. Si el $\text{CF} < 1,5$ los valores medidos son demasiado bajos para determinar el mecanismo de lixiviación.

- ∞ $\text{CF} < 1,5$: aluminio, calcio, cinc, hierro, magnesio, molibdeno, níquel, sodio, potasio, vanadio y zinc
- ∞ $\text{CF} > 1,5$: antimonio, arsénico, selenio, plomo, cloruros, fluoruros y sulfatos

Los resultados de los elementos con $\text{CF} < 1,5$ se comparan directamente el E_{64} con el límite establecido por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD) (Vrom, 1999). Para los elementos con un $\text{CF} > 1,5$ se puede determinar el mecanismo de lixiviación. Como se puede observar en la Tabla 4.3, para los metales estudiados en las muestras cerámicas no se puede asegurar que el mecanismo controlante de la lixiviación

sea la difusión debido a que en cada una de las etapas del ensayo es un mecanismo distinto el dominante. Aquellos elementos cuya evolución de la concentración acumulada con el tiempo acaba tendiendo hacia un valor máximo (Sb, Pb, Fluoruros, cloruros y sulfatos) les rige al final del ensayo, el agotamiento. Por otro lado, antimonio, arsénico y selenio, no se estabilizan a lo largo de los 64 días de ensayo y el mecanismo que gobierna su movilidad es la difusión, pero no en todas las etapas del ensayo. Por ello, se compara directamente el valor obtenido al finalizar el ensayo, E_{64} , con los valores límite establecidos por el DBMD.

Tabla 4.3. Mecanismos de lixiviación de las diferentes etapas del ensayo de difusión NEN 7345

		TOTAL 2-7	START 1-3	MIDDLE 3-6	END 5-8
0 % escoria	Se	Disolución	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Difusión
	As	Difusión	Difusión retardada o disolución	Difusión	Difusión
	Sb	Difusión	Difusión retardada o disolución	Difusión	Agotamiento
	Pb	Disolución	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Agotamiento
	F ⁻	Lavado superficial	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Agotamiento
	Cl ⁻	Lavado superficial	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Agotamiento
	SO ₄ ⁼	Difusión	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Agotamiento
10 % escoria	Se	Difusión	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Difusión
	Sb	Difusión	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Agotamiento
	F ⁻	Lavado superficial	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Agotamiento
	Cl ⁻	Lavado superficial	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Agotamiento
	SO ₄ ⁼	Difusión	Difusión retardada o disolución	Difusión	Agotamiento
20 % escoria	Se	Disolución	Lavado superficial	Difusión	Disolución
	Sb	Difusión	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Agotamiento
	F ⁻	Lavado superficial	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Agotamiento
	Cl ⁻	Lavado superficial	Difusión retardada o disolución	Agotamiento	Agotamiento
	SO ₄ ⁼	Difusión	Difusión retardada o disolución	Difusión	Difusión

iii) Comparación con el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD)

E_{64} es el valor de concentración acumulada en mg/m^2 calculada a partir de los datos obtenidos de cada fracción del ensayo de difusión NEN 7345 (NEN, 1995). En la Tabla 4.4 se recoge la concentración acumulada (mg/m^2) para cada uno de los componentes contaminantes, en cada una de las muestras prensadas en comparación con el valor límite establecido por el DBMD (Vrom, 1999). De la tabla se puede deducir que todos los componentes estudiados se encuentran muy por debajo de este valor límite salvo los aniones. Su alta movilidad puede ser debida a la alta solubilidad que presentan estos compuestos que se encuentran formando parte de sales alcalinas y alcalinotérreas. Cabe destacar, que la muestra de referencia, con sólo arcilla, ya supera el límite establecido para los aniones: 14,7; 1,5 y 11,2 veces superior al límite del DBMD para fluoruros, cloruros y sulfatos respectivamente. De hecho, el aumento en el contenido en escoria Waelz tiene una incidencia sobre la movilidad de los sulfatos, pero no afecta a los fluoruros y reduce la movilidad de los cloruros.

Tabla 4.4. Evaluación ambiental de las piezas prensadas seleccionadas mediante el valor de concentración acumulada E_{64} (mg/m^2) mediante el ensayo de lixiviación NEN 7345

Contenido en escoria Waelz (%)	0	10	20	B M D
Cr	-	-	-	1500
Zn	25,1	5,76	-	2100
Cd	-	-	-	12
Co	-	-	-	
Ni	-	-	-	525
Ba	-	-	-	6300
Hg	-	-	-	20
Fe	15,62	12,19	-	
Mn	-	-	-	
Mg	137,56	122,94	74,26	
Mo	20,39	13,91	-	150
Al	26,65	13,24	14,85	
V	23,55	17,29	17,45	
Ca	10182,7	21351,1	34956,5	
Cu	-	-	-	540
Sr	-	-	-	
Pb	5,74	3,62	1,04	1275
Se	3,72	3,9	3,99	15
As	6,22	5,52	5,02	435
Sb	5,5	4,72	4,81	39
Na	494,4	313,02	294,4	
K	81,75	78,12	63,16	
F ⁻	2063,15	2156,23	2355,96	140
Cl ⁻	46023	44457,4	38144,1	30000
SO ₄ ⁼	336952	54533,8	75176,7	45000

4.2.2.2. Etapa final de vida. Ensayos de equilibrio

Se ha llevado a cabo los ensayos de lixiviación de equilibrio mediante las norma UNE-EN 12457 1 y 2 (AENOR, 2002a), con relación líquido-sólido 2 y 10, simulando la situación de un vertedero cerrado y abierto respectivamente, correspondientes al nivel de caracterización de cumplimiento propuesto por la Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a). Se ha realizado un barrido para todos los elementos recogidos en la normativa de vertido: antimonio, arsénico, mercurio, selenio, plomo, bario, cadmio, cinc, cobre, cromo, molibdeno, níquel, cloruros, fluoruros y sulfatos.

i) Valores de concentración de cada ensayo de lixiviación

De cada uno de los eluatos se ha medido tanto el pH, como la conductividad y el potencial redox. En la Figura 4.18 se observan los resultados en función de la relación líquido/sólido. El rango de pH de los eluatos obtenidos se encuentra entre 9,3 y 10,1, siendo menor para L/S 2. Tanto el pontencial redox como la conductividad aumentan considerablemente al introducir escoria Waelz a la matriz cerámica.

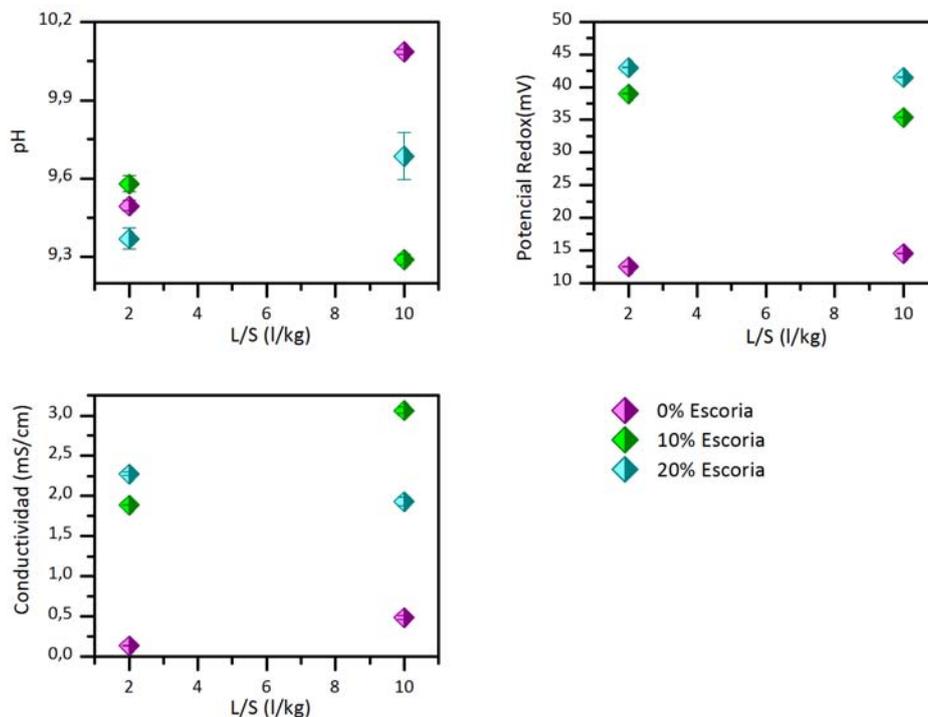


Figura 4.18. pH, potencial redox y conductividad de los eluatos de las piezas prensadas con hasta 20 % de escoria Waelz mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2

La concentración de cada uno de los elementos en cada ensayo de equilibrio se pueden observar en la Tabla A4 de los anexos. Los resultados se muestran en forma de concentración adimensional teniendo en cuenta los valores límite establecidos en la Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a) para vertederos de residuos no peligrosos, puesto que la escoria Waelz puede ser considerada residuo no peligrosos. Además, se compara también con la pieza de referencia (sin escoria).

ii) Admisión en vertedero de residuos no peligrosos

Los valores de concentración obtenidos en cada ensayo de equilibrio se comparan con los valores límite establecidos para su admisión en vertedero de residuos no peligrosos. Para ello se han calculado concentraciones adimensionales. Los resultados de los elementos que se encuentran por encima del límite de detección del equipo utilizado, antimonio, arsénico, bario, molibdeno, selenio, cloruros, fluoruros y sulfatos se muestran en las Figuras 4.19 y 20. Todos ellos se encuentran muy por debajo del valor límite establecido para este tipo de vertederos: sulfatos y fluoruros son los más próximos al límite y se encuentran por debajo del 60 % del mismo. Sólo el molibdeno cuando se sustituye el 20 % de arcilla por escoria Waelz supera el valor límite establecido para vertedero de residuos no peligrosos. Tal y como se ha comentado en el apartado 3, el molibdeno es un oxianión cuya movilidad está estrechamente relacionada con la adsorción sobre la matriz. La superficie de la matriz cerámica disminuye el contenido en escoria favoreciendo la movilidad de molibdeno. En la Tabla A.4 se recoge la concentración del eluato y la porosidad de la pieza.

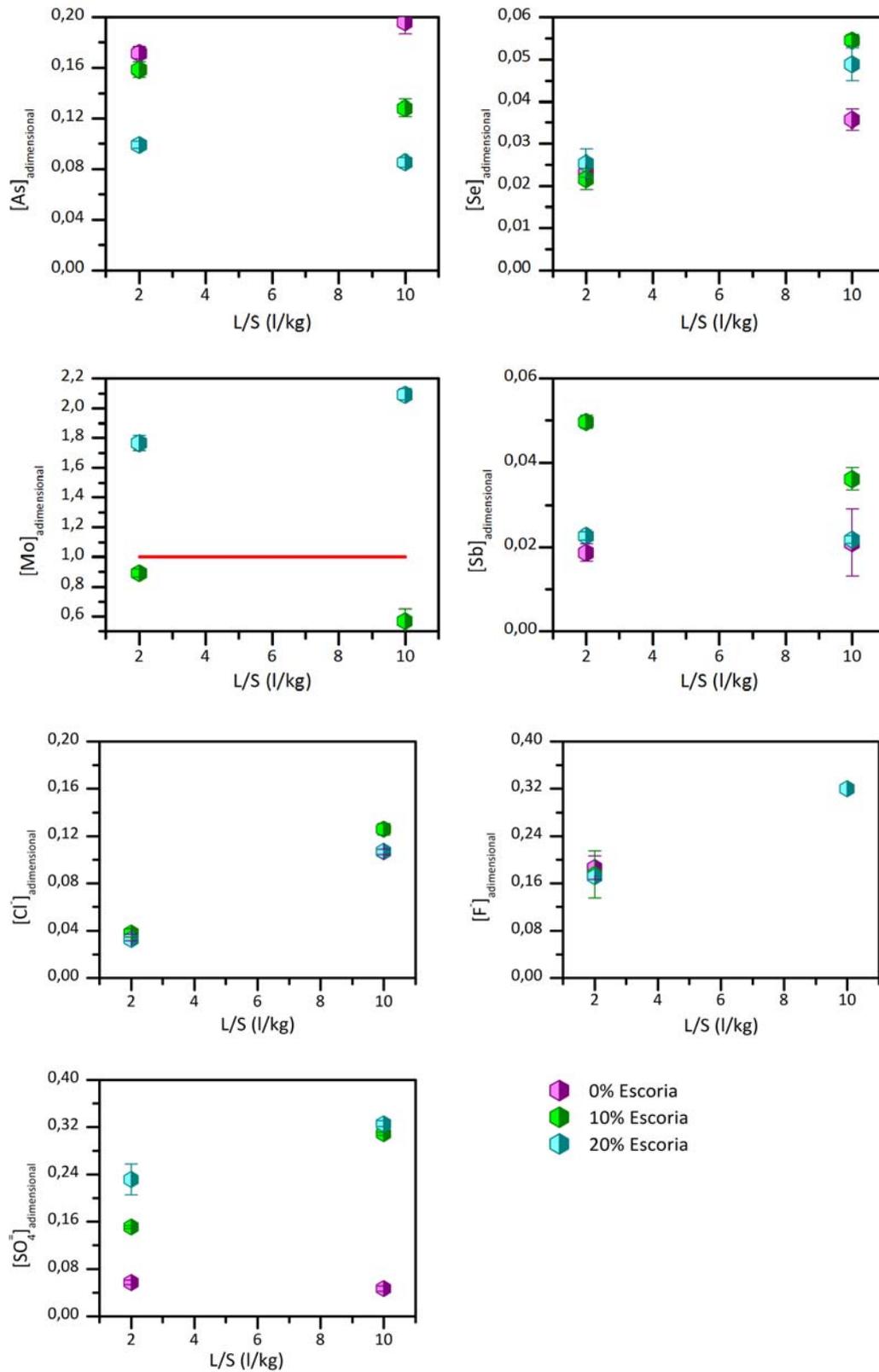


Figura 4.19. Caracterización medioambiental de las piezas prensadas seleccionadas con hasta 20 % de escoria Waelz mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2. Adimensionalizada para vertedero de residuos no peligrosos

iii) Comparación de lixiviación frente a la muestra de referencia

Los valores de concentración obtenidos en cada ensayo de equilibrio se comparan con la movilidad de los elementos de la muestra de referencia. Los resultados de los elementos estudiados que se encuentran por encima del límite de detección del equipo empleado, antimonio, arsénico, bario, molibdeno, selenio, cloruros, fluoruros y sulfatos, se muestran en las Figuras 4.20 y 4.21. En ellas se puede observar que todos ellos presentan una alta desviación con respecto a la muestra de referencia siendo de hasta 8 veces superior en el caso del bario y los sulfatos. Sólo el arsénico presenta una menor movilidad cuando se introduce escoria. Cabe destacar que la movilidad del antimonio y de los cloruros se ve reducida con una mayor proporción de escoria Waelz. En algunos casos, como el antimonio o los cloruros, el aumentar la proporción de escoria reduce la diferencia con la muestra de referencia. Las muestras con escoria Waelz presentan una mayor movilidad de molibdeno que en la muestra de referencia, siendo mayor a medida que aumenta la introducción de escoria Waelz. El selenio en cambio, no presenta una desviación acusada de la muestra de referencia cuando la relación L/S del ensayo es 2, sin embargo, para una relación L/S de 10 la concentración aumenta hasta 1,6 veces.

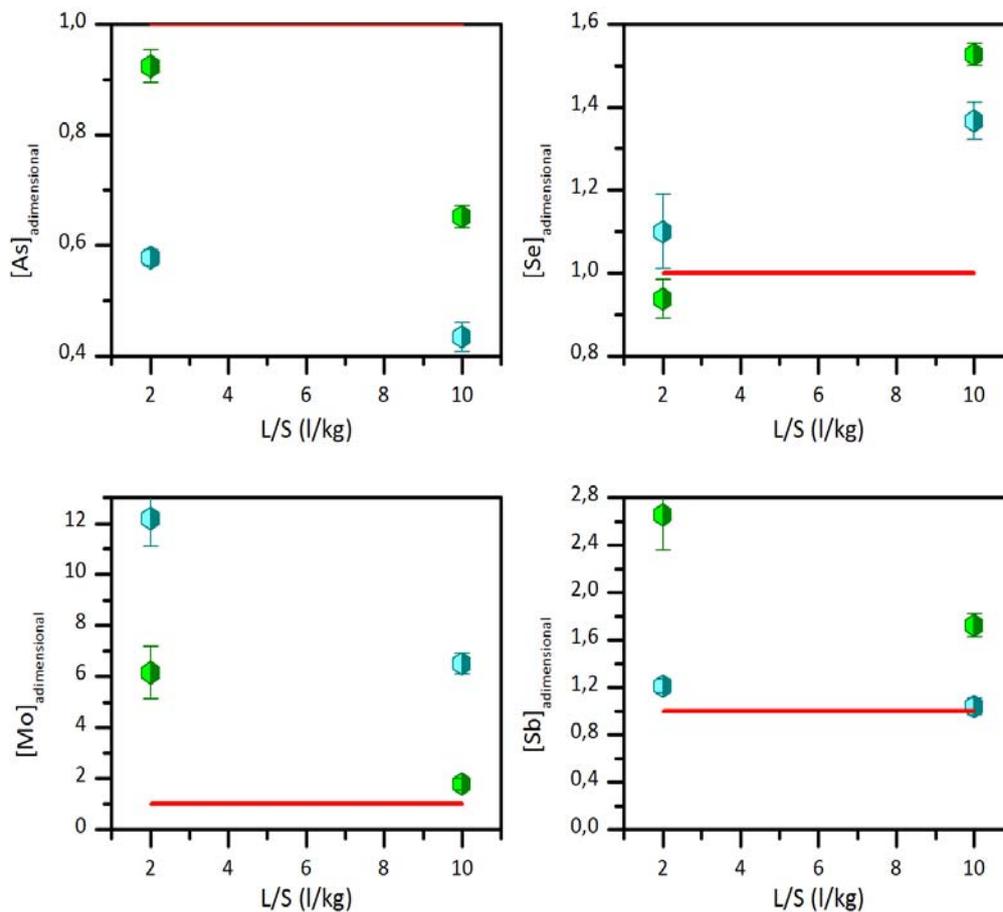


Figura 4.20. Caracterización medioambiental de las piezas de escoria Waelz mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2. Adimensionalizada frente a la muestra de referencia

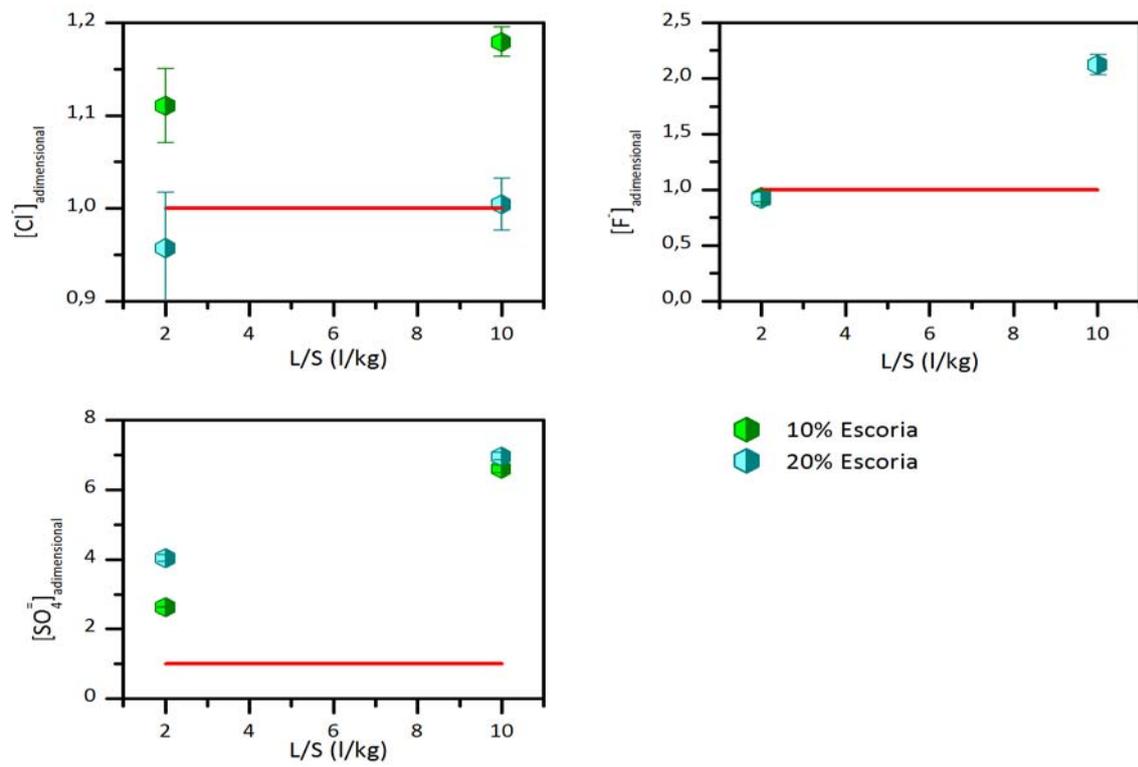


Figura 4.21. Caracterización medioambiental de las piezas de escoria Waelz mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2. Adimensionalizada frente a la muestra de referencia

4.3. VIABILIDAD A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL

Con objeto de avanzar en el estudio de viabilidad de incorporación de escoria Waelz en matrices cerámicas, se ha realizado un estudio semi-industrial. Se han producido piezas cerámicas mediante una extrusora de laboratorio con mezclas de 0, 5, 10, 15 y 20 % de escoria Waelz. Por similitud con el ciclo industrial se han añadido los aditivos que se incluyen a la mezcla cerámica en la fabricación del ladrillo comercial: 4 ‰ de lignosulfonato de bario y de 4 ‰ carbonato de bario. La humedad viene dada por la plasticidad de la mezcla; por lo tanto, la cantidad de agua necesaria para el moldeo de un ladrillo de arcilla es del 16 %, con la que se consigue una dureza entre 1,3 y 1,4 kg/cm², medida con un penetrómetro. Para las piezas que nos ocupan, mezclas de arcilla-escoria Waelz, se necesita una mayor cantidad de agua para alcanzar esta dureza, del orden de un 18-20 %.

Las piezas han sido obtenidas mediante extrusión a vacío y cocidas en un horno industrial con el ciclo industrial de aproximadamente 32 horas en las instalaciones industriales de Cerámicas de Cabezón de la Sal (Cantabria). Las muestras extruídas son prismáticas de dimensiones 15,3 x 3 x 1,8 cm, como se puede observar en la Figura 4.22 junto con el diagrama de flujo.

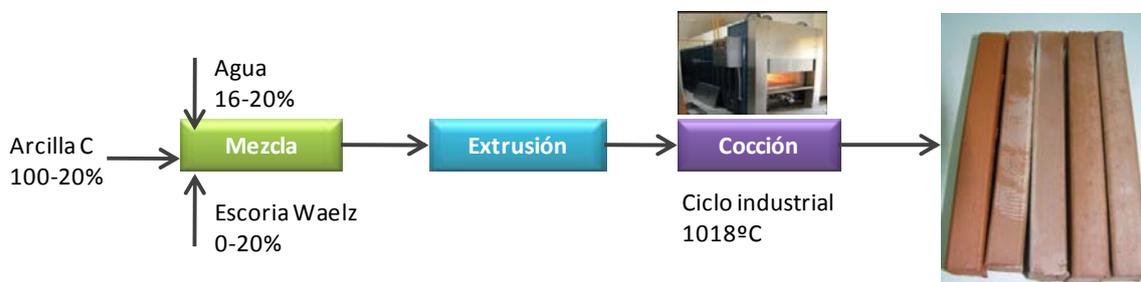


Figura 4.22. Diagrama de flujo de obtención de piezas extruídas

4.3.1. Evaluación técnica de las piezas de arcilla/escoria Waelz

Una vez obtenidas las piezas cerámicas con la proporción de escoria Waelz seleccionada se han estudiado las propiedades físicas, químicas y mecánicas. Las propiedades físicas ensayadas son la densidad bulk, la absorción de agua, la contracción lineal, la pérdida de peso y la porosidad abierta. La propiedad química estudiada son las sales solubles y se ha calculado el módulo de ruptura mediante el ensayo a flexión para determinar su resistencia mecánica. Las propiedades físicas han sido ensayadas por quintuplicado, mientras que la química y la mecánica resultan de la media de tres ensayos.

4.3.1.1. Propiedades físicas y mecánica

Los resultados obtenidos de densidad bulk, la pérdida de peso y la contracción frente a la proporción de escoria Waelz introducida en la muestras extruídas se representan en la Figura 4.23. La densidad bulk aumenta a medida que se incrementa la proporción de escoria Waelz en la mezcla. Al contrario de lo que le sucede a la pérdida de peso y a la contracción que disminuyen al introducir la escoria Waelz en las piezas extruídas. A diferencia de las piezas prensadas, las piezas extruídas sufren una menor contracción durante el ciclo de cocción pero no llegan a aumentar de volumen, no se expanden.

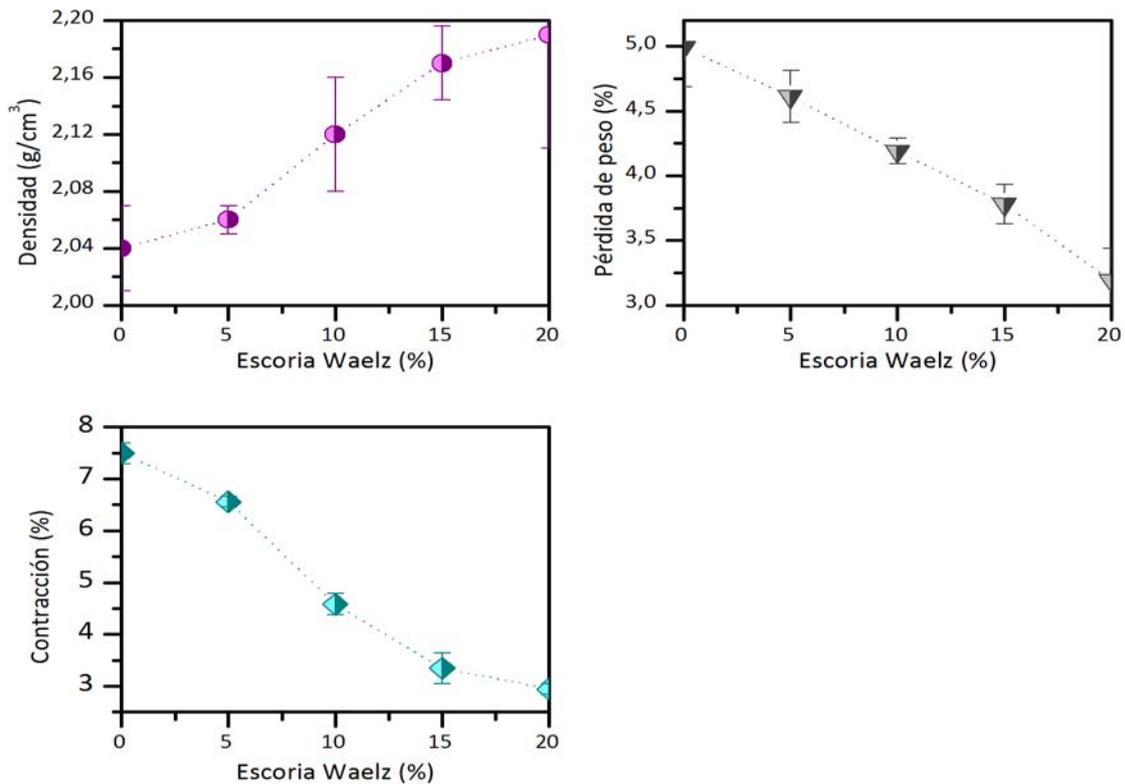


Figura 4.23. Densidad bulk, pérdida de peso y contracción frente a la proporción de escoria Waelz

En la Figura 4.24 se representa la absorción de agua, la porosidad abierta y el módulo de ruptura frente al contenido de escoria Waelz introducido en las piezas extruídas. Los resultados muestran que estas tres propiedades están estrechamente relacionadas: la absorción de agua aumenta con la introducción de escoria Waelz debido a que también se produce un aumento de la porosidad abierta. En cuanto al módulo de ruptura, se puede observar un ligero decremento del mismo con la introducción de escoria Waelz.

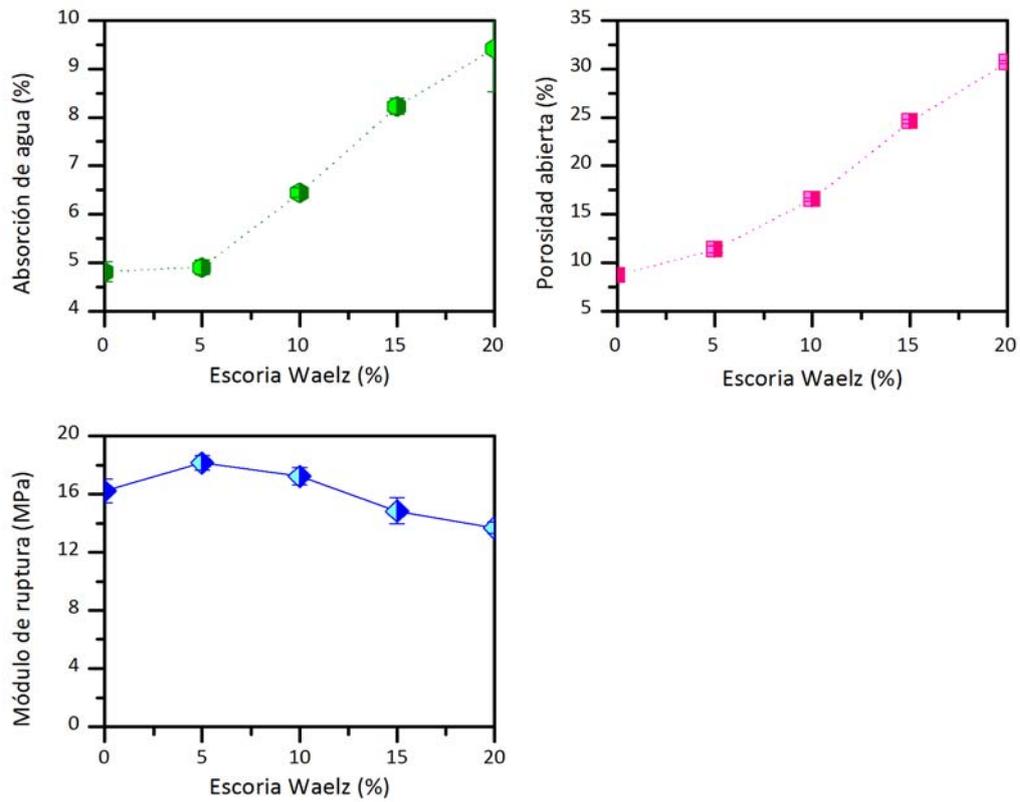


Figura 4.24. Absorción de agua, porosidad abierta y módulo de ruptura frente a proporción de escoria Waelz

Las muestras extruídas con escoria Waelz se evalúan mediante los valores límite establecidos por la normativa ISO 13006 (ISO, 1998) para baldosas cerámicas obtenidas mediante extrusión. Los valores de absorción de agua de las piezas cerámicas se encuentran entre 3 % y 10 %. En la Figura 4.25 se ha representado el módulo de ruptura frente a la absorción de agua. Como se puede observar, la muestra sin escoria Waelz y con un 5 % de escoria se pueden clasificar en el grupo All_{a2}, MOR > 13 MPa para piezas con absorción de agua entre 3-6 %; mientras que por encima del 5 % se clasifican como All_{b2}, MOR > 9 MPa para piezas con absorción de agua entre 6-10 %.

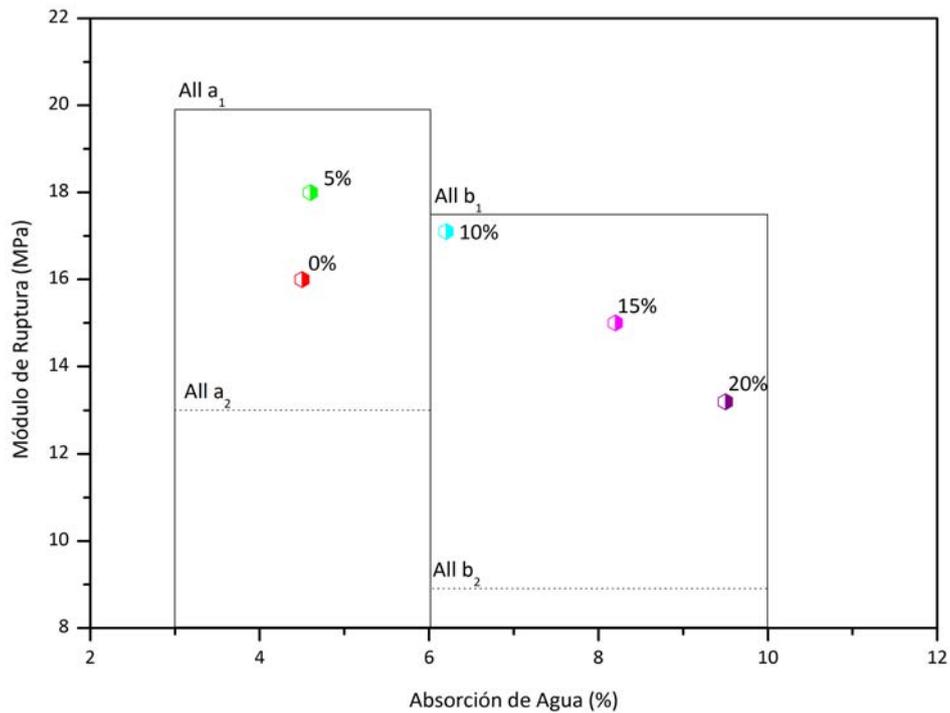


Figura 4.25. Evaluación tecnológica de las piezas prensadas seleccionadas con hasta 20 % de escoria Waelz. Clasificación ISO 13006

4.3.1.2. Propiedad química: sales solubles activas

En las Figuras 4.26 se representa el contenido en sales solubles en las piezas extruídas que son proclives a la formación de sales solubles activas. El calcio es el componente mayoritario de entre los cationes, siendo su concentración entre 100 y 1000 veces mayor que la del resto. Los sulfatos son los componentes mayoritarios entre los aniones, siendo su concentración entre 10 y 100 veces mayor a la de cloruros y fluoruros. Al aumentar el contenido en escoria Waelz, aumenta el contenido total de estos elementos afectando en mayor medida al calcio y los sulfatos, probablemente por la formación de sulfato de calcio que puede dar lugar a las eflorescencias.

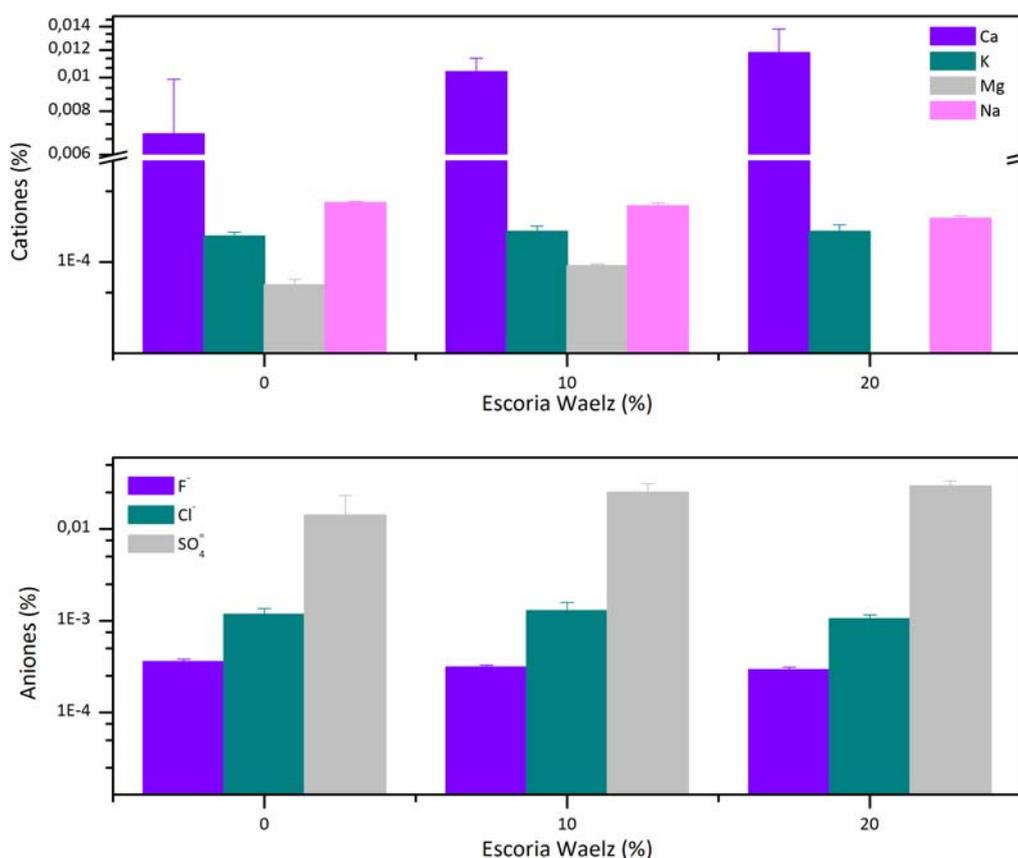


Figura 4.26. Caracterización química de las piezas extruídas en función del contenido en escoria Waelz mediante el ensayo de sales solubles UNE-EN 772-5

En la Tabla 4.5 muestran los valores establecidos por la normativa UNE EN 771-1 (AENOR, 2003), los productos cerámicos se pueden englobar dentro de la categoría más restrictiva en función de su uso, S2.

Tabla 4.5. Evaluación química de las piezas extruídas en función del contenido en escoria Waelz mediante el ensayo de sales solubles UNE-EN 772-5

Contenido en escoria Waelz (%)	Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺
0	0,00056	0,00006
10	0,00056	0,00009
20	0,00047	-
S0	Sin exigencia	Sin exigencia
S1	0,17	0,08
S2	0,06	0,03

4.3.2. Evaluación medioambiental de las piezas de arcilla/escoria Waelz

Al igual que en apartados anteriores el comportamiento medioambiental de las piezas cerámicas con escoria Waelz se estudia tanto durante su vida útil mediante el ensayo de difusión NEN 7345 (NEN, 1995), como al final del mismo mediante ensayos de equilibrio basados en la normativa UNE EN 12457 1 y 2 (AENOR, 2002a).

4.3.2.1. Etapa de utilización. Ensayo de difusión

Para determinar la estabilidad de la matriz cerámica después de la introducción de la escoria Waelz como un material alternativo, se utiliza el ensayo de difusión NEN 7345 (NEN, 1995). Se ha realizado un barrido por los elementos contaminantes contemplados por la directiva de vertido (UE, 2002a), así como el DBMD (Vrom, 1999), así como la movilidad de los elementos constituyentes, en total 25 elementos. Los **constituyentes** analizados son: aluminio, calcio, cobalto, estroncio, hierro, magnesio, manganeso, sodio, potasio y vanadio, como **contaminantes** se ha estudiado los *oxianiones* antimonio, arsénico, molibdeno y selenio, así como *otros contaminantes* bario, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc. Por último, los componentes **aniónicos** cloruros, fluoruros y sulfatos, al igual que para las piezas estudiadas a escala laboratorio. De todos ellos se encuentran por debajo del límite de detección: bario, cadmio, cobalto, cobre, cromo, estroncio, mercurio y níquel para todas las fracciones y en todas las muestras estudiadas.

i) Valores de concentración del ensayo de lixiviación

A medida que se van recogiendo los eluatos se hace un seguimiento del pH, la conductividad y el potencial redox con el tiempo. Los resultados de estos parámetros se recogen en la Figura 4.27. En cuanto al pH, las tres muestras presentan una tendencia similar, siendo este parámetro variable durante las primeras etapas del ensayo y estabilizándose a partir del decimosexto día. A medida que aumenta el contenido en escoria Waelz, aumenta el valor del pH, debido al carácter básico de la misma. Del mismo modo que el pH, la conductividad sigue la misma tendencia en las tres muestras, aumentando a medida que transcurre el tiempo de ensayo. Este parámetro aumenta a medida que aumenta el contenido en escoria Waelz. El comportamiento del potencial redox con el tiempo es similar para las tres muestras estudiadas, aumentando ligeramente los primeros días de ensayo y disminuyendo drásticamente hasta el decimosexto día de ensayo, aumentando y estabilizándose al final del mismo.

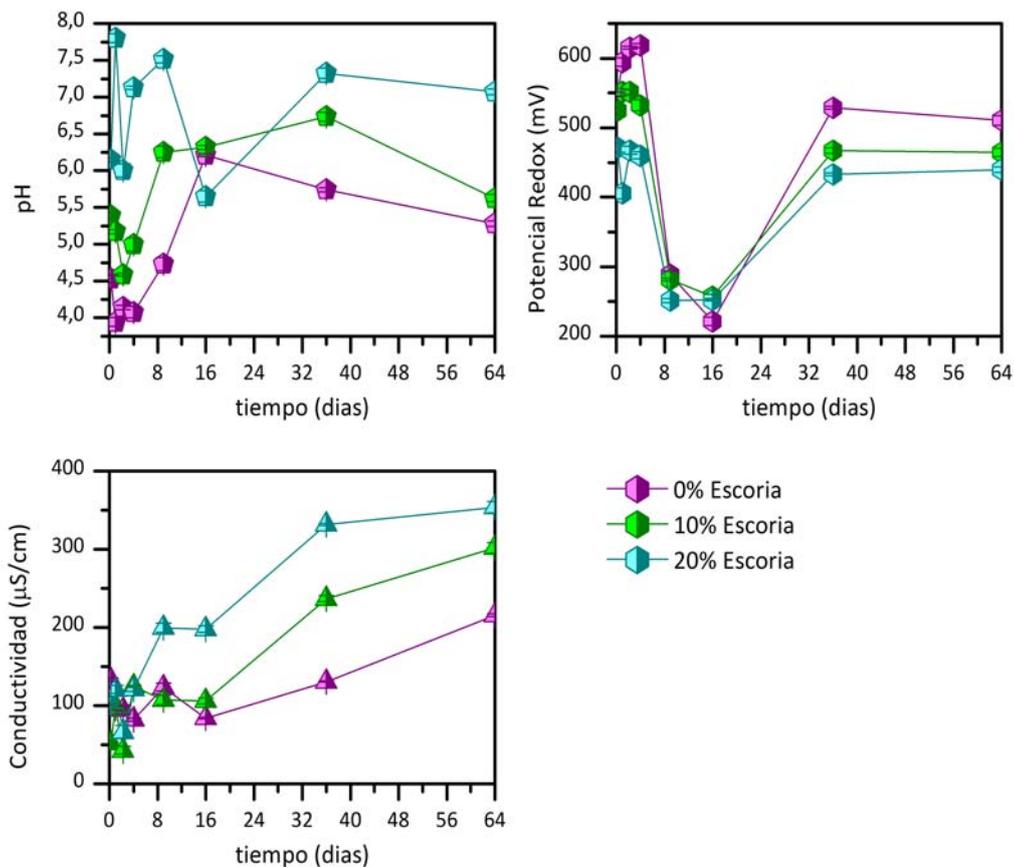


Figura 4.27. pH, conductividad y potencial redox en función del tiempo para piezas extruidas con hasta 20 % de escoria Waelz de los eluatos del ensayo de difusión NEN7345

Se representa en función del tiempo la concentración acumulada en términos de inmisión (mg/m^2) de los elementos que están por encima del límite de detección, divididos en grupos: **constituyentes** aluminio, calcio, hierro, magnesio, sodio, potasio y vanadio; **contaminantes** antimonio, arsénico, molibdeno, plomo, selenio y zinc; y **aniones** cloruros, fluoruros y sulfatos (Figuras 4.28-4.30).

En la Figura 4.28 se representa la evolución de los **constituyentes** con el tiempo. En ella se muestra como los elementos alcalinos y alcalinotérreos presentan tendencias similares presentando una alta pendiente hasta el decimosexto día de ensayo (en el caso del sodio el octavo) y manteniéndose prácticamente hasta el final del mismo. La introducción de escoria casi no afecta la movilidad de potasio y magnesio, sin embargo, aumenta la de calcio y disminuye la de sodio. En cuanto al resto de constituyentes, tanto el aluminio, como el hierro y el vanadio presentan el mismo comportamiento: se movilizan los primeros días de ensayo y posteriormente no se aprecia variación en su concentración, además el contenido de escoria reduce la movilidad de los mismos, tanto que el hierro para la pieza del 20 % se encuentra por debajo del límite de detección.

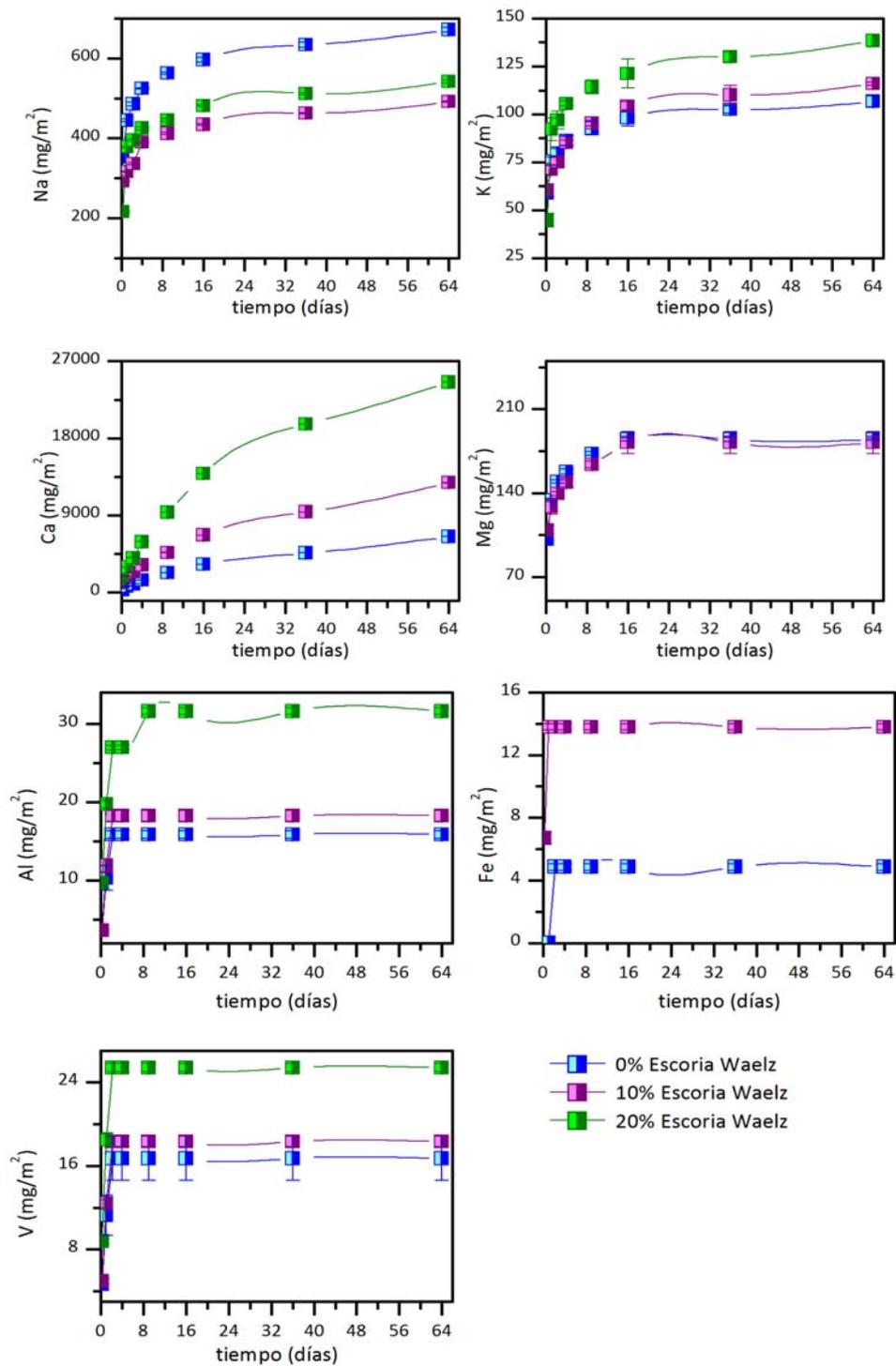


Figura 4.28. Caracterización medioambiental de los compuestos constituyentes de las piezas extruídas con hasta 20 % de escoria Waelz en función del tiempo de los eluatos del ensayo de difusión NEN 7345

En la Figura 4.29 se representa la concentración acumulada del ensayo expresada en unidades de inmisión de los **contaminantes**. El arsénico y el selenio aumentan a lo largo de todo el ensayo, sin llegar a estabilizarse. El arsénico reduce su movilidad con el contenido en escoria Waelz, mientras que el selenio no muestra diferencia en su comportamiento. En cuanto al antimonio, la movilidad del mismo es muy alta hasta el octavo día de ensayo, manteniéndose hasta el final del mismo. En este elemento, la adición de escoria reduce ligeramente la movilidad del antimonio. El molibdeno, plomo y zinc presentan un comportamiento similar: se movilizan al comienzo del ensayo, manteniéndose prácticamente constante el resto del tiempo. Además, la movilidad del plomo y del zinc se ve reducida por la incorporación de escoria Waelz mientras que el molibdeno aumenta. Se observa el mismo comportamiento y relación en la movilidad del hierro y el molibdeno, posiblemente a que éste último se encuentre adsorbido sobre los óxidos de hierro en las escorias metalúrgicas.

Por último, en la Figura 4.30, se muestran los resultados de los **aniones**, de nuevo se observa que hay una relación con la movilidad de los cationes, debido a la formación de sales de alcalinos y alcalinotérreos que presentan una alta solubilidad. Fluoruros, no se ve afectada por la introducción de escoria, se moviliza al comienzo del ensayo permaneciendo prácticamente constante. Los cloruros siguen la misma tendencia, sólo que su movilidad se ve reducida por la introducción de escoria. Los sulfatos, por su parte, se estabilizan más tarde, la pendiente inicial empieza a reducirse a partir del decimosexto día de ensayo. En este caso, la escoria sí influye sobre su movilidad, aumentando a medida que aumenta la concentración de la misma.

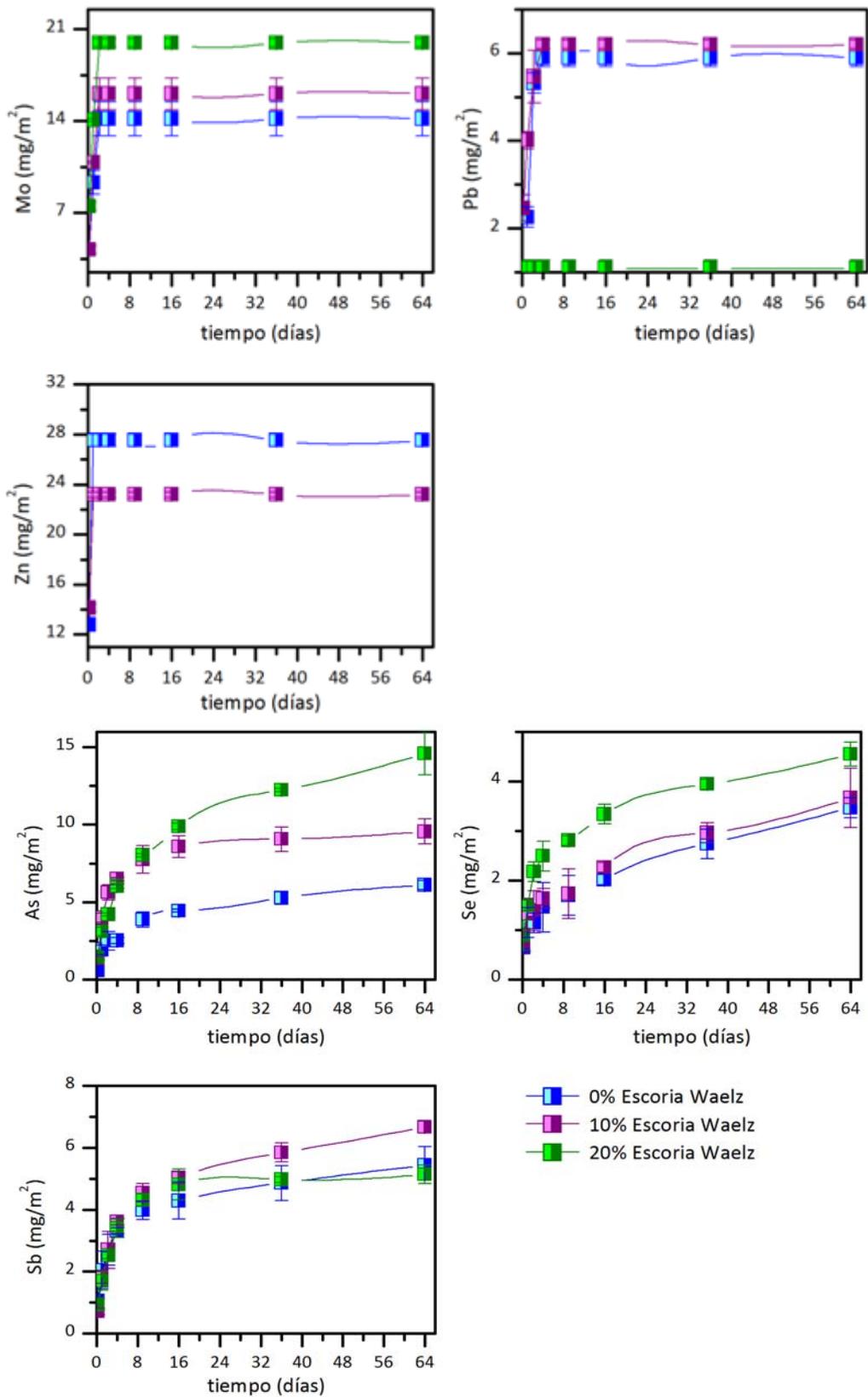


Figura 4.29. Caracterización medioambiental de los compuestos contaminantes de las piezas extruídas con hasta 20 % de escoria Waelz en función del tiempo de los eluatos del ensayo de difusión NEN 7345

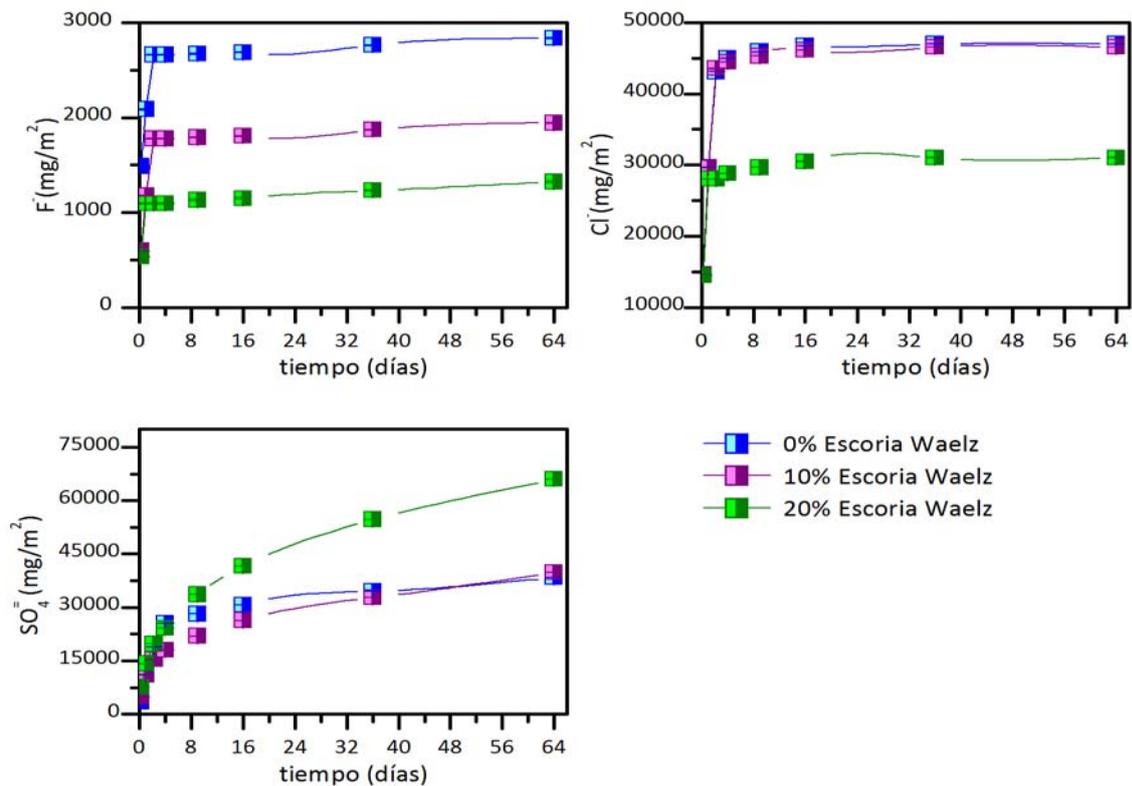


Figura 4.30. Caracterización medioambiental de los compuestos aniónicos de las piezas extruídas con hasta 20 % de escoria Waelz en función del tiempo de los eluatos del ensayo de difusión NEN 7345

ii) Determinación del mecanismo de lixiviación

Al igual que en el apartado 4.2.1 para calcular el mecanismo de difusión se determina el factor CF (media de la lixiviación frente al límite de detección del elemento) y se determina la desviación del valor medio de la lixiviación del componente frente al límite de detección del equipo.

- ∞ CF < 1,5: aluminio, calcio, hierro, magnesio, molibdeno, sodio, potasio y vanadio y se compara directamente el valor obtenido del ensayo en términos de inmisión (mg/m²) con el límite establecido por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD).
- ∞ CF > 1,5: antimonio, arsénico, cinc, plomo, selenio, cloruros, fluoruros y sulfatos, para ellos es se puede calcular el mecanismo controlante de la lixiviación, para luego comparar con el DBMD.

Para los metales estudiados en las muestras cerámicas no se puede determinar que el mecanismo controlante de la lixiviación sea la difusión debido a que en cada una de las etapas del ensayo es un mecanismo distinto el dominante (Tabla 4.6). El mecanismo de difusión gobierna la lixiviación de arsénico cuando se introduce un 20 % de escoria,

selenio con hasta 10 % de escoria y sulfatos con 10 y 20 % de escoria Waelz en las etapas finales, las iniciales están marcadas por la disolución. El resto de componentes, como se puede comprobar en la evolución de la concentración acumulada con el tiempo, su lixiviación sufre un agotamiento al final del ensayo. Por ello, se compara directamente el valor obtenido al finalizar el ensayo con los valores límite establecidos por el DBMD.

Tabla 4.6. Mecanismos de lixiviación para cada una de las partes de las muestras extruídas según el ensayo NEN 7345

		TOTAL 2-7	START 1-3	MIDDLE 3-6	END 5-8
0 % escoria	Pb	Lavado superficial	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
	Se	Difusión	Disolución o difusión retardada	Difusión	Difusión
	As	Difusión	Disolución o difusión retardada	Difusión	Agotamiento
	Sb	Lavado superficial	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
	F ⁻	Lavado superficial	Lavado superficial	Disolución	Agotamiento
	Cl ⁻	Lavado superficial	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
	SO ₄ ⁼	Difusión	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
10 % escoria	Zn	Lavado superficial	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
	Pb	Lavado superficial	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
	Se	Lavado superficial	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Difusión
	As	Lavado superficial	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
	Sb	Difusión	Disolución o difusión retardada	Difusión	Agotamiento
	F ⁻	Lavado superficial	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
	Cl ⁻	Disolución	Lavado superficial	Agotamiento	Agotamiento
SO ₄ ⁼	Difusión	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Difusión	
20 % escoria	Se	Difusión	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
	As	Difusión	Disolución o difusión retardada	Difusión	Difusión
	Sb	Difusión	Disolución o difusión retardada	Difusión	Agotamiento
	F ⁻	Lavado superficial	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
	Cl ⁻	Lavado superficial	Disolución o difusión retardada	Agotamiento	Agotamiento
	SO ₄ ⁼	Difusión	Disolución o difusión retardada	Difusión	Difusión

iii) Comparación con el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD)

En la Tabla 4.7 se recoge el resumen de la concentración acumulada (mg/m²) para cada uno de los componentes estudiados, en cada una de las muestras extruídas en comparación con el valor límite establecido por el DBMD (Vrom, 1999). De los resultados mostrados en la tabla se puede deducir que todos los componentes se encuentran muy por debajo de este valor límite salvo los compuestos aniónicos, cloruros, fluoruros y sulfatos, que superan el valor límite. Cabe destacar, que la muestra de referencia, sin escoria Waelz, ya supera el límite establecido para los aniones estudiados, de hecho la adición de escoria reduce cloruros y fluoruros, aumentando la de sulfatos.

Tabla 4.7. Evaluación ambiental de las piezas extruídas basada en el valor de concentración acumulada E_{64} (mg/m^2) mediante el ensayo de lixiviación NEN 7345

Contenido en escoria Waelz (%)	0	10	20	B M D
Cr	-	-	-	1500
Zn	27,54	23,12	-	2100
Cd	-	-	-	12
Co	-	-	-	
Ni	-	-	-	525
Ba	-	-	-	6300
Fe	4,85	13,8	-	
Mn	-	-	-	
Mg	184,74	182,16	221,93	
Mo	14,17	16,06	19,94	150
Al	15,84	18,22	31,58	
V	16,71	18,32	25,38	
Ca	6481,35	12778,44	24539,39	
Cu	-	-	-	540
Hg	-	-	-	20
Sr	-	-	-	
Pb	5,9	6,2	1,08	1275
Se	3,47	3,66	4,55	15
As	6,22	5,52	5,02	435
Sb	5,44	6,67	5,14	39
Na	671,5	491,5	541,62	
K	106,71	115,87	138,5	
F ⁻	2833,56	1940,94	1322	140
Cl ⁻	46971,28	46551,57	31036,55	30000
SO ₄ ⁼	38375,84	39797,78	65921,5	45000

4.3.2.2. Etapa final de vida. Ensayos de equilibrio

Se ha llevado a cabo los ensayos de lixiviación de equilibrio mediante las norma UNE-EN 12457 (AENOR, 2002a), con relación líquido-sólido 2 y 10, simulando la situación de un vertedero cerrado y abierto respectivamente, correspondientes al nivel de caracterización de cumplimiento propuesto por la Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a). Se han determinado los elementos marcados por esta Decisión.

i) Valores de concentración del ensayo de lixiviación

De cada uno de los eluatos se ha medido tanto el pH, como la conductividad y el potencial redox. En la Figura 4.31 se observan los resultados en función de la relación líquido/sólido. El rango de pH de los eluatos obtenidos se encuentra entre 9,5 y 10,2, no encontrándose una relación clara entre la relación L/S y el contenido en escoria Waelz con el pH. La introducción de escoria Waelz reduce el potencial redox manteniendo todas

las muestras en un margen muy estrecho, mientras que la conductividad aumenta al introducir escoria Waelz a la matriz cerámica siendo mayor para la relación L/S 2.

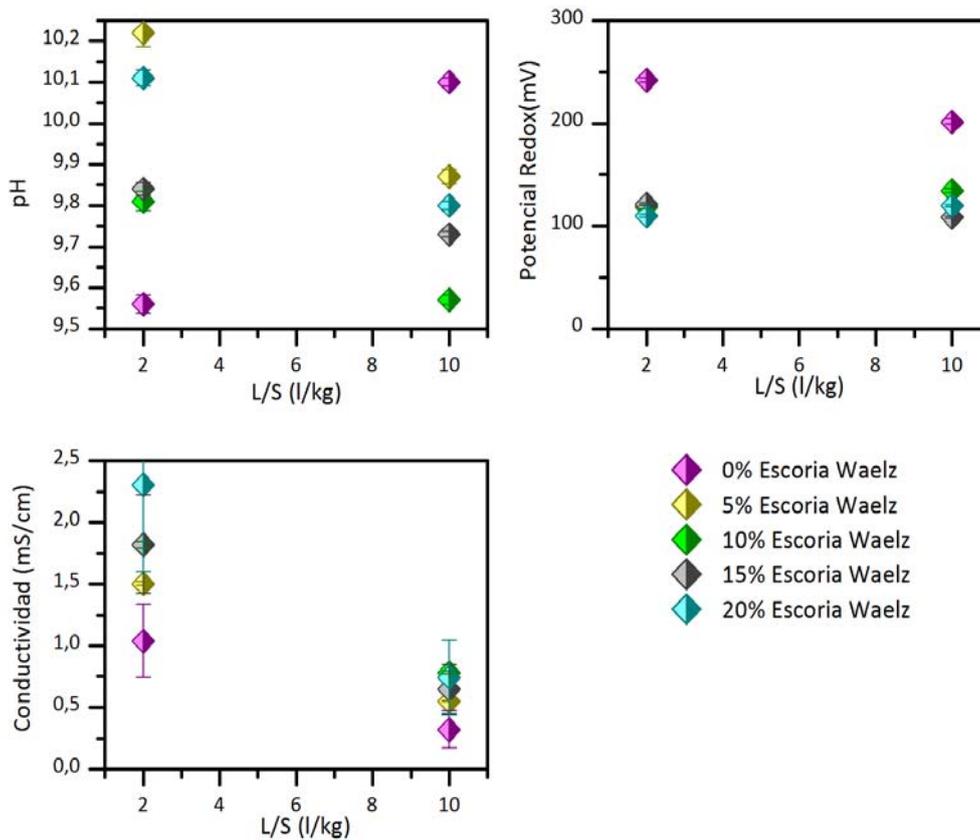


Figura 4.31. pH, potencial redox y conductividad de los eluatos de las piezas extruídas con hasta 20% de escoria Waelz mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2

Se ha realizado un barrido para todos los metales recogidos en la normativa de vertido, Decisión 2003/33/CE: antimonio, arsénico, mercurio, selenio, plomo, bario, cadmio, cinc, cobre, cromo, molibdeno, níquel, cloruro, fluoruro y sulfato.

La concentración de cada uno de los elementos en cada ensayo de equilibrio se pueden observar en la Tabla A5. Los resultados se muestran en forma de concentración adimensional teniendo en cuenta los valores límite establecidos en la Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a) para vertederos de residuos no peligrosos. Además, se compara también con la pieza de referencia (sin escoria).

ii) Admisión en vertedero de residuos no peligrosos

Los valores de concentración obtenidos en cada ensayo de equilibrio se comparan con los valores límite establecidos para vertedero de residuos no peligrosos. Para ello se han calculado concentraciones adimensionales. Los resultados se muestran en la Figura 4.32. Arsénico, bario y antimonio, así como los aniones cloruros, fluoruros y sulfatos están muy por debajo del valor límite establecido para la deposición en este tipo de vertedero. Sólo cromo, por encima del 15 % de escoria Waelz, y molibdeno, por encima del 10 %, superan el límite. La muestra con 20 % de escoria está por encima en ambos metales mientras que en molibdeno, a partir del 10 % ya resulta problemática su gestión como no peligroso.

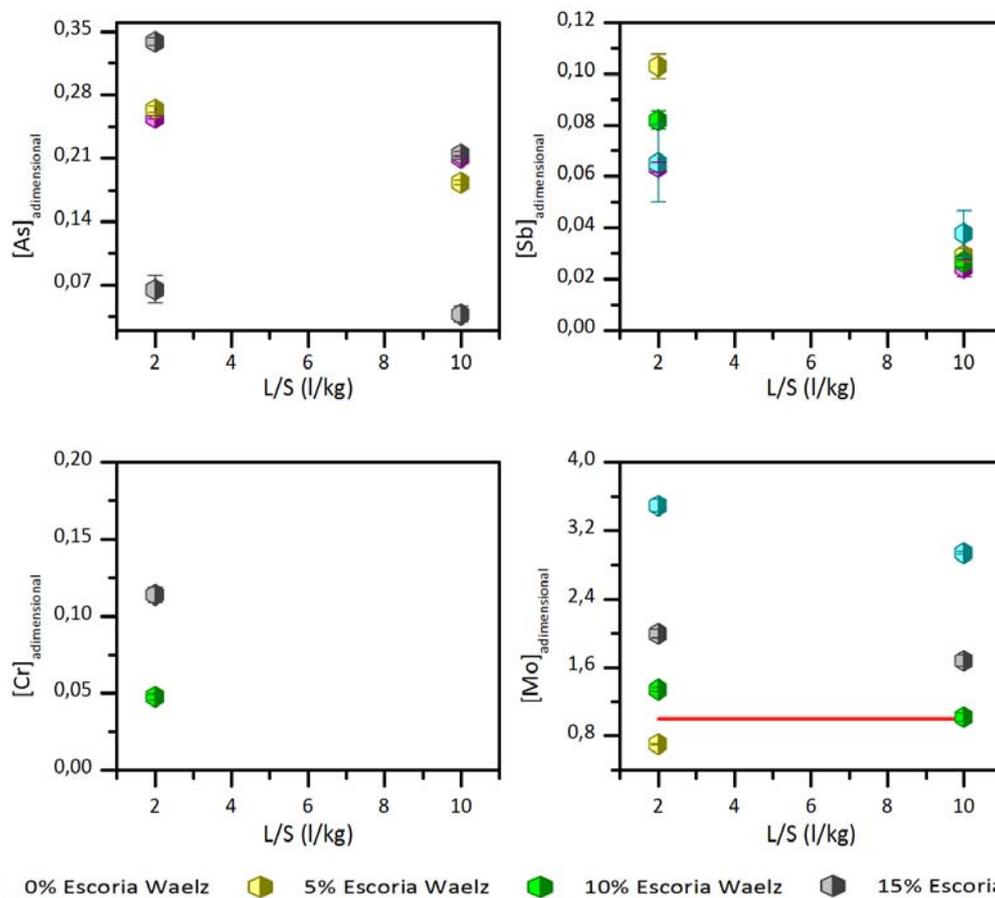


Figura 4.32. Caracterización medioambiental de las piezas extruídas con hasta 20 % de escoria Waelz mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2. Adimensionalizada para vertedero de residuos no peligrosos

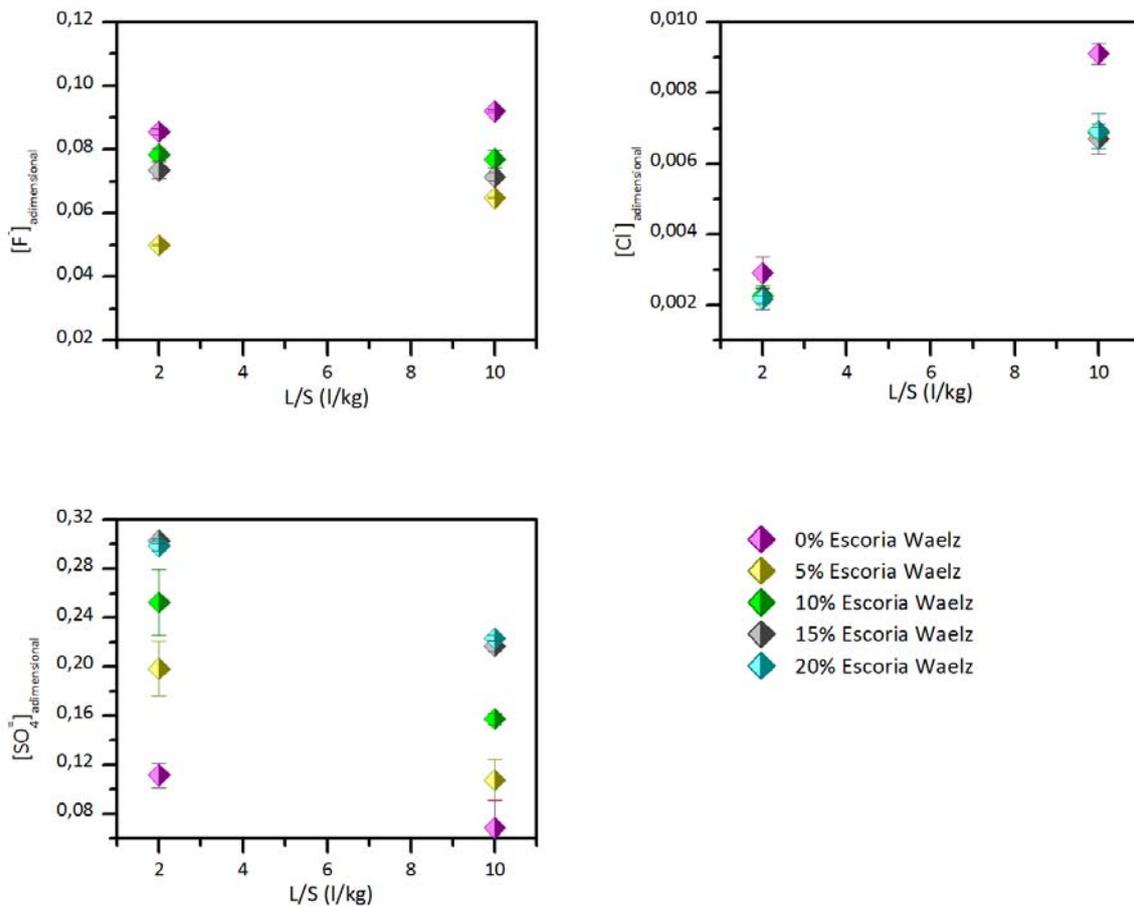


Figura 4.33. Caracterización medioambiental de las piezas extruídas con hasta 20 % de escoria Waelz mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2. Adimensionalizada para vertedero de residuos no peligrosos

iii) Comparación de lixiviación frente a la muestra de referencia

Los valores de concentración obtenidos en cada ensayo de equilibrio se comparan con la movilidad de los elementos de la muestra de referencia. Los resultados se muestran en la Figura 4.34. No se recoge el molibdeno puesto que en la muestra de referencia se encuentra por debajo del límite de detección del equipo. En ellas se puede observar que cloruros y fluoruros presentan una menor movilidad cuando se introduce escoria. Antimonio, bario y sulfatos lixivian más que la muestra de referencia independientemente de la proporción de escoria introducida en la matriz cerámica, sin embargo, el arsénico se ve reducido.

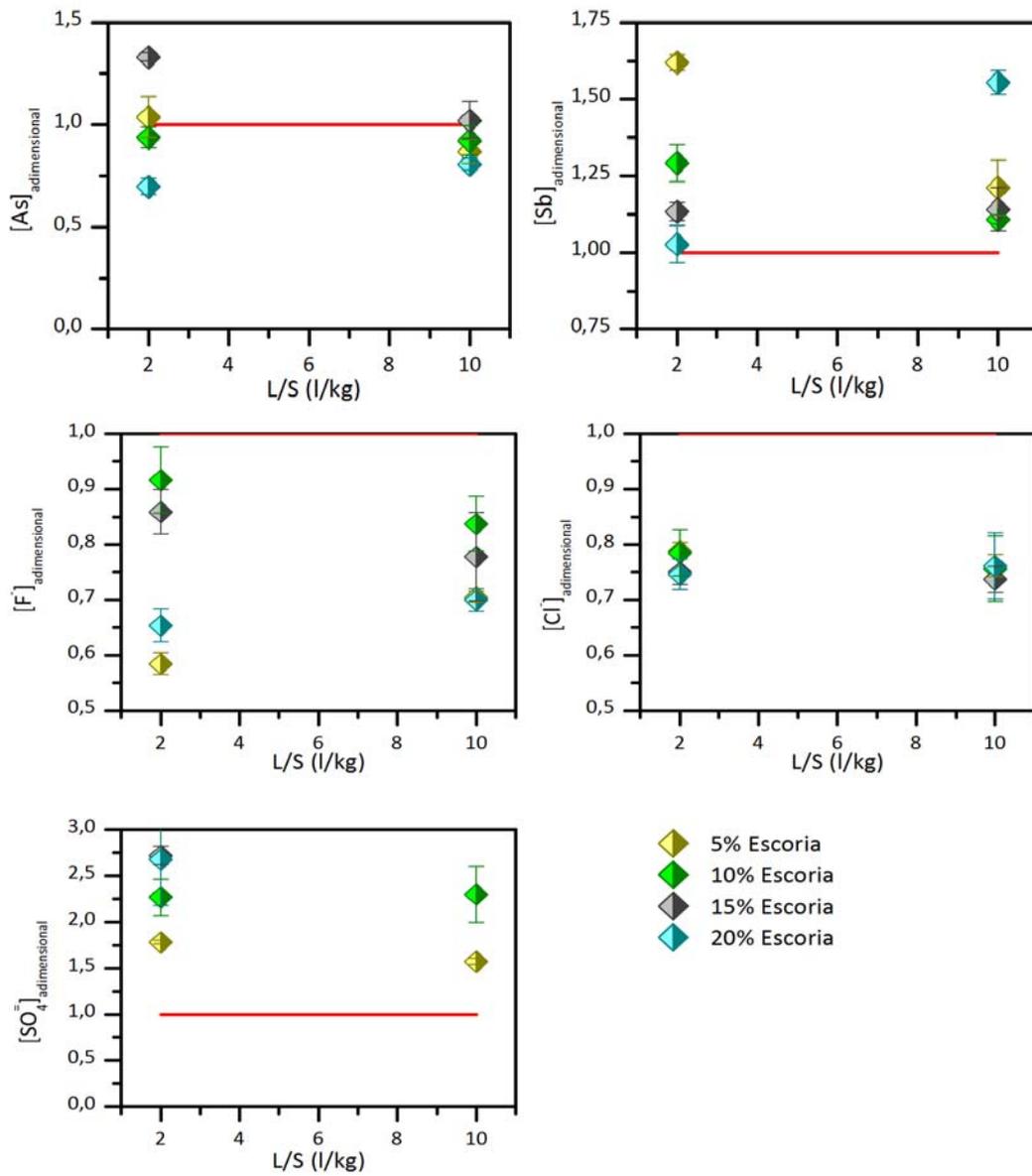


Figura 4.34. Caracterización medioambiental de las piezas extruídas con hasta 20 % de escoria Waelz mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2. Adimensionalizada para la muestra de referencia

4.4. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES TECNOLÓGICAS A ESCALA LABORATORIO Y SEMI-INDUSTRIAL

Para este apartado, se ha reproducido el proceso de fabricación de ladrillos cara vista a escala laboratorio, moldeando las piezas mediante prensado y cocidas en una mufla de laboratorio. También se han realizado piezas mediante extrusión y han sido cocidas en el horno industrial. En este apartado se comparan los resultados obtenidos a escala laboratorio y semi-industrial con objeto de ver la influencia que presenta sobre los mismos el tipo de atmósfera que se alcanza en el horno en cada ciclo de cocción dado que en general, el ciclo de cocción tiene una mayor influencia que el tipo de moldeo empleado.

El efecto de la introducción de la escoria Waelz en la densidad bulk, la contracción y la pérdida de peso sobre las piezas obtenidas a escala laboratorio y semi-industrial se pueden observar en la Figura 4.35. Los resultados muestran que las piezas obtenidas a escala laboratorio presentan mayor **densidad bulk**. El efecto de la escoria Waelz en ambas escalas es el mismo: aumenta la densidad al aumentar la proporción de escoria. De este modo, en ausencia de escoria, las piezas cocidas a escala laboratorio y semi-industrial muestran valores de densidad bulk de 2,27 y 2,04 g/cm³, respectivamente. Estos valores aumentan hasta 2,37 y 2,19 g/cm³ cuando se introduce un 20 % de escoria Waelz en la mezcla.

Los valores de **contracción** de las piezas cerámicas obtenidas a escala laboratorio y semi-industrial disminuyen al introducir escoria Waelz en la matriz cerámica. Las piezas con contenido en escoria de 15 y 20 % sufren un aumento de volumen, una expansión debido a la presencia de la misma; sin embargo, las piezas a escala semi-industrial, a pesar de sufrir un aumento de volumen no llegan a expansionar. Es importante indicar, que a pesar de la expansión, las piezas no han sufrido ningún deterioro y se puede observar un incremento mínimo tanto en la porosidad abierta como en la absorción de agua.

La **pérdida de peso** durante la cocción de las piezas obtenidas a escala laboratorio es siempre superior a las cocidas a escala semi-industrial. Esto puede ser debido a diferencias importantes producidas en la atmósfera del horno en ambos sistemas de cocción. La introducción de escoria Waelz reduce la pérdida de peso producida en ambos sistemas.

Los resultados de absorción de agua, porosidad abierta y módulo de ruptura se presentan en la Figura 4.35. En cuanto a la **absorción de agua**, en ausencia de escoria Waelz, las piezas obtenidas a escala laboratorio e industrial muestran un

comportamiento similar, ganando un 5 % de agua a las 24 horas. La incorporación de escoria Waelz en la mezcla cerámica incrementa la capacidad de absorción de agua de la pieza, siendo este efecto más marcado a escala semi-industrial que laboratorio.

Los resultados de la **porosidad abierta** muestran un aumento en ambas escalas, pero de forma diferente. Las piezas obtenidas a escala laboratorio presentan valores entre 13,8% y 17,3 %; es decir, la introducción de un 20 % de escoria Waelz supone un incremento de porosidad del 25 % aproximadamente. A escala semi-industrial, la porosidad aumenta significativamente con la introducción de escoria, pasando de 8,7 % a 30,7%, aproximadamente 3,5 veces. Cabe destacar además que para contenidos de escoria Waelz menores del 10 %, la porosidad abierta de las piezas de laboratorio es mayor que las de las piezas obtenidas a escala semi-industrial, esto puede ser debido a una mayor proporción de porosidad cerrada en el caso de las muestras semi-industriales.

Las diferencias entre las atmósferas de la mufla de laboratorio y del horno industrial determinan las diferencias en la tendencia de la porosidad. En ausencia de oxígeno, atmósfera habitual en el horno industrial, la magnetita (Fe_3O_4) se transforma en wustita (FeO), por ello, se reduce el volumen de la muestra y aumenta el volumen de huecos. Sin embargo, en condiciones oxidantes, atmósfera habitual en mufla de laboratorio, la wustita (FeO) es transformada en magnetita (Fe_3O_4) aumentando el volumen de la muestra sólida, por ello el aumento de la porosidad abierta a escala laboratorio es menor que a escala industrial (Esguerra et al., 2009; Leyva et al., 2003; Karamanov, A., 2000).

A medida que aumenta el contenido de escoria Waelz en las piezas cerámicas disminuye la contracción, y por lo tanto mayor es la porosidad abierta y menor el módulo de ruptura. Como se puede observar en la Figura 4.35, la incorporación de escoria reduce el módulo de ruptura en mayor grado a escala laboratorio que semi-industrial. Este hecho puede ser debido a la expansión que sufren las piezas de laboratorio cuando se introduce 15 y 20 % de escoria Waelz. Sin embargo, las piezas obtenidas a escala semi-industrial no ven sus propiedades mecánicas tan afectadas a pesar de que se alcanzan valores muy altos de porosidad abierta. La mayor caída del MOR en las piezas semi-industriales puede ser debido a una mayor contribución de la porosidad cerrada, tal y como se ha comentado anteriormente.

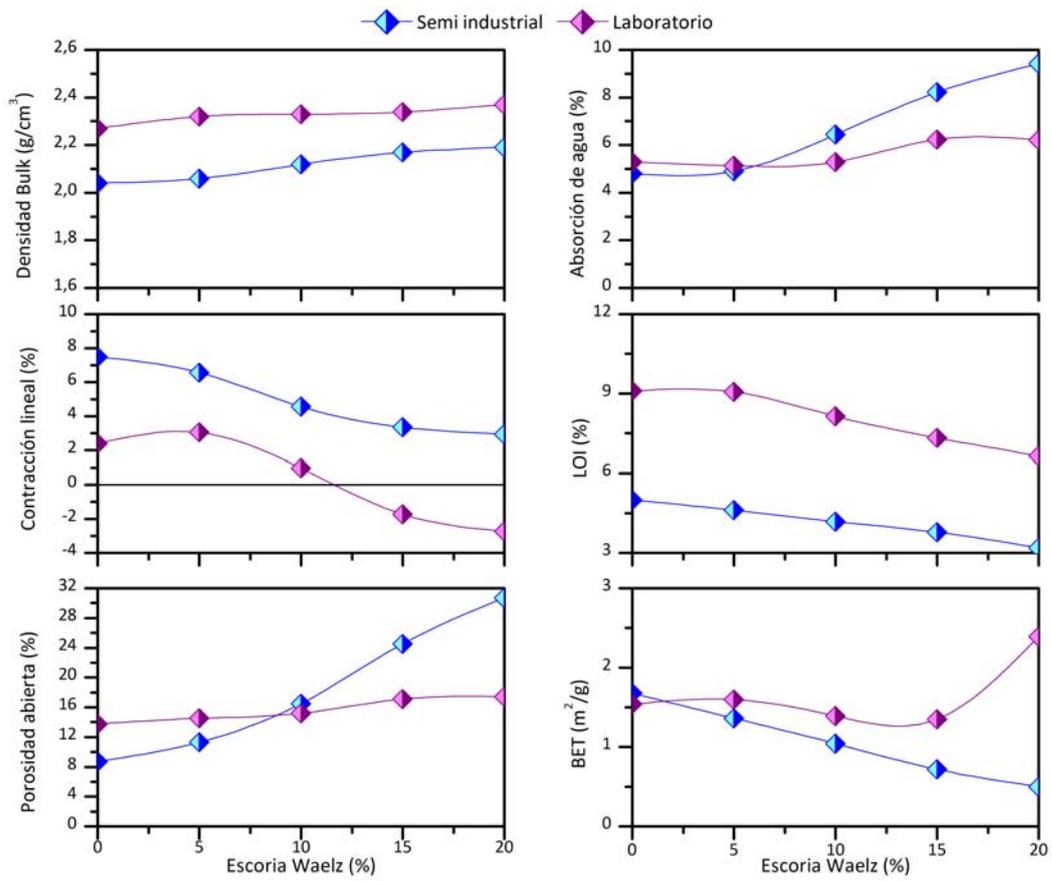


Figura 4.35 Caracterización tecnológicas de las piezas obtenidas a escala laboratorio y semi-industrial con hasta 20 % de escoria Waelz

4.5. CONCLUSIONES

De los ensayos realizados a **escala laboratorio**, con arcilla illítica no calcárea, basados en **condiciones extremas**: hasta un 50 % de escoria Waelz, hasta un 9 % de agua de moldeo y hasta 200 bares de presión, cocidas con una rampa de temperatura de 6 °C/min y temperatura máxima de 1000 °C mantenida durante 1 hora, se puede concluir que:

- ∞ La **introducción de escoria Waelz** aumenta la densidad y la absorción de agua del producto cerámico, disminuyendo la contracción y la pérdida de peso sufridas por las piezas cerámicas durante la cocción de las mismas, para las piezas obtenidas con el mismo agua de moldeo y con la misma presión.
- ∞ Para piezas realizadas con el mismo contenido en escoria Waelz y bajo la misma presión, el **incremento del agua de moldeo** de la mezcla produce una disminución en la densidad, aumentando tanto la absorción de agua, como la contracción y la pérdida de peso.
- ∞ A la vista de los resultados, **la presión** ejercida para la realización de las piezas, en el rango estudiado, no ejerce una influencia significativa sobre las propiedades físicas estudiadas.
- ∞ Los resultados de las propiedades físicas han sido modelados e introducidos en el software de optimización GAMS junto los límites inferiores y superiores de las mismas con objeto de **optimizar el rango de las variables de entrada**: agua de moldeo, presión y contenido en escoria Waelz. Los resultados muestran que el rango óptimo de introducción de escoria Waelz es de hasta el 21,5 % con hasta un 6 % de agua de moldeo.

De los ensayos realizados con el **ciclo industrial** de producción de ladrillo cara vista, con arcilla illítica no calcárea, a **escala laboratorio** con el rango óptimo de las variables de proceso: contenido en agua de hasta el 6 %, presión de 100 bares y contenido en escoria Waelz de hasta un 20 %; cocidas a una temperatura máxima de 1018 °C mantenida durante 3,5 horas, se puede concluir:

- ∞ Se ha verificado el mismo comportamiento que en el caso anterior de las **propiedades físicas** estudiadas. Además se ha determinado la **porosidad abierta** que sigue la misma tendencia que la absorción de agua, como cabría esperar: aumenta con el contenido en escoria Waelz y con el agua de moldeo. La **resistencia mecánica** disminuye con la introducción de escoria, de acuerdo a la
-

tendencia que sigue la absorción de agua y la porosidad abierta. La concentración de los iones proclives a la formación de **sales solubles** está muy por debajo de los valores límite establecidos y por lo tanto permite su uso en las condiciones más restrictivas.

- ∞ El **comportamiento medioambiental** de las piezas cerámicas con escoria Waelz durante su vida útil y al final de la misma muestra que como monolito, los elementos estudiados quedan inmovilizados en la matriz, excepto los aniones que al formar sales alcalinas y alcalinotérreas presentan una alta solubilidad. Cabe destacar, que la muestra de referencia, sin escoria Waelz, ya supera el límite establecido por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción. Como material granular, los elementos estudiados se encuentran por debajo del valor límite establecido para vertedero de no peligrosos, excepto el molibdeno con proporciones de escoria superiores al 10 %.

Con objeto de avalar los resultados a escala laboratorio se realiza una **prueba semi-industrial** con la arcilla illítica no calcárea y el ciclo térmico característico de ladrillos cara vista. Se preparan mezclas con hasta 20 % de escoria Waelz, se extruyen a escala laboratorio y se someten al ciclo térmico en el horno industrial de fabricación de ladrillos cara vista. A la vista de los resultados se puede concluir:

- ∞ La evaluación de las piezas cerámicas basadas en la clasificación que realiza la normativa ISO 13006 para baldosas cerámicas obtenidas mediante extrusión, muestra que basado en la relación entre la absorción de agua y el módulo de ruptura las piezas cerámicas hasta un 5 % de escoria Waelz se pueden clasificar dentro del **grupo Alla₂, MOR > 13 MPa para piezas con absorción de agua entre 3-6 %**; mientras que por encima de este valor entrarían dentro del **grupo Allb₂, MOR > 9 para piezas con absorción de agua entre 6-10 %**.
 - ∞ El **comportamiento medioambiental** de las piezas cerámicas con escoria Waelz durante su vida útil y al final de la misma, evaluándose frente al Decreto Holandés de Materiales de Construcción y a la Decisión 2003/33/CE de criterios de admisión en vertedero, respectivamente. Al igual que para las piezas obtenidas a escala laboratorio, durante su vida útil, los elementos estudiados del nuevo material cerámico con contenido en escoria Waelz, no sobrepasan los límites establecidos excepto los aniones que al formar sales presentan una alta solubilidad, incluso la muestra de referencia y, como material granular, los elementos estudiados se encuentran por debajo del valor límite establecido para
-

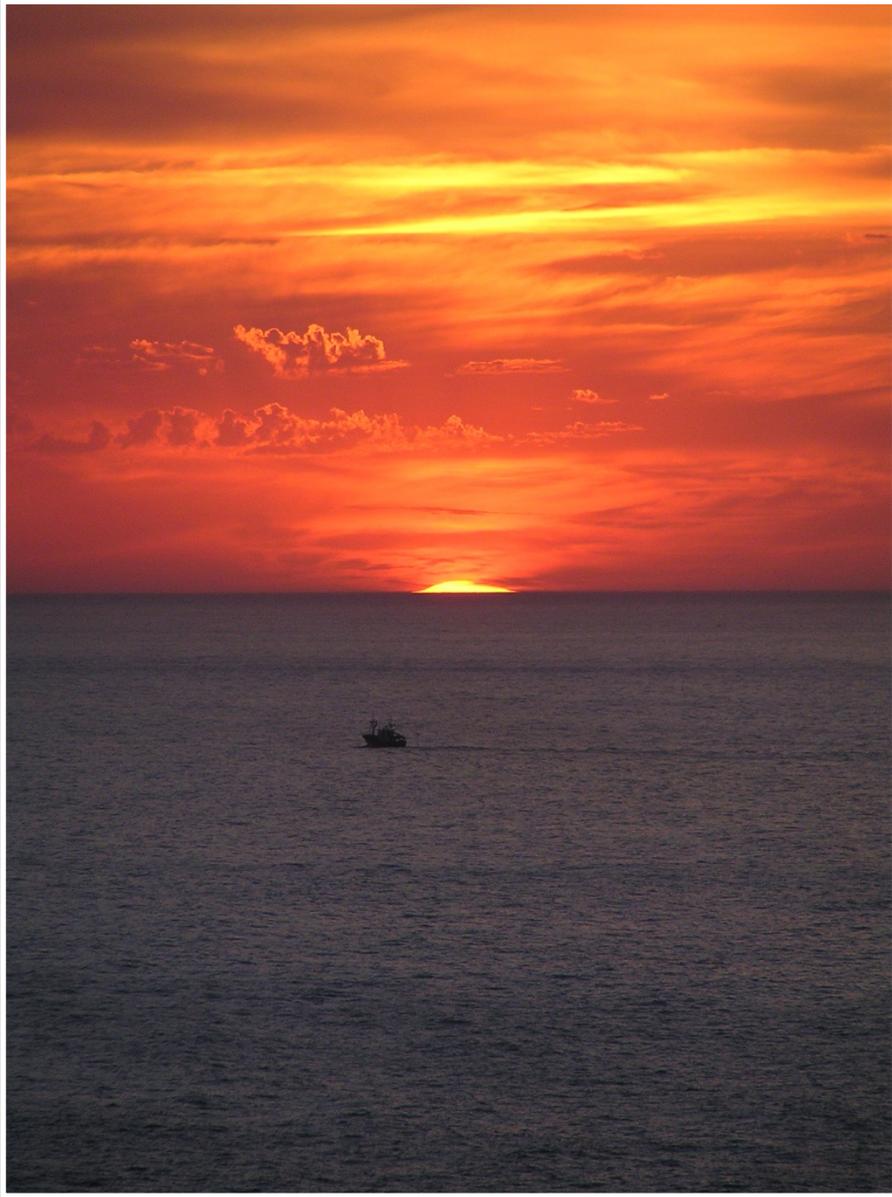
vertedero de no peligrosos, excepto el molibdeno con proporciones de escoria superiores al 10 % y el cromo para proporciones superiores al 20 %.

En el horno de laboratorio se asegura la presencia de un ambiente oxidante, sin embargo, en los hornos industriales debido a la forma tipo túnel, pueden tener zonas con ambiente reductor lo que viene demostrado por la presencia de monóxido de carbono en las emisiones. En la ***comparación de los resultados de las muestras cerámicas*** obtenidas a ambas escalas se puede concluir que:

- ∞ Las piezas realizadas a escala semi-industrial presentan un incremento de porosidad mucho más acusado que en el caso de las obtenidas a nivel laboratorio. Este resultado se corrobora con la tendencia que presenta la contracción de las mismas, que siempre es menor en las piezas de laboratorio y afecta a la absorción de agua, que está relacionada directamente con la porosidad abierta, presentando la misma tendencia, y con la resistencia mecánica, que la relación es inversa; decrece en mayor medida en las piezas obtenidas a escala semi-industrial. Esto puede ser debido a que en ambiente oxidante, a escala laboratorio, se favorece la oxidación de la wustita en magnetita, lo que aumenta el volumen de masa sólida, aumentando la porosidad en menor medida que en el horno industrial, donde su ambiente reductor favorece la reacción inversa, aumentando el volumen de huecos.
-



DESARROLLO DE LA CERAMIZACIÓN DE LA ESCORIA WAEELZ CON ADITIVOS: ARENA DE FUNDICIÓN Y PASTA DE PAPEL



*“Al ampliar el campo del conocimiento no hacemos sino
aumentar el horizonte de la ignorancia”*

Henry Miller, Novelista (1891-1980)

5. DESARROLLO DEL PROCESO DE CERAMIZACIÓN DE LA ESCORIA WAEZL CON ADITIVOS: ARENA DE FUNDICIÓN Y PASTA DE PAPEL

Después del estudio del comportamiento de los nuevos materiales cerámicos realizados con escoria Waelz siguiendo un proceso de altas prestaciones, como son los ladrillos cara vista se pretende determinar el efecto de la escoria Waelz en materiales con menores exigencias, como son los ladrillos tabiqueros. En esta etapa de estudio se pretende optimizar el proceso de ceramización, no sólo utilizando escoria Waelz sino con el uso de otros aditivos, como la pasta de papel y arena de fundición residual. La arcilla empleada para esta parte del estudio procede de La Rioja y es del tipo illítica calcárea, con la cual se obtienen productos cerámicos para tabiquería. El ciclo térmico requerido por este tipo de arcilla y para la obtención de este tipo de productos es un ciclo térmico de baja temperatura, alcanzando un máximo de 850 °C. Para llevar a cabo este estudio se han realizado mezclas binarias y ternarias con diferentes proporciones y se han determinado las propiedades técnicas y el comportamiento medioambiental, tal y como se indica en el esquema de la Figura 5.1.

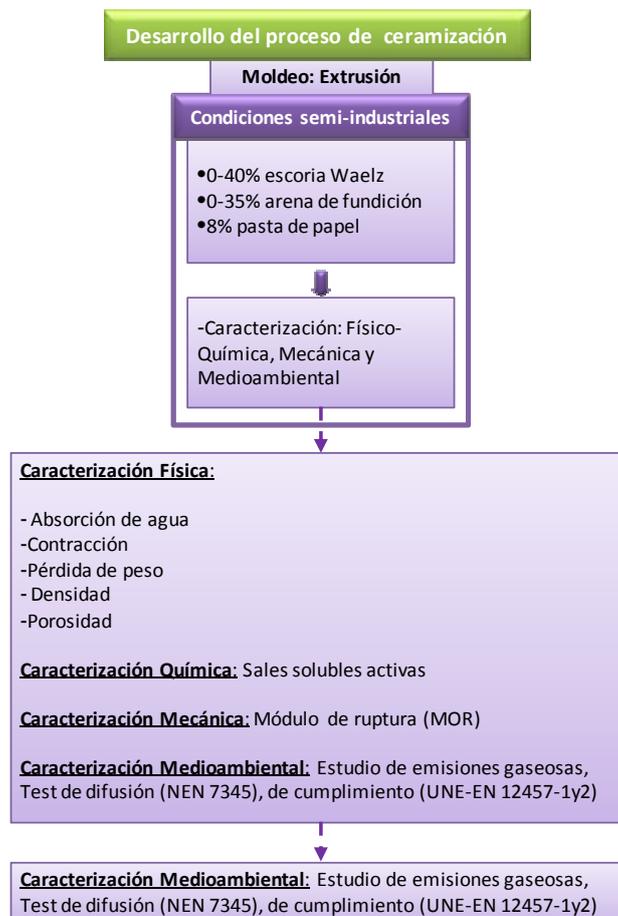


Figura 5.1. Diagrama del procedimiento de trabajo del apartado 5: Desarrollo del proceso de ceramización de la escoria Waelz con aditivos: arena de fundición y pasta de papel

En la Figura 5.2 se representa el diagrama de flujo de la obtención de piezas, se han realizado dos tipos de mezcla: **mezclas binarias**, utilizando como materia prima alternativa escoria Waelz y pasta de papel como aditivo y **mezclas ternarias**, introduciendo escoria Waelz y arena de fundición residual como materias primas alternativas y pasta de papel como aditivo.

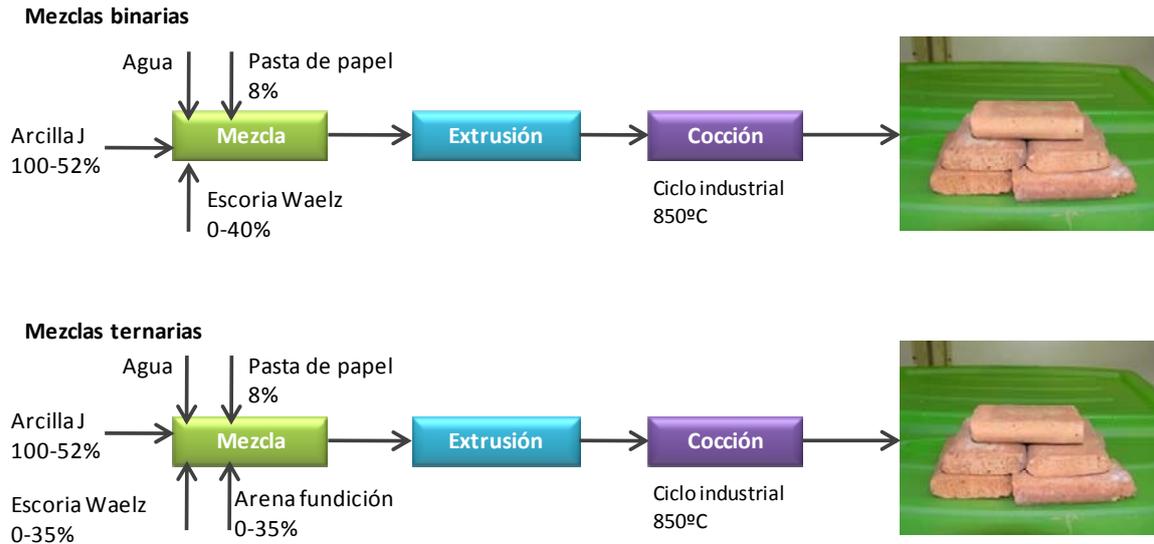


Figura 5.2. Diagrama de flujo de obtención de piezas con dos tipos de mezcla: Arcilla J & pasta de papel & escoria Waelz y, Arcilla J & pasta de papel & arena de fundición & escoria Waelz

i) Características de las mezclas binarias y ternarias

En las Tablas 5.1 y 5.2 se muestran las proporciones de cada mezcla binaria y ternaria realizada.

Tabla 5.1. Formulaciones de las mezclas binarias arcilla & escoria Waelz & pasta de papel

Arcilla J (%)	Escoria Waelz (%)
92	-
82	10
72	20
67	25
62	30
57	35
52	40

+ Pasta de papel 8 %

Tabla 5.2. Formulaciones de las mezclas ternarias arcilla & arena de fundición & escoria Waelz & pasta de papel

Mezcla sustituyente (%)	Arcilla J (%)	Escoria Waelz (%)	Arena de Fundición (%)
40	52	5	35
		10	30
		15	25
		20	20
		25	15
		30	10
		35	5
30	62	5	25
		10	20
		15	15
		20	10
		25	5
20	72	5	15
		10	10
		15	5

+ Pasta de papel 8 %

En la Figura 5.3 se representan las mezclas binarias y ternarias realizadas para la producción de las piezas cerámicas. De los Capítulos anteriores se ha limitado el contenido en escoria Waelz hasta el 40 % mientras que de trabajos realizados por el grupo de investigación se ha visto que la cantidad asimilable de arena de fundición por esta mezcla cerámica se encuentra en 35 % (Alonso et al., 2011). En el diagrama ternario basado en proporciones de los óxidos mayoritarios, alcalinos ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$), alcalinotérreos ($\text{CaO}+\text{MgO}$) y la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se puede observar que todas las muestras se encuentran cerca de la composición de la arcilla. Las muestras que presentan mayor contenido en escoria Waelz se desvían de la arcilla hacia la misma, y del mismo modo ocurre con las muestras que presentan mayor contenido de arena de fundición residual.

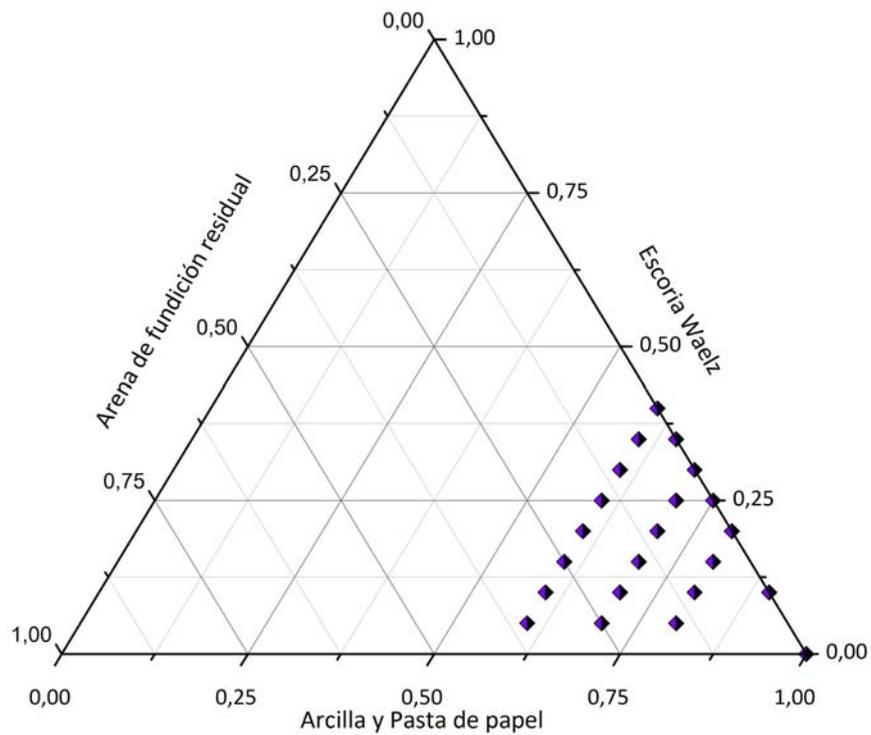


Figura 5.3. Diagrama ternario de las mezclas realizadas, así como en función de la composición en óxidos mayoritarios de la arcilla

En el ciclo térmico seguido para la fabricación de las piezas cerámicas (Figura 5.4.) se alcanza la temperatura máxima de 850 °C a las 16 horas de comenzar el proceso térmico, seguida de un enfriamiento paulatino llevado a cabo en 12 horas.

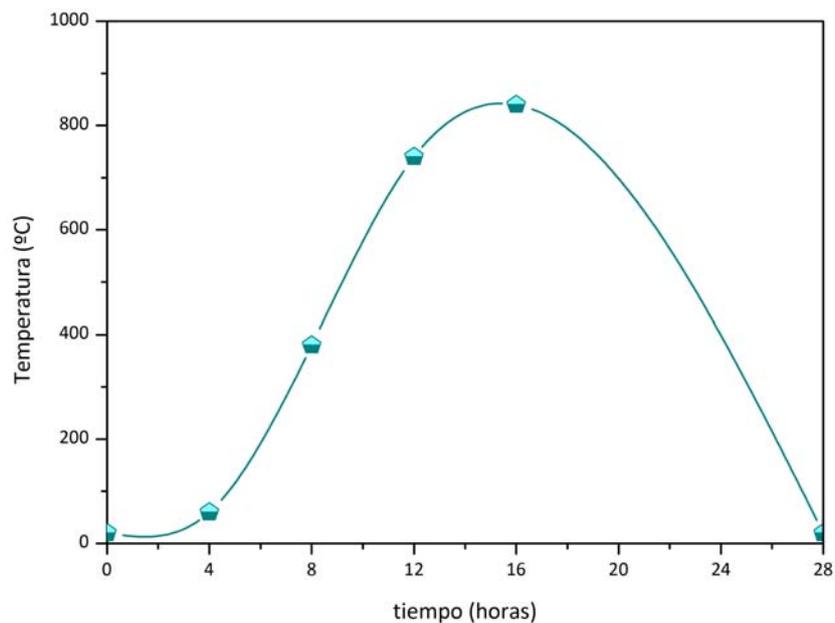


Figura 5.4. Rampa de temperatura del ciclo industrial al que han sido sometidas las piezas cerámicas

5.1. EVALUACIÓN TÉCNICA DE LAS PIEZAS BASADAS EN MEZCLAS BINARIAS Y TERNARIAS

En primer lugar se lleva a cabo el estudio de las propiedades técnicas: físicas, mecánica y química, tanto de las mezclas binarias, que sólo contienen escoria Waelz, como las ternarias, utilizando tanto escoria como arena de fundición residual en las formulaciones realizadas. Estas propiedades son importantes puesto que la ceramización es un proceso de densificación donde los poros se van llenando por la fase líquida formada durante la misma, produciendo a la vez la contracción de la pieza (Lin, 2006). De la fase líquida formada dependen el resto de propiedades físicas estudiadas.

5.1.1. Propiedades físicas y mecánica

Se han determinado las propiedades físicas de las piezas obtenidas con mezcla binaria o ternaria en diferentes proporciones. Las propiedades estudiadas son: densidad, porosidad, absorción de agua, pérdida de peso, contracción y módulo de ruptura. Las propiedades físicas se han ensayado por quintuplicado mientras el módulo de ruptura se ha determinado con tres réplicas de cada formulación.

En la Figura 5.5 se muestran los valores de **densidad** de las mezclas binarias y ternarias. En general, un ladrillo de calidad tiene una densidad de 1,50-1,80 g/cm³ para ladrillos aligerados y 1,80-2,00 g/cm³ para ladrillos pesados (Quijorna et al., 2011; Singh et al., 2007; Lin, 2006). En este caso, el ladrillo de referencia posee una densidad inferior (1,38 g/cm³) debido a la introducción de un 8 % de pasta de papel en la mezcla. Las muestras con mezclas binarias y ternarias poseen una mayor densidad que la muestra de referencia, como cabe esperar debido a los óxidos mayoritarios que poseen estos materiales residuales, siendo mayor cuanto mayor es el contenido en escoria Waelz. La densidad de las muestras binarias aumenta de 1,50 g/cm³ a 1,75 g/cm³ cuando se incrementa el contenido en escoria de 10 a 25 %. Para mayores proporciones de escoria Waelz, la densidad permanece prácticamente constante. La incorporación de la arena de fundición en la mezcla ternaria aumenta alrededor de dos décimas la densidad las muestras, sin embargo no se observa una tendencia clara.

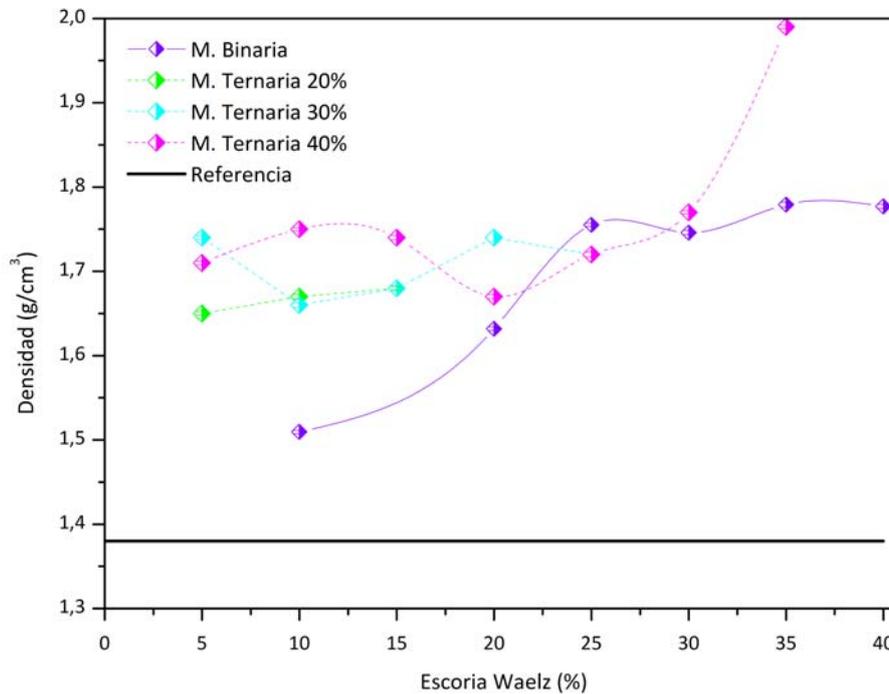


Figura 5.5. Densidad frente al contenido de escoria Waelz para las piezas cerámicas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual

Los resultados de la **pérdida de peso** durante la cocción se pueden observar en la Figura 5.6. Un valor aceptable en ladrillos comerciales se encuentra en torno a 15 % de pérdida de peso. En este caso, la muestra de referencia tiene un valor más alto (18,96 %) debido a la incorporación de pasta de papel en la mezcla. Las muestras binarias presentan una pérdida de peso menor que la muestra comercial, disminuyendo desde 13,60 % hasta 6,18 % cuando se aumenta de 10 % a 25 % el contenido en escoria Waelz. La incorporación de proporciones mayores aumenta ligeramente la pérdida de peso durante la cocción. La incorporación de arena de fundición a la mezcla reduce ligeramente este parámetro, aunque no se establece una relación clara entre ambas variables.

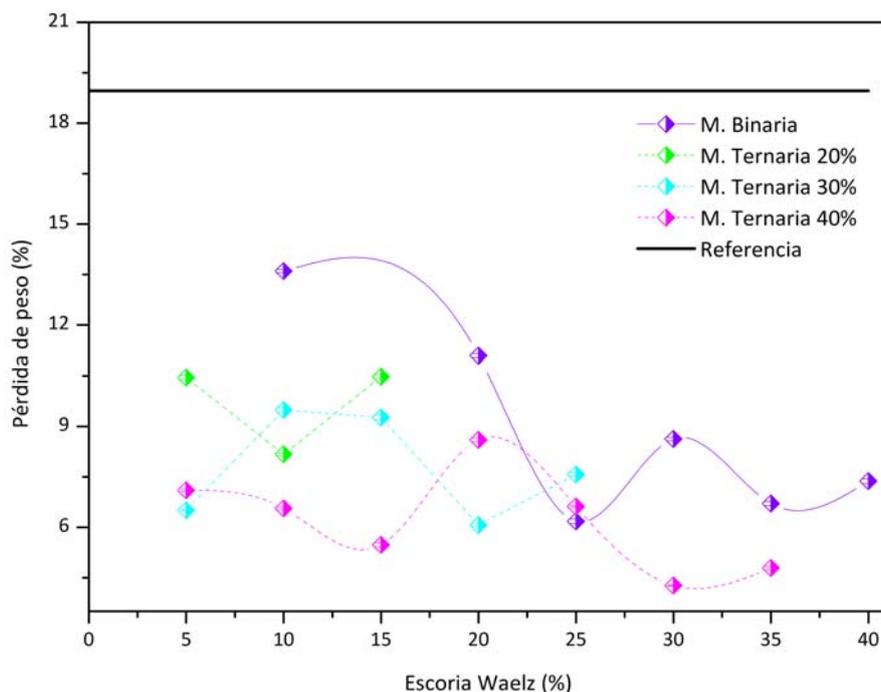


Figura 5.6. Pérdida de peso frente al contenido de escoria Waelz para las piezas cerámicas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual

La **contracción** durante el proceso de cocción ha sido determinada para todas las mezclas ensayadas (Figura 5.7). La muestra de referencia presenta una contracción lineal de 3,16 %. La incorporación de escoria Waelz a la mezcla reduce la contracción de las piezas, debido a que los óxidos presentes en la escoria se encuentran en estado reducido y se oxidan en el proceso de cocción debido a la temperatura y al ambiente oxidante del horno del proceso cerámico (Quijorna et al., 2008; Forsmo, 2005; Karamanov, 2000). Sin embargo, no se puede establecer una relación directa entre el contenido en escoria Waelz y la contracción. La incorporación de arena de fundición a la mezcla ternaria, reduce ligeramente el efecto de la escoria Waelz siendo la contracción de estas mezclas ligeramente superior a las mezclas sin arena pero siempre inferiores a la muestra de referencia.

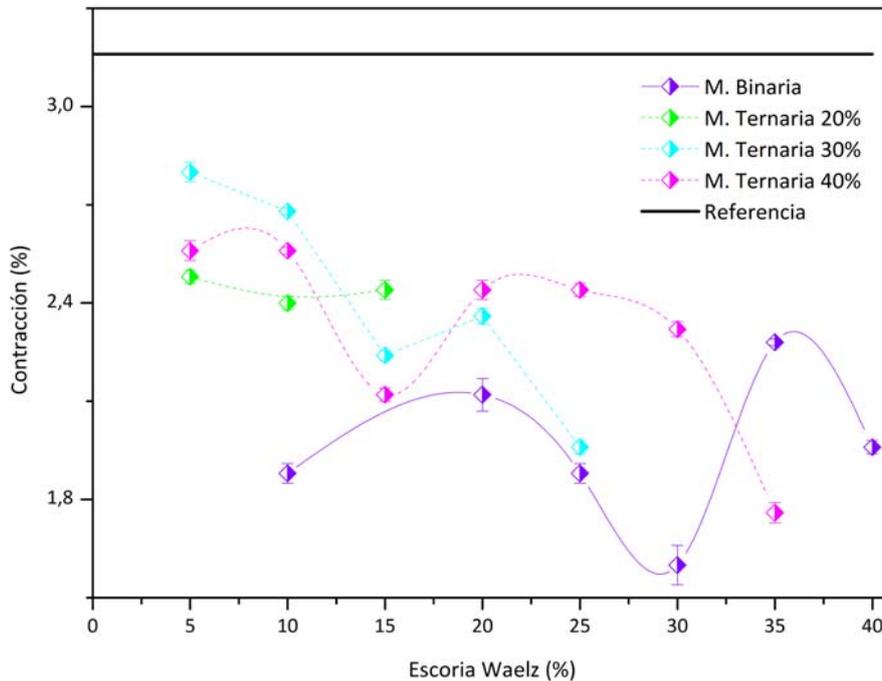


Figura 5.7. Contracción lineal frente al contenido de escoria Waelz para las piezas cerámicas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual

En la Figura 5.8 se muestran los resultados obtenidos para la **porosidad abierta**. Debido a que la muestra de referencia es un ladrillo aligerado al que se le ha introducido además como aditivo pasta de papel, el valor de porosidad es del 41 %. La incorporación tanto de escoria Waelz en las mezclas binarias como de escoria y arena de fundición residual en las ternarias reduce los valores de esta propiedad entre 29 y 39 %.

Se ha establecido una relación entre el contenido de arena de fundición residual y la porosidad abierta de las piezas cerámicas (Figura 5.9), que disminuye ligeramente a medida que se introduce este material. La ecuación 1 muestra matemáticamente este hecho con un coeficiente de regresión de 0,882.

$$\text{Porosidad abierta (\%)} = 35,2 - 0,18(\% \text{ Arena de fundición}) \quad (1)$$

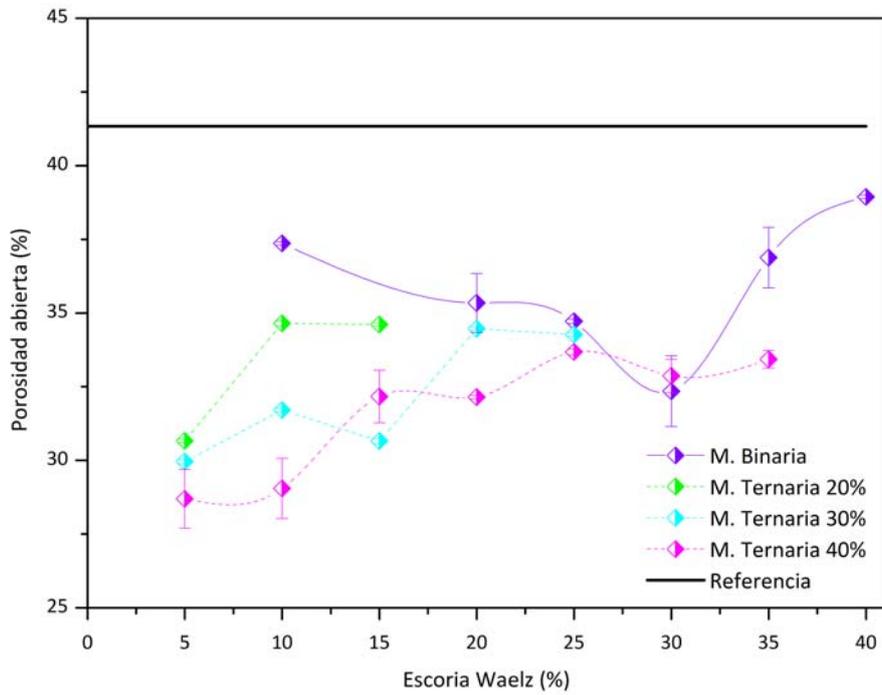


Figura 5.8. Porosidad abierta frente al contenido de escoria Waelz para las piezas cerámicas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual

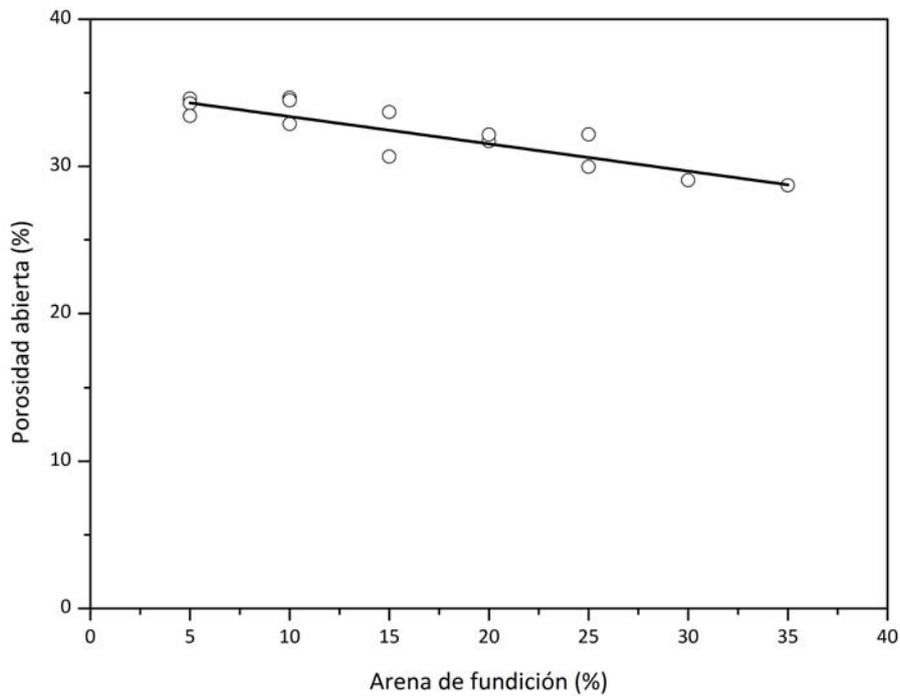


Figura 5.9. Porosidad abierta y el contenido de arena de fundición en las mezclas ternarias

Los resultados de **absorción de agua** se muestran en la Figura 5.10. La introducción de los materiales alternativos reduce la absorción de las piezas cerámicas, de 16 % a 10 %, siendo este efecto ligeramente superior en las muestras binarias. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores que utilizan lodos de la depuración de aguas residuales industriales o sedimentos (Samara et al., 2009; Weng et al., 2003).

Se puede relacionar la absorción de agua con la densidad mediante la ecuación 2 con un coeficiente de regresión de 0,894 (Figura 5.11).

$$\text{Absorción de agua (\%)} = 42 - 17,7(\text{Densidad en g/cm}^3) \quad (2)$$

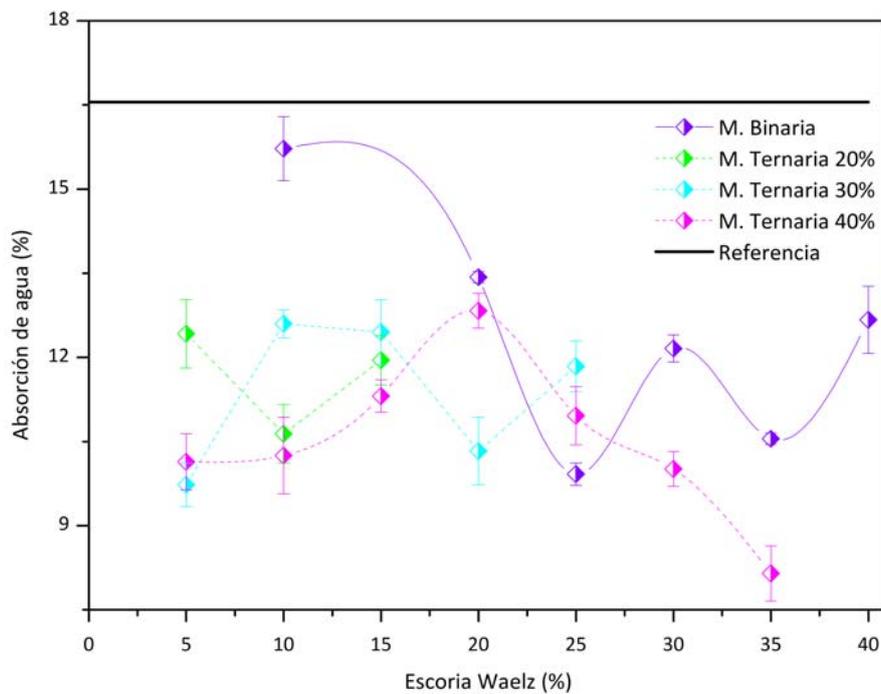


Figura 5.10. Absorción de agua frente al contenido de escoria Waelz para las piezas cerámicas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual

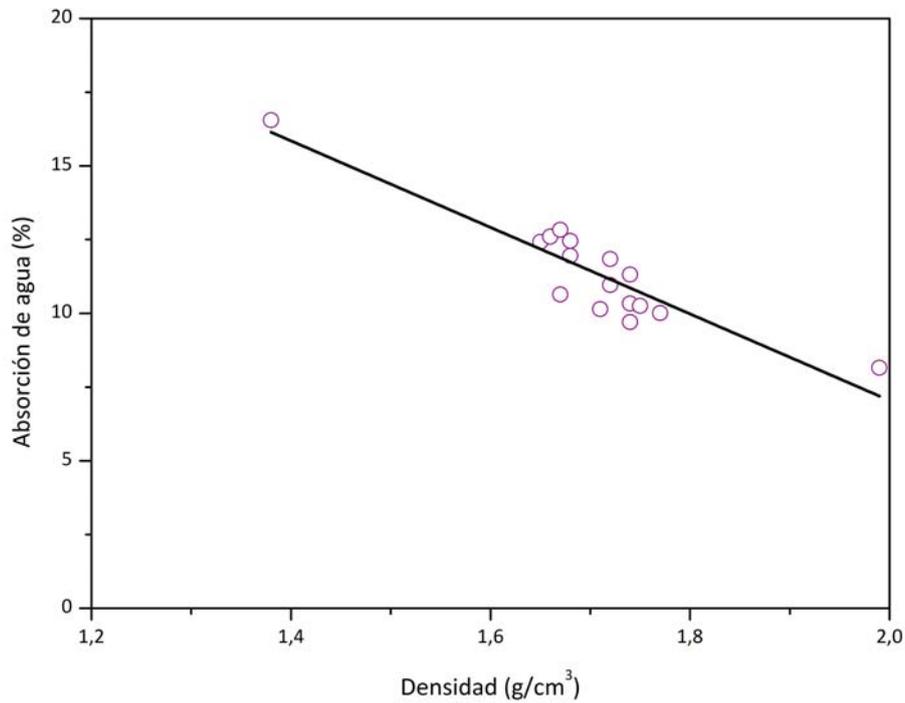


Figura 5.11. Absorción de agua y densidad para las mezclas binarias y ternarias

En cuanto a la **resistencia a la flexión** representada como el módulo de ruptura de las piezas ensayadas (Figura 5.12), se observa que la adición de los materiales alternativos mejora esta propiedad obteniendo los mejores resultados para un 25 % de escoria Waelz en las mezclas binarias (7,10 MPa) y con 15 % de escoria Waelz y 15 % de arena de fundición, 30 % de materiales alternativos (7,76 MPa).

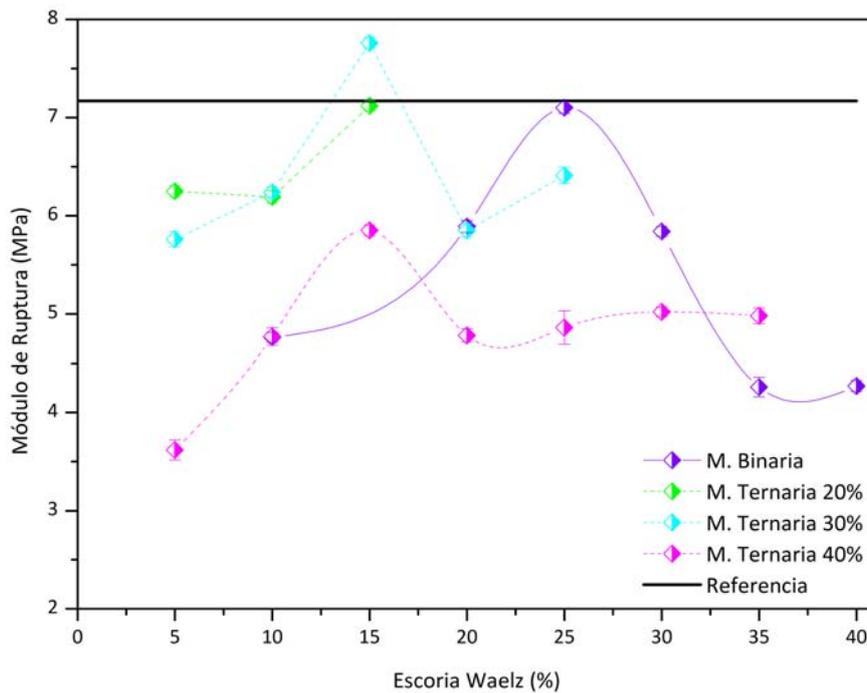
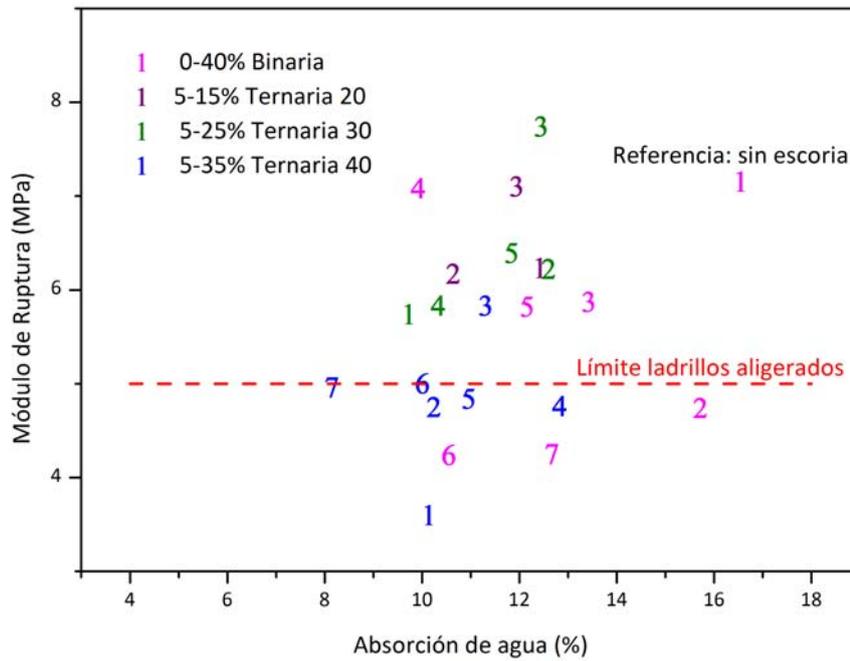


Figura 5.12. Caracterización mecánica de las piezas cerámicas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual mediante la UNE EN 772-1

Se evalúan las mezclas binarias y ternarias frente a los valores límite establecidos por la normativa UNE EN 772-1 (AENOR, 2002b) para ladrillos macizos y perforados o ladrillos huecos (aligerados). En la Figura 5.13 se ha representado el módulo de ruptura frente a la absorción de agua de las mezclas binarias y ternarias, así como el valor límite de 5 MPa para ladrillos huecos. Los resultados muestran que todas las muestras presentan una menor absorción de agua que la muestra de referencia, sin materiales alternativos. En cuanto a las muestras binarias, la introducción de 20-30 % de escoria Waelz proporciona la resistencia suficiente para ser empleado como ladrillo aligerados, Las mezclas ternarias con 20 y 30 % de materiales sustituyentes superan el valor límite establecido para ladrillos huecos. Contenidos altos de arena de fundición residual reducen en gran medida el módulo de ruptura, el cual, en las muestras ternarias de 40 % aumenta con el contenido de escoria Waelz.



Mezcla	Referencia	Escoria Waelz (%)	Arena de fundición (%)
Referencia	1	-	-
BINARIA	2	10	-
	3	20	-
	4	25	-
	5	30	-
	6	35	-
	7	40	-
	20%	1	5
2		10	10
3		15	5
30%	1	5	25
	2	10	20
	3	15	15
	4	20	10
	5	25	2
40%	1	5	35
	2	10	30
	3	15	25
	4	20	20
	5	25	15
	6	30	10
	7	35	5

Figura 5.13 Evaluación tecnológica de las piezas obtenidas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual mediante la norma ISO 13006 (ISO, 1998)

5.1.2. Propiedad química: sales solubles activas

Del ensayo de sales solubles realizado a las piezas cerámicas estudiadas se ha analizado los cationes y los aniones responsables de la formación de sales solubles: alcalinos y alcalinotérreos: sodio, potasio, calcio y magnesio, y aniones: cloruros, fluoruros y sulfatos, que pueden dar lugar a las eflorescencias. A pesar de que a priori esta propiedad no sería importante para este tipo de materiales cerámicos, ladrillos tabiqueros, estos pueden ser empleados en estructuras que sólo estén revocadas y cualquier infiltración de agua puede provocar la formación eflorescencias y afectar a su resistencia mecánica (Andrés et al., 2009; Lafhaj et al., 2008; Dondi et al., 2002). El ensayo de sales solubles se ha realizado por duplicado para cada formulación tanto binaria como ternaria.

En la Figura 5.14 se recogen los resultados obtenidos de los elementos proclives a la formación de sales solubles. En cuanto a los cationes, calcio es con diferencia el que presenta una mayor concentración no viéndose afectado por la introducción de escoria Waelz ni por la mezcla escoria & arena de fundición residual. Sodio y potasio presentan el mismo comportamiento que el calcio, con niveles de concentración inferiores. Por otro lado, el magnesio, aunque su contribución es muy pequeña, aparece en mayor medida en las muestras ternarias. En cuanto a los aniones, los sulfatos son los que presentan una mayor concentración, seguida de cloruros y fluoruros. No parece haber una relación directa entre el contenido de los materiales alternativos, ya sea como mezcla binaria o como mezcla ternaria, sobre estos aniones.

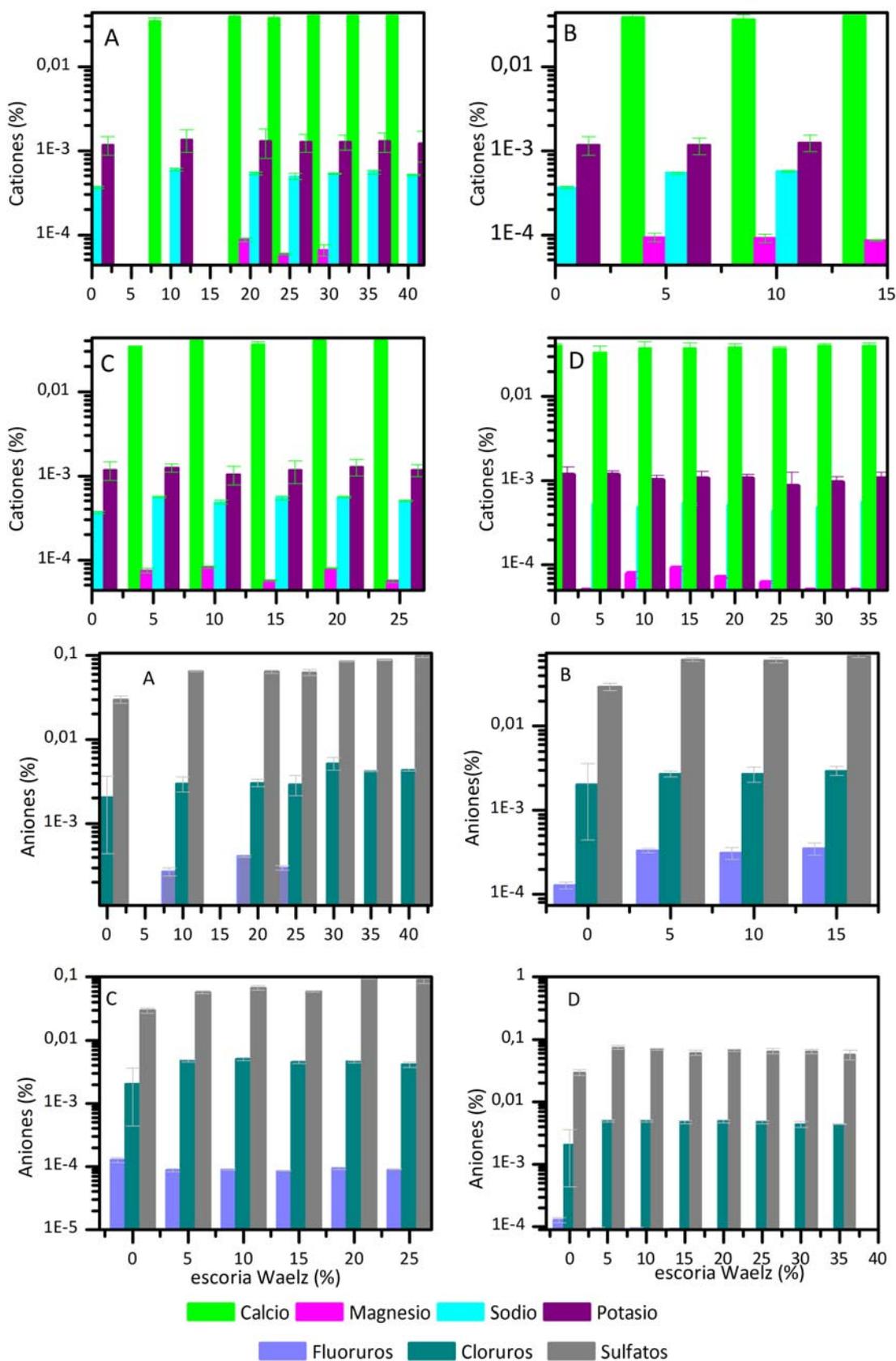


Figura 5.14. Caracterización química de las piezas cerámicas obtenidas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual mediante la norma UNE EN 772-5. A: Mezclas binarias; B: Mezcla ternaria 20 %; C: Mezcla ternaria 30 %; D: Mezcla ternaria 40 %

Los resultados obtenidos de sales solubles activas no sólo cumplen sino que están muy alejados de los valores límite más restrictivos (S2) para ladrillos (UE, 2003; UE, 2002a), 0,06 g/L para Na+K, y 0,03 g/L para Mg, lo cual permite su uso en cualquier situación, incluso en las más perjudiciales para la formación de sales solubles.

Tabla 5.3. Contenido de iones proclives a la formación de sales solubles activas para mezclas binarias y ternarias

Mezcla	Escoria Waelz (%)	Arena de fundición (%)	Na + K	Mg
Referencia	0	0	0,0015	< LD
Binaria	10	0	0,0019	0,0004
	20	0	0,0018	0,0009
	25	0	0,0018	0,0006
	30	0	0,0018	0,0007
	35	0	0,0019	0,0001
	40	0	0,0017	0,0002
Ternaria 20%	5	15	0,0017	0,0009
	10	10	0,0018	0,0009
	15	5	0,0018	0,0009
Ternaria 30%	5	25	0,0018	0,0007
	10	20	0,0015	0,0008
	15	15	0,0017	0,0006
	20	10	0,0018	0,0008
	25	5	0,0017	0,0006
Ternaria 40%	5	35	0,0017	0,0012
	10	30	0,0015	0,0008
	15	25	0,0016	0,0009
	20	20	0,0016	0,0007
	25	15	0,0013	0,0016
	30	10	0,0014	0,0004
	35	5	0,0016	0,0004
Categoría				
S0			Sin exigencia	Sin exigencia
S1			0,17	0,08
S2			0,06	0,03

5.2. EVALUACIÓN MEDIOAMBIENTAL DE LAS PIEZAS BASADAS EN MEZCLAS BINARIAS Y TERNARIAS

La metodología empleada para la caracterizar medioambientalmente el producto se ha dividido en tres niveles: durante la **producción del producto cerámico** se ha estimado las emisiones de compuestos gaseosos de acuerdo con el Documento BREF para la industria cerámica (IPPC, 2007); durante **la vida útil del producto** se realiza el ensayo de difusión NEN 7345 (NEN, 1995) durante 64 días y se compara la movilidad frente a los valores límite establecidos por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (Vrom, 1999); y **al final de su vida útil**, cuando se transforma en un árido secundario o se gestiona su deposición en vertedero se realizan los ensayos de equilibrio UNE EN 12457 1 y 2 (AENOR, 2002a) y relacionado con los valores límite establecidos por la Decisión 2003/33/CE relativa a la admisión de residuos en vertedero (UE, 2002a).

5.2.1. Etapa de producción. Emisiones gaseosas

Se parte de los resultados del análisis elemental realizado a las materias primas y a las piezas cerámicas obtenidas. Los valores se pueden consultar en las Tablas A6 y A7 del anexo. Estos valores suponen los datos de entrada para el cálculo de las emisiones de compuestos gaseosos y se implementan en el balance de materia realizado al proceso cerámico y que se recoge en el apartado 2. En cuanto a las materias primas, la escoria Waelz supone un aporte importante de halógenos, cloro y flúor, así como azufre, en cambio presenta un bajo contenido tanto en carbono como en hidrógeno, tal y como cabía esperar puesto que no presentan contenido de materia orgánica en su composición. La arena de fundición residual presenta un contenido similar en carbono a la arcilla, posiblemente debido a los carbonatos que puedan contener ambas materias. La pasta de papel supone un aporte de carbonatos, tal y como cabría esperar debido a que su componente mayoritario es el óxido de calcio (apartado 3).

Los resultados de las **emisiones de CO₂** producidas durante la cocción de las muestras formadas a partir de mezclas binarias y ternarias se muestran en la Figura 5.15. La combustión de materia orgánica así como la descomposición de los carbonatos de alcalinos y alcalinotérreos es la causa más importante de las emisiones de CO₂. Los resultados muestran que la incorporación de escoria Waelz y de arena de fundición da como resultado unos menores niveles de emisión de este compuesto debido al menor contenido de carbono ambos materiales, siendo menor en la escoria Waelz, comparado con la arcilla.

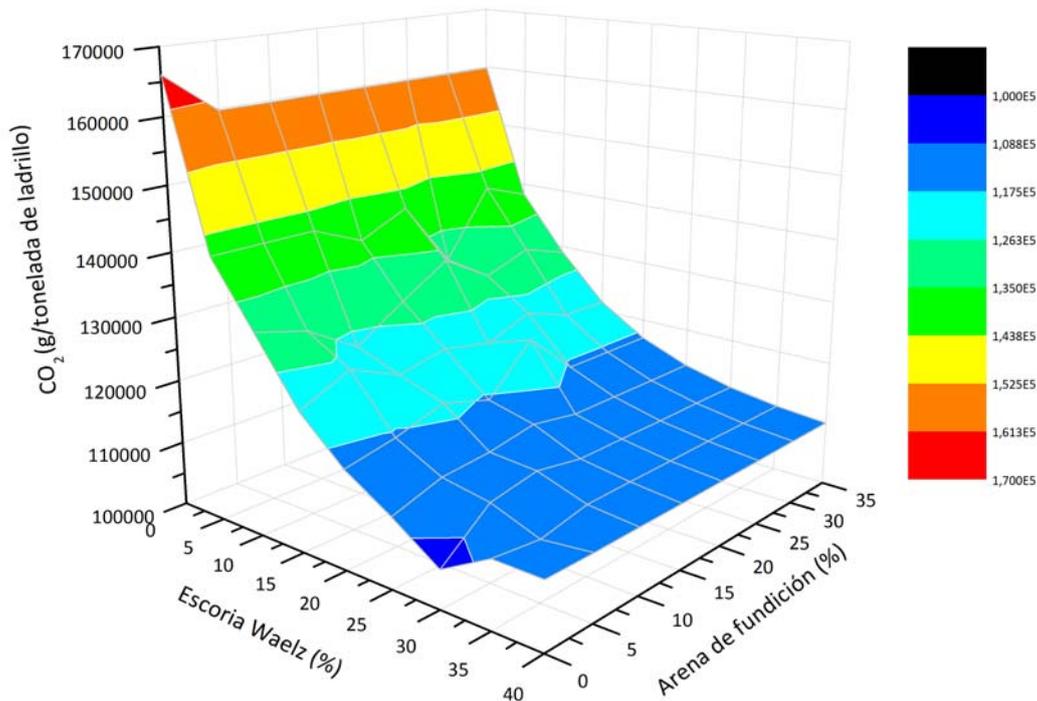


Figura 5.15. Emisiones de CO₂ calculadas de las muestras binarias y ternarias en función del contenido en escoria Waelz y arena de fundición

Los resultados de las emisiones de **gases ácidos**, NO_x y SO₂, durante el proceso de cocción de las mezclas cerámicas binarias y ternarias se presentan en la Figura 5.16. Se puede observar la reducción de las emisiones de NO_x debido a la incorporación de los materiales a la mezcla cerámica que puede ser debido a un menor contenido de nitrógeno tanto en la escoria Waelz como en la arena de fundición. Las emisiones de NO_x son menores cuando el contenido en escoria Waelz de la muestra es mayor. Sin embargo, la incorporación de estos materiales en las mezclas cerámicas incrementan las emisiones de SO₂ debido a que el azufre presenta una alta concentración en ambas materias. Este efecto es mayor cuanto mayor es la escoria Waelz incorporada. El mayor contenido de azufre en las piezas cocidas frente a las materias primas, que puede observarse en las Tablas 5.4 y 5 podría ser debido a una fuente externa, probablemente el combustible (González, et al., 2006; González et al., 2002). En ambientes sulfurosos, el azufre y la presencia de óxidos alcalinotérreos en la pieza verde, puede favorecer la retención de este elemento en la matriz (García A. y Solana V., 1999).

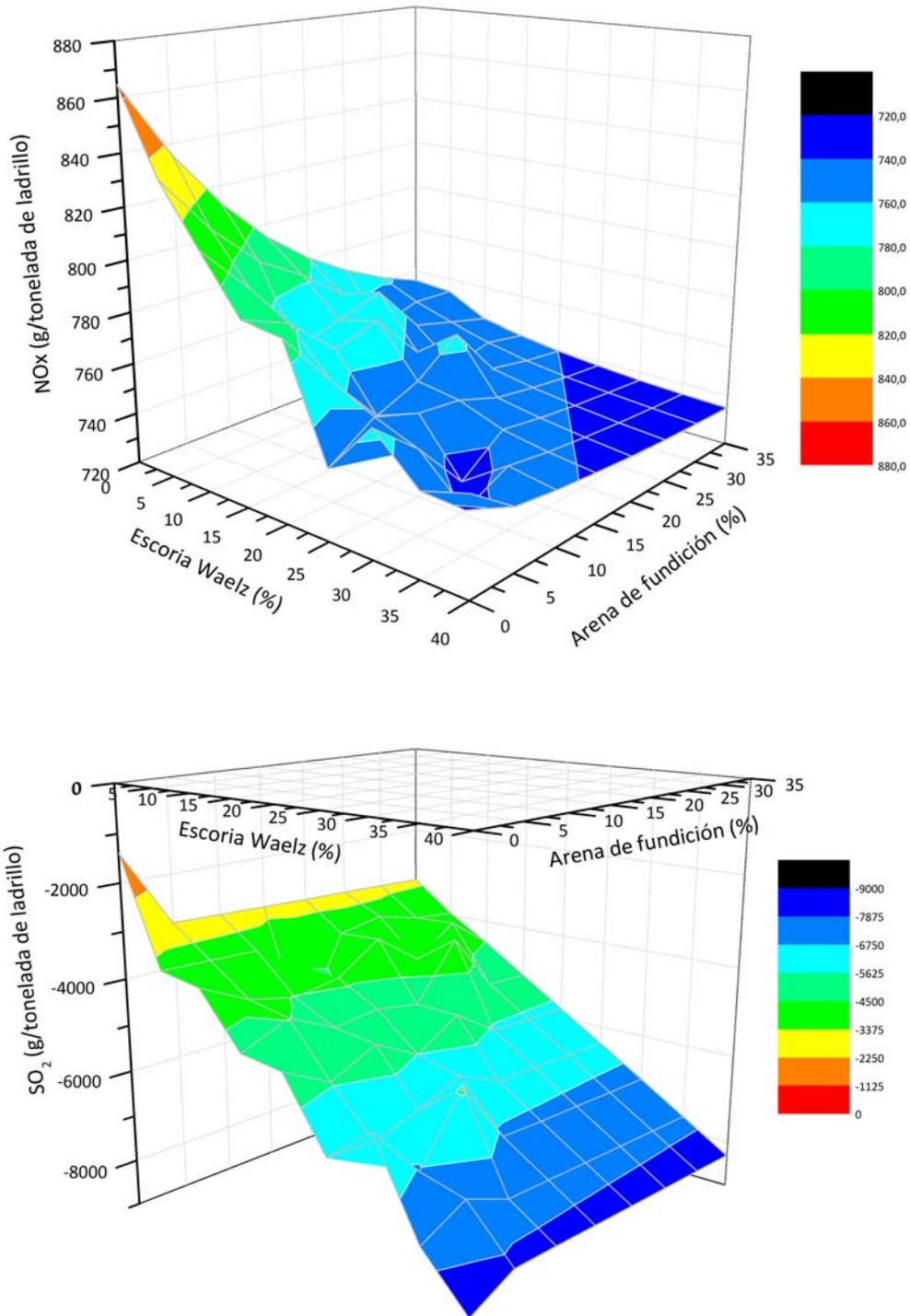


Figura 5.16. Emisiones de NO_x y SO₂ calculadas de las muestras binarias y ternarias en función del contenido en escoria Waelz y arena de fundición

Los resultados obtenidos de los *compuestos halogenados*, HCl y HF, se representan en la Figura 5.17. La incorporación de escoria Waelz y de arena de fundición en las muestras cerámicas provocan un aumento de las emisiones de gases halogenados debido a las altas concentraciones de la escoria y la arena comprado con la arcilla. Las emisiones de F y de Cl dependen en gran medida del contenido de los mismos en las materias primas (González et al., 2006; Galan et al., 2002).

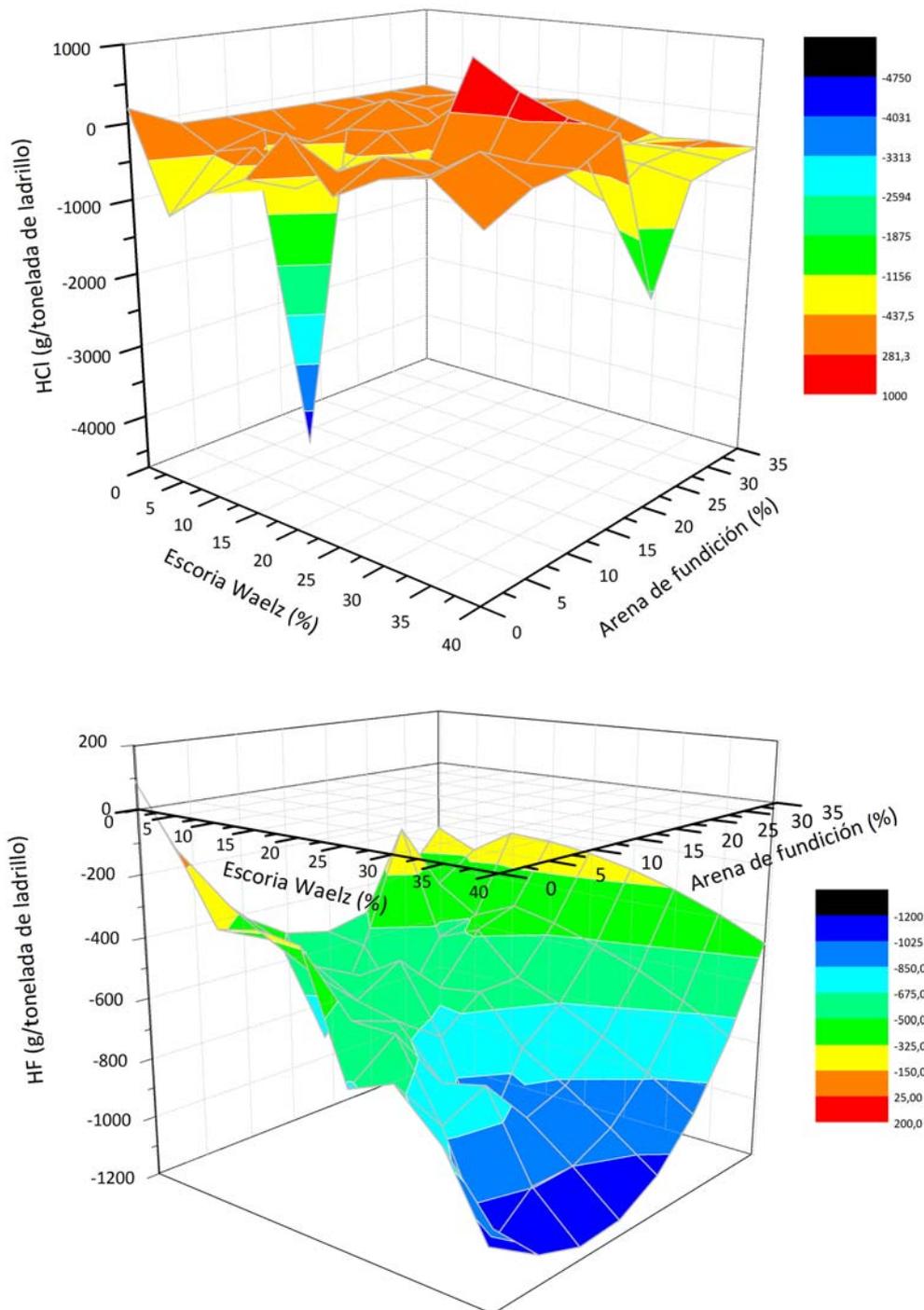


Figura 5.17. Emisiones de HCl y HF calculadas de las muestras binarias y ternarias en función del contenido en escoria Waelz y arena de fundición

Los valores negativos observados son asociados a la absorción de ese elemento (principalmente azufre) de una fuente externa, probablemente del combustible empleado durante la etapa de cocción (gas natural). Se ha descrito que la presencia tanto de óxidos alcalinos como alcalinotérreos en el material cocido podría favorecer la retención de azufre durante el proceso de cocción, combinado además por una temperatura inferior a 900 °C (Quijorna et al. 2011; IPPC, 2007; González, 2006).

5.2.2. Etapa de utilización. Ensayo de difusión

Se emplea el ensayo de difusión, NEN 7345 (NEN, 1995) para determinar la movilidad de los componentes potencialmente peligrosos del material cerámico durante la vida útil del material cerámico. Se determina el mecanismo de lixiviación controlante cada una de las etapas del ensayo, además se recoge el valor de concentración acumulada, en términos de inmisión mg/m^2 , al final del ensayo (E_{64}) que se comparan con los límites establecidos por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD) (Vrom, 1999).

i) Valores de concentración del ensayo de lixiviación

Tanto los valores de pH, como los de potencial redox y conductividad obtenidos de cada eluato se representan frente al tiempo. Las gráficas se recogen en el anexo Figura A1-A3. A medida que se van recogiendo los eluatos se hace un seguimiento del pH, la conductividad y el potencial con el tiempo. Las muestras presentan una tendencia similar en cuanto al pH, siendo este parámetro variable durante las primeras etapas del ensayo y estabilizándose a partir del decimosexto día. A medida que aumenta el contenido en escoria Waelz, aumenta el valor del pH, debido al carácter básico de la misma. La conductividad se puede observar que en los tres casos sigue la misma tendencia, disminuye hasta el decimosexto día aumentando para fracciones posteriores y estabilizarse al final del mismo. La conductividad disminuye a medida que aumenta el contenido en escoria Waelz. El comportamiento del potencial redox con el tiempo y con el contenido en escoria Waelz no sigue una tendencia clara.

De todos los elementos analizados se representan sólo aquellos que se encuentran por encima del límite de detección del equipo para todas las muestras y todas las fracciones: arsénico, cromo, molibdeno, zinc, cloruros, fluoruros y sulfatos, los cuales se representan en función del tiempo (Figuras A4-A7 del anexo). Se encuentran por debajo del límite de detección: antimonio, bario, cadmio, cobre, mercurio, níquel, plomo y selenio.

El arsénico solo se observa en las muestras binarias y puntualmente en ternarias con 30% de escoria (25 % de escoria Waelz y 5 % de arena de fundición residual). Se moviliza al

comienzo del ensayo permaneciendo prácticamente constante hasta el final del mismo. La introducción de escoria Waelz, ya sea en las muestras binarias como en las ternarias reduce la movilidad de este oxianión. En cuanto al cromo, cuyos resultados se presentan en las mezclas binarias con 25-35 % de escoria Waelz este elemento se moviliza prácticamente de la misma forma y hasta el mismo nivel que la muestra de referencia, sin escoria. Para concentraciones inferiores, 10-20 %, la movilidad es inferior al de referencia, sólo con 40 % de escoria Waelz, la movilidad aumenta considerablemente, desde aproximadamente 40 mg/m² para el blanco a 60 mg/m² cuando se incorpora 40 % de escoria Waelz. La incorporación de arena en las mezclas ternarias aumenta ligeramente la movilidad del mismo, de 40 mg/mg² para muestras con 30 % de escoria Waelz, a 50 mg/m², aproximadamente, cuando se adiciona 30 % de escoria Waelz junto con 10 % de arena de fundición residual.

La movilidad del molibdeno está directamente relacionada con el contenido en escoria Waelz aumentando con la proporción de la misma en la muestra, ya sea en mezclas binarias como ternarias. La incorporación de arena de fundición no tiene influencia sobre la movilidad del mismo. En cuanto al cinc, el comportamiento es similar en las mezclas binarias y ternarias movilizándose al comienzo del ensayo para mantenerse prácticamente constante hasta el final del mismo. No se puede establecer una relación directa entre el contenido de escoria o de arena y la movilidad del mismo.

El comportamiento de los tres aniones es el mismo aumentando de forma pronunciada hasta el decimosexto día de ensayo y más ligeramente hasta el final del mismo. La incorporación de escoria Waelz en las mezclas binarias aumenta la movilidad de cloruros y sulfatos con respecto a la muestra de referencia y la influencia sobre los flururos es muy poco significativa. No se puede establecer una relación clara con la proporción de escoria Waelz. La incorporación de la arena de fundición residual en las mezclas ternarias reduce la movilidad de flururos y sulfatos con respecto a la mezcla binaria, con la misma proporción de escoria Waelz, mientras que aumenta la de los cloruros.

ii) Determinación del mecanismo de lixiviación

De nuevo para determinar el mecanismo de lixiviación se calcula el factor CF (relación entre la media de la lixiviación y el límite de detección para el elemento) se determina la desviación del valor medio de la lixiviación del componente frente al límite de detección del equipo.

- ∞ CF < 1,5: arsénico que se compara directamente el valor obtenido del ensayo en términos de inmisión (mg/m²) con el límite establecido por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD).
-

- ∞ $CF > 1,5$: cromo, molibdeno, zinc, cloruros, fluoruros y sulfatos, para ellos se puede calcular el mecanismo controlante de la lixiviación, para luego comparar con el DBMD.

Los resultados del mecanismo de lixiviación controlante de cada etapa se muestra en el Anexo, Tabla A8. Para los componentes estudiados en los ladrillos cerámicos no se puede determinar que el mecanismo controlante de la lixiviación sea la difusión debido a que en cada una de las etapas del ensayo es un mecanismo distinto el controlante. Si bien aquellos elementos estudiados como el cromo, molibdeno, zinc que están gobernados por la difusión en las primeras etapas del ensayo, se produce un agotamiento al final del mismo, lo que está bien relacionado con la evolución de la concentración acumulada. Los aniones por su parte, durante las primeras etapas del ensayo están controlados por difusión o disolución depende de la etapa considerada, al final del mismo, fluoruros y sulfatos continúan movilizándose rigiendo su liberación el mecanismo de difusión. Los resultados se pueden observar en las Figuras A4-7 del anexo. A la vista de los resultados, se compara directamente el valor obtenido al finalizar el ensayo con los valores límite establecidos por el DBMD.

iii) Comparación con el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD)

En la Tabla 5.4 se recogen los valores obtenidos de concentración acumulada a los 64 días de ensayo en inmición (E_{64}) para todos los elementos analizados y todas las muestras. Los valores de inmición se comparan con los límites establecidos por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD) (Vrom, 1999). Los resultados de E_{64} muestran que todas las muestras presentan baja movilidad excepto para el molibdeno cuando se introduce más de un 35 % de escoria Waelz, ya sea en las mezclas binarias o en las ternarias. En este caso, no se cumple el límite establecido por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (Vrom, 1999). Por otro lado, la incorporación de escoria Waelz y de arena de fundición mejora los resultados de arsénico en todas las muestras evaluadas. Estos resultados se ajustan a los encontrados en la bibliografía por otros investigadores (Little et al., 2008). Los resultados de zinc, cloruros y sulfatos tienen un ligero incremento debido a incorporación de los materiales residuales. El resto de contaminantes tienen un comportamiento similar al ladrillo de referencia.

Tabla 5.4. Evaluación ambiental de las piezas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual mediante el valor de concentración acumulada E_{64} (mg/m^2) mediante el ensayo de lixiviación NEN 7345

Mezcla	Blanco		Binaria					Límite DBMD	
	Escoria Waelz (%)	Arena de fundición (%)	0	10	20	25	30		35
As	0,62	0	0,33	0,55	0,30	0,29	0,48	0,50	435
Ba	9,16	0	9,15	9,18	12,25	12,38	14,25	19,55	6300
Cd	-	0	-	-	-	-	-	0,78	12
Cr	38,8	0	11,2	29,0	41,0	40,9	37,3	64,3	1500
Cu	-	0	7,70	7,75	-	7,83	7,85	7,80	540
Hg	-	0	-	-	-	-	-	-	20
Mo	-	0	-	21,93	76,68	136,75	163,85	285,90	150
Ni	-	0	-	-	-	-	-	-	525
Pb	-	0	-	-	-	-	-	-	1275
Sb	-	0	-	-	-	-	-	-	39
Se	-	0	-	-	-	-	-	-	15
Zn	16,4	0	14,4	16,0	29,0	16,3	31,4	40,2	2100
Cloruro	8200	0	9470	992	10820	10100	10010	10290	3000000
Fluoruro	702	0	608	625	628	652	673	712	14000
Sulfato	127600	0	148100	152800	158200	140700	159200	193800	4500000

Mezcla	20%				30%				Límite DBMD
	Escoria Waelz (%)	Arena de fundición (%)	5	10	15	20	25		
As	-	15	-	-	-	-	-	0,32	435
Ba	10,05	10	9,10	9,23	8,50	8,90	9,00	10,33	6300
Cd	<LD	10	<LD	<LD	0,80	1,5	0,78	<LD	12
Cr	18,2	10	22,8	24,3	28,2	13,3	29,0	48,0	1500
Cu	<LD	10	7,83	7,83	7,93	8,03	<LD	<LD	540
Hg	-	10	-	-	-	-	-	-	20
Mo	-	10	-	21,45	-	-	95,53	73,90	150
Ni	-	10	-	-	-	-	-	-	525
Pb	-	10	-	-	-	-	-	-	1275
Sb	-	10	-	-	-	-	-	-	39
Se	-	10	-	-	-	-	-	-	15
Zn	24,1	10	15,2	34,2	13,9	35,2	36,6	14,0	2100
Cloruro	9516	10	9135	9313	8755	9384	9804	9303	3000000
Fluoruro	722	10	751	794	625	599	709	727	14000
Sulfato	132300	10	129600	122900	115100	123400	139000	156600	4500000

Tabla 5.4. Continuación. Evaluación ambiental de las piezas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual mediante el valor de concentración acumulada E_{64} (mg/m^2) mediante el ensayo de lixiviación NEN 7345

Mezcla	40%							Límite DBMD	
	Escoria Waelz (%)	5	10	15	20	25	30		35
Arena de fundición (%)	35	30	25	20	15	10	5		
As	-	-	-	-	-	-	-	-	435
Ba	8,23	7,37	10,68	12,05	13,15	13,15	13,85	13,85	6300
Cd	-	-	-	-	0,90	0,78	<LD	<LD	12
Cr	26,5	19,4	35,9	46,4	38,9	53,7	78,0	78,0	1500
Cu	8,23	5,91	7,85	7,88	7,78	7,83	7,93	7,93	540
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	20
Mo	-	15,85	24,80	92,08	140,50	135,45	178,88	178,88	150
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	525
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	1275
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	39
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	15
Zn	16,4	12,6	19,3	34,3	20,1	29,7	26,2	26,2	2100
Cloruro	9077	6433	9390	9460	9459	9552	9925	9925	3000000
Fluoruro	595	440	567	599	602	628	649	649	14000
Sulfato	115900	83940	129100	173300	160600	164000	182000	182000	4500000

5.2.3. Etapa final de vida. Ensayos de equilibrio

Se ha llevado a cabo el ensayo de lixiviación de equilibrio mediante las norma UNE-EN 12457 (AENOR, 2002a), con relación líquido-sólido 2 y 10. Este ensayo de lixiviación supone la simulación de la gestión de este material al final de su vida útil cuando el material se convierte en árido secundario o se gestiona como residuo depositándolo en vertedero. Se han realizado los ensayos por duplicado.

i) Valores de concentración del ensayo de lixiviación

Al finalizar cada ensayo se ha medido el pH, el potencial redox y la conductividad de los eluatos obtenidos. Los resultados se muestran en las Figuras A8- A10. La incorporación de este tipo de residuos en las muestras cerámicas produce un descenso del pH, desde 11,5 para la muestra de referencia (sin escoria Waelz ni arena de fundición) hasta 10,4-11,0 para el resto de muestras. De igual modo ocurre con la conductividad, todas las muestras con escoria presentan menor conductividad con respecto a la muestra de referencia y además, la conductividad siempre es mayor cuando la relación L/S del ensayo es 2 l/kg. En cuanto al potencial redox no presenta una tendencia clara, la mayor parte de los eluatos presentan un valor de potencial redox negativo.

Se ha realizado un barrido para todos los metales recogidos en la normativa de vertido, Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a) (antimonio, arsénico, mercurio, selenio, plomo, bario, cadmio, cinc, cobre, cromo, molibdeno, níquel, cloruro, fluoruro y sulfato).

Los resultados se muestran en las Tablas 5.5 y 5.6 y de forma de concentración adimensional teniendo en cuenta los valores límite establecidos en la Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a) para vertederos de residuos no peligrosos

El resultado final de la movilidad de los contaminantes en los ensayos de equilibrio no sólo depende del valor del pH final sino también de la temperatura de cocción y del incremento de otras fases como SiO_2 y CaCO_3 que pueden reforzar la estabilidad química del producto y reducir la movilidad de los metales (Magalhães et al., 2004). El uso de temperaturas relativamente altas colabora con los procesos de fijación de forma química debido a la descomposición de especies fácilmente lixiviables como los hidróxidos y la formación de óxidos más estables (Magalhães et al., 2004).

Sin embargo, la incorporación de ambos materiales en las mezclas ternarias, arena de fundición y escoria Waelz, aumenta la movilidad de la mayoría de elementos (arsénico, molibdeno, cloruros, fluoruros y sulfatos). Las condiciones de cocción a las que han sido sometidas las piezas cerámicas (entre 850-900°C) no permite que las reacciones que sufren los sulfatos sean completas por lo tanto aumenta su movilidad. Este comportamiento suele estar acompañado por una marcada eflorescencia, sales solubles e importantes emisiones de SO_x (Singh et al., 2007; Dondi et al., 2002), como puede ser corroborado por los resultados de sulfatos en el ensayo de sales solubles junto con un incremento en la absorción de agua mostrado en el apartado 5.1.1. y las emisiones de SO_x en el apartado 5.2.1.

En cuanto a los resultados para el cromo, se observa una menor movilidad para las muestras con 20-30 % de escoria Waelz y 40 % de mezcla ternaria con altas proporciones de arena de fundición en su composición. Sin embargo, la alta cantidad de calcio en estas muestras con escoria Waelz puede también promover la oxidación del cromo aumentando su carácter peligroso. En algunos casos, se ha predicho la formación de $\text{CaO} \cdot \text{CrO}_3$ (Magalhães et al., 2004).

Tabla 5.5. Caracterización medioambiental de las piezas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 (L/S 2)

Mezcla	Escoria Waelz (%)	Arena de fundición (%)	pH	As	Ba	Cr	Mo	Cloruros	Fluoruros	Sulfatos
Referencia	-	-	11,93	-	0,40	1,34	-	105,6	0,41	27,12
BINARIA	10	-	10,38	-	0,06	1,41	1,31	265,4	5,40	3413
	20	-	10,59	-	0,11	0,39	2,23	177,9	10,40	3402
	25	-	10,53	-	0,17	0,82	4,09	191,8	6,45	3639
	30	-	10,31	0,01	0,21	0,67	5,27	138,0	4,50	2113
	35	-	10,88	-	0,29	1,66	7,71	133,0	4,19	3338
	40	-	10,9	0,01	0,29	2,38	13,28	167,9	3,87	3546
20%	5	15	10,83	0,01	0,13	1,53	3,69	175,8	0,92	3658
	10	10	10,84	0,01	0,16	1,26	3,22	168	8,90	3996
	15	5	10,78	0,01	0,15	1,07	3,66	171,9	12,37	3989
30%	5	25	10,79	0,01	0,13	0,55	1,75	134,1	6,15	3215
	10	20	10,7	-	0,17	0,56	2,80	177,6	6,27	3346
	15	15	10,66	-	0,16	1,04	3,14	166,9	4,89	3480
	20	10	10,72	-	0,14	1,68	3,76	174,7	4,99	3469
	25	2	10,82	-	0,17	1,04	4,71	158,7	5,33	3520
40%	5	35	10,75	0,01	0,08	0,62	1,24	131,9	1,79	3502
	10	30	10,52	-	0,09	0,41	2,05	155,4	1,12	3577
	15	25	10,71	0,01	0,10	0,86	2,75	187,5	1,81	3791
	20	20	10,83	0,01	0,16	0,41	3,90	159,4	0,06	35902
	25	15	10,73	0,01	0,23	1,10	6,14	165,3	0,63	3734
	30	10	10,41	0,01	0,22	1,32	5,33	157,3	0,69	3642
	35	5	10,65	0,01	0,17	3,02	5,84	173,6	1,26	3546
Límite de vertido en vertedero de residuos no peligrosos				0,4	30	4	5	10000	60	10000

Tabla 5.6. Caracterización medioambiental de las piezas con mezclas binarias y ternarias de escoria Waelz y arena de fundición residual mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 2 (L/S 10)

Mezcla	Escoria Waelz (%)	Arena de fundición (%)	pH	As	Ba	Cr	Mo	Cloruros	Fluoruros	Sulfatos
Referencia	-	-	11,61	-	1,42	2,30	-	356,7	8,10	8079
BINARIA	10	-	10,83	0,08	-	2,14	-	501,55	28,85	11214
	20	-	10,68	0,06	0,52	0,66	-	430,8	35,20	8948
	25	-	10,63	0,05	0,81	1,29	7,91	455,7	30,00	10273
	30	-	10,89	-	0,86	1,33	10,04	435,6	24,85	7290
	35	-	10,91	-	1,75	3,82	17,67	416,6	21,15	10112
	40	-	10,72	-	1,87	3,88	16,76	413,2	19,75	10594
20%	5	15	11	0,07	0,64	2,94	7,82	426,8	6,40	9708
	10	10	10,96	0,06	0,52	2,02	6,20	428,9	31,05	11340
	15	5	10,72	0,06	0,66	1,58	8,55	420,6	22,60	9344
30%	5	25	10,89	0,10	0,46	0,77	-	386,3	28,45	7100
	10	20	10,9	-	0,63	1,00	6,00	428,6	30,25	8314
	15	15	11,03	-	0,67	1,69	6,45	423,9	26,75	7901
	20	10	10,74	-	0,68	2,62	7,90	433,5	26,85	9148
	25	2	10,99	0,07	0,90	1,72	8,66	535,1	25,90	9077
40%	5	35	10,84	0,06	0,24	0,61	-	389	7,25	8372
	10	30	10,81	-	0,33	0,68	-	566	7,35	8293
	15	25	10,65	0,04	0,24	1,12	-	416,1	9,40	8311
	20	20	10,79	0,06	0,61	0,90	7,38	439,9	7,80	10050
	25	15	10,85	0,06	0,85	1,85	10,91	415,2	1,15	8448
	30	10	10,68	0,05	1026,00	2,36	11,57	430,3	0,90	9934
	35	5	10,6	0,05	0,99	4,18	13,57	457,9	3,35	10860
Límite de vertido en vertedero de residuos no peligrosos				2	100	10	10	15000	150	20000

5.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES: CONTENIDO DE ESCORIA WAEZLZ Y COSTE DEL PROCESO

Los resultados obtenidos de las propiedades físicas, química, mecánica y medioambientales han sido modelizadas con regresiones polinómicas e introducidas en el software GAMS como variables de entrada. En la Tabla 5.7 se muestran los criterios de calidad de las propiedades tecnológicas de los productos cerámicos, obtenidos de la bibliografía o criterios de calidad industriales (Quijorna et al., 2010). Como criterio medioambiental se ha considerado el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD) (Vrom, 1999) que establece los límites de inmisión hasta cien años de los valores de inmisión obtenidos del test de difusión, NEN 7345, (NEN, 1995).

Tabla 5.7. Criterios tecnológicos y medioambientales

Tipo	Propiedad	Límite
Físicas	Densidad bulk	$\leq 1.8 \text{ g/cm}^3$
	Pérdida de peso	$\leq 15 \%$
	Contracción	$\leq 8 \%$
	Absorción de agua	$\leq 16 \%$
Química (Sales solubles)	[Na and K]	$\leq 0.06 \%$
	[Mg]	$\leq 0.03 \%$
Mecánica	Módulo de ruptura	$\geq 5 \text{ Mpa}$
Medioambiental (Test de difusión)	[Cr]	$\leq 1,500 \text{ mg/m}^2$
	[Zn]	$\leq 2,100 \text{ mg/m}^2$
	[Ba]	$\leq 6,300 \text{ mg/m}^2$
	[Mo]	$\leq 150 \text{ mg/m}^2$
	[Cu]	$\leq 540 \text{ mg/m}^2$
	[As]	$\leq 435 \text{ mg/m}^2$
	[F]	$\leq 140 \text{ mg/m}^2$
	[Cl]	$\leq 30,000 \text{ mg/m}^2$
[SO ₄ ⁼]	$\leq 45,000 \text{ mg/m}^2$	

Con objeto de completar el modelo no lineal, se establece la función objetivo (ecuación 3) del estudio de optimización. En este caso, el coste del proceso cerámico (CP) es la función objetivo, incluyendo no sólo el coste de las materias primas (RM_{cost}) sino los requerimientos energéticos (ER_{cost}) en función del contenido en escoria Waelz (x). Además, la venta de derechos de emisión de dióxido de carbono (EA_{CO_2}) ha sido considerada en la función objetivo como un ingreso. En la Tabla 5.8 se muestra los precios unitarios, suministrados por la industria cerámica (Hisपालyt, 2010; Quijorna et al., 2010) y que han sido introducidos en la función objetivo. El precio de los derechos de emisión de dióxido de carbono depende de un mercado de derechos. Para este estudio de optimización se ha considerado el precio medio durante 2008 (Sendeco2, 2010).

$$O = \text{Min } CP(x) = RM_{cost}(x) + ER_{cost}(x) - EA_{CO_2}(x) \quad (3)$$

Donde $x \in R^n$; $x \leq 40$

Tabla 5.8. Datos de la función objetivo

Materia prima		10	€/ton ladrillo
Energía	Gas natural	20,5	€/ton ladrillo
	Gas Oil	0,75	€/ton ladrillo
	Electricidad	2,50	€/ton ladrillo
Precio medio de los derechos de emisión de CO₂		21,48*	€/ton CO ₂
Coste del ladrillo comercial (coste de material prima y de energía)		33,75	€/ton ladrillo
Emisión de CO₂ de la muestra de referencia (sin escoria Waelz)		0,166	ton CO ₂ /ton ladrillo

* Dato de 2008

Los resultados del estudio de optimización, las variables de salida, se muestran en la Tabla 5.9: el contenido óptimo de escoria Waelz, las emisiones de dióxido de carbono y el mínimo coste obtenido. La introducción de materiales alternativos en el proceso cerámico ahorra recursos y reduce las emisiones de dióxido de carbono. Para este estudio, se ha considerado que la introducción de escoria reduce las necesidades energéticas del proceso de cocción, debido a a que la composición de la escoria aporta fundentes que reducen la temperatura de sinterización de la arcilla.

Tabla 5.9. Resultados de estudio de optimización

Arcilla (%)	Escoria Waelz (%)	Escoria Waelz óptima (%)	Emisión de CO ₂ (T CO ₂ /T ladrillo)	Mínimo coste (€/T ladrillo)	Ahorro (%)
92	-				
82	10				
72	20				
67	25	32,082	0,108	24,68	31,92
62	30				
57	35				
52	40				

+ Pasta de papel 8 %

En la Figura 5.18 se muestra la influencia del contenido en escoria Waelz en el ahorro del proceso cerámico en cada parte de la función objetivo: coste de materias primas, de requerimientos energéticos, así como de la venta de derechos de emisión de dióxido de carbono. Como se puede observar, la influencia del contenido de escoria en el ahorro, es mayor sobre el coste de materias primas que sobre los requerimientos energéticos y sobre la venta de derechos de emisión.

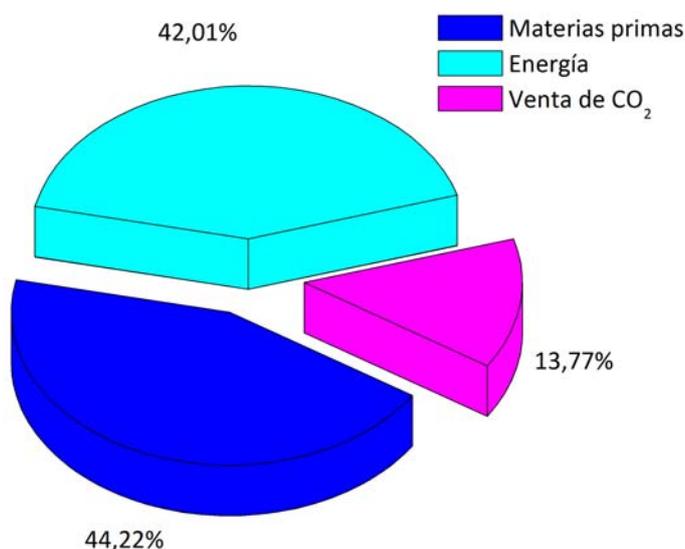


Figura 5.18. Ahorro en materias primas, requerimientos energéticos y venta de derechos de emisión de dióxido de carbono de las piezas cerámicas binarias con escoria Waelz

En la Tabla 5.10 se recogen los resultados del estudio de optimización, las variables de salida, el porcentaje óptimo de escoria Waelz y de arena de fundición residual, las emisiones de dióxido de carbono y el mínimo coste obtenido para cada tipo de mezcla. La introducción de materias primas alternativas en procesos cerámicos ahorra recursos y reduce las emisiones de dióxido de carbono. Para este trabajo de investigación, se ha supuesto una reducción de los requerimientos energéticos del proceso de cocción asociados al uso de este tipo de materiales residuales.

Tabla 5.10. Variables de salida y ahorro de las muestras binarias y ternarias

Mezcla (%)	Arcilla (%)	Arena de fundición óptima (%)	Escoria Waelz óptima (%)	Emisiones CO ₂ (ton CO ₂ /ton ladrillo)	Mínimo coste (€/ton ladrillo)	Ahorro (%)
40	52	15,8	24,2	0,12	24,1	33,56
30	62	5,00	25,0	0,11	25,3	30,32
20	72	7,90	12,1	0,12	27,6	23,73

+ Pasta de papel 8 %

Los requerimientos energéticos (70 %) y las materias primas (30 %) son los factores más importantes en el coste del proceso cerámico. El uso de mezclas de escoria Waelz y arena de fundición residual reduce el coste del proceso cerámico, aumentando el ahorro cuando se aumenta la proporción del sustituyente. En este sentido, el máximo ahorro (33,56 %) se obtiene con 40 % de mezcla (24,22 % de escoria Waelz y 15,78 % de arena de fundición residual), cumpliendo con los criterios tanto técnicos como

medioambientales. Es importante destacar que las diferentes proporciones de escoria Waelz no afectan a las emisiones de dióxido de carbono.

En la Figura 5.19 se representa la influencia del contenido de escoria Waelz y arena de fundición residual en cada una de las partes de la ecuación del coste del proceso: coste de materias primas, requerimientos energéticos y venta de los derechos de emisión de dióxido de carbono. Como se puede observar, la influencia del contenido de la mezcla escoria/arena en el ahorro económico es mayor en las materias primas (45 %) que en los requerimientos energéticos (39-45 %) y la venta de los derechos de emisión del dióxido de carbono (10-15 %).

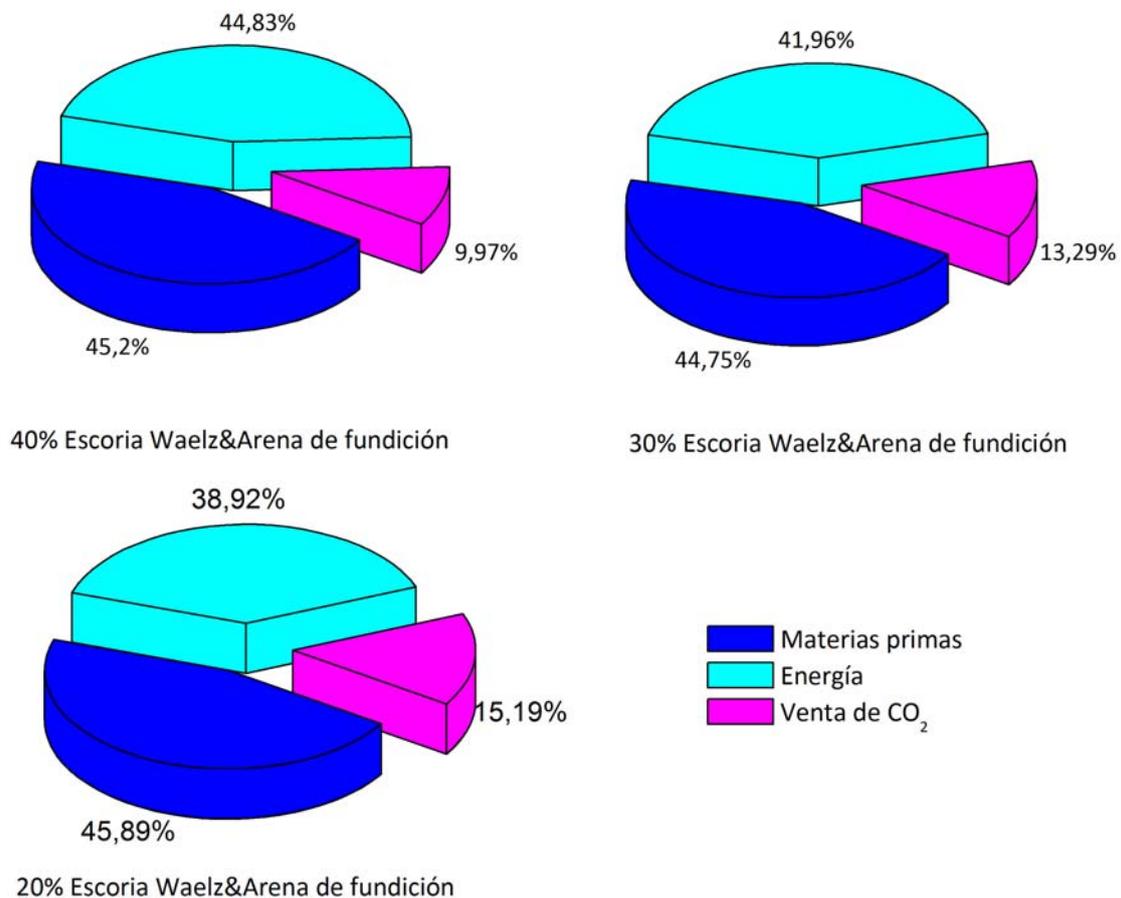


Figura 5.19. Ahorro en materias primas, requerimientos energéticos y venta de derechos de emisión de dióxido de carbono de las piezas cerámicas con mezcla ternaria de escoria Waelz y arena de fundición residual

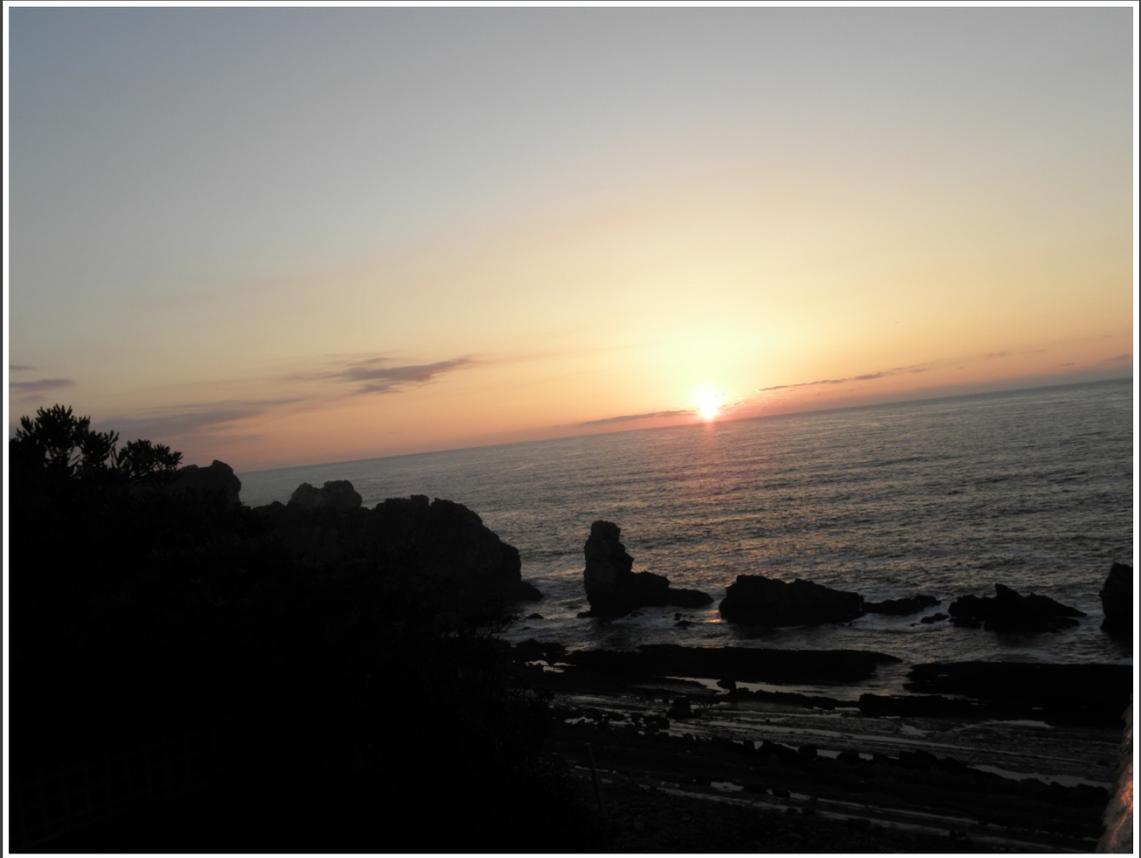
5.4. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado la ceramización de piezas cerámicas con escoria Waelz y con escoria Waelz y arena de fundición y pasta de papel como aditivos residuales. El ciclo de cocción utilizado es el característico de materiales de construcción tabiqueros: con arcilla illítica calcárea obtenidos a baja temperatura (850 °C). De los resultados se puede concluir que:

- ∞ La utilización de estos subproductos industriales en la producción de ladrillos mejora la capacidad de extrusión y sinterización de la mezcla cerámica y además, el producto final obtenido presenta baja absorción de agua. Solo existen diferencias mínimas en el resto de propiedades físico-químicas y mecánica entre las muestras realizadas con estos materiales alternativos y la muestra de referencia.
 - ∞ El comportamiento medioambiental de los nuevos ladrillos cerámicos ha sido evaluado desde su producción, su vida útil como material de construcción y al final de la misma como material granular que va a ser depuesto en vertedero. Se reducen significativamente las emisiones de CO₂ y NO_x producidas durante la fabricación de los mismos, mientras que aumenta ligeramente las emisiones de gases ácidos y halogenados debido al aporte de los S, F y Cl, con la escoria Waelz. La introducción tanto de la escoria Waelz como de arena de fundición reducen la lixiviación de cromo y plomo en comparación muestras cerámicas con sólo escoria Waelz o sólo arena de fundición. La introducción de un 35 % de escoria Waelz hace que la movilidad del molibdeno supere los límites establecidos del ensayo difusión, como monolito y con 30 % de escoria supera el límite de vertido, como material granular.
 - ∞ Con los resultados experimentales de las propiedades físicas, químicas, mecánicas y medioambientales, se han obtenido regresiones matemáticas, que junto con los criterios de calidad y medioambientales han sido implementadas en el software GAMS con objeto de optimizar el coste de la introducción de escoria Waelz como mezcla binaria o ternaria en el proceso cerámico. Se ha tenido en cuenta el coste de materias primas, de energía y la venta de los derechos de emisión que se dejan de emitir por la introducción de los materiales alternativos. La introducción de un 32 % de escoria Waelz reduce el coste del proceso en 32 %, cumpliendo los criterios técnicos y medioambientales. El ahorro en el proceso cerámico para las mezclas ternarias se encuentra entre 24 %, con 12 % de escoria Waelz y 8 % de arena de fundición, y 34 %, con 24 % de escoria Waelz y 16 % de arena de fundición residual.
-



DEMOSTRACIÓN DE LA UTILIZACIÓN DE LA ESCORIA WAEELZ EN PROCESOS INDUSTRIALES CERÁMICOS



*“No es el conocimiento, sino el acto de aprendizaje,
y no la posesión, sino el acto de llegar allí,
que concede el mayor disfrute”*

Carl Friedrich Gauss , Matemático (1777-1855)

6. DEMOSTRACIÓN DE LA UTILIZACIÓN DE ESCORIA WAE LZ EN PROCESOS INDUSTRIALES CERÁMICOS

En el apartado 6 se presentan los datos del estudio de la etapa de demostración de la ceramización de escoria Waelz, para lo cual se han realizado pruebas industriales. Éstas se han basado en dos procesos productivos diferentes: el primero (Figura 6.1.a), para la fabricación de **bloques cerámicos**, con Arcilla U al cual se le ha adicionado un 20% de escoria Waelz; y el segundo (Figura 6.1.b), para la obtención de **ladrillos aligerados**, con Arcilla J y pasta de papel al cual se le ha añadido un 30 % de escoria Waelz. Los ladrillos han sido fabricados mediante extrusión y cocidos en horno industrial con un ciclo de baja temperatura que en el caso del primero alcanza una temperatura máxima de 930 °C y en el caso del segundo llegando a 850 °C.

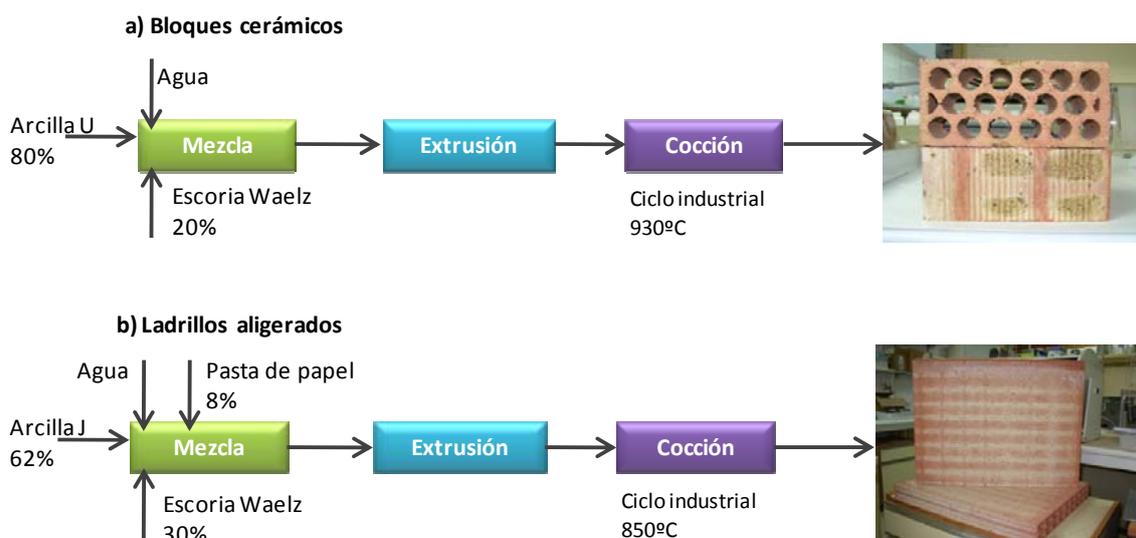


Figura 6.1. Diagrama de flujo de los procesos industriales

Los ladrillos obtenidos de la sustitución de parte de la arcilla por escoria Waelz así como los ladrillos de referencia han sido ensayados desde el punto de vista técnico y medioambiental (Figura 6.2). Además, junto con los resultados obtenidos, se han recogido los datos de proceso necesarios para realizar un estudio medioambiental integral, mediante la herramienta Análisis de Ciclo de Vida, con objeto de determinar los impactos medioambientales de la valorización de escoria Waelz en materiales de construcción.

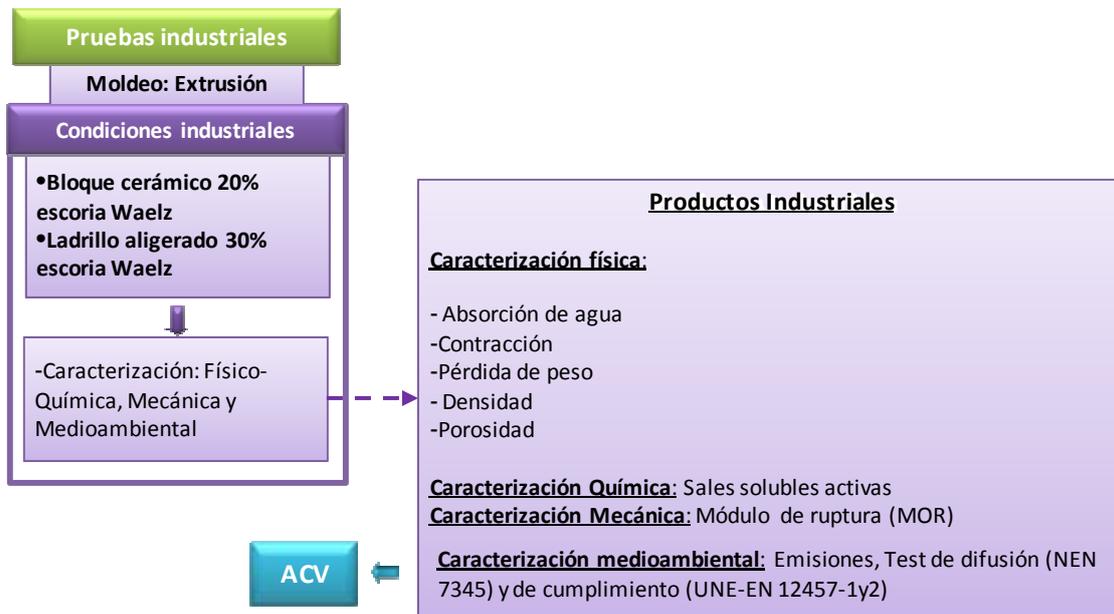


Figura 6.2. Diagrama de flujo del apartado 6: Demostración de la utilización de escoria Waelz en procesos industriales cerámicos

6.1. PROPIEDADES TÉCNICAS DE LOS PRODUCTOS FABRICADOS

La incorporación de entre 20 y 30 % de escoria Waelz a la mezcla cerámica produce diferentes comportamientos de la misma durante la cocción afectando a los resultados de las propiedades tecnológicas ensayadas, responsables de la calidad del producto final. En este caso se han estudiado tanto los ladrillos obtenidos con escoria Waelz, bloques cerámicos con 20m% de escoria (BLQ+F20) y ladrillos aligerados con 30 % de escoria Waelz (ALIG+F30), así como sus respectivas muestras de referencia: bloques cerámicos (BLQ) y ladrillos aligerados (ALIG). Las propiedades físicas se han determinado por quintuplicado y las propiedades mecánicas y químicas se han determinado por triplicado, mostrándose la media y la desviación estándar correspondiente.

6.1.1. Propiedades físicas y mecánica

En la Tabla 6.1 se presentan los resultados de las propiedades físicas y mecánicas de los ladrillos fabricados con dos sistemas productivos empleados con objeto de producir bloques cerámicos y ladrillos aligerados, respectivamente. Como cabía esperar, los resultados experimentales muestran que los ladrillos aligerados (ALIG) muestran menores valores de densidad bulk que los bloques cerámicos (BLQ), debido a la

incorporación de pasta de papel como aditivo en la mezcla arcillosa. En ambos casos (ALIG y BLQ), la incorporación de escoria Waelz provoca un incremento de la densidad bulk del producto final. Este efecto puede ser debido a que la densidad aparente de la escoria (3650 kg/m^3) comparado con la arcilla ($2650\text{-}2700 \text{ kg/m}^3$), y a las diferencias en el desarrollo de la porosidad (abierta y cerrada) durante el proceso de cocción.

La introducción de 20 % de escoria produce un aumento de la densidad bulk de los bloques cerámicos, de 1780 kg/m^3 (BLQ) a 1875 kg/m^3 (BLQ+F20), lo que supone un 5,3% de aumento. El aumento es incluso mayor en el caso de ladrillos aligerados donde la introducción de un 30% de escoria Waelz incrementa la densidad del ladrillo comercial de 1690 kg/m^3 (ALIG) a 1960 kg/m^3 (ALIG+F30), un incremento del 16 %.

Los resultados experimentales no muestran una clara relación entre la incorporación de la escoria Waelz y el resto de propiedades técnicas (porosidad abierta, absorción de agua y módulo de ruptura). En el caso de la incorporación de un 20 % en bloques cerámicos (BLQ) produce una ligera disminución de la porosidad abierta aumentando el módulo de ruptura y disminuyendo en mayor medida la capacidad de absorción de agua del ladrillo (de 12,8 a 9,8 %). Sin embargo, la introducción del 30% de escoria Waelz en ladrillos aligerados (ALIG) provoca un incremento de la absorción de agua (de 12,7 a 14,1 %), porosidad abierta (de 30,29 a 35,86 %) y el módulo de ruptura (de 8,4 a 9,5 MPa). A la vista de los resultados sugieren que tanto el tamaño como la forma final de los ladrillos tienen una mayor influencia en las propiedades físicas y mecánicas de los ladrillos cerámicos que la incorporación de escoria Waelz.

Tabla 6.1. Caracterización tecnológica de los productos cerámicos comerciales y con contenido en escoria Waelz

MUESTRA	Escoria Waelz (%)	Densidad bulk (kg/m^3)	Absorción de agua (%)	Porosidad abierta (%)	Módulo de ruptura (MPa)
BLQ	0	1780 ± 18	$12,8 \pm 0,4$	$32,74 \pm 0,49$	$16,2 \pm 1,2$
BLQ+F20	20	1875 ± 11	$9,8 \pm 0,7$	$32,40 \pm 1,44$	$16,5 \pm 0,7$
ALIG	0	1690 ± 22	$12,7 \pm 0,2$	$30,29 \pm 0,90$	$8,4 \pm 1,5$
ALIG+F30	30	1960 ± 28	$14,1 \pm 0,7$	$35,86 \pm 0,05$	$9,5 \pm 0,6$

6.1.2. Propiedad química: sales solubles activas

En las Figuras 6.3 y 6.4 se muestra la concentración de cationes y aniones susceptibles de formar sales solubles activas de los ladrillos industriales (BLQ y ALIG). La concentración de sodio y potasio se encuentra entre 0,003 y 0,012 % mientras que los niveles de magnesio están siempre por debajo de 0,002 %. El calcio es el catión mayoritario en ladrillos cerámicos y está presente en concentraciones significativamente más elevadas que cualquier otra especie (0,328-0,403 %), sin embargo, no existe valor límite al respecto, pero se ha estudiado debido a la tendencia de formar sulfato de calcio en eflorescencias debido a la alta concentración de óxido de calcio de la escoria Waelz y de sulfatos en la arcilla (Andrés et al., 2009). Los resultados experimentales muestran que la incorporación de escoria Waelz tiene un ligero efecto sobre la concentración de sales solubles activas en ladrillos cerámicos y no sólo cumplen sino que están muy por debajo de los valores límite establecidos para la situación más restrictiva (S2) basados en la normativa UNE EN 771-1 (AENOR, 2003) de calidad de productos cerámicos.

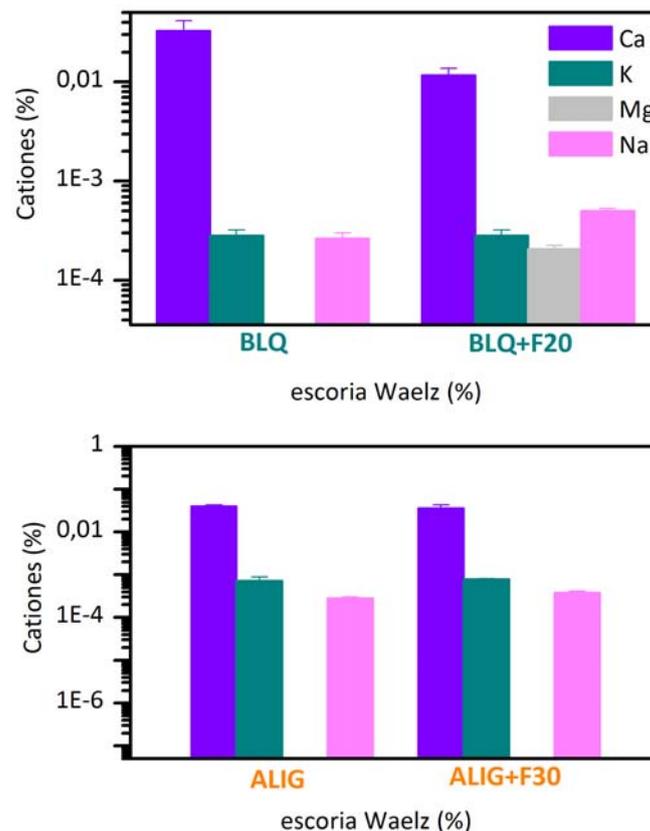


Figura 6.3. Caracterización química en cationes de los productos cerámicos comerciales y con contenido en escoria Waelz mediante el ensayo de sales solubles UNE-EN 772-5

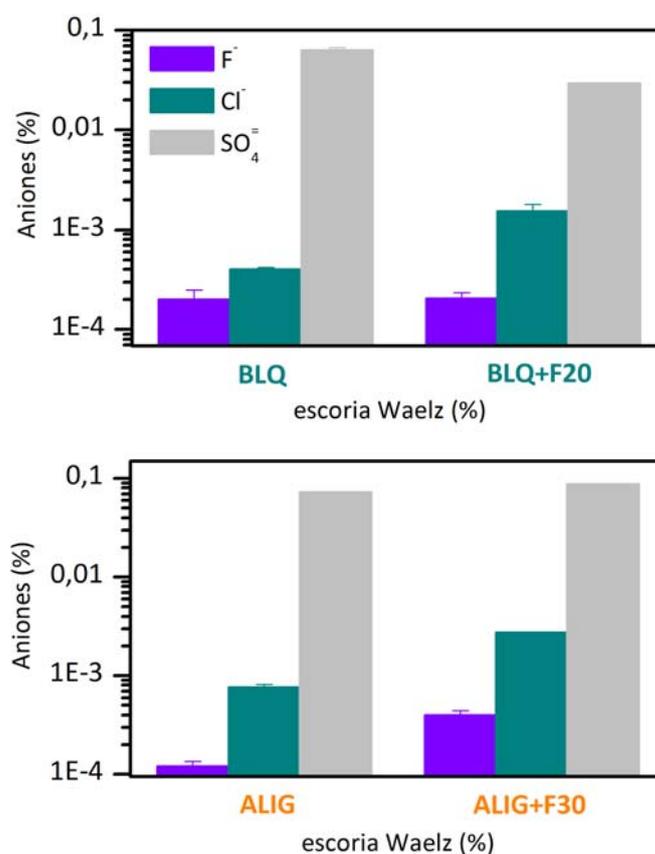


Figura 6.4. Caracterización química en aniones de los productos cerámicos comerciales y con contenido en escoria Waelz mediante el ensayo de sales solubles UNE-EN 772-5

Tabla 6.2. Evaluación química de los productos cerámicos comerciales y con contenido en escoria Waelz mediante el ensayo de sales solubles UNE-EN 772-5

MUESTRA	Escoria Waelz (%)	Na	K	Mg	Ca
BLQ	0	0,004	0,003	-	0,328
BLQ + F20	20	0,005	0,003	0,002	0,316
ALIG	0	0,003	0,007	-	0,394
ALIG + F30	30	0,004	0,008	-	0,355
S2 ^a	-	0,06 ^b		0,03	-

(-) Por debajo del límite de detección

(a) UNE-EN 771-1

(b) [Na] + [K]

6.2. CONSIDERACIONES MEDIOAMBIENTALES DE LA INCORPORACIÓN DE ESCORIA WAEZ

Para el estudio medioambiental de los ladrillos cerámicos fabricados se ha tenido en cuenta como hasta ahora tanto la etapa de producción de los mismos, mediante el estudio de las emisiones gaseosas, la etapa de uso del material cerámico, mediante el ensayo de difusión y, por último, la etapa final de vida cuando se convierte en un residuo de construcción y demolición que puede ser depositado en vertedero o convertido en árido secundario. Además, estos datos son utilizados en la siguiente etapa para el estudio de Análisis de Ciclo de Vida.

6.2.1. Etapa de producción. Emisiones gaseosas

El objetivo es determinar el efecto de la introducción de escoria Waelz en las emisiones gaseosas producidas durante el proceso de cocción del proceso cerámico. Se han estudiado los elementos incluidos en los documentos BREF de la industria cerámica (IPPC, 2007). En la Tabla 6.3 se recogen los resultados obtenidos del análisis elemental realizado a las materias primas, y en la Tabla 6.4 se presentan los resultados para los ladrillos cerámicos producidos que son los datos con los que se calcularán las emisiones con el balance de materia realizado al proceso cerámico (apartado 2).

Tabla 6.3. Contenido total (%) de las materias primas empleadas

MUESTRA	N	C total	Cl	F	H	S
Arcilla J	-	2,23	0,02	0,05	0,34	-
Arcilla U	0,053	2,20	0,02	0,05	0,48	0,1812
Arena de fundición	-	2,58	0,01	0,02	0,035	-
Escoria Waelz	-	0,098	0,49	0,44	0,016	0,83
Pasta de papel	0,2667	22,04	0,06	0,02	2,08	-

(-) por debajo del límite de detección

Tabla 6.4. Contenido total (%) de los ladrillos cerámicos producidos

MUESTRA	N	C total	Cl	F	H	S
BLQ	-	0,059	0,02	0,04	0,013	0,347
BLQ + F20	-	0,068	0,06	0,06	0,025	0,348
ALIG	-	0,25	0,05	0,05	0,302	0,421
ALIG + F30	-	0,19	0,1	0,15	0,037	0,647

(-) por debajo del límite de detección

En la Tabla 6.5 se muestran los resultados obtenidos, las emisiones calculadas debidas a las materias primas, del balance de materia aplicado al proceso cerámico. Las emisiones de CO₂ son debidas a la oxidación del carbono orgánico e inorgánico presente en las materias primas durante el proceso de cocción. La incorporación de escoria Waelz reduce considerablemente las emisiones de este compuesto posiblemente debido al menor contenido de carbono de la escoria en comparación con la arcilla. Las emisiones de CO₂ durante el proceso de cocción de los bloques cerámicos (BLQ) son reducidas un 33 % (de 0,095 a 0,066 T de CO₂/T de ladrillo) debido a la introducción de 20% de escoria Waelz. Las emisiones de CO₂ debidas a la producción del ladrillo aligerado (ALIG) son mayores que en el caso del bloque cerámico (BLQ) debido a la presencia de pasta de papel para producir ladrillo ligero. En este caso, los resultados muestran que la incorporación de 30% de escoria Waelz en el proceso de producción de ladrillos aligerados reduce las emisiones de CO₂ en un 25 %, de 0,16 a 0,12 T de CO₂/T de ladrillo.

En cuanto a los datos calculados de emisiones de NO_x y SO₂ debidas a las materias primas durante la cocción de diferentes tipos de ladrillos cerámicos. Los resultados muestran una reducción en las emisiones de NO_x como resultado de la incorporación de escoria Waelz, lo cual puede ser debido a la ausencia de nitrógeno de la escoria. Estas diferencias son menos significativas en el caso de ladrillos aligerados (ALIG), debido al hecho de que la arcilla empleada en la fabricación de bloques cerámicos tiene muy bajo contenido en nitrógeno. Por otro lado, las emisiones de SO₂ aumentan con la incorporación de escoria Waelz, en ambos procesos productivos, debido al alto contenido de azufre en la escoria Waelz.

Las emisiones de los compuestos halogenados se ven incrementadas debido al mayor contenido de F y Cl en la escoria (4400 y 4900 mg/kg) comparado con las arcillas (500 y 200 mg/kg). Además, la mayor temperatura de cocción empleada para la fabricación de bloques cerámicos (930 °C) comparado con la producción de ladrillos aligerados (850 °C) favorece la emisión de estos gases (HCl y HF) debido a la descomposición térmica de las sales halogenadas (IPPC, 2007). Los valores negativos observados se han asociado con la absorción de estos elementos (principalmente azufre) procedentes de una fuente externa, posiblemente del combustible. Además, la presencia de óxidos alcalinos y alcalinotérreos en el material puede favorecer la retención de azufre durante el proceso de cocción (González et al., 2006; Galán et al., 2002; González et al., 2002; García y Sanz, 1999).

Tabla 6.5. Emisiones gaseosas (g/ton de ladrillo) de compuestos contaminantes durante el proceso de cocción de ladrillos cerámicos con escoria Waelz

Muestra	Escoria Waelz	CO ₂	SO ₂	NO _x	HCl	HF
BLQ	0	9,10E+05	346,9	2001,64	30,73	183,91
BLQ + F20	20	6,60E+05	2202,11	1466,47	616,9	576,18
ALIG	0	1,62E+06	-6829,05	834,26	-266,83	-42,61
ALIG + F30	30	1,19E+06	-508,26	761,71	806,89	304,35

6.2.2. Etapa de utilización. Ensayo de difusión

Se emplea el ensayo de difusión NEN 7345 (NEN, 1995) para determinar la movilidad de los componentes potencialmente peligrosos del material cerámico. Se muestran los resultados de los parámetros medidos de los eluatos obtenidos durante el ensayo (pH, potencial redox y conductividad), así como los valores de concentración de los componentes analizados en función del tiempo tanto para los ladrillos con contenido en escoria Waelz, como sus respectivas referencias. Se comparan los valores en función de los límites establecidos por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD) (Vrom, 1999).

i) Valores de concentración del ensayo de lixiviación

En la Figura 6.5 se representa los datos de pH, conductividad y potencial redox para los ladrillos fabricados en función del tiempo. El pH medido de los eluatos obtenidos para los bloques cerámicos (BLQ) posee un pH inferior a las del ladrillo aligerado (ALIG). La adición de un 20 % de escoria Waelz (BLQ+F20) reduce el pH con respecto a su referencia (BLQ) para bloques cerámicos durante todo el ensayo mientras que en los ladrillos aligerados (ALIG), el pH del ladrillo aligerado con 30 % de escoria Waelz (ALIG+F30) está por encima del ladrillo de referencia (ALIG) durante las dos últimas fracciones.

El potencial redox sigue en ambos casos la misma tendencia: disminuye durante los primeros días de ensayo aumentando a partir del decimosexto día. La introducción de escoria Waelz reduce este parámetro para ladrillos aligerados (ALIG+F30), mientras que para bloques cerámicos con 20 % de escoria Waelz (BLQ+F20) poseen un potencial redox mayor que el de la muestra de referencia (BLQ) hasta el decimosexto día de ensayo. Por último, la conductividad aumenta durante los 64 días de ensayo. La introducción de escoria Waelz produce una disminución en esta propiedad siendo éste más acusado en los ladrillos aligerados (ALIG).

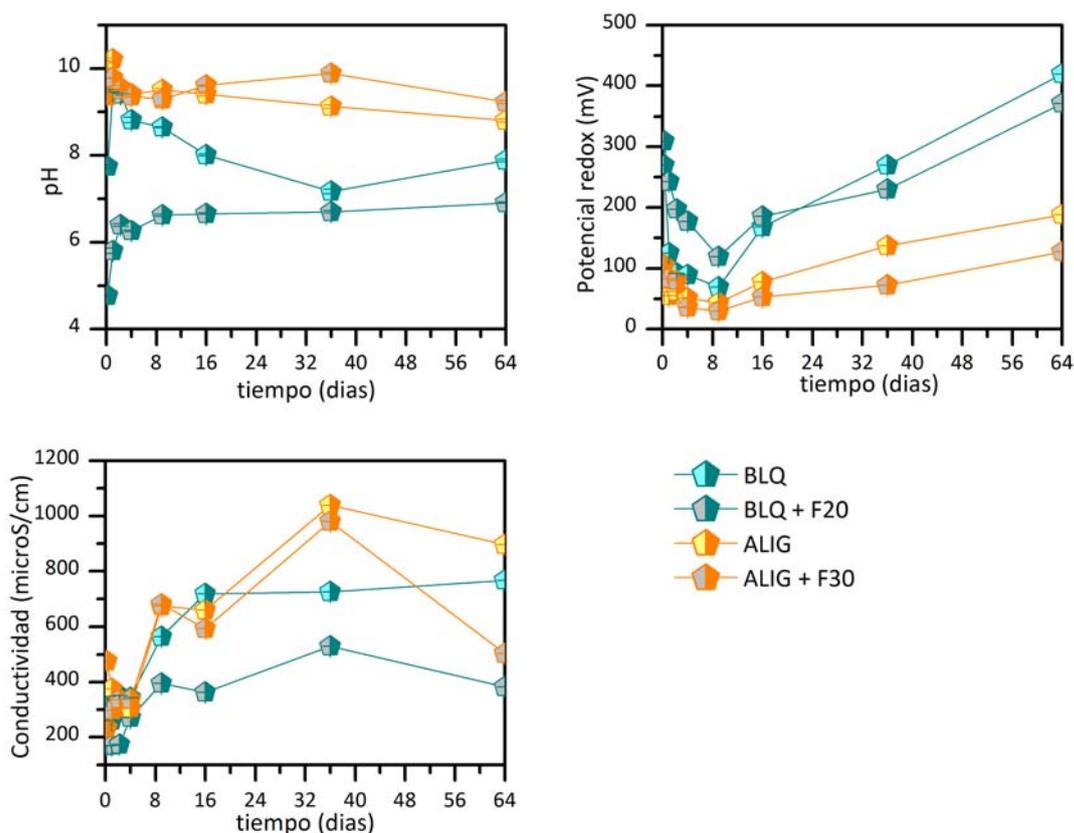


Figura 6.5. pH, conductividad y potencial redox en función del tiempo para productos cerámicos comerciales y con escoria Waelz de los eluatos del ensayo de difusión NEN 7345

Durante la recogida de las fracciones se ha hecho un seguimiento de los componentes que en etapas anteriores se han considerado problemáticos: arsénico, bario, cadmio, cinc, cobre, cromo, molibdeno, níquel, plomo, cloruros, fluoruros y sulfatos. De ellos, cadmio, cobre, molibdeno, níquel y plomo se encuentran por debajo del límite de detección durante todo el ensayo, por eso no se representan en función del tiempo. En las Figuras 6.6 y 6.7 se representan la movilidad del resto de los elementos problemáticos en términos de inmisión (mg/m^2) frente al tiempo de ensayo para cada uno de los ladrillos sin escoria (BLQ y ALIG) y con escoria (BLQ+F20 y ALIG+F30). Cabe destacar que el molibdeno a escala industrial no se moviliza aún cuando el contenido de escoria en el producto cerámico es del 30 %. El arsénico solo se moviliza en los bloques cerámicos, con y sin escoria Waelz, aumentando su movilidad hasta el decimosexto día de ensayo y permaneciendo prácticamente constante hasta el final. La introducción de 20% de escoria Waelz aumenta la movilidad de este elemento. El cromo se comporta de un modo distinto en los ladrillos aligerados y en los bloques cerámicos. En los primeros la movilidad del mismo aumenta progresivamente hasta el final del ensayo y es mayor en la

muestra con 20 % de escoria Waelz; mientras que en el caso de los bloques cerámicos, la movilidad comienza a partir del decimosexto día de ensayo y aumenta paulatinamente hasta el final del mismo. El 30 % de escoria Waelz introducido en el ladrillo aligerado no afecta a la movilidad del cromo. Por su lado, el zinc se moviliza al comienzo del ensayo permaneciendo constante su concentración hasta el final del mismo. La introducción de un 30 % de escoria Waelz en ladrillos aligerados y de un 20 % en bloques cerámicos reduce la movilidad de este elemento.

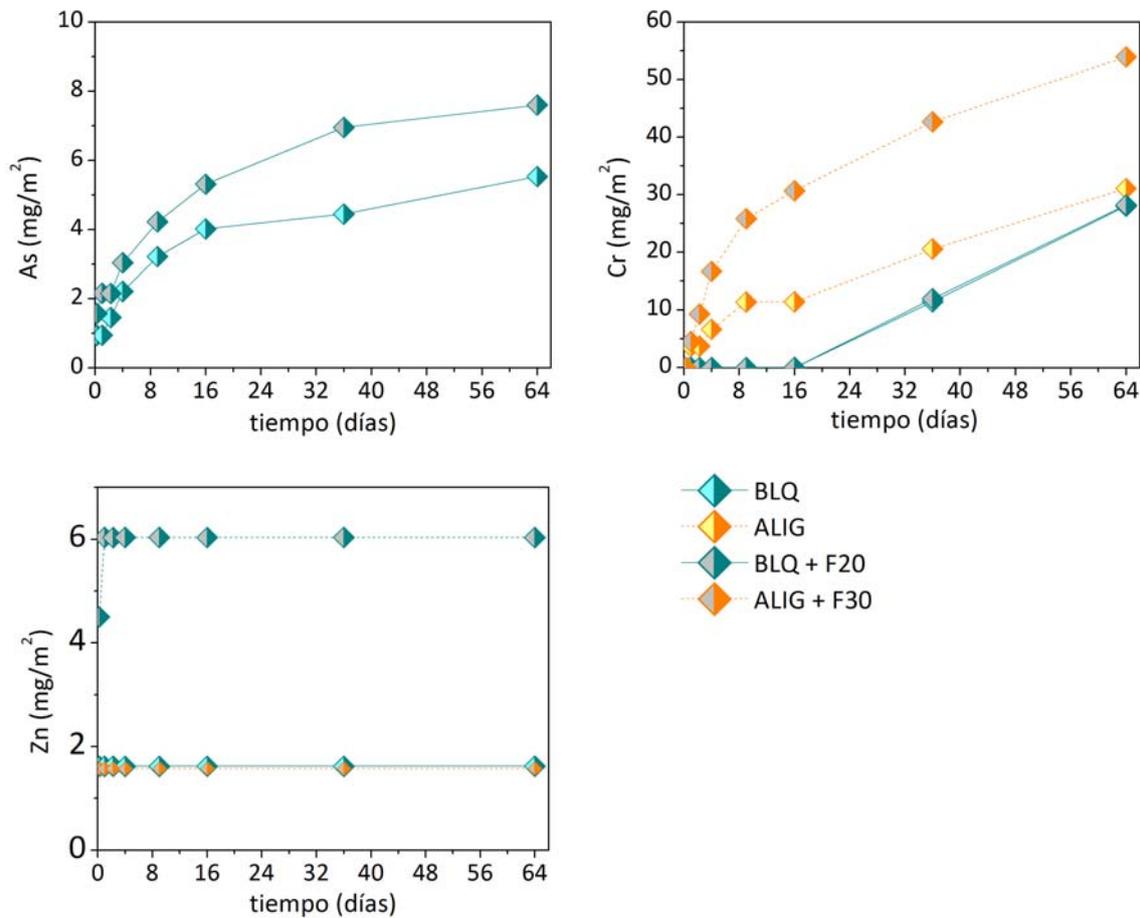


Figura 6.6. Caracterización medioambiental de productos cerámicos comerciales y con escoria Waelz mediante el ensayo de difusión NEN 7345

En cuanto a los **aniones**, cuya representación se puede ver en la Figura 6.7, la tendencia es similar en cloruros y fluoruros, aumentando la movilidad al comienzo del ensayo y manteniéndose prácticamente constante hasta el final del mismo, mientras que los fluoruros aumentan progresivamente hasta el final del ensayo. La introducción de 20% de escoria Waelz en los bloques cerámicos reduce la movilidad de fluoruros y sulfatos, aumentando los cloruros, con respecto al bloque comercial. En cuanto al proceso de ladrillos aligerados, la introducción de 30% de escoria Waelz casi no afecta la movilidad de fluoruros y sulfatos y sin embargo aumenta la de cloruros, comparado con el ladrillo aligerado comercial.

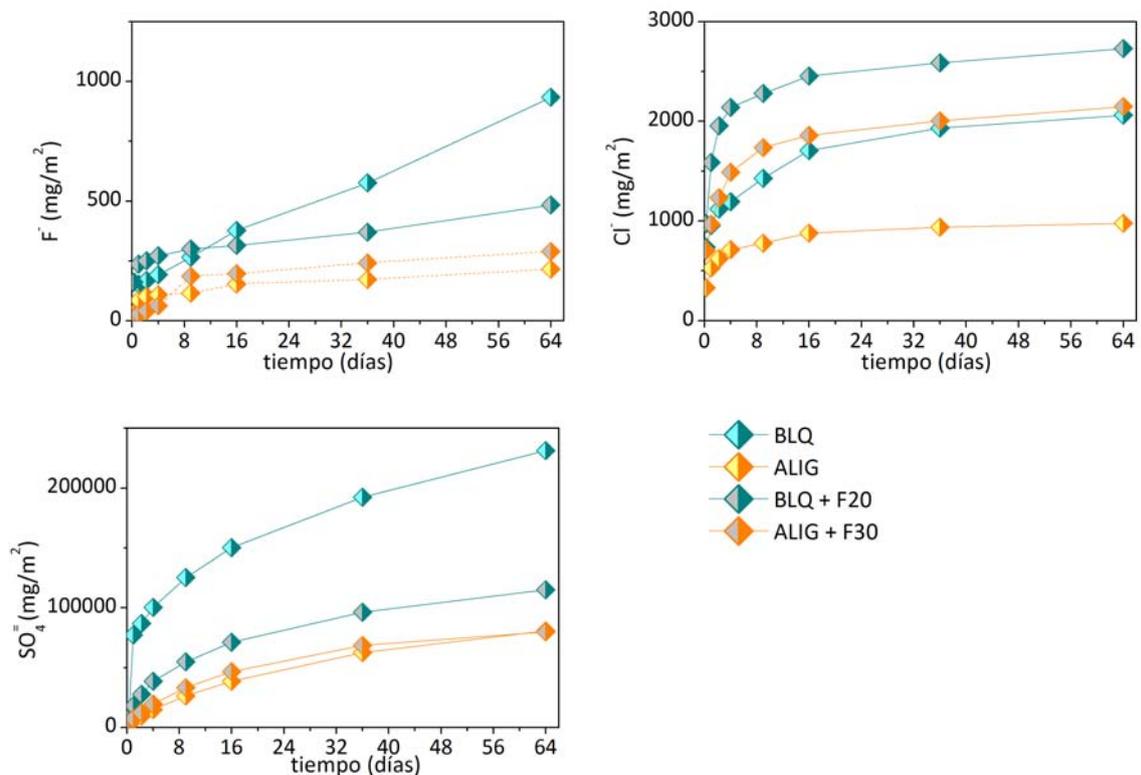


Figura 6.7. Caracterización medioambiental de productos cerámicos comerciales y con escoria Waelz mediante el ensayo de difusión NEN7345

ii) Determinación del mecanismo de lixiviación

Al igual que en los apartados 4 y 5, para determinar el mecanismo de lixiviación dominante para cada elemento se calcula el factor CF (la media de la lixivación frente al límite de detección del elemento) se determina la desviación del valor medio de la lixivación del componente frente al límite de detección del equipo.

- ∞ $CF < 1,5$: únicamente para el zinc que se compara directamente el valor obtenido del ensayo en términos de inmisión (mg/m^2) con el límite establecido por el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD).
- ∞ $CF > 1,5$: arsénico, cromo, cloruros, fluoruros y sulfatos, para ellos es se puede calcular el mecanismo controlante de la lixiviación, para luego comparar con el DBMD.

Para los componentes estudiados en los ladrillos cerámicos no se puede determinar que el mecanismo controlante de la lixiviación sea la difusión debido a que en cada una de las etapas del ensayo es un mecanismo distinto el controlante (Tabla 6.6). Por ello, se compara directamente el valor obtenido al finalizar el ensayo con los valores límite establecidos por el DBMD. Componentes como los fluoruros y sulfatos en todos los productos cerámicos y cromo en los ladrillos aligerados que no estabilizan su lixivación a lo largo del ensayo muestran un comportamiento de disolución o difusión, mientras que aquellos que se movilizan al principio del ensayo y permanecen prácticamente constante al final del mismo muestran que su lixivación está gobernada al comienzo del ensayo por la disolución o difusión, finalizando el mismo con el agotamiento.

Tabla 6.6. Mecanismo de lixiviación para cada una de las etapas del ensayo realizado sobre los ladrillos industriales

Muestra	Elementos	TOTAL 2-7	START 1-3	MIDDLE 3-6	END 5-8
BLQ	As	Difusión	Disolución	Difusión	Agotamiento
	Fluoruros	Difusión	Disolución	Difusión	Disolución
	Cloruros	Lavado Superficial	Disolución	Agotamiento	Agotamiento
	Sulfatos	Lavado Superficial	Disolución	Difusión	Difusión
BLQ + F20	As	Difusión	Disolución	Difusión	Difusión
	Fluoruros	Lavado Superficial	Disolución	Agotamiento	Agotamiento
	Cloruros	Lavado Superficial	Disolución	Agotamiento	Agotamiento
	Sulfatos	Difusión	Disolución	Difusión	Difusión
ALIG	Cr	Difusión	Disolución	Difusión	Difusión
	Fluoruros	Lavado superficial	Disolución	Agotamiento	Difusión
	Cloruros	Lavado Superficial	Disolución	Agotamiento	Agotamiento
	Sulfatos	Disolución	Disolución	Disolución	Difusión
ALIG + F30	Cr	Disolución	Disolución	Difusión	Difusión
	Fluoruros	Disolución	Disolución	Disolución	Agotamiento
	Cloruros	Lavado Superficial	Disolución	Agotamiento	Agotamiento
	Sulfatos	Difusión	Disolución	Disolución	Difusión

iii) Comparación con el Decreto Holandés de Materiales de Construcción (DBMD)

A modo de resumen, se presenta en la Tabla 6.7 los valores obtenidos de concentración acumulada en términos de inmisión (E_{64}) para todos los elementos analizados y todas las muestras industriales fabricadas. Los resultados experimentales muestran que la incorporación de la escoria Waelz en ladrillos cerámicos favorece la movilidad de algunas especies no deseadas como el cromo y sin embargo; el molibdeno, que se liberaba con proporciones de escoria de 20 % en el caso del ciclo de producción de ladrillos cara vista (Apartado 4) y 35 % con las piezas cerámicas obtenidas basadas en el ciclo productivo de ladrillos tabiqueros (Apartado 5), deja de aparecer en los ladrillos industriales. No hay una relación directa entre la adición de escoria y la movilidad de otros elementos como el arsénico y el cinc los cuales han sido determinados en muy bajas concentraciones, cercanas al límite de detección y pueden verse afectados por otros factores como el tamaño y forma del ladrillo y las condiciones específicas de producción, que influyen en la microestructura del producto final.

Tabla 6.7. Evaluación ambiental de los productos cerámicos comerciales y con escoria Waelz con el valor de concentración acumulada E_{64} (mg/m^2) mediante el ensayo de lixiviación NEN 7345

Componente	BLQ	BLQ + F20	ALIG	ALIG + F30	DBMD
As	5,53 ± 0,13	7,60 ± 0,25	-	-	435
Ba	-	-	-	-	6300
Cd	-	-	-	-	12
Cr	28,03 ± 0,17	28,20 ± 0,21	31,11 ± 0,36	53,96 ± 0,26	1500
Cu	-	-	-	-	540
Hg	-	-	-	-	20
Mo	-	-	-	-	150
Ni	-	-	-	-	525
Pb	-	-	-	-	1275
Sb	-	-	-	-	39
Se	-	-	-	-	15
Zn	1,62 ± 0,11	6,03 ± 0,23	-	1,58 ± 0,09	2100
Cl ⁻	20,62 ± 0,16	27,30 ± 0,36	9,78 ± 0,24	21,49 ± 0,59	30000
F ⁻	9,34 ± 0,32	4,84 ± 0,25	21,50 ± 0,37	2,90 ± 0,08	140
SO ₄ ⁼	2314 ± 8,42	1149 ± 7,52	808 ± 6,42	798 ± 5,23	45000

6.2.3. Etapa final de vida. Ensayos de equilibrio

Se ha llevado a cabo los ensayos de lixiviación de equilibrio basados en las norma UNE-EN 12457 (AENOR, 2002a), con relación L/S 2 y 10 de las muestras industriales fabricadas. Este ensayo de lixiviación supone la simulación de la gestión de este material al final de su vida útil. Los elementos estudiados son los marcados por la Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a) en la cual también se establecen los valores límite para su deposición en vertedero. Para cada ensayo se han realizado tres réplicas para asegurar la validez de los resultados.

i) Valores de concentración del ensayo de equilibrio

En cada toma de muestra se ha realizado el seguimiento del pH, el potencial redox y la conductividad de los eluatos obtenidos. En la Figura 6.8 se representan los valores de los parámetros medidos para ambos productos en función de la relación L/S del ensayo. En cuanto al pH la introducción de escoria Waelz en bloque cerámico (BLQ) reduce en dos unidades aproximadamente (de 10,5 a 8,5), sin embargo, en para el ladrillo aligerado (ALIG) la incorporación de 30% de escoria Waelz (ALIG+F30) se mantiene muy similar al ladrillo de referencia (ALIG). En cuanto al potencial redox, la adición de escoria Waelz produce un aumento del mismo en los eluatos obtenidos para ambos productos, siendo éste mayor en el caso del bloque cerámico. Por último, la introducción de 20 % de

escoria Waelz en el bloque cerámico (BLQ) reduce la conductividad mientras que en el ladrillo aligerado (ALIG) un 30 % de escoria Waelz, no tiene incidencia sobre este parámetro.

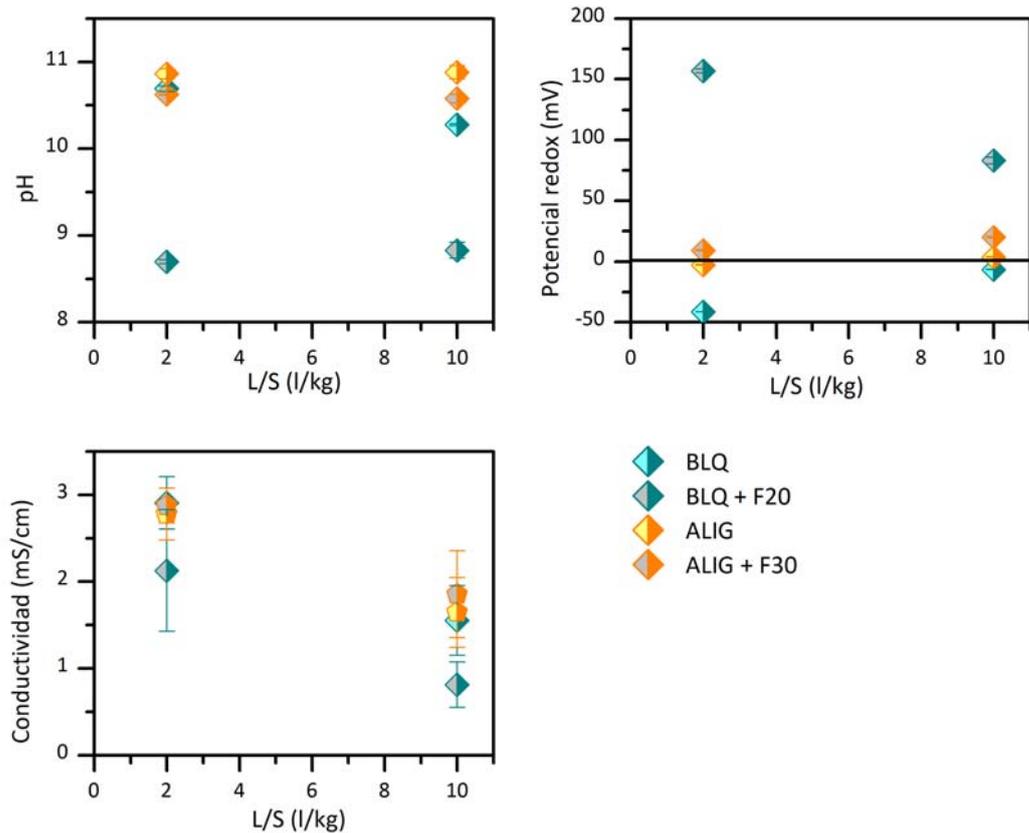


Figura 6.8. pH, potencial redox y conductividad de los eluatos obtenidos de los ensayos de equilibrio de las muestras industriales

Los resultados experimentales (Tabla 6.8) mostraron que ninguno de los componentes de los ladrillos comerciales cumplen con los criterios establecidos por la Comisión Europea para vertedero de residuos inertes (la más restrictiva), y deben ser clasificados como residuo no peligroso. La incorporación de escoria Waelz en los productos cerámicos produce una mayor lixiviación de elementos potencialmente tóxicos, principalmente cromo, plomo y molibdeno. Esto es debido principalmente a la mayor concentración de estos elementos en la escoria, pero también pueden verse afectados por los cambios microestructurales causados por la presencia de estos elementos en la mezcla de arcilla. La lixiviación de cromo y molibdeno de los ladrillos aligerados con un 30% de escoria Waelz (ALIG + F30) alcanzó valores muy cerca de los umbrales establecidos para los residuos establecidos para vertedero de residuos no peligrosos (Tabla 6.8).

Si comparamos los ladrillos comerciales con escoria Waelz se observa que los bloques cerámicos con escoria Waelz (ALIG + F30 y BLQ + F20) presentan diferencias que pueden ser debidas a la menor proporción de escoria incorporada a la mezcla y/o a las variaciones microestructurales derivadas de las pequeñas diferencias en las condiciones de cocción. Se observaron valores de lixiviación comparativamente más bajos en el caso de ladrillos estándar que contienen escoria (STD-F20), que puede ser atribuido a la menor proporción de escoria incorporado en la mezcla o a las variaciones microestructurales derivadas de las pequeñas diferencias en las condiciones de cocción y materias primas. Basado en estos resultados y a pesar de los valores más altos de lixiviación de los ladrillos comerciales con escoria Waelz, ambos pertenecen a la misma categoría de residuos como ladrillos comerciales: residuos no peligrosos.

Tabla 6.8. Lixiviación de especies potencialmente tóxicas (mg/L) de ladrillos cerámicos con escoria Waelz, con relación L/S 2 y 10 UNE EN 12457 1-2

	Muestra	BLQ	BLQ + F20	ALIG	ALIG + F30	WAC	
	Escoria Waelz	0	20	0	30	I	NP
Cr	2	0,16 ± 0,005	0,21 ± 0,005	0,86 ± 0,04	1,97 ± 0,06	0,1	2
	10	-	-	0,29 ± 0,01	0,56 ± 0,05	0,05	1
Zn	2	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	1	12,5
	10	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	-	0,4	5
Cd	2	-	-	-	-	0,015	0,3
	10	-	-	-	-	0,004	0,1
Ni	2	-	-	-	-	0,1	2,5
	10	-	-	-	-	0,04	10
Ba	2	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0,07	0,12 ± 0,02	3,5	15
	10	-	0,11 ± 0,005	0,11 ± 0,003	0,11 ± 0,003	2	10
Mo	2	-	0,69 ± 0,05	-	2,33 ± 0,4	0,15	2,5
	10	-	0,3 ± 0,01	-	1 ± 0,04	0,05	10
Cu	2	-	0,06 ± 0,005	-	-	0,45	12,5
	10	-	-	-	-	0,2	5
Pb	2	0,17 ± 0,05	0,26 ± 0,02	0,26 ± 0,06	0,43 ± 0,08	0,1	2,5
	10	-	-	-	-	0,05	1
As	2	-	-	-	-	0,05	0,2
	10	-	-	-	-	0,05	1
pH	2	10,69	9,69	10,83	10,63	-	-
	10	10,27	9,83	10,88	10,6	-	-

Los resultados se muestran en forma de concentración adimensional teniendo en cuenta los valores límite establecidos en la Decisión 2003/33/CE (UE, 2002a) para vertedero de residuos no peligrosos (UE, 2002a).

ii) Admisión en vertedero de residuos no peligrosos

Los valores de concentración obtenidos en cada ensayo de equilibrio se comparan con los valores límite establecidos para vertedero de residuos no peligrosos. Para ello se han calculado concentraciones adimensionales. Los resultados se muestran en las Figuras A10 y 11 del anexo. La incorporación de escoria Waelz en matrices cerámicas favorece la movilidad de elementos potencialmente tóxicos del producto cocido, tales como cromo, plomo y particularmente molibdeno. La lixiviación de cromo y molibdeno de los ladrillos aligerados con 30% de escoria Waelz (ALIG + F30) alcanza valores muy cercanos al límite establecido para residuos no peligrosos. Comparativamente, se observan menores valores de lixiviación en el caso de los bloques cerámicos con 20 % de escoria Waelz (BLQ + F20), que puede ser debido a la menor proporción de escoria incorporada, así como a las diferencias microestructurales derivadas del diferente ciclo de cocción y las materias primas. Tal y como se ha comportado en el apartado 3, el cromo y el molibdeno que se encuentran en su forma reducida en la escoria Waelz, se transforma en sus respectivos oxianiones debido a la alta temperatura acompañada de un ambiente oxidante. Estos compuestos presentan una menor capacidad de adsorción sobre la matriz cerámica (Cornelis et al., 2008; McKenzie, 1983). Basándonos en estos resultados y a pesar de los mayores valores de lixiviación, los ladrillos cerámicos que contienen escoria Waelz (BLQ + F20 y ALIG + F30) pertenecen a la misma categoría que los ladrillos comerciales (BLQ y ALIG): residuos no peligrosos.

6.3. EVALUACIÓN INTEGRAL DE LA VALORIZACIÓN DE LA ESCORIA WAEZ EN PROCESOS CERÁMICOS: ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA

El Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es una herramienta de gestión ampliamente aceptada cuyo principal objetivo es investigar y cuantificar los impactos asociados con el desarrollo de nuevos productos y procesos así como evaluar los ya existentes. Se ha empleado el software Sima Pro 7.0 para la determinación de los impactos del proceso cerámico así como del proceso cerámico introduciendo escoria Waelz.

6.3.1. Inventario de ciclo de vida

i) Extracción de las materias primas

Las entradas del sistema en esta etapa quedan limitadas al consumo de gasóleo utilizado por la maquinaria que se emplea en la extracción de la arcilla de la cantera así como de los camiones empleados en el transporte de las mismas a pie de planta. Las salidas, causantes de los impactos, se corresponden con las derivadas de las emisiones atmosféricas producto de la combustión del gasóleo, así como del agotamiento de recursos que produce la extracción de las arcillas. Para la fabricación de 1 tonelada de producto acabado se requiere un consumo medio de arcillas de 1,25 Toneladas de arcilla y un consumo de 0,49 litros de gasóleo por tonelada de producto acabado (Obis J. et al.). Para la comparación se ha tenido en cuenta la introducción como material alternativo de un 30 % de escoria Waelz en el proceso cerámico.

ii) Fabricación de productos cerámicos

En esta etapa se tiene en cuenta desde que se recoge la arcilla a pie de planta hasta que el producto terminado es cargado para su transporte en obra. Los principales impactos ambientales que se producen son los derivados de los diferentes consumos energéticos: electricidad, gas natural y gasóleo. En la Tabla 6.10 se presentan los requerimientos energéticos para los dos estudios realizados, al bloque cerámico comercial (BLQ) y el bloque cerámico con 20 % de escoria Waelz (BLQ+F20).

Tabla 6.10. Tipos y necesidades energéticas en la obtención de los productos cerámicos

Tipo de energía	Unidades	BLQ	BLQ+F20
Electricidad	MJ	1674	1422,9
Gas natural	kg	216	183,6
Gasóleo	kg	9	7,65

iii) Transporte y puesta en obra

Esta fase engloba todas las operaciones y procesos que tienen como finalidad la puesta en obra de los productos, así como los consumos energéticos y emisiones que se producen durante el posterior uso del edificio a lo largo de toda su vida útil. Se ha considerado una distancia media de 200 km a recorreremos por el transporte desde la planta de producción hasta la puesta en obra.

iv) Derribo de la edificación

Se consideran todas aquellas actividades que tienen como finalidad el desmantelamiento del edificio o la unidad constructiva en la que se incluyen los productos cerámicos, y el tratamiento posterior del producto ya como residuo: transporte del mismo hasta el vertedero o hasta la planta de tratamiento y reciclaje de residuos. El derribo de 1 tonelada de producto cerámico produce el consumo total de 0,35 l de gasóleo. Se ha considerado una distancia media de 200 km tanto al vertedero como a la planta de tratamiento de residuos de construcción y demolición.

Una vez acabado el análisis de inventario se implementa en un software de ACV existente en el mercado. En este caso se ha trabajado con el **SimaPro7**.

6.3.2. Evaluación de impacto

Los resultados que se obtienen del software SimaPro7 consisten en asociar cada carga ambiental con su correspondiente categoría de impacto, conforme al factor de caracterización que especifica la metodología utilizada. Las distintas categorías de impacto son agrupadas en categorías de daño dentro de un método. El **SimaPro7** proporciona un abanico de métodos siendo el Eco-Indicador 99 el empleado para la evaluación de este caso por ser uno de los métodos más completo al incluir tres tipos de daños: salud humana, calidad del medio ambiente y recursos (Bovea et al., 2010; Koroneos et al., 2007).

En la Figura 6.9 se muestra el diagrama obtenido para el bloque cerámico comercial (BLQ) y el bloque cerámico con un 20 % de escoria Waelz (BLQ+F20) y en la Figura 6.9 muestra análisis de impacto asociado a los mismos productos. Los diagramas son similares, siendo la principal diferencia el consumo de materias primas que requiere el bloque cerámico comercial y el menor consumo de energía asociado a la fabricación del producto con un 20 % de escoria Waelz. Las diferencias existentes en cuanto a los niveles de emisiones, así como la lixiviación de contaminantes al final de su vida útil, no conllevan diferencias significativas en los niveles de impacto ambientales.

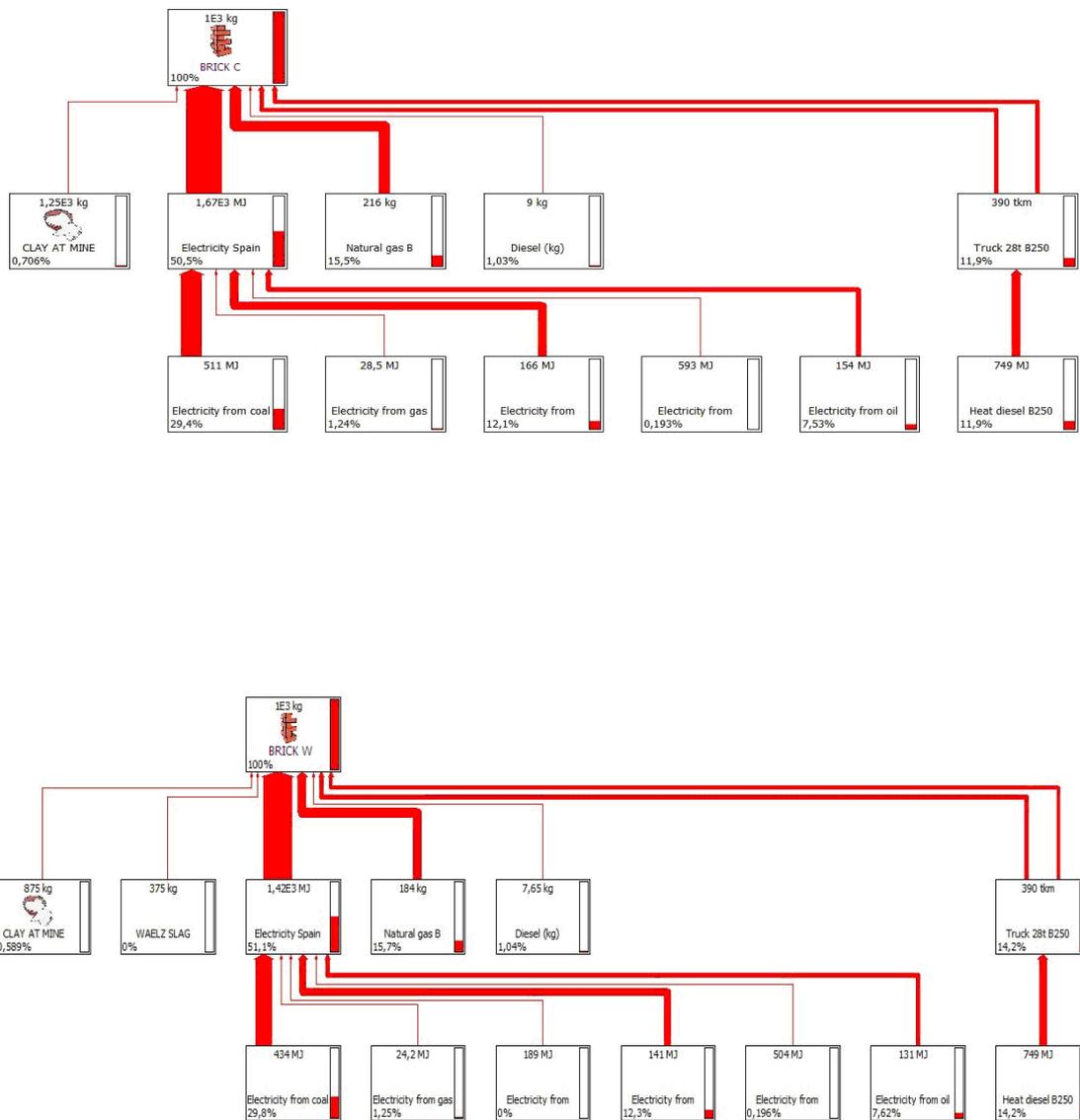


Figura 6.9. Diagrama de ACV para el bloque cerámico comercial (BLQ) y para el bloque cerámico con 20% en escoria Waelz (BLQ+F20)

Los resultados sugieren que el principal impacto asociado al ciclo de vida de los materiales de construcción, a pesar de la incorporación de la escoria, está relacionado con el consumo de energía eléctrica. La específica mezcla de energía en España supone que los mayores impactos ambientales se atribuyan a la combustión de carbón en las centrales eléctricas. Como se puede observar en la Figura 6.10 el proceso productivo del bloque cerámico comercial contribuye en un 30 % a la acidificación, 30 % a las afecciones por respiración de inorgánicos y un 20 % al cambio climático, comparado con 45 %, 40 % y 17 % en el caso de sustituir un 20 % de la arcilla por escoria Waelz.

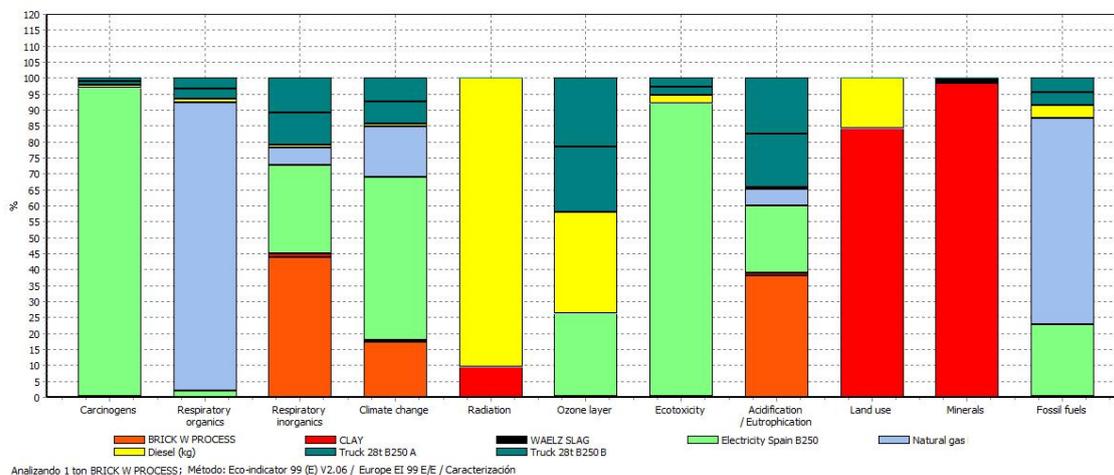
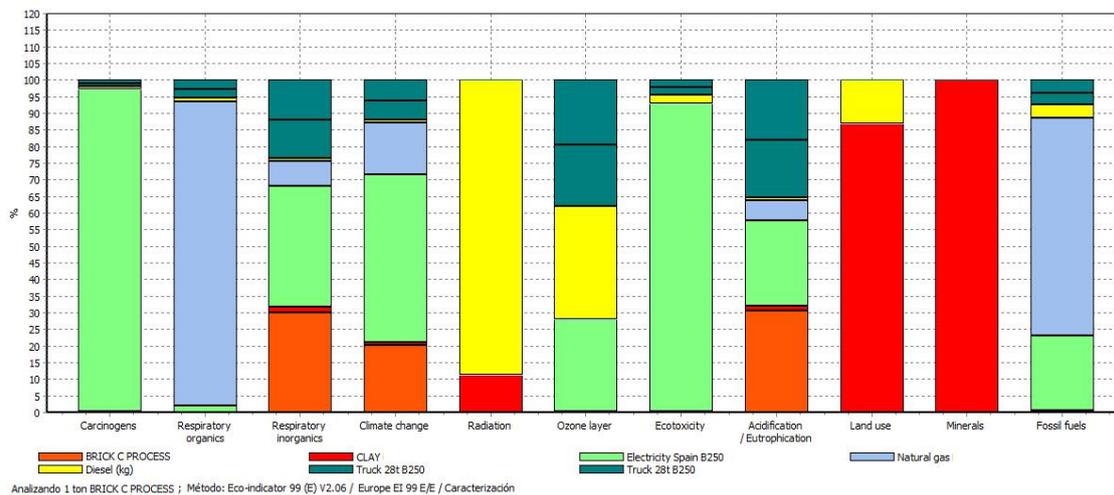


Figura 6.10. Impactos calculados para el bloque cerámico comercial (BLQ) y para el bloque cerámico con 20% en escoria Waelz (BLQ+F20)

6.4. CONCLUSIONES

En esta etapa del trabajo se ha realizado un estudio de la incorporación de escoria Waelz en dos procesos industriales cerámicos para la obtención de dos tipos de **ladrillos cerámicos**: bloques cerámicos y ladrillos aligerados. Se ha llevado a cabo la caracterización tecnológica y medioambiental de los productos obtenidos pudiéndose concluir:

- ∞ La incorporación de escoria Waelz en ladrillos cerámicos no deteriora las **propiedades físicas, mecánica y química** de los productos obtenidos. Los ladrillos cerámicos con hasta un 20 % en el caso de los bloques cerámicos, y 30 % para ladrillos aligerados, de escoria Waelz muestran mayores valores de densidad bulk y contenido en sales solubles similar al ladrillo convencional. Sin embargo, no se puede establecer una relación clara entre el contenido en escoria Waelz y las demás propiedades analizadas, absorción de agua, porosidad abierta, módulo de ruptura, lo cual puede ser debido al efecto más significativo de otros parámetros de producción como la composición de la mezcla arcillosa, el tamaño y la forma final del ladrillo y las condiciones de cocción.
 - ∞ De los resultados de las **propiedades medioambientales** derivadas de la incorporación de escoria Waelz en los ladrillos cerámicos se observa una reducción de la formación de CO₂ y NO_x durante el *proceso de cocción*, sin embargo, se produce un incremento de las emisiones de SO₂ y compuestos halogenados (HCl y HF) debido al aporte con la escoria Waelz de azufre, cloro y flúor. De los resultados obtenidos del ensayo de lixiviación de difusión simulando la *vida útil* de producto cerámico se observa una mayor movilidad de especies potencialmente tóxicas como cromo, molibdeno, plomo y bario. A pesar de esta mayor movilidad, los valores se encuentran muy lejos de los valores límite establecidos en el Decreto Holandés de Materiales de Construcción. Y de los resultados obtenidos de los ensayos de lixiviación que simulan el *final de la vida útil* del producto, los ladrillos cerámicos con un contenido en escoria Waelz de 20% y de 30 % se engloban dentro de la categoría de residuos no peligrosos, del mismo modo que el ladrillo comercial utilizado como referencia.
 - ∞ El **análisis de ciclo de vida** llevado a cabo a los materiales cerámicos muestran que la mayor proporción de impacto asociado a la vida de estos productos (tanto convencionales como con escoria Waelz) está relacionado con el consumo energético en forma de energía eléctrica. Las categorías de impacto más afectadas son: “respiración de inorgánicos”, “acidificación/eutrofización” y
-

“cambio climático”. La incorporación de la escoria Waelz en productos cerámicos supone un incremento en los impactos asociados a “respiración de inorgánicos” y “acidificación/eutrofización”, debido al incremento en las emisiones de SO_2 , HF y HCl. Sin embargo, la cocción de ladrillos cerámicos con escoria Waelz necesita menos requerimientos energéticos lo que produce menores emisiones de CO_2 , por lo tanto contribuye en menor medida al “cambio climático”.

“La ignorancia afirma o niega
rotundamente; la ciencia duda”

Voltaire, Escritor y Filósofo (1694-1778)



CONCLUSIONES Y
TRABAJO FUTURO

7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO / CONCLUSIONS AND FUTURE WORK

Las principales **conclusiones** que se extraen de esta Tesis Doctoral se recogen en los siguientes puntos:

- ∞ Se ha realizado una **caracterización exhaustiva de la escoria Waelz dirigida hacia el estudio de su comportamiento térmico**, demostrándose que el proceso de sinterización sigue un mecanismo de fase líquida. Someter la escoria Waelz a temperatura en un ambiente oxidante produce una transformación de fases cristalinas de wustita (FeO) a magnetita (Fe₃O₄), que tiene influencia sobre las propiedades macroscópicas. En cuanto al comportamiento medioambiental, el ciclo térmico estabiliza los elementos contaminantes en el interior de la matriz, excepto los oxianiones cromo y molibdeno, los cuales con la temperatura se transforman en cromatos y molibdatos que presentan una baja retención en matrices básicas.
 - ∞ Se ha llevado a cabo un **estudio de viabilidad de la introducción de escoria Waelz** en productos cerámicos de altas prestaciones, ladrillos cara vista, con arcilla illítica no calcárea, cuyo ciclo térmico es de alta temperatura 1018 °C, a escala laboratorio y semi-industrial. Los resultados de las propiedades técnicas de calidad, así como su comportamiento medioambiental demuestran que este tipo de proceso es capaz de asimilar hasta un 21 % de escoria Waelz sin producir detrimento en la calidad del producto, mientras que su comportamiento medioambiental reduce este porcentaje hasta el 10 % debido, principalmente a la movilidad del molibdeno.
 - ∞ La **incorporación de escoria Waelz junto con aditivos residuales: arena de fundición y pasta de papel** en procesos de producción ladrillos tabiqueros con arcilla illítica calcárea asociada a un ciclo de baja temperatura, 850 °C, demuestra que la reutilización tanto de escoria Waelz como de la arena de fundición residual en ladrillos cerámicos basados en arcilla roja es una posible solución para los problemas asociados a la deposición en vertedero de estos materiales, reducen las emisiones de gases de efecto invernadero, mientras que aumentan las de los gases ácidos. En este proceso cerámico se admite hasta un 32 % de escoria Waelz, suponiendo un ahorro en el proceso cerámico del mismo porcentaje; con posibilidades de aumentar a 24 % de escoria y 16% de arena de fundición suponiendo un ahorro del 24 %, sin producir detrimento de la calidad del producto y sin afectar a su comportamiento medioambiental.
-

- ∞ A escala industrial se han fabricado **bloques cerámicos** con 20 % de escoria Waelz y **ladrillos tabiqueros** aligerados con 30 % de escoria Waelz, con dos ciclos de baja temperatura, 850 °C y 930 °C, respectivamente. Las propiedades técnicas y el comportamiento medioambiental del proceso, determinado mediante el cálculo de las emisiones gaseosas y del producto final, estudiado a través de ensayos de lixiviación, demuestran que la introducción de la escoria Waelz en procesos térmicos es una opción de gestión viable para este tipo de materiales. Además, en base al Análisis de Ciclo de Vida se ha constatado que los principales impactos del proceso cerámico están relacionados con las necesidades energéticas del mismo así como las emisiones asociadas. La introducción de escoria Waelz permite la reducción de los requerimientos energéticos durante la cocción.

Los aspectos derivados de esta Tesis Doctoral que están siendo objeto de estudio en **nuevos trabajos de investigación** se pueden resumir en:

- ∞ Valorización sostenible de materiales residuales, **arena de fundición y escorias férricas**, mediante su incorporación en la producción de materiales de construcción en una selección representativa de arcillas y procesos productivos. Las formulaciones de arcilla material residual se hacen basados en un diseño estadístico de experimentos de mezcla que permitirá establecer **modelos matemáticos** que permitan predecir la influencia del contenido de materiales residuales, arenas de fundición y escorias férricas, sobre las propiedades cerámicas y los impactos medioambientales de los nuevos procesos cerámicos.
 - ∞ Estudiar el **comportamiento térmico** de las mezclas seleccionas arcilla, escoria férrica y arena de fundición residual teniendo en cuenta su caracterización termo-microestructural, *influencia de la composición en óxidos de la mezcla cerámica final sobre las propiedades de sinterización y las curvas de temperatura en base a las variables de la etapa de cocción: velocidad de calentamiento, tiempo y temperatura máxima de cocción sobre las características técnicas del producto final*. Sin olvidar la **valorización ambiental** del proceso y de los nuevos productos cerámicos en base al cálculo de las emisiones gaseosas para productos de calidad técnica probada y a un sistema integral de ensayos de lixiviación a diferentes niveles. Por último, comparación ambiental del nuevo producto cerámico frente al producto tradicional mediante Análisis de Ciclo de Vida.
-

The most relevant resulting conclusions from this PhD Thesis are:

- ∞ **An exhaustive characterization of the Waelz slag focused in its thermal behaviour** has been carried out. The results pointed out that the sintering process is developed according to a liquid phase mechanism. The submission of Waelz slag to thermal treatments in oxidizing environments produces the transformation of wustite crystalline phases (FeO) into magnetite ones (Fe₃O₄), which influence the macroscopic properties. With regard to the environmental behaviour, the thermal cycle stabilises the pollutants inside the matrix, excepting for oxyanions such as Cr and Mo. These become cromates and molibdates that are weakly retained in alkaline matrices.
 - ∞ **A feasibility study of the introduction of Waelz slag** in high quality non calcareous illitic facebricks fired at high temperature (1,018°C) at both laboratory and semi-industrial scale has been conducted. The technical properties analysed show that this process can incorporate up to 21% of Waelz slag without reducing the product quality. However, the environmental behaviour analysis reduces this amount to 10%, which is mainly due to molibdenum mobility.
 - ∞ The **incorporation of the Waelz slag along with waste additives like foundry sand and paper pulp** in calcareous illitic clay light bricks fired at low temperature (850°C) has been performed. The results proved that the use of both Waelz slag and foundry sand in red clay products is a potential solution for the problems derived from the landfilling of these materials, since they reduce greenhouse gas emissions though increasing those of acid gas. This ceramic process can incorporate up to 32% of Waelz slag and reduce the process cost up to the same percentage; the introduction of 24% of Waelz slag and 16% of foundry sand can decrease the manufacturing cost up to 24%. Besides, the use of these amounts of waste in ceramic bodies neither reduces the product quality, nor affects its environmental behavior.
 - ∞ **Standard** with 20% of Waelz slag and **light bricks** with 30% of it have been produced according to low temperature cycles, 850 and 930°C respectively. The environmental impact of the process was assessed through the estimation of the gaseous release during firing. The final bodies were evaluated in terms of
-

technical properties and environmental behavior that was performed using leaching tests. The results show that the introduction of Waelz slag in thermal processes is a feasible management option for this material. The life cycle assessment has proved that the main impacts of the ceramic process are related to energy requirements and gaseous emissions. The use of Waelz slag reduces the energy requirements of the firing process.

The aspect related to the PhD Thesis which can be developed in future Works are summarized as following:

- ∞ Sustainable valorization of residual materials, foundry sand and ferric slag, by their incorporation into construction materials using a representative selection of clays and productive processes. The Mixture Design of Experiment methodology is applied to select the clay-residual materials formulations, which allows the establishment of mathematical models to predict the influence of the waste material content, foundry sand and ferric slag, on the ceramic properties and the environmental impact of the new ceramic processes.
 - ∞ The study of the thermal behavior of the selected mixtures: clay-ferric slag-foundry sand taking into account thermo-microstructure characterization, the influence of the oxide composition of the fired mixture on the sintering properties. In addition, the effect of the firing variables: heating rate, time and maximum temperature on the technical properties of final product is studied. The gaseous release during firing and leaching behaviour at different levels were performed to those products that fulfill the quality standards. Finally, a life cycle analysis is performed to the traditional and the new ceramic products in order to compare their environmental impact.
-

BIBLIOGRAFÍA



*“No desfallezcas si no me encuentras pronto.
Si no estoy en un lugar, búscame en otro.
En algún lugar te estaré esperando ”*

Walt Whitman, periodista y poeta (1819-11892)

BIBLIOGRAFÍA

- ∞ Abali Y., Yurdusev M.A., Zeybek M.S., Kumanlioğlu A.A. (2007). Use of phosphogypsum and boron concentrator wastes in light brick production. *Construction and Building Materials*, 21, 52-56.
 - ∞ Acchar W., Rulff B.M., Segadães A.M. (2009). Effect of the incorporation of a spent catalyst reject from the petroleum industry in clay products, *Applied Clay Science*, 42, 657-660.
 - ∞ Actlabs Laboratories (2013). <http://www.actlabs.com/>.
 - ∞ Adell V., Cheeseman C.R., Ferraris M., Salvo M., Smeacetto F., Boccaccini. (2007). Characterising the sintering behaviour of pulverised fuel ash using heating stage microscopy, *Materials Characterization*, 58, 10, 980-988.
 - ∞ AENOR (2003). Specification for masonry units-Part 1: Clay masonry units. UNE EN 771-1:2003.
 - ∞ AENOR (2002a). European Standard, Characterization of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 1 and 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 and 10 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction). UNE EN 12457-1 and 2:2002.
 - ∞ AENOR (2002b). Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 1: Determinación de la resistencia a compresión. UNE-EN 772-1:2002.
 - ∞ AENOR (2002c). Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 5: Determinación del contenido en sales solubles activas en las piezas de arcilla cocida para albañilería. UNE-EN 772-5.
 - ∞ AITEMIN (2012). Centro tecnológico. <http://www.aitemin.es/index.php>. Octubre 2012.
-

- ∞ Alonso-Santurde R., Andrés A., Viguri J. R., Raimondo M., Guarini G., Zanelli C., Dondi M. (2011). Technological behaviour and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks, *Journal of Environmental Management*, 92, 994-1002.
 - ∞ Anderson M., Elliott M., Hickson C. (2002). Factory-scale proving trials using combined mixtures of three by-product wastes (including incinerated sewage sludge ash) in clay building bricks, *Journal of chemical Technology and Biothechnolgy*, 77, 345-351.
 - ∞ Andrés A, Díaz MaC. Coz A, Abellán MaJ. Viguri JR. (2009). Physico-chemical characterization of bricks all through the manufacture process in relation to efflorescence salts, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1869–918.
 - ∞ Asokan P., Saxena M., Asolekar S. R. (2010). Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues, *Materials characterization*, 61, 1342-1355.
 - ∞ Bantsis G., Sikalidis C., Betsiou M., Yioultsis T., Bourliva A. (2011) Ceramic building materials for electromagnetic interference shielding using metallurgical slags, *Advances in applied ceramics*, 110, 4, 233-237.
 - ∞ Barna R., Bae H-R., Méhu J., van der Sloot H., Moszkowicz P., Desnoyers C. (2000), Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag, *Waste management*, 115-124.
 - ∞ Barros M.C., Bello P., Roca E., Casares J.J. (2007). Integrated pollution prevention and control for heavy ceramic industry in Galicia (NW Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 141, 680-692.
 - ∞ Basegio T., Berutti F., Bernardes A., Pérez-Bergmann C. (2002). Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay production, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2251-2259.
 - ∞ Befesa. (2004). Hoja de especificaciones de la escoria Waelz.
-

- ∞ Befesa. (2012). Informe anual 2011 [sitio web]. [Consulta: Agosto 2012]. Disponible:
http://www.befesa.es/web/es/accionistas_e_inversores/informe_anual/2011/informe_anual/index.html.
 - ∞ Bethanis S, Cheeseman CR, Sollars CJ. (2002). Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash, *Ceramics International*, 28, 8, 81–6.
 - ∞ Bianchini N., Montanar L., Rincón J. Ma., Romero M. (2001). Sintering behaviour of ceramic wastes from zinc hydrometallurgy, *Ceramics International*, 27, 29-37.
 - ∞ Bovea M. D., Díaz-Albo E., Gallardo A., Colomer F. J., Serrano J. (2010). Environmental performance of ceramic tiles: Improvement proposals, *Materials and design*, 31, 35-41.
 - ∞ Butera S., Christensen T. H., Astrup T. (2012). Assessment of leaching from construction & demolition waste concrete, Conference proceedings, *WASCON 2012*.
 - ∞ Cheeseman C.R., Sollars C.J., McEntee S. (2003). Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash, *Resources, Conservation and Recycling*, 40, 13-25.
 - ∞ Chiang K.-Y., Chou P.-H., Hua C.-R., Chien K.-L., Cheeseman C. (2009). Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 76-82.
 - ∞ Christogerou A., Kavas T., Pontikes Y., Koyas S., Tabak Y., Angelopoulos G.N. (2009). Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics, *Ceramics International*, 35, 447-452.
 - ∞ Comans R.N.J., Van Zomeren A., Dijkstra. (2012). Recent developments towards standardisation in geochemical modelling of leaching processes, Conference proceedings, *WASCON 2012*.
-

- ∞ Conejo A. N., Torres R., Cuellar E. (1999). Análisis industrial de la reducción del óxido de hierro mediante la inyección de finos de carbón al horno eléctrico de arco, *Revista Metalurgia*, 35, 2.
 - ∞ Cornelis G., Johnson C.A., Van Gerven T., Vandecasteele C. (2008) Leaching mechanism of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes: A review, *Applied Geochemistry*, 23, 955-976.
 - ∞ Costa I., Massard G., Agarwal A. (2010). Waste management policies for industrial symbiosis development: case studies in European countries, *Journal of cleaner production*, 18, 815-822.
 - ∞ Coz A. (2002). Comportamiento ambiental de lodos de fundición estabilizados-solidificados [recurso electrónico]. Editorial: Santander, Universidad de Cantabria, D.L 2002. ISBN: 84-8102-407-4.
 - ∞ Cultrone G., Sebastián E., de la Torre M.J. (2005). Mineralogical and physical behaviour of solid bricks with additives, *Construction and Building Materials*, 19, 39-48.
 - ∞ Cultrone G., Sebastián E., Elert K., de la Torre M.J., Cazalla O., Rodríguez-Navarro C. (2004). Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (3), 547-564.
 - ∞ Cultrone G., Sebastián E. (2009). Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks, *Construction and Building Materials*, 23, 1178-1184.
 - ∞ Cusidó, J.A.; Cremades, L.V.; González, M. (2003). Gaseous emissions from ceramics manufactured with urban sewage sludge during firing processes, *Waste Management*, 23(3): 273-280.
 - ∞ De Pedro I., Rojo J.M., Insausti M., Arriortua M.I. y Rojo T. (2005). *Arnor. Allg. Chem.*, 631, 2096.
 - ∞ Demir I. (2008). Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks, *Waste Management*, 28, 622-627.
-

- ∞ Demir I. (2006). An investigation on the production of construction brick with processed waste tea, *Building and Environment*, 41, 1274-1278.
 - ∞ Demir I., Baspinar M.S., Orhan M. (2005). Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production, *Building and Environment*, 40, 1533-1537.
 - ∞ Demir I., Orhan M. (2003). Reuse of waste bricks in the production line, *Building and Environment*, 38, 1451-1455.
 - ∞ Deng A. y Tikalsky P.J. (2008). Geotechnical and leaching properties of flowable fill incorporating waste foundry sand, *Waste Management*, 28, 2161-2170.
 - ∞ Dijkstra J., van der Sloot H., Comans R. (2012). Development of leaching tests for (recycled) metal surfaces: theory, test results and practice, Conference proceedings, *WASCON 2012*.
 - ∞ Dondi M., Guarini G., Raimondo M., Ruffini A. (2002). Orimulsion fly ash in clay bricks – part 3: chemical stability of ash-bearing products, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1749-1758.
 - ∞ Dungan R.S. y Dees N.H. (2009). The characterization of total and leachable metals in foundry molding sands, *Journal of Environmental Management*, 90, 539-548.
 - ∞ Elías X., Andrés A., Bruno A., Bruno J., Altadill R. (2009). Reciclaje de residuos industriales. Editado por Díaz de Santos, Madrid, ISBN: 9788479788353.
 - ∞ Elías X. (2005a). Aspectos ambientales de la valorización cerámica de fangos de EDAR (I), *Residuos*, 83, 82-99.
 - ∞ Elías X. (2005b). Aspectos ambientales de la valorización cerámica de fangos de EDAR (II), *Residuos*, 84, 90-106.
 - ∞ El-Mahllawy M.S. (2008). Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag, *Construction and Building Materials*, 22, 1887-1896.
-

- ∞ Erol M., Küçükbayrak S., Ersoy-Meriçboyu A. (2008), Characterization of sintered coal fly ashes, *Fuel*, 87, 1334-1340.
 - ∞ Esguerra A., Vanegas O., Fajardo M., Barona W., Sánchez H. (2009). Evaluación de la reducibilidad de la calamina proveniente de una siderúrgica de la región, por reducción con monóxido de carbono, *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, S1, 3, 1289-1294.
 - ∞ España (2012). Ministerio de Agricultura, alimentación y medio ambiente [sitio web. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/documentos/documentos-mejores-tecnicas-disponibles>].
 - ∞ España, Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. (2007). Registro estatal de emisiones y Fuentes contaminantes, Real Decreto 508/2007 <http://www.prtr-es.es/>.
 - ∞ España. (1986). Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de residuos tóxicos y peligrosos. Boletín Oficial del Estado, núm. 120 de 20 de mayo de 1986, 17864-17867.
 - ∞ Fernández Abajo M. (2000). Manual sobre la fabricación de baldosas, tejas y ladrillos. Editorial Beralmar, Terrasa.
 - ∞ Fjellvag H., Gronvold F. & al. (1996) On the crystallographic and magnetic structures of nearly stoichiometric iron monoxide, *Journal of solid state chemistry*, 124, 52-57.
 - ∞ Fleet, M.E. (1981). The structure of Magnetite, *Acta Crystallographica B*, 37, 917-920.
 - ∞ Forsmo SPE. (2005). Oxidation of magnetite concentrate powders during storage and drying, *International Journal of Mineral Processing*, 75, 1-2, 135-44.
 - ∞ Fraj A.B., Kismi M., Mounanga P. (2010). Valorization of coarse rigid polyurethane foam waste in lightweight aggregate concrete, *Construction and Building Materials*, 24-6, 1069-1077.
-

- ∞ Freyburg S. y Schwarz A. (2007). Influence of the clay type on the pore structure of structural ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1727-1733.
 - ∞ Frosch, R. and Y. Gallopoulos (1989), Strategies for Manufacturing, *Scientific American*, Vol. 261, pp. 144-152.
 - ∞ Furlani E., Tonello G., MASchio S. (2010). Recycling of steel slag and glass cullet from energy saving lamps by fast firing production of ceramics, *Waste management*, 30, 1714-1719.
 - ∞ Galán E., González I., Fabbri B. (2002). Estimation of fluorine and chlorine emissions from Spanish structural ceramic industries. The case study of the Bailén area, Southern Spain, *Atmospheric Environment*, 36, 5289-5298.
 - ∞ Galán-Marín C., Rivera-Gómez C., Petric J. (2010). Clay-based composite stabilized with natural polymer and fibre, *Construction and Building Materials*, 24, 1462-1468.
 - ∞ GAMS (1988). Development Corporation, General Algebraic Modeling System, <http://www.gams.com/dd/docs/bigdocs/GAMSUsersGuide.pdf>.
 - ∞ García A., Sanz V. (1999). Velos, florescencias y manchas en obras de ladrillo, Faenza Editrice Ibérica, S. L., Castellón, España.
 - ∞ Garner, A. and G.A. Keoleian (1995), *Industrial Ecology: An Introduction*, National Pollution Prevention Center for Higher Education, University of Michigan, Ann Arbor, MI.
 - ∞ Global Steel Dust (2012) [sitio web]. [Consulta: Agosto 2012]. Disponible en: <http://www.globalsteeldust.com/>.
 - ∞ González I., Galán E., Miras A. (2006). Fluorine, chlorine and sulphur emissions from the Andalusian ceramic industry (Spain) – Proposal for their reduction and estimation of threshold emission values, *Applied Clay Science*, 32, 153-171.
 - ∞ González I., Aparicio P., Galán E., Fabbri B. (2002). A proposal for reducing F and Cl emission in the brick industry using new formulations, *Applied Clay Science*, 22, 1-7.
-

- ∞ Hervert S. (2006). Handbook of pulp. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. ISBN: 3-527-30999-3.
 - ∞ Hispalyt, Asociación española de fabricantes de ladrillos y tejas de arcilla cocida, (2010). http://www.hispalyt.es/default.asp?id_cat=2.
 - ∞ Hu H., Luo G., Liu H., Qiao Y., Xu M., Yao H. (2013). Fate of chromium during thermal treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash, *Proceedings of the Combustion Institute*, 34, 2, 2795-2801.
 - ∞ Hyks J., Astrup T., Christensen T.H. (2009) Leaching from MSWI bottom ash: evaluation of non-equilibrium in column percolation experiments, *Waste management*, 29, 522-529.
 - ∞ Innovarcilla centro tecnológico (2012). <http://www.innovarcilla.es/index.php>.
 - ∞ International Standard (1998). Ceramic tiles. Definitions, classification, characteristics and marking. ISO13006.
 - ∞ IPPC (2007). Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry.
 - ∞ IPPC (2001) Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries, June 2012, <http://eippcb.jrc.es>.
 - ∞ ISTE (2007). Ceramic Materials. Processes, properties and applications. Editado por Philippe Boch y Jean-Claude Nièpce, ISBN-13: 978-1-905209-23-1.
 - ∞ Jelinski, L.W. *et al.* (1992), Industrial ecology: concepts and approaches, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 89, No. 3, pp. 793-797.
 - ∞ Jonker A., Potgieter J. H. (2005). An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications, *Journal of the European ceramic society*, 25, 3145-3149.
-

- ∞ Jordán M.M., Almendro-Candel M.B., Romero M., Rincón J.Ma. (2005). Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies, *Applied Clay Science*, 30, 219-224.
 - ∞ Kapur A., Graedel T.E. (2004). Industrial Ecology, *Encyclopedia of Energy*, 373-382.
 - ∞ Karamanov, A.; Pisciella, P.; Cantalini, C.; Pelino, M. (2000). Influence of Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio of the crystallization of iron-rich glasses made with industrial wastes, *Journal of America Ceramic Society*, 83 (12), 2153–57.
 - ∞ Karamanova E., Avdeev G., Karamanov A. (2011). Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 989-998.
 - ∞ Kavaz T. (2006). Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick, *Building and Environment*, 41, 1779-1783.
 - ∞ Kirk D. W., Chan C. C. Y., Marsh H. (2002). Chromium behaviour during thermal treatment of MSW fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 90, 1, 39-49.
 - ∞ Koroneos C., Dompros A. (2007). Environmental assessment of brick production in Greece, *Building and Environment*, 42, 2114-2123.
 - ∞ Lafhaj Z., Samara M., Agostini F., Boucard L. (2008). Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks, *Construction and Building Materials*, 22, 755-762.
 - ∞ Leyva O.S., Leyva E., Figueredo O., Rodríguez J.E. (2003). Termodinámica de la reducción de los óxidos de hierro con óxido de carbono, *Revista*, 15, 3.
 - ∞ Lin K.-L. (2006). Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1810-1816.
 - ∞ Lin K.-L., Chiang K.-Y., Lin D.-F. (2006). Effect of heating temperature on the sintering characteristics of sewage sludge ash, *Journal of Hazardous Materials*, B128, 175-181.
-

- ∞ Little M.R., Adell V., Boccaccini A.R., Cheeseman C.R. (2008). Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes, *Resources, Conservation and Recycling*, 52-11, 1329-1335.
 - ∞ Magãlhaes J.M., Silva J.E., Castro F.P. Labrincha J.A. (2004). Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics, *Journal of Hazardous Materials*, 106B, 139-147.
 - ∞ Maxwell, D., Sheate W., van der Vorst R. (2006). Functional and Systems Aspects of the Sustainable Product and Service Development Approach for Industry, *Journal of Cleaner Production*, 14, 17, 1466-1479.
 - ∞ McDonough, W., Braungart M. (2002). *Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things* (1st ed.), North Point Press, New York.
 - ∞ McKenzie R.M., (1983). The adsorption of molybdenum on oxide surfaces, *Aust. J. Soil Res.*, 21, 505-13.
 - ∞ Ministry of Economy, Trade and Industry, Japan (METI) (2007), *The Key to Innovation Creation and the Promotion of Eco-Innovation*, report by the Industrial Science Technology Policy Committee of the Industrial Structure Council, METI, Tokyo.
 - ∞ Monfort E., García-Ten J., Celades I., Gazulla M^a.F., Gomar S. (2008). Evolution of fluorine emissions during the fast firing of ceramic tile, *Applied Clay Science*, 38, 250-258.
 - ∞ Moral A. (2011). Estado actual de los trabajos del CEN/TC351 en relación a la evaluación de la liberación de sustancias peligrosas al suelo y al agua a partir de los productos de construcción. Jornada sobre el Marco Regulador de la Evaluación Ambiental de Materiales Secundarios en Construcción, Madrid, 2011.
 - ∞ NEN. (1995). Leaching characteristics of solid earth and stony building and waste materials. Leaching test. Determination of the leaching of inorganic components from building and monolithic waste materials with the diffusion test. NEN 7345:1995.
-

- ∞ Obis J., Pérez A., Díaz R. Consideraciones sobre el análisis de ciclo de vida y aspectos medioambientales de los productos cerámicos para la construcción. AITEMIN
 - ∞ OECD (2009). Eco-innovation in industry, enabling green growth. ISBN 978-92-64-07722-5.
 - ∞ OECD (2008), *Environmental Innovation and Global Markets*, report for the Working Party on Global and Structural Policies, Environment Policy Committee, OECD, Paris, [www.oalis.oecd.org/oalis/2007doc.nsf/linkto/env-epoc-gsp\(2007\)2-final](http://www.oalis.oecd.org/oalis/2007doc.nsf/linkto/env-epoc-gsp(2007)2-final).
 - ∞ Oliveira G. E., de Holanda J.N.F. (2004). Environmental impact analysis caused by the use of siderurgy solid waste in red ceramics, *Cerâmica*, 50, 185-189.
 - ∞ Ozdemir I., Yilmaz S. (2007) Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag, *Journal of materials processing technology*, 183, 13-17.
 - ∞ País Vasco. (2007). Resolución de 24 de julio de 2007, del Viceconsejero de Medio Ambiente, por la que se concede autorización ambiental integrada para la actividad de tratamiento y recuperación de residuos con contenidos de zinc y plomo, promovida por Befesa Zinc Aser, S.A. en el término municipal de Erandio (Bizkaia). Boletín Oficial del País Vasco, 22 de octubre de 2007, 203, pp. 23555-23595.
 - ∞ Paoletti F. (2002) Behavior of oxyanions forming heavy metals in municipal solid waste incineration. Ph. D. Dissertation, Institute for Technical Chemistry, Karlsruhe, Germany.
 - ∞ Pontikes Y., Esposito L., Tucci A. y Angelopoulos G.N. (2007). Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda-lime-silica waste glass admixture, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1657-1663.
 - ∞ Pinatti D.G., Conte R.A., Borlini M.C., Santos B.C., Oliveira I., Vieira C.M.F., Monteiro S.N. (2006). Incorporation of the ash from cellulignin into vitrified ceramic tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 305-310.
-

- ∞ Pré (1990). SimaPro 7.0. [Empleado: 2010]. Netherlands, Disponible en: www.pre-sustainability.com.
 - ∞ Quijorna N., Coz A., Andrés A., Cheeseman C. (2012). Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks, *Resources, Conservation and Recycling*, 65, 1-10.
 - ∞ Quijorna N., San Miguel G., Andrés A. (2011). Incorporation of Waelz slag into commercial ceramic bricks: A practical example of Industrial Ecology, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 5806-5814.
 - ∞ Quijorna N., Galán B., Coz A., Andrés A. (2010). Optimization of technological and environmental properties of ceramic products from ferric slag/molding sands mixtures. *3rd International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*, Mayo 2010, Beijing, China.
 - ∞ Quina M.J., Bordado J.C., Quinta-Ferreira R.M. (2008). Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview, *Waste Management*, 28, 2097-2121.
 - ∞ Reich J., Pasel C., Herbell J-D., Luckas M. (2002). Effect of limestone addition and sintering on heavy metal leaching from hazardous waste incineration slag, *Waste Management*, 22, 3, 315-326
 - ∞ Resoba Z.P., Nernet. Polezn. Iskop. Giperbazitov. 1973,154. Romero M., Andrés A., Alonso R., Viguri J., Rincón J, Ma. (2008). Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments, *Ceramics International*, 34, 8, 1917-1924.
 - ∞ Romero M., Andrés A., Alonso R., Viguri J., Rincón J.Ma. (2008). Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments, *Ceramics International*, 34-8, 1917-1924.
 - ∞ Romero M., Andrés A., Alonso R., Viguri J., Rincón J.Ma. (2009). Phase evolution and microstructural characterization of sintered ceramic bodies from contaminated marine sediments, *Journal of the European Ceramic Society*, 29-1, 15-22.
-

- ∞ Samara M., Lafhaj Z., Chapiseau C. (2009). Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 701-710.
 - ∞ SendeCO2, página web de venta de derechos de emisión, <http://www.sendeco2.com/>, visitada 2010.
 - ∞ Shih P.-H., Wu Z.-Z., Chiang H.-L- (2004). Characteristics of bricks made from waste steel slag, *Waste Management*, 24, 1043-1047.
 - ∞ Sinergy software (2002). Kaleidagraph v4.0 [Empleado: 2009]. Reading, Pennsylvania, EEUU. Disponible en: www.sinergy.com.
 - ∞ Singh I.B., Chatuverdi K., Morchhale R.K., Yegneswaran A.H. (2007). Thermal treatment of toxic metals of industrial hazardous wastes with fly ash and clay, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 215-222.
 - ∞ Sorlini S., Collivignarelli C., Plizzari G., Delle Flogie M. (2004). Reuse of Waelz slag as recycled aggregate for structural concrete.
 - ∞ Spence R.D., Shi C. (2005). Solidification/Stabilization of Hazardous Radiactive and Mixed Wastes. ISBN: 1-56670-444-8.
 - ∞ Sutcu M., Akkurt. S (2010). Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 1785-1793.
 - ∞ Sutcu M., Akkurt (2009). The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity, *Ceramics international*, 35, 7, 2625-2631.
 - ∞ Systat Software Inc. (2010). TableCurve 3D. [sitio web]. <http://www.sigmaplot.com/index.php>.
 - ∞ Torres-Rodríguez M.T., Cristóbal Andrade L., Bello Bugallo P.M., Casares Long J.J. (2011). Combining LCT tools for the optimization of an industrial process: Material and energy flow analysis and best available techniques, *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.003.
-

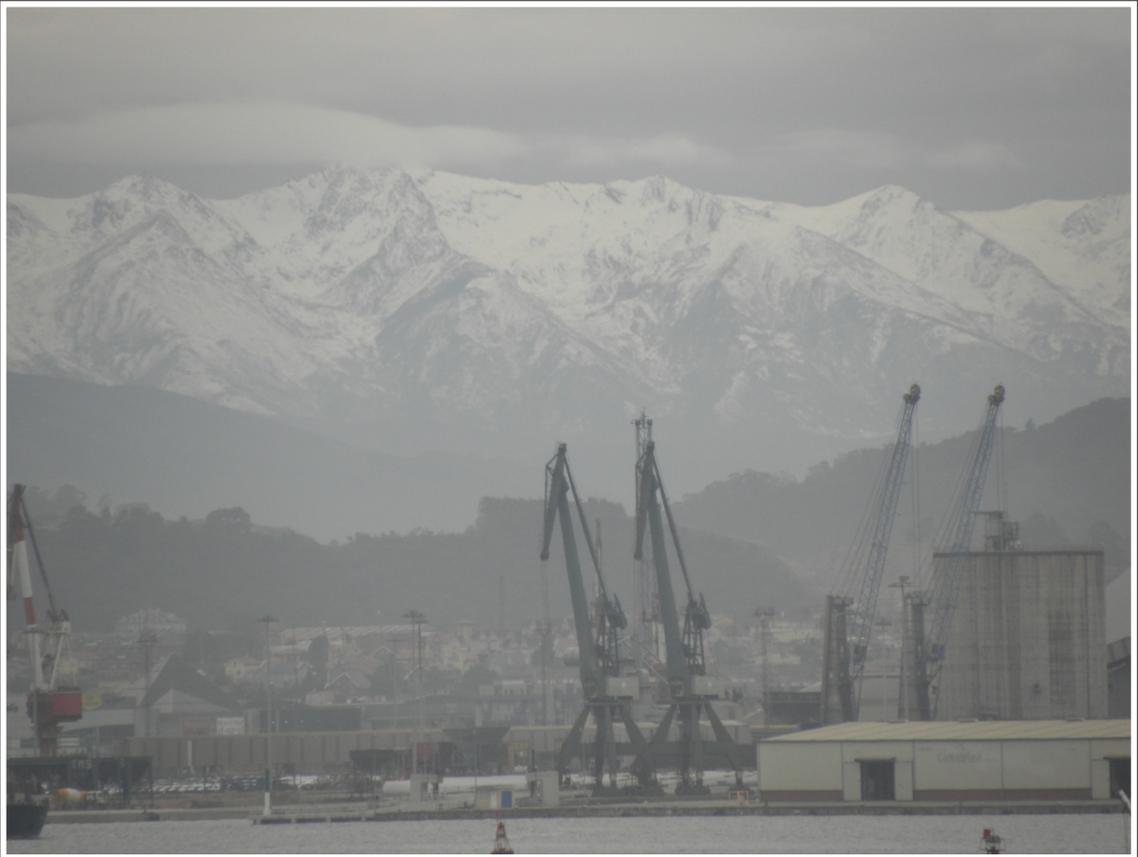
- ∞ Unión Europea (2012) Material Resources and Waste – 2012 Update. Publications Office of the European Union, ISBN 978-92-9213-314-6, doi:10.2800/46022.
 - ∞ Unión Europea (2011) Report from the commission to the European Parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions on the thematic strategy on the prevention and recycling of waste.
 - ∞ Unión Europea (2009). En of waste criteria. Final Report. Joint Research Centre Institute for Prospective Technological Studies. <http://ipts.jrc.ec.europa.eu>. ISBN 978-92-79-13422-7, DOI 10.2791/28650.
 - ∞ Unión Europea (2008). Directiva 2008/1/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de enero de 2008 relativa a la prevención y el control integrado de la contaminación.
 - ∞ Unión Europea (2006). Directiva 89/106/CEE del Consejo de 21 de diciembre de 1988 relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados Miembros sobre los productos de construcción.
 - ∞ Unión Europea (2002a) Official Journal of the European Communities. 16.01.2003. 2003/33/EC. European Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 and Annex II to Directive 1999/31/EC.
 - ∞ Unión Europea (2002b). Decisión 2000/532/CE, de la Comisión, de 3 de mayo, modificada por las Decisiones de la Comisión, Decisión 2001-118, de 16 de enero, Decisión 2001-119, de 22 de enero, y por la Decisión del Consejo Decisión 573-2001, de 23 de julio, Catálogo Europeo de Residuos (CER).
 - ∞ Uslu T., Arol A.I. (2004). Use of boron waste as an additive in red bricks, *Waste Management*, 24, 217-220.
-

- ∞ Van der Sloot H. A., Van Zomeren A., Comans R., Hjelmar O. (2011). Harmonisation of leaching test methods in support of EU regulations controlling the beneficial use of industrial slag in construction. 2nd International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Abril 2011.
 - ∞ Van der Sloot H. A. (2002). Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment, *Waste Management*, 22, 181-186.
 - ∞ Van der Sloot H.A., Heasman L., Quevauviller Ph. (1997). Harmonization of leaching/extraction tests. Ed. Elsevier Science. ISBN 0-444-82808-7.
 - ∞ Vegas I., Ibañez J. A., San José J. T., Urzelai A. (2008). Construction demolition wastes, Waelz slag and MSWI bottom ash: A comparative technical analysis as material for road construction, *Waste management*, 28, 565-574.
 - ∞ Vrom (Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment) (1999) Building Materials Decree. www.vrom.nl/37609.
 - ∞ Weng C.-H., Lin D.-F., Chiang P.-C. (2003). Utilization of sludge as brick materials, *Advances in environmental research*, 7, 679-685.
 - ∞ Xu G. R., Zou J. L., Li G. B. (2008) Stabilization of heavy metals in ceramsite made with sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1, 56-61.
-



“... mi táctica es hablarte y escucharte
construir con palabras un puente
indestructible ...”

Táctica y estrategia, Mario Benedetti



DIFUSIÓN DE

RESULTADOS

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Durante la elaboración del presente trabajo de Tesis Doctoral se ha dado lugar a artículos científicos y comunicaciones a congresos que se recogen en el siguiente listado:

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

- ∞ **Quijorna N.**, San Miguel G., Andrés A. (2011). Incorporation of Waelz slag into commercial ceramic bricks: a practical example of industrial ecology, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50: 5806-5814.
- ∞ **Quijorna N.**, Coz A., Andrés A., Cheeseman C. (2012). Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks, *Resources, Conservation and Recycling*, 65: 1-10.
- ∞ **Quijorna N.**, de Pedro M., Romero M., Andrés A. (2013). Characterisation of the sintering behaviour of Waelz slag from Electric Arc Furnace (EAF) dust recycling for use in the clay ceramics industry, *Journal of Environmental Management*, aceptado para su publicación.
- ∞ **Quijorna N.**, Coronado M., Alonso-Santurde R., San Miguel G., Galán B., Andrés A. (2013). Influence of ceramization process variables of the waelz slag on technological and environmental properties of final ceramic bodies, *Ceramics International Journal*, enviado para su publicación.

COMUNICACIONES A CONGRESOS

- ∞ **Quijorna N.**, Alonso-Santurde R., Coz A., Viguri J. R., Andrés A. (2008). Implementing industrial ecology through the incorporation of Waelz slag into clay bricks: thermal characterization of slag. Póster. *1st International Conference Hazardous Waste Management*, Chania, Grecia, 1-3 Octubre 2008, 2^o premio de poster.
 - ∞ **Quijorna N.**, Alonso-Santurde R., Coz A., Viguri J. R., Andrés A. (2008). Implementing industrial ecology through the incorporation of Waelz slag into clay bricks: physical characterization of clay/slag bodies. Póster. *11th Mediterranean Congress on Chemical Engineering*, Barcelona, España, 21-24 octubre 2008.
-

- ∞ **Quijorna N.**, Coz A., Viguri J. R., Andrés A. (2009). Environmental assessment of Waelz slag valorisation in brick manufacturing process. Presentación oral. *3rd International Conference on Life Cycle Assessment in Latin America, CILCA 2009*, Pucón, Chile, 27-29 abril 2009.
 - ∞ **Quijorna N.**, Alonso-Santurde R., Coz A., Viguri J. R., Andrés A. (2009). Emissions flow study in Waelz slag recycling into ceramic process. Presentación oral. *Sustainable Management of Waste and Recycled Material in Construction. WASCON 2009*, Lyon, Francia, 3-5 junio 2009.
 - ∞ **Quijorna N.**, San Miguel G., Andrés A. (2009). Application of industrial ecology through the incorporation of Waelz slag in brick production: an industrial-scale experiment. Presentación oral. *11th International Conference on the Environmental Science and Technology, CEST 2009*, Creta, Grecia, 3-5 septiembre 2009.
 - ∞ **Quijorna N.**, San Miguel G., Andrés A. (2009). Effect of foundry waste content on technological properties of ceramic bricks. Póster. *1^a Conferencia sobre Reciclado de Materiales y Eco-Energía RECIMAT 09*, Madrid, España, 12-13 noviembre 2009. ISBN 978-84-7292-3980-0.
 - ∞ **Quijorna N.**, Galán B., Coz A., Andrés A. (2010). Optimization of technological and environmental properties of ceramic products from ferric slag/molding sand mixtures. Presentación oral. *3rd International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*, Beijing, China, 17-19 mayo 2010.
 - ∞ **Quijorna N.**, San Miguel G., Andrés A. (2011). Environmental assessment of the incorporation of Waelz slag into clay-based ceramic construction materials. Presentación oral. *12th International Conference on the Environmental Science and Technology, CEST 2011*, Rodas, Grecia, 8-10 septiembre 2011.
-

ANEXO



“La gran victoria que hoy parece fácil fue el resultado de pequeñas victorias que pasaron desapercibidas”

Paulo Coelho, Novelista (1947-)

Tabla A1. Referencias bibliográficas de la Figura 1.11

#	Año	Autores	Título
1	2008	El-Mahllawy, M. S.	Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag
2	2005	Segadães, A. M.; Carvalho, M. A.; Acchar, W.	Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products
3	2006	Acchar, W.; Vieira, F. A.; Sagadães, A. M.	Using ornamental stone cutting rejects as raw materials for red clay ceramic products: Properties and microstructure development
4	2008	Moreira, J. M. S.; Manhães, J. P. V. T.; Holanda, J. N. F.	Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste
5	2000	Das, S. K.; Kumar, S.; Ramachandrarao, P.	Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles
6	2009	Dhanapandian, S.; Gnanavel, B.; Ramkumar, T.	Utilization of granite and marble sawing powder wastes as brick materials
7	2009	Montero, M. A.; Jordán, M. M.; Hernández-Crespo, M. S.; Sanfeliu, T.	The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies
8	2004	Campos, M. et al.	Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles
9	2007	Torres, P.; Manjate, R. S.; Quaresma, S.; Fernandes, H. R.; Ferreira, J. M. F.	Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges
10	2004	Monteiro, S. N.; Peçanha, L. A.; Vieira, C. M. F.	Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations
11	2004	Vieira, C. M. F.; Soares, T. M.; Sánchez, R.; Monteiro, S. N.	Incorporation of granite waste in red ceramics
12	2005	Menezes, R. R.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.; Lira, H. L.; Ferreira, H. C.	Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles
13	2005	Ducman, V.; Kopar, T.; Sánchez, E.	Potential use of granite polishing waste in the production of clay bricks
14	2011	Ghosh, I.; Guha, S.; Balasubramaniam, R.; Ramesh Kumar, A. V.	Leaching of metals from fresh and sintered red mud
15	2009	Pontikes, Y.; Rathossi, C.; Nikolopoulos, P.; Angelopoulos, G. N.; Jayaseelan, D. D.; Lee, W. E.	Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue
16	2007	Sviderskii, V. A.; Strashnenko, S. V.; Chernyak, L. P.	Ceramics from mining by-products and alumina production wastes
17	2006	Kavas, T.	Use a boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick
18	2010	Özkam, I.; Çolak, M.; Oyman, R. E.	Characterization of waste clay from the Sardes (Salihli) placer gold mine and its utilization in floor-tile manufacture
19	2009	Menezes, R. R.; Farias, F. F.; Oliveira, M. F.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Lira, H. L.; Ferreira, H. C.	Kaolin processing waste applied in the manufacturing of ceramic tiles and millite bodies
20	2002	Menezes, R. R. et al.	The use of granite wastes as ceramic raw materials
21	2008	Menezes, R. R.; Malzac Neto, H. G.; Santana, L. N. L.; Lira, H. L.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.	Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments
22	2001	Ramadan, A. M.; Saleh, A. M.; Taha, T. A.; Moharam, M. R.	An attempt to improve mechanical properties of brick produced from El-Maghara coal washing plant waste
23	2007	Saboya, F.; Xavier, G. C.; Alexandre, J.	The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic
24	2006	Kurama, S.; Kara, A.; Kurama, H.	The effect of boron waste in phase and microstructural development of a terracotta body during firing
25	2004	Lemeshev, V. G. et al.	Utilization of coal-mining waste in the production of building ceramic materials
26	2007	Ibanga, E. G.; Ahmed, A. D.	Influence of Particle Size and Firing Temperature on burnt properties of rice/clay mix
27	2008	Mekki, H.; Anderson, M.; Benzina, M.; Ammar, E.	Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks

Tabla A1. Continuación. Referencias bibliográficas de la Figura 1.11

#	Año	Autores	Título
28	2010	La Rubia García, M. D.; Yebra Rodríguez, A.; Eliche Quesada, D.; Corpas Iglesias, F. A.; López Galindo, A.	Efecto de la incorporación de alpeorujo en la fabricación de ladrillos de arcilla
29	2006	Demir, I.	An investigation on the production of construction brick with processed waste tea
30	2011	Chan, C. M.	Effect of natural fibres inclusion in clay bricks: physico-mechanical properties
31	2008	Demir, I.	Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks
32	2011	Devant, M.; Cusidó, J. A.; Soriano, C.	Custom formulation of red ceramics with clay, sewage sludge and forest waste
33	2009	Sutcu, M.; Akkurt, S.	The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity
34	2009	Maschio, S.; Furlani, E.; Tonello, G.; Faraone, N.; Aneggi, E.; Minichelli, D.; Fedrizzi, L.; Bachiorrini, A.; Bruckner, S.	Fast firing of tiles containing paper mill sludge, glass cullet and clay
35	2005	Demir, I.; Baspinar, M. S.; Orhan, M.	Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production
36	2011	Malaiskiene, J.; Maciulaitis, R.; Kicaite, A.	Dependence of ceramics physical-mechanical properties on chemical and mineralogical composition
37	2011	Aripin, H.; Lestari, L.; Agus, L.; Sudiana, I. N.; Jumsiah, N.; Rahmatia, I.; Sunendar, B.; Nurdiwijayanto, L.; Mitsudo, S.; Sabchevski, S.	Preparation of porous ceramic with controllable additive and firing temperature
38	2010	Shukla, S. K.; Kumar, V.; Mudgal, M.; Morchhale, R. K.; Bansal, M. C.	Utilization of concentrate of membrane filtration of bleach plant effluent in brick production
39	2002	Basegio, T.; Berutti, F.; Bernardes, A.; Pérez Bergmann, C.	Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products
40	2007	Monteiro, S. N.; Vieira, C. M. F.; Ribeiro, M. M.; Silva, F. A. N.	Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes
41	2005	Monteiro, S. N.; Vieira, C. M. F.	Effect of oily waste addition to clay ceramic
42	2009	Pinheiro, B. Holanda, J. N. F.	Processing of red ceramics incorporated with encapsulated petroleum waste
43	2003	Souza, G. P.; Holanda, J. N. F.	Sintering behaviour of petroleum waste containing clayey masses
44	2006	Monteiro, S. N.; Silva, F. A. N.; Vieira, C. M. F.	Microstructural evaluation of a clay ceramic incorporated with petroleum waste
45	2009	Acchar, W.; Ruff, B. M.; Segadães, A. M.	Effect of the incorporation of a spent catalyst reject from the petroleum industry in clay products
46	2007	Abali, Y.; Yurdusev, M. A.; Zeybek, M. S.; Kumanlioglu, A. A.	Using phosphogypsum and boron concentrator wastes in light brick production
47	2010	Baspinar, M. S.; Demir, I.; Orhan, M.	Utilization potential of silica fume in fired clay bricks
48	2009	Carter, M. L.; Li, H.; Zhang, Y.; Vance, E. R.; Mitchell D. R. G.	Titanate ceramics for immobilisation of uranium-rich radioactive wastes arising from ⁹⁹ Mo production
49	2009	Christogerou, A.; Kavas, T.; Pontikes, Y.; Koyas, S.; Tabak, Y.; Angelopoulos, G. N.	Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics
50	2007	Kurama, S.; Kara, A.; Kurama, H.	Investigation of borax waste behaviour in tile production
51	2005	Olgun, A.; Erdogan, Y.; Ayhan, Y.; Zeybek, B.	Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste
52	2004	Uslu, T.; Arol, A. I.	Use of boron waste as an additive in red bricks
53	2011	Bhagat, N.; Batra, V. S.; Katyal, D.	Preparation and characterization of ceramics from coal fly ash

Tabla A1. Continuación. Referencias bibliográficas de la Figura 1.11

#	Año	Autores	Título
54	2011	Koukouzas, N.; Ketikidis, C.; Itskos, G.; Spiliotis, X.; Karayannis, V.; Papapolymerou, G.	Synthesis of CFB-Coal Fly Ash Clay Bricks and their characterisation
55	2009	Cultrone, G.; Sebastián, E.	Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks
56	2009	Susan Rego	Utilisation of industrial waste flyash as an adulterant to clay for the manufacture on mangalore roofing tiles
57	2008	Monteiro, R. C. C.; Lima, M. M. R. A.; Alves, S.	Mechanical characteristics of clay structural ceramics containing coal fly ash
58	2007	Zimmer, A.; Bergmann, C. P.	Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material
59	2005	Lingling, X.; Wei, G.; Tao, W., Nanru, Y.	Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio
60	2002	Kute, S.; Deodhar, S. V.	Effect of fly ash and temperature on properties of burnt clay bricks
61	2011	Fernández-Pereira, C.; de la Casa, J. A.; Gómez-Barea, A.; Arroyo, F.; Leiva, C.; Luna, Y.	Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing
62	2008	Teixeira, S. R.; de Souza, A. E.; Tadeu de Almeida Santos, G.; Vilche Peña, A. F.	Sugarcane bagasse ash a potential quartz replacement in red ceramic
63	2010	Pérez-Villarejo, L.; Eliche Quesada, D.; Iglesias-Godino, F. J.; Martínez García, C.; Corpas Iglesias, F. A.	Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks
64	2011	Quijorna, N.; San Miguel, G.; Andrés, A.	Incorporation of Waelz Slag into commercial ceramic bricks: a practical example of industrial ecology
65	2010	Furlani, E.; Tonello, G.; Maschio, S.	Recycling of steel slag and glass cullet from energy saving lamps by fast firing production of ceramics
66	2004	Shih, P. H.; Wu, Z. Z.; Chiang, H. L.	Characteristics of bricks made from waste steel slag
67	2011	Bantsis, G.; Sikalidis, C.; Betsiou, M.; Yioultsis, T.; Bourliva, A.	Ceramic building materials for electromagnetic interference shielding using metallurgical slags
68	2011	Karamanova, E.; Avdeev, G.; Karamanov, A.	Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz
69	2007	Ozdemir, I.; Yilmaz, S.	Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag
70	2002	Acosta, A.; Iglesias, I.; Aineto, M.; Romero, M.; Rincón, J. M.	Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing
71	2010	Alonso, R.; Coz, A.; Quijorna, N.; Viguri, J. R.; Andrés, A.	Valorization of foundry sand in clay bricks at industrial scale
72	2009	Dungan, R. S.; Dees, N. H.	The characterization of total and leachable metals in foundry molding sands
73	2005	Jonker, A.; Potgieter, J. H.	An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications
74	2011	Alonso, R.; Andrés, A.; Viguri, J. R.; Raimondo, M.; Guarini, G.; Zanelli, C.; Dondi, M.	Technological behaviour and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks
75	2007	Singh, I. B.; Chaturvedi, K.; Morchhale, R. K.; Yegneswaran, A. H.	Thermal treatment of toxic metals of industrial hazardous wastes with fly ash and clay
76	2008	Little, M. R.; Adell, V.; Boccaccini, A. R.; Cheeseman, C. R.	Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes
77	2011	Domínguez, E.; Dondi, M.; Iglesias, C.	Environmental suitability of ceramic raw materials: a geochemical approach to volatile emissions and leaching potentials
78	2010	Dondi, M.; Guarini, G.; Raimondo, M.; Zanelli, C.; Fabbriche, D. D.; Agostini, A.	Recycling the insoluble residue from titania slag dissolution (tionite) in clay bricks
79	2010	Asokan, P.; Saxena, M.; Asolekar, S. R.	Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues
80	2010	Baspinar, M. S.; Kahraman, E.; Görhan, G.; Demir, I.	Production of fired construction brick from high sulfate-containing fly ash with boric acid addition

Tabla A1. Continuación. Referencias bibliográficas de la Figura 1.11

#	Año	Autores	Título
81	2007	Sikalidis, C.; Zaspalis, V.	Utilization of Mn-Fe solid wastes from electrolytic MnO ₂ production in the manufacture of ceramic building products
82	2011	Corpas Iglesias, F. A.; Pérez Villarejo, L.; Benítez Guerrero, M.; Artiaga Díaz, R.; Pascual Cosp, J.	Use of mud from metallic surface treatment industries as additive to ceramic matrices
83	2005	Magalhães, J. M.; Silva, J. E.; Castro, F. P.; Labrincha, J. A.	Kinetic study of the inmovilization of galvanic sludge in clay-based matrix
84	2004	Magalhães, J. M.; Silva, J. E.; Castro, F. P.; Labrincha, J. A.	Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics
85	2001	Couto, D. M. S.	Attempts of incorporation of metal plating sludges in ceramic products
86	2004	Oliveira, G. E.; Holanda, J. N. F.	Environmental impact analysis caused by the use of siderurgy solid waste in red ceramics
87	2010	Adylov, G. T.; Menosmanova, G. S.; Riskiev, T. T.; Rumi, M. K.; Faiziev, S. A.	Prospects for expanding the raw materials resources for ceramic production
88	2009	Romero, M.; Andrés, A.; Alonso, R.; Viguri, J.; Rincón, J. M.	Face evolution and microstructural characterization of sintered ceramic bodies from contaminated marine sediments
89	2009	Samara, M.; Lafhaj, Z.; Chapiseau, C.	Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment
90	2008	Romero, M.; Andrés, A.; Alonso, R.; Viguri, J.; Rincón, J. M.	Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments
91	2008	Lafhaj, Z.; Samara, M.; Agostini, F.; Boucard, L.; Skoczylas, F.; Depelsenaire, G.	Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol [®] process and valorization in clay bricks
92	2002	Hamer, K.; Karius, V.	Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment
93	2001	Karius, V.; Hamer, K.	pH and grain-size variation in leaching tests with bricks made of harbour sediments compared to commercial bricks
94	2008	Chiang, K.Y.; Chien, K. L.; Hwang, S. J.	Study on the characteristics of building bricks produced from reservoir sediment
95	2005	Blanco-García, I.; Rodas, M.; Sánchez, C. J.; Dondi, M.; Alonso-Azcárate, J.	Technological characterization and ceramic application of gravel pit by-products from middle-course Jarama river deposits (central Spain)
96	2009	Torres, P.	Incorporation of river silt in ceramic tiles and bricks
97	2006	Baruzzo, D.; Minichelli, D.; Bruckner, S.; Fredizzi, L.; Bachiarrini, A.; Maschio, S.	Possible production of ceramic tiles from marine dredging spoils alone and mixed with other waste materials
98	2004	Vieira, C. M. F.; de Souza, E. T. A.; Monteiro, S. N.	Influence of grog addition on a clay body used in red ceramic products
99	2007	Vieira, C. M. F.; Monteiro, S. N.	Effect of grog addition on the properties and microstructure of a red ceramic body for brick production
100	2009	Loryuenyong, V.; Panyachai, T.; Kaewsimork, K.; Siritai, C.	Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks
101	2003	Demir, I.; Orhan, M.	Reuse of waste bricks in the production line
102	2006	Valanciene, V.	Utilization of meat and bone meal bottom ash in ceramics
103	2000	Martelon, E.; Jarrige, J.; Ribeiro, M. J.; Ferreira, J. M.; Labrincha, J. A.	New clay-based ceramic formulations containing different solid wastes
104	2008	Monteiro, S. N.; Alexandre, J.; Margem, J. I.; Sánchez, R.; Vieira, C. M. F.	Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic
105	2011	Cusidó, J. A.; Soriano, C.	Valorization of pellets from municipal WWTP sludge in lightweight clay ceramics
106	2011	Eliche-Quesada, D.; Martínez-García, C.; Martínez-Cartas, M. L.; Cotes-Palomino, M. T.; Pérez-Villarejo, L.; Cruz-Pérez, N.; Corpas-Iglesias, F. A.	The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks

Tabla A1. Continuación. Referencias bibliográficas de la Figura 1.11

#	Año	Autores	Título
107	2008	Xu, G.R.; Zou, J. L.; Li, G. B.	Effect of sintering temperature on the characteristics of sludge ceramsite
108	2009	Chiang, K. Y.; Chou, P. H.; Hua, C. R.; Chien, K. L.; Cheeseman, C.	Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks
109	2005	Jordán, M. M.; Almendro-Candel, M. B.; Romero, M.; Rincón, J. M.	Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies
110	2009	Szoke, A. M.; Muntean, M.	Sludge recycling in ceramic matrix
111	2003	Cusidó, J. A.; Cremades, L. V.; González, M.	Gaseous emissions from ceramics manufactured with urban sewage sludge during firing processes
112	2011	Junkes, J. A.; Carvalho, M. A.; Segadães, A. M.; Hotza, D.	Ceramic tile formulations from industrial waste
113	2008	Xu, G.R.; Zou, J. L.; Li, G. B.	Stabilization of heavy metals in ceramsite made with sewage sludge
114	2003	Weng, C. H.; Lin, D. F.; Chiang, P. C.	Utilization of sludge as brick materials
115	2009	de la Casa, J. A.; Lorite, M.; Jiménez, J.; Castro, E.	Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production
116	2001	Lin, D. F.; Weng, C. H.	Use of sewage sludge ash as brick material
117	2006	Lin, K. L.; Chiang, K. Y.; Lin, D. F.	Effect of heating temperature on the sintering characteristics of sewage sludge ash
118	2002	Anderson, M.; Elliott, M.; Hickson, C.	Factory-scale proving trials using combined mixtures of three by-product wastes (including incinerated sewage sludge ash) in clay building bricks
119	2011	Haiying, Z.; Youcai, Z.; Jingyu, Q.	Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in ceramic brick: product characterization and environmental toxicity
120	2007	Merino, I.; Arévalo, L. F.; Romero, F.	Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives
121	2003	Cheeseman, C. R.; Monteiro da Rocha, S.; Sollars, C.; Bethanis, S.; Boccaccini, A. R.	Ceramic processing of incinerator bottom ash
122	2004	Bethanis, S.; Cheeseman, C.; Sollars, C. J.	Effect of sintering temperature on the properties and leaching of incinerator bottom ash
123	2006	Lin, K. L.	Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag
124	2011	Teixeira, S. R.; Santos, G. T. A.; Souza, A. E.; Alessio, P.; Souza, S. A.; Souza, N. R.	The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials
125	2009	Shin, D. Y.; Kim, K. N.	Preparation of fired bricks as construction materials by replacing clay with municipal incinerator residue slag
126	2011	Vu, D. H.; Wang, K. S.; Nam, B. X.; Bac, B. H.; Chu, T. C.	Preparation of humidity-controlling porous ceramics from volcanic ash and waste glass
127	2011	Vu, D. H.; Wang, K. S.; Bac, B. H.	Humidity control porous ceramics prepared from waste and porous materials
128	2009	Dondi, M.; Guarini, G.; Raimondo, M.; Zanelli, C.	Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles
129	2007	Chidiac, S. E.; Federico, L. M.	Effects of waste glass additions on the properties and durability of fired clay brick
130	2009	García Ubaque, C. A.; Gonzales Hässig, A.; Acosta Mendoza, C.	Stack emissions tests in a brick manufacturing Hoffmann kiln: firing of municipal solid waste
131	2010	Abdul Kadir, A.; Mohajerani, A.; Roddick, F.; Buckeridge, J.	Density, Strength, Thermal Conductivity and leachate characteristics of light-weight fired clay bricks incorporating cigarette butts
132	2010	Abdul Kadir, A.; Mohajerani, A.	Possible utilization of cigarette butts in light-weight fired clay bricks

Tabla A2. Referencias bibliográficas de la Figura 1.12

Cenizas volantes carbón			
#	Año	Autores	Título
1	2010	Baspinar, M. S.; Kahraman, E.; Görhan, G.; Demir, I.	Production of fired construction brick from high sulfate-containing fly ash with boric acid addition
2	2007	Singh, I. B.; Chaturvedi, K.; Morchhale, R. K.; Yegneswaran, A. H.	Thermal treatment of toxic metals of industrial hazardous wastes with fly ash and clay
3	2011	Koukouzas, N.; Ketikidis, C.; Itskos, G.; Spiliotis, X.; Karayannis, V.; Papapolymerou, G.	Synthesis of CFB-Coal Fly Ash Clay Bricks and their characterisation
4	2009	Cultrone, G.; Sebastián, E.	Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks
5	2009	Susan Rego	Utilisation of industrial waste flyash as an adulterant to clay for the manufacture on mangalore roofing tiles
6	2008	Monteiro, R. C. C.; Lima, M. M. R. A.; Alves, S.	Mechanical characteristics of clay structural ceramics containing coal fly ash
7	2007	Zimmer, A.; Bergmann, C. P.	Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material
8	2005	Olgun, A.; Erdogan, Y.; Ayhan, Y.; Zeybek, B.	Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste
9	2005	Lingling, X.; Wei, G.; Tao, W., Nanru, Y.	Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio
10	2005	Jonker, A.; Potgieter, J. H.	An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications
11	2011	Bhagat, N.; Batra, V. S.; Katyal, D.	Preparation and characterization of ceramics from coal fly ash
12	2008	Little, M. R.; Adell, V.; Boccaccini, A. R.; Cheeseman, C. R.	Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes
13	2002	Kute, S.; Deodhar, S. V.	Effect of fly ash and temperature on properties of burnt clay bricks
Cenizas volantes biomasa			
#	Año	Autores	Título
1	2008	Teixeira, S. R.; de Souza, A. E.; Tadeu de Almeida Santos, G.; Vilche Peña, A. F.	Sugarcane bagasse ash a potential quartz replacement in red ceramic
2	2011	Fernández-Pereira, C.; de la Casa, J. A.; Gómez-Barea, A.; Arroyo, F.; Leiva, C.; Luna, Y.	Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing
3	2010	Pérez-Villarejo, L.; Eliche Quesada, D.; Iglesias-Godino, F. J.; Martínez García, C.; Corpas Iglesias, F. A.	Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks

Tabla A2. Continuación. Referencias bibliográficas de la Figura 1.12

Escorias metálicas			
#	Año	Autores	Título
1-2	2011	Bantsis, G.; Sikalidis, C.; Betsiou, M.; Yioultsis, T.; Bourliva, A.	Ceramic building materials for electromagnetic interference shielding using metallurgical slags
3	2011	Quijorna, N.; San Miguel, G.; Andrés, A.	Incorporation of Waelz Slag into commercial ceramic bricks: a practical example of industrial ecology
3	2012	Quijorna, N.; Coz A.; Andrés A.; Cheeseman C.	Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks
4	2011	Karamanova, E.; Avdeev, G.; Karamanov, A.	Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz
5	2007	Ozdemir, I.; Yilmaz, S.	Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag
6	2008	El-Mahllawy, M. S.	Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag
7	2004	Shih, P. H.; Wu, Z. Z.; Chiang, H. L.	Characteristics of bricks made from waste steel slag
8	2010	Furlani, E.; Tonello, G.; Maschio, S.	Recycling of steel slag and glass cullet from energy saving lamps by fast firing production of ceramics
9	2010	Asokan, P.; Saxena, M.; Asolekar, S. R.	Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues
Arenas de fundición			
#	Año	Autores	Título
1	2011	Alonso, R.; Andrés, A.; Viguri, J. R.; Raimondo, M.; Guarini, G.; Zanelli, C.; Dondi, M.	Technological behaviour and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks
2-3	2010	Alonso, R.; Coz, A.; Quijorna, N.; Viguri, J. R.; Andrés, A.	Valorization of foundry sand in clay bricks at industrial scale
4	2009	Quaranta N. et al.	Inclusión de residuos industriales en la producción de materiales cerámicos
Residuos de combustión de carbón			
#	Año	Autores	Título
1	2010	Asokan, P.; Saxena, M.; Asolekar, S. R.	Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues
2	2002	Acosta, A.; Iglesias, I.; Aineto, M.; Romero, M.; Rincón, J. M.	Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing

Tabla A3. Referencias bibliográficas de la Figura 1.13

Cenizas volantes carbón			
#	Año	Autores	Título
1	2010	Baspinar, M. S.; Kahraman, E.; Görhan, G.; Demir, I.	Production of fired construction brick from high sulfate-containing fly ash with boric acid addition
2	2007	Singh, I. B.; Chaturvedi, K.; Morchhale, R. K.; Yegneswaran, A. H.	Thermal treatment of toxic metals of industrial hazardous wastes with fly ash and clay
3	2009	Cultrone, G.; Sebastián, E.	Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks
4-7	2009	Susan Rego	Utilisation of industrial waste flyash as an adulterant to clay for the manufacture on mangalore roofing tiles
8-10	2008	Monteiro, R. C. C.; Lima, M. M. R. A.; Alves, S.	Mechanical characteristics of clay structural ceramics containing coal fly ash
11	2007	Zimmer, A.; Bergmann, C. P.	Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material
12-16	2005	Olgun, A.; Erdogan, Y.; Ayhan, Y.; Zeybek, B.	Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste
17-20	2005	Lingling, X.; Wei, G.; Tao, W., Nanru, Y.	Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio
Cenizas volantes biomasa			
#	Año	Autores	Título
7-9	2008	Teixeira, S. R.; de Souza, A. E.; Tadeu de Almeida Santos, G.; Vilche Peña, A. F.	Sugarcane bagasse ash a potential quartz replacement in red ceramic
6	2011	Fernández-Pereira, C.; de la Casa, J. A.; Gómez-Barea, A.; Arroyo, F.; Leiva, C.; Luna, Y.	Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing
1-5	2010	Pérez-Villarejo, L.; Eliche Quesada, D.; Iglesias-Godino, F. J.; Martínez García, C.; Corpas Iglesias, F. A.	Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks

Tabla A3. Continuación. Referencias bibliográficas de la Figura 1.13

Escorias metálicas			
#	Año	Autores	Título
1-8	2011	Bantsis, G.; Sikalidis, C.; Betsiou, M.; Yioultsis, T.; Bourliva, A.	Ceramic building materials for electromagnetic interference shielding using metallurgical slags
9-10	2011	Quijorna, N.; San Miguel, G.; Andrés, A.	Incorporation of Waelz Slag into commercial ceramic bricks: a practical example of industrial ecology
11-13	2011	Karamanova, E.; Avdeev, G.; Karamanov, A.	Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz
14-17	2007	Ozdemir, I.; Yilmaz, S.	Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag
26-30	2008	El-Mahllawy, M. S.	Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag
18-21	2004	Shih, P. H.; Wu, Z. Z.; Chiang, H. L.	Characteristics of bricks made from waste steel slag
22-25	2010	Furlani, E.; Tonello, G.; Maschio, S.	Recycling of steel slag and glass cullet from energy saving lamps by fast firing production of ceramics
31-46	2010	Asokan, P.; Saxena, M.; Asolekar, S. R.	Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues
47-61	2012	Quijorna, N.; Coz A.; Andrés A.; Cheeseman C.	Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks
Arenas de fundición			
#	Año	Autores	Título
11--15	2011	Alonso, R.; Andrés, A.; Viguri, J. R.; Raimondo, M.; Guarini, G.; Zanelli, C.; Dondi, M.	Technological behaviour and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks
1-10	2010	Alonso, R.; Coz, A.; Quijorna, N.; Viguri, J. R.; Andrés, A.	Valorization of foundry sand in clay bricks at industrial scale
16-25	2009	Quaranta N. et al.	Inclusión de residuos industriales en la producción de materiales cerámicos
Residuos de combustión de carbón			
#	Año	Autores	Título
1--3	2010	Asokan, P.; Saxena, M.; Asolekar, S. R.	Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues
4--6	2002	Acosta, A.; Iglesias, I.; Ainetó, M.; Romero, M.; Rincón, J. M.	Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing

Tabla A4. Caracterización medioambiental de las piezas cerámicas prensadas con hasta 20% de escoria Waelz mediante el ensayo de cumplimiento UNE-EN 12457 y la porosidad abierta. Unidades en mg/L

Escoria Waelz (%)	0		10		20	
	12,42		14,33		17,29	
Porosidad (%)						
L/S	2	10	2	10	2	10
As	0,034	0,039	0,032	0,026	0,02	0,017
Cr	-	-	-	-	-	-
Mo	-	0,32	2,23	0,57	44,17	2,09
Pb	-	-	-	-	-	-
Sb	0,002	0,002	0,005	0,004	0,002	0,002
Se	0,005	0,004	0,004	0,006	0,005	0,005
Zn	-	-	-	-	-	-
Cl-	171,3	160,1	190,25	188,8	163,95	160,8
F-	5,6	-	5,25	-	5015	4,8
SO4=	287,1	93,5	754,9	617,4	115708	651,7

(-) Por debajo del límite de detección

Tabla A5. Caracterización medioambiental de las piezas cerámicas extruídas con hasta 20% de escoria Waelz mediante el ensayo de cumplimiento UNE-EN 12457 y la porosidad abierta. Unidades en mg/L

Escoria Waelz (%)	0		5		10		15		20	
	8,65		11,33		16,51		24,54		30,68	
Porosidad (%)										
L/S	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10
As	0,051	0,042	0,053	0,037	0,048	0,039	0,068	0,043	0,036	0,034
Cr	-	-	-	-	-	-	0,095	-	0,228	-
Mo	-	0,32	1,76	-	3,35	1,02	4,99	1,68	8,73	2,94
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	0,006	0,002	0,01	0,003	0,008	0,003	0,007	0,003	0,007	0,004
Se	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001	0,006	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,22
Cl-	14054	13,65	11,46	10,39	11,41	10,32	10,9	10,06	10,84	10,39
F-	2,57	1,38	1,5	0,97	2,35	1016	2,21	1,07	1,68	0,97
SO4=	557,4	136,9	992,8	215,1	1263	314,4	1515,1	434	1493,4	446,9

(-) Por debajo del límite de detección

Tabla A6. Caracterización química (%) de las materias primas mediante análisis elemental

MUESTRA	N	C total	Cl	F	H	S
Arcilla J	-	2,23	0,02	0,05	0,34	0,38
Escoria Waelz	-	0,10	0,49	0,44	0,02	0,71
Arena de fundición	-	2,58	0,01	0,02	0,035	-
Pasta de papel	0,27	22,04	0,06	0,02	2,08	0,14

(-) Por debajo del límite de detección

Tabla A7. Contenido total (%) de los productos cerámicos

Arcilla (%)	Escoria Waelz (%)	Arena de fundición (%)	N	C total	Cl	F	H	S
92	-	-	-	0,17	0,01	0,05	0,03	0,51
82	10	-	-	0,58	0,15	0,13	0,13	0,64
72	20	-	-	0,66	0,11	0,17	0,07	0,73
67	25	-	-	0,47	0,19	0,22	0,12	0,79
62	30	-	-	0,58	0,19	0,24	0,10	0,78
57	35	-	-	0,28	0,20	0,27	0,02	0,89
52	40	-	-	0,19	0,27	0,31	0,01	0,96
72	5	35	-	0,35	0,07	0,09	0,09	0,25
72	10	30	-	0,38	0,08	0,13	0,14	0,32
72	15	25	-	0,40	0,15	0,15	0,10	0,21
62	5	20	-	0,40	0,10	0,19	0,09	0,35
62	10	15	-	0,43	0,06	0,25	0,07	0,52
62	15	10	-	0,26	0,21	0,24	0,09	0,41
62	20	5	-	0,26	0,18	0,30	0,13	0,48
62	25	25	-	0,51	0,07	0,08	0,13	0,39
52	5	20	-	0,41	0,07	0,16	0,04	0,21
52	10	15	-	0,55	0,12	0,16	0,14	0,16
52	15	10	-	0,39	0,18	0,19	0,08	0,47
52	20	5	-	0,48	0,16	0,21	0,11	0,45
52	25	15	-	0,45	0,10	0,15	0,14	0,51
52	30	10	-	0,57	0,10	0,14	0,11	0,30
52	35	5	-	0,51	0,17	0,16	0,15	0,50

+ Pasta de papel 8%

(-) Por debajo del límite de detección

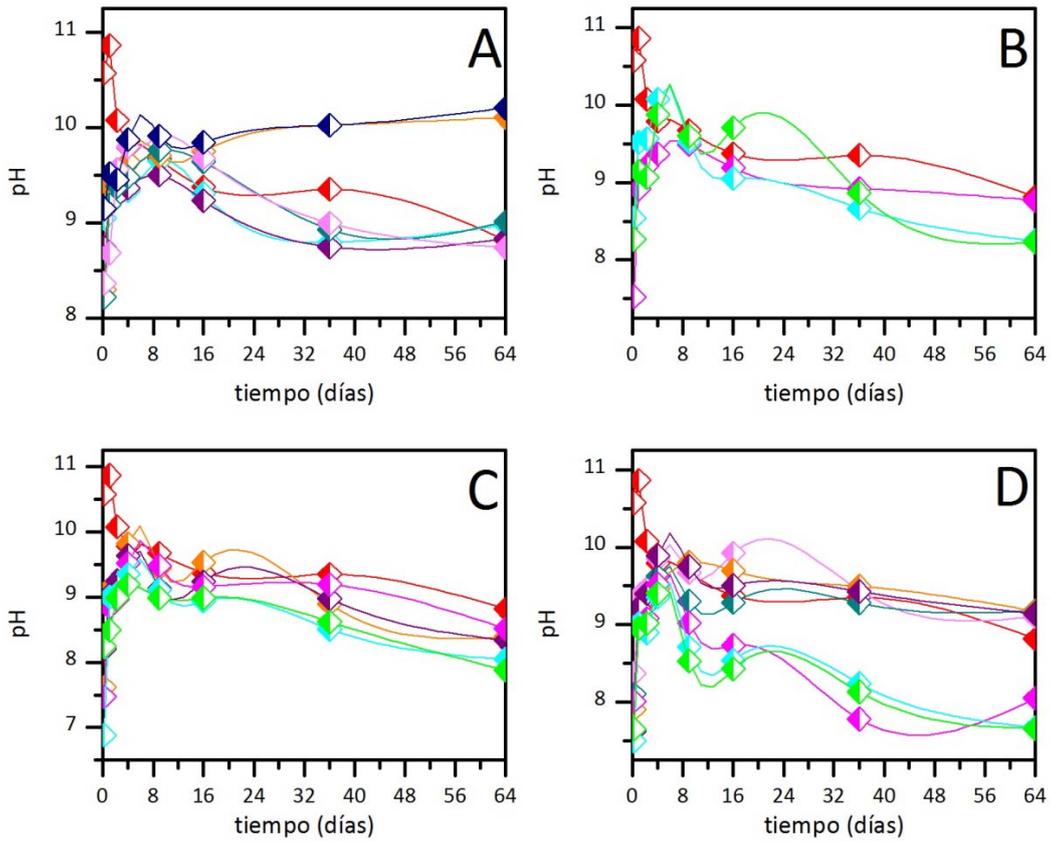


Figura A1. Evolución del pH con el tiempo para las mezclas binarias y ternarias

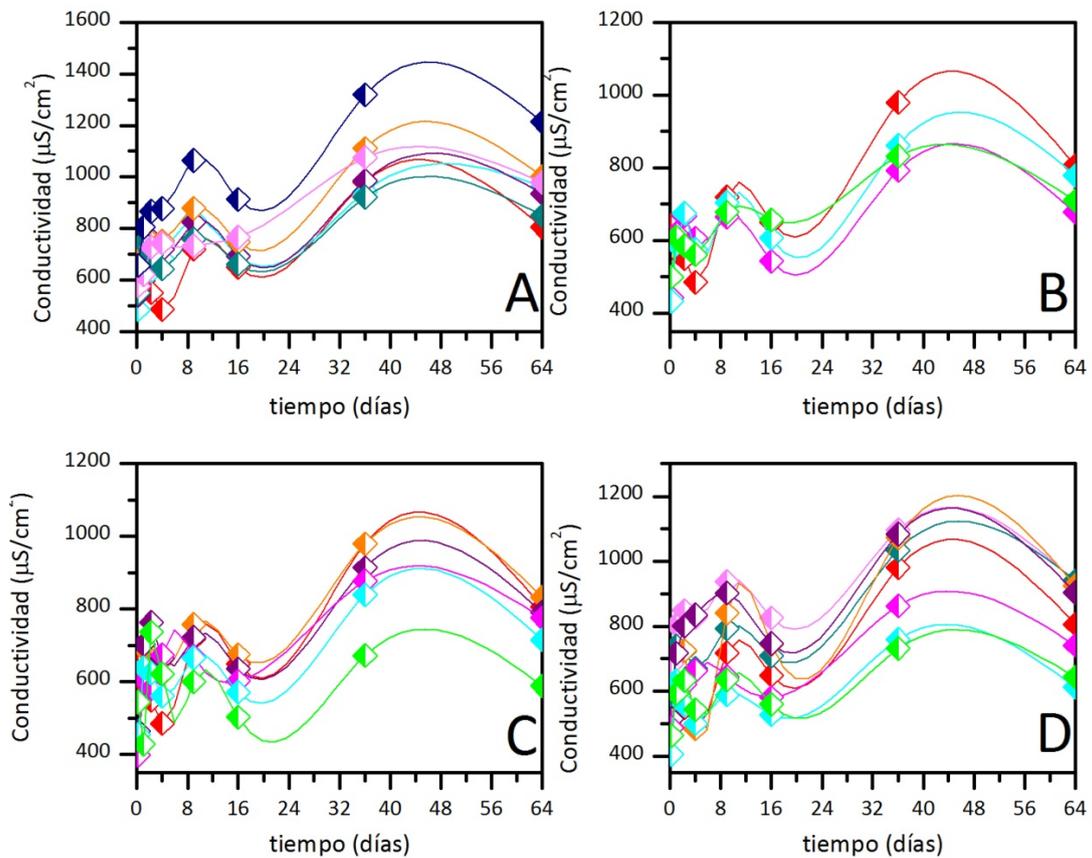


Figura A2. Evolución de la conductividad con el tiempo para las mezclas binarias y ternarias

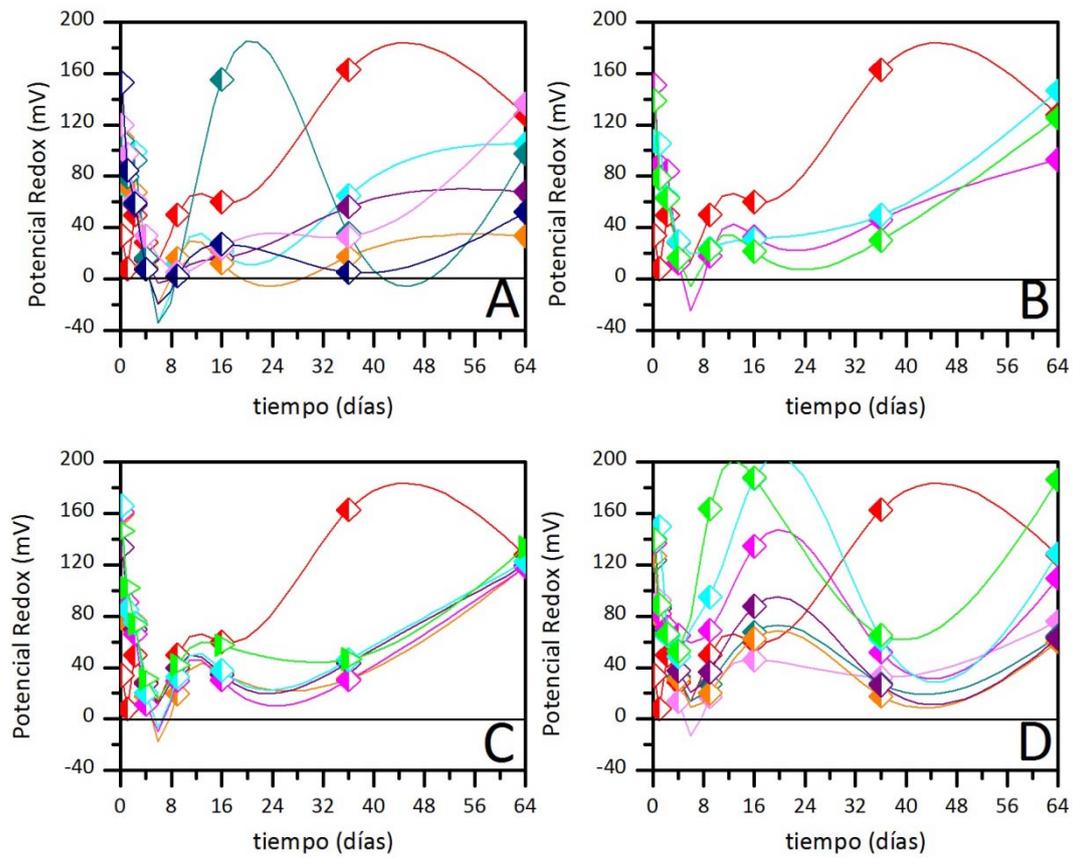


Figura A3. Evolución del potencial red-ox con el tiempo para las mezclas binarias y ternarias

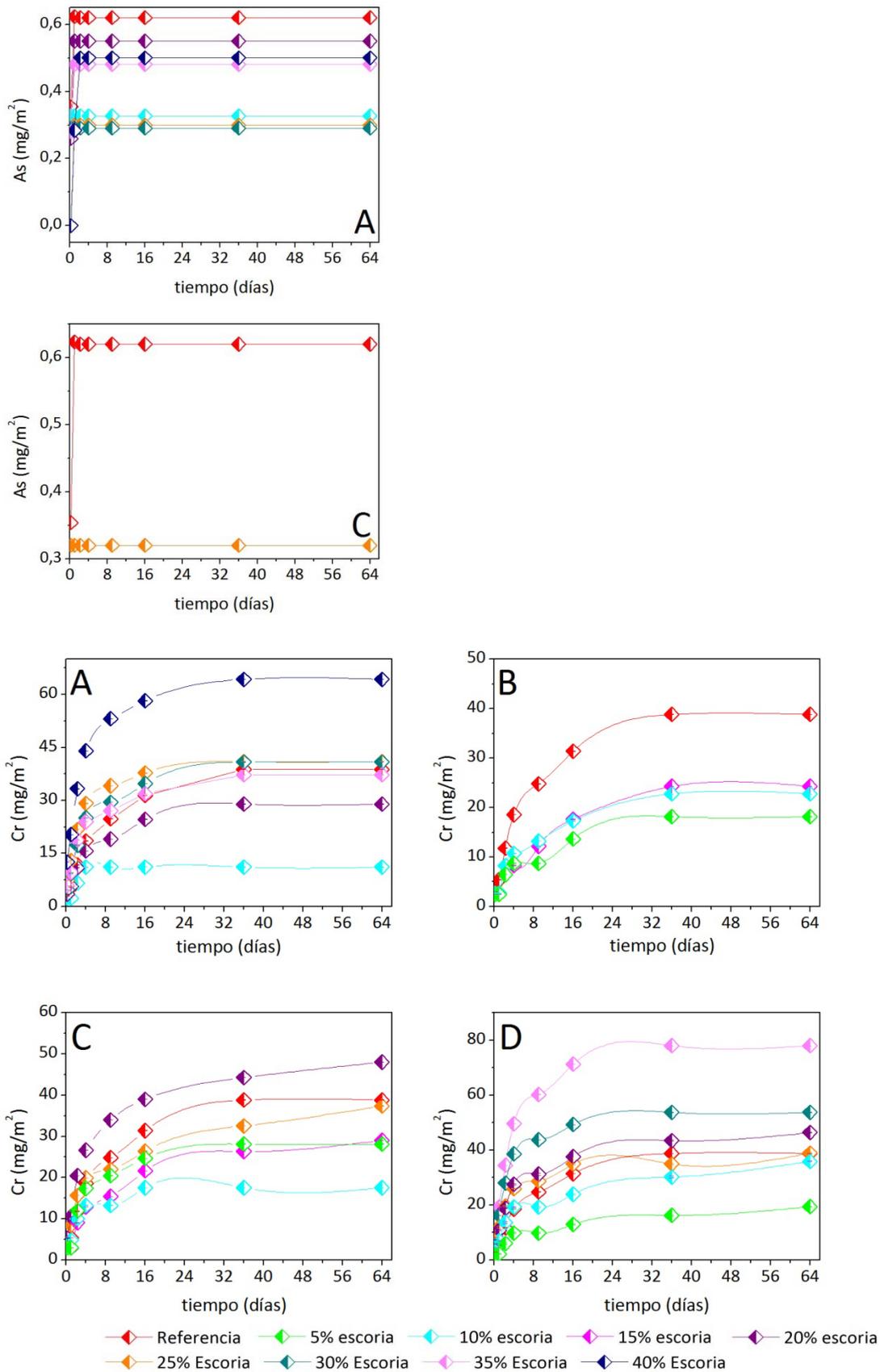


Figura A4. Evolución de la concentración de arsénico y cromo con el tiempo para mezclas binarias y ternarias. A: mezcla binaria; B: mezcla ternaria 20%; C: mezcla ternaria 30%; D: mezcla ternaria 40%

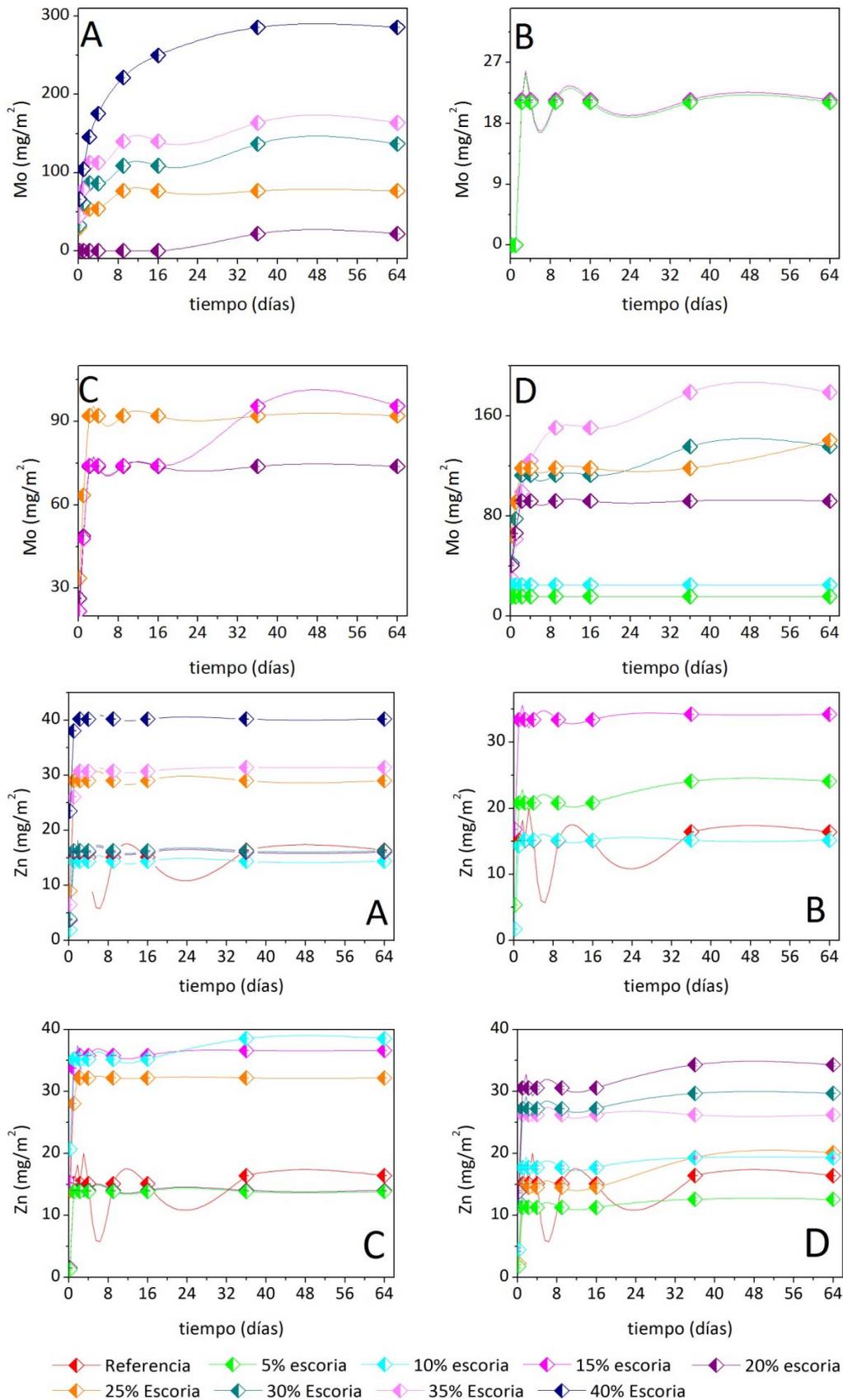


Figura A5. Evolución de la concentración de molibdeno y zinc con el tiempo para mezclas binarias y ternarias. A: Mezclas binarias; B: Mezcla ternaria 20%; C: Mezcla ternaria 30%; D: Mezcla ternaria 40%

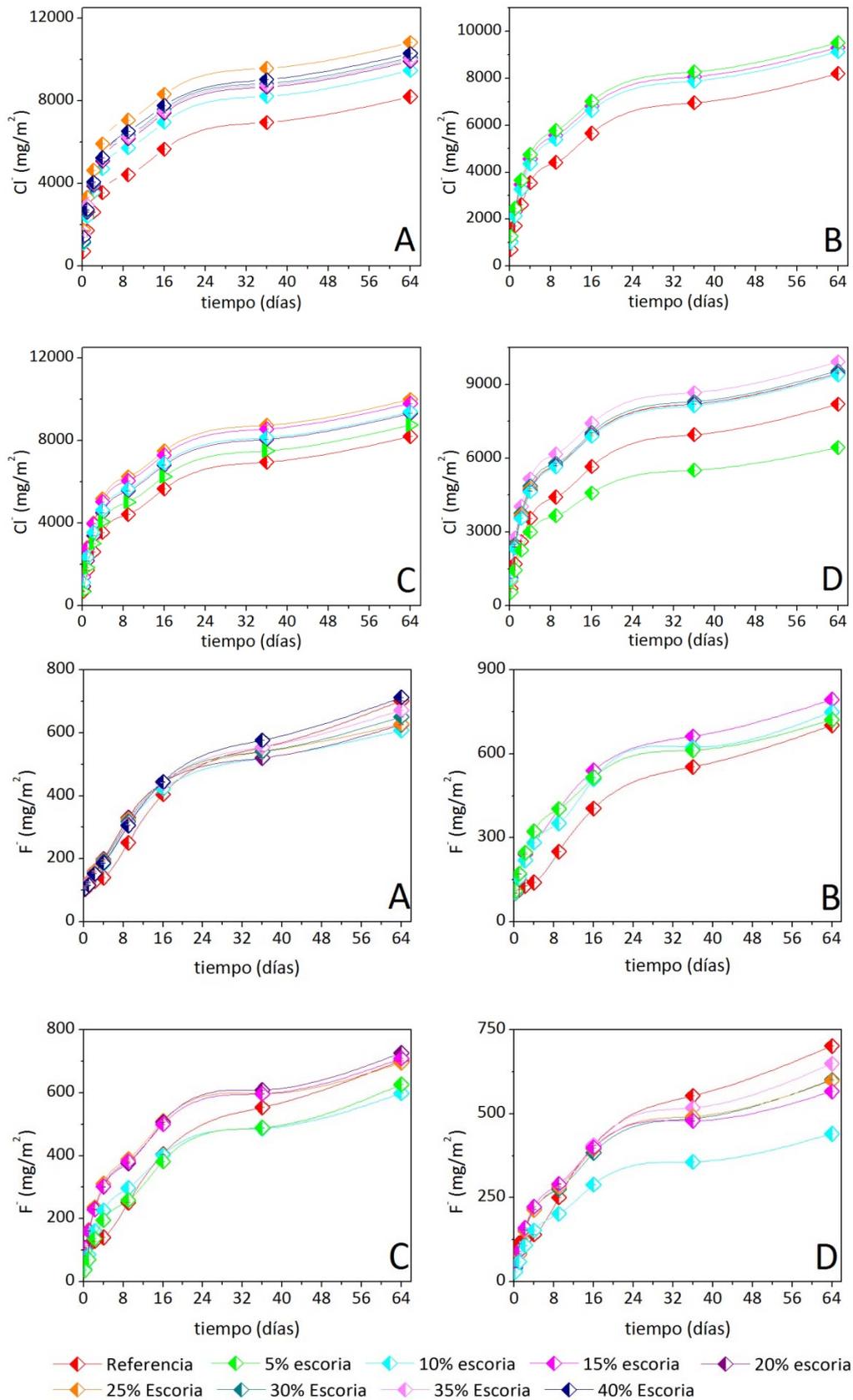


Figura A6. Evolución de la concentración de cloruros y fluoruros con el tiempo para mezclas binarias y ternarias. A: Mezclas binarias; B: Mezcla ternaria 20%; C: Mezcla ternaria 30%; D: Mezcla ternaria 40%

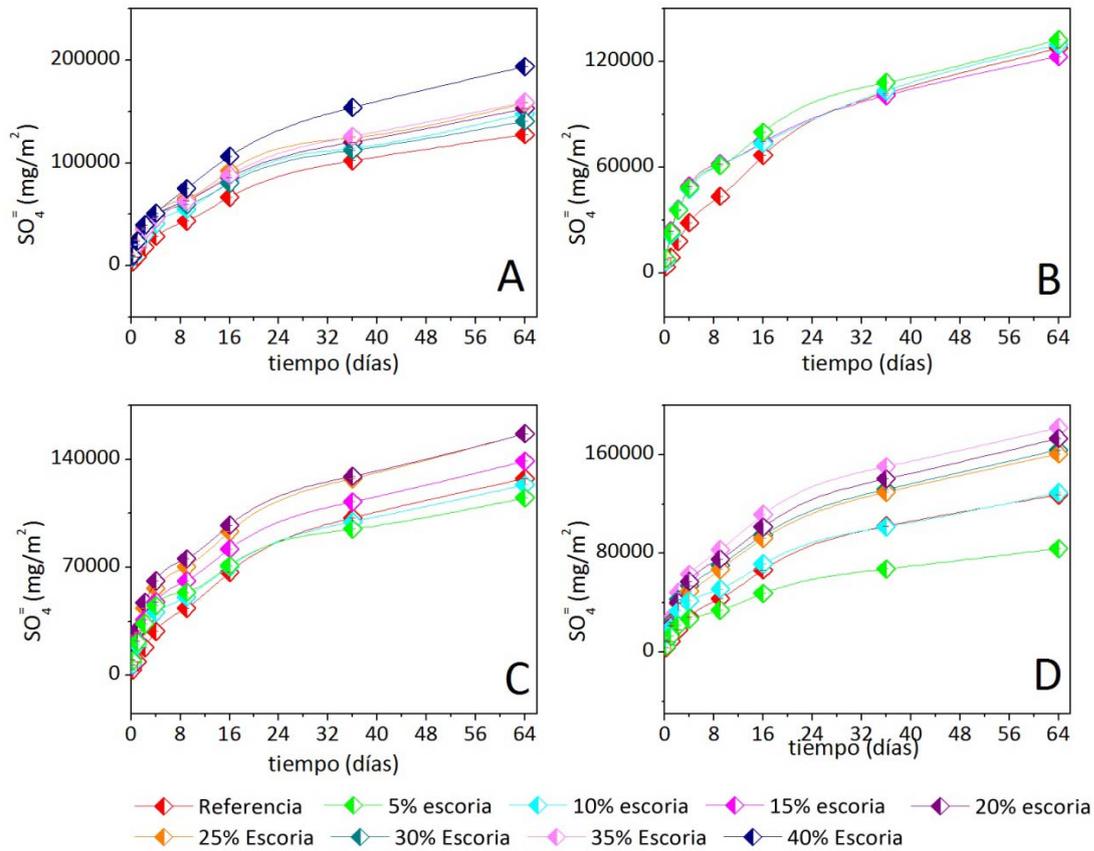


Figura A7. Evolución de la concentración de sulfatos con el tiempo para mezclas binarias y ternarias. A: Mezclas binarias; B: Mezcla ternaria 20%; C: Mezcla ternaria 30%; D: Mezcla ternaria 40%

Tabla A8. Mecanismos de lixiviación de las diferentes etapas del ensayo de difusión NEN 7345

Escoria Waelz (%)	Elemento	TOTAL 2-7	START 1-3	MIDDLE 3-6	END 5-8
0	Cr	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
	F ⁻	difusión	difusión	difusion	agotamiento
	Cl ⁻	disolución	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
10	F ⁻	difusión	difusión	difusion	difusión
	Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
20	F ⁻	difusión	difusión	difusion	difusión
	Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
25	Cr	difusión	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
	Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
	Mo	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
	F ⁻	difusión	difusión	difusion	difusión
	Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
30	Cr	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
	Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
	F ⁻	difusión	difusión	difusion	difusión
	Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
35	Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
	Mo	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
	F ⁻	difusión	difusión	difusion	difusión
	Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
40	Cr	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
	Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
	Mo	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
	F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
	Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión

Tabla A8. Continuación. Mecanismos de lixiviación de las diferentes etapas del ensayo de difusión NEN 7345

Mezcla	Escoria Waelz (%)	Arena de fundición (%)	TOTAL 2-7	START 1-3	MIDDLE 3-6	END 5-8	
40%	5	35	F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
			Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
			SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
	10	30	Mo	lavado superficial	difusión	agotamiento	agotamiento
			F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
			Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
	15	25	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
			Mo	lavado superficial	difusión	agotamiento	agotamiento
			F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
	20	20	Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
			SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
			Cr	difusión	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
			Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
			Mo	lavado superficial	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
			F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
	25	15	Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
			SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
			Cr	difusión	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
			Mo	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
			F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
	30	10	Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
			SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
			Cr	difusión	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
			Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento
Mo			lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento	
F ⁻			difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
35	5	Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento	
		SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
		Cr	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento	
		Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento	
		Mo	difusión	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento	
		F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	

Tabla A8. Continuación. Mecanismos de lixiviación de las diferentes etapas del ensayo de difusión NEN 7345

Mezcla	Escoria Waelz (%)	Arena de fundición (%)		TOTAL 2-7	START 1-3	MIDDLE 3-6	END 5-8	
30%	5	25	F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
	10	20	Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento	
			F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento	
	15	15	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento	
			Mo	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento	
			F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento	
	20	10	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			Cr	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento	
			Mo	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento	
			F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento	
	25	5	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento	
			Mo	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento	
			F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento	
	20%	5	15	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
				F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión
				Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento
10		10	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			Cl ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento	
15		5	SO ₄ ⁼	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
			Zn	lavado superficial	disolución o difusión retardada	agotamiento	agotamiento	
			F ⁻	difusión	disolución o difusión retardada	difusion	difusión	
	Cl ⁻		difusión	disolución o difusión retardada	difusion	agotamiento		

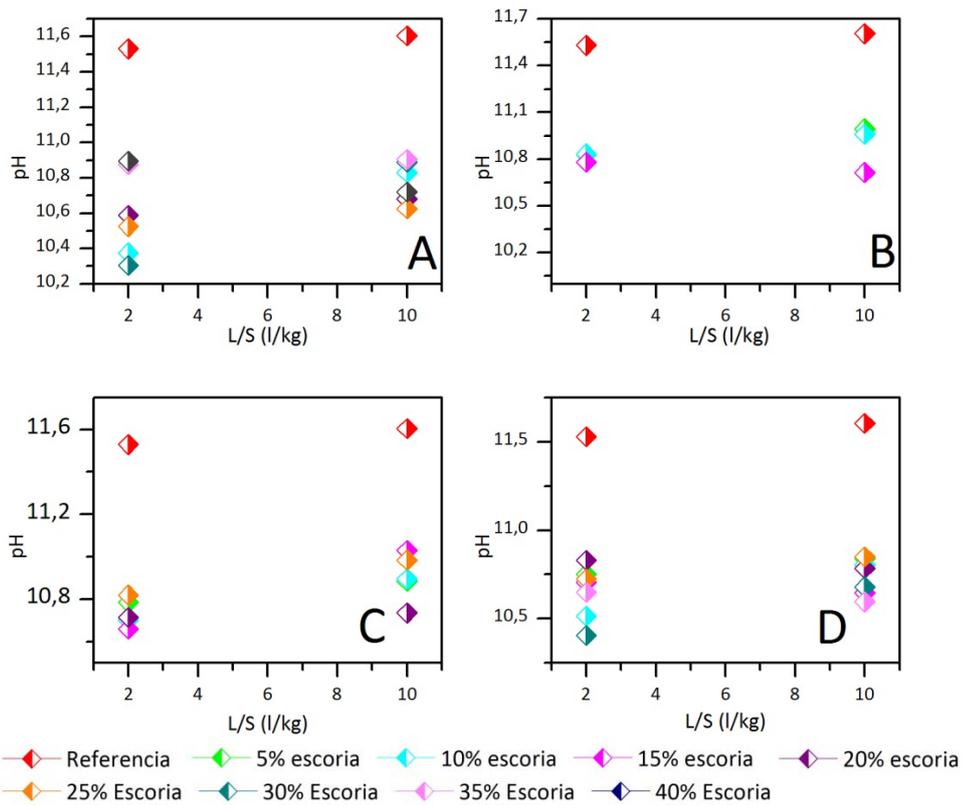


Figura A8. pH en función de la relación L/S para mezclas binarias y ternarias. A: Mezclas binarias; B: Mezcla ternaria 20%; C: Mezcla ternaria 30%; D: Mezcla ternaria 40%

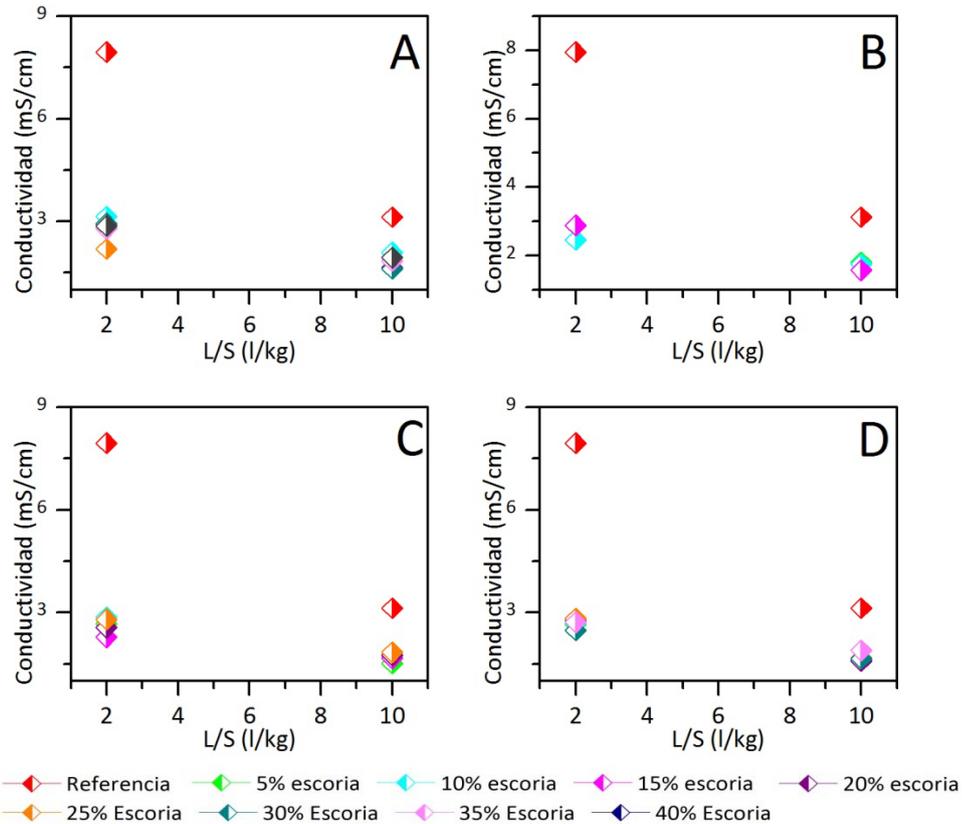


Figura A9. Conductividad en función de la relación L/S para mezclas binarias y ternarias. A: Mezclas binarias; B: Mezcla ternaria 20%; C: Mezcla ternaria 30%; D: Mezcla ternaria 40%

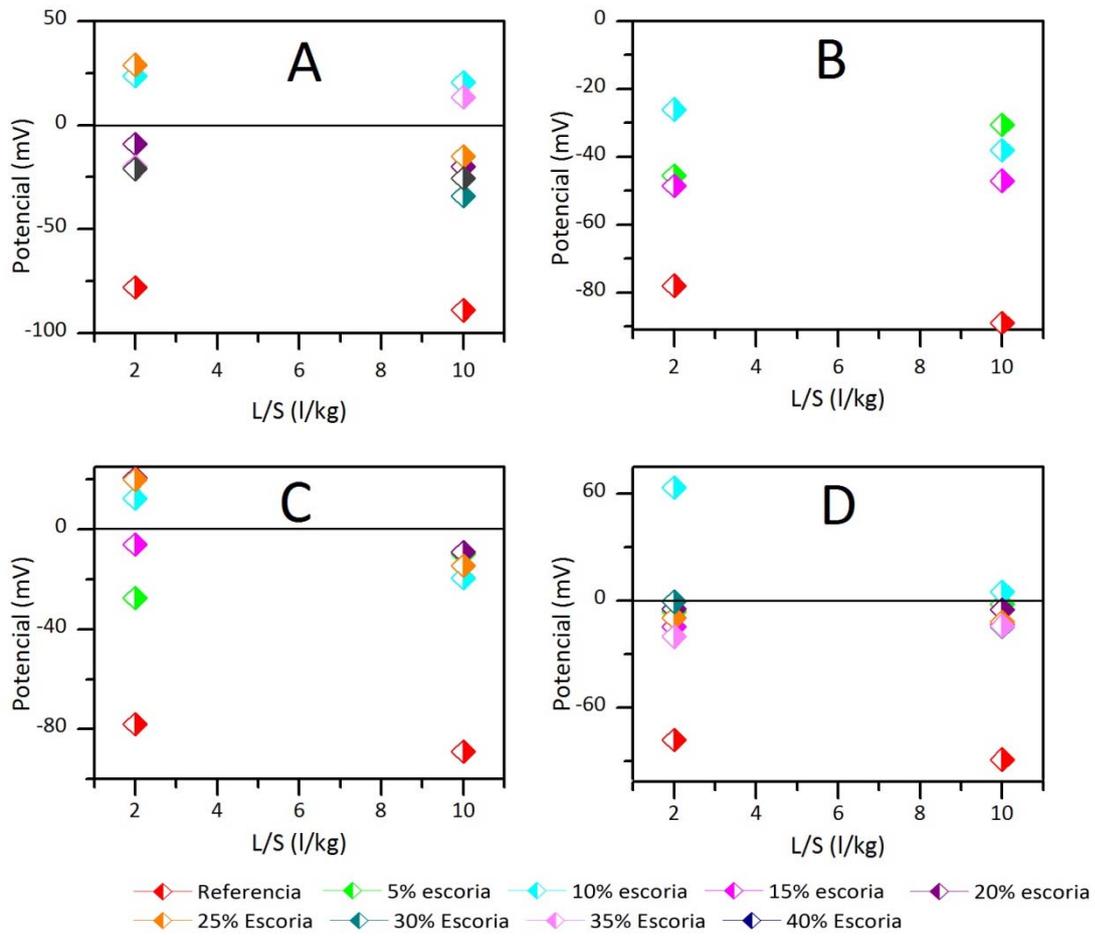


Figura A10. Potencial redox en función de la relación L/S para mezclas binarias y ternarias. A: Mezclas binarias; B: Mezcla ternaria 20%; C: Mezcla ternaria 30%; D: Mezcla ternaria 40%

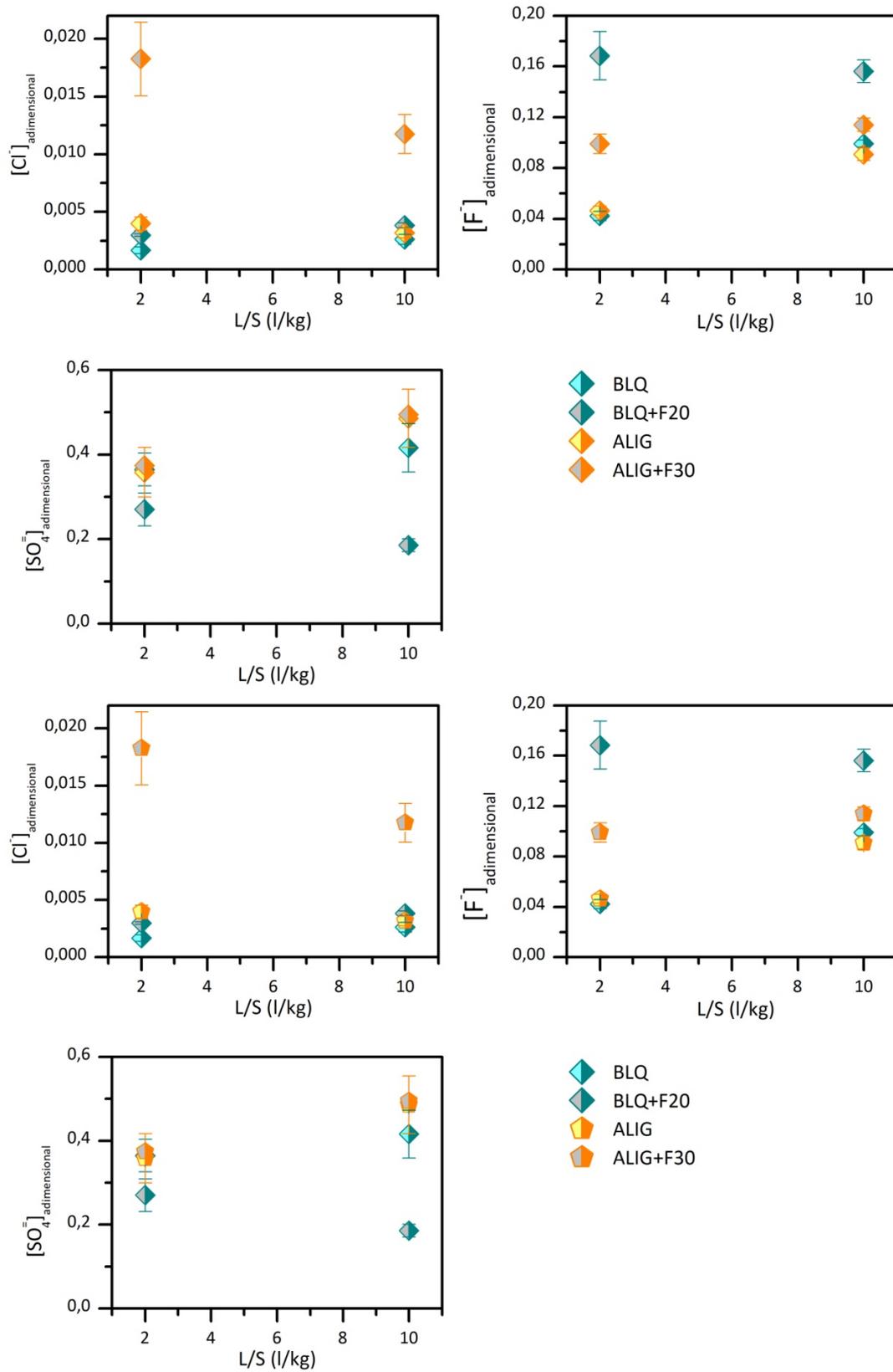


Figura A11. Caracterización medioambiental de los productos cerámicos comerciales y con escoria Waelz mediante ensayos de lixiviación de cumplimiento UNE-EN 12457 1 y 2. Adimensionalizada para el límite de vertido no peligrosos

Fuente de la contraportada:
Don't slag it off, The economist, 16 de junio de 2011:
<http://www.economist.com/node/18833501>



Materials science

Don't slag it off

How to make bricks out of industrial waste

Jun 16th 2011 | From the print edition

BUILDING houses and offices out of toxic waste sounds like a pretty eccentric idea. Yet it may become commonplace if Ana Andrés of the University of Cantabria in Spain has her way. For Dr Andrés and her colleagues suggest, in *Industrial & Engineering Chemistry Research*, that the humble brick need not be made of pure clay. Instead, up to 30% of its weight could be slag—the toxic gunk left over when steel is made.

Waelz slag, to give its technical name, is composed mainly of silica but is also undesirably rich in poisonous metals like lead and zinc. Getting rid of it safely is thus a problem. Getting rid of it usefully might sound like a miracle. But that is what Dr Andrés proposes. A series of experiments she has conducted over the past three years suggests this is not only possible but will make bricks cheaper and more environmentally friendly.

Her research started after she read of previous work which had shown that many ceramics suffer no loss of integrity when the clay used to make them is mixed with other materials, and that the molecular structure of some ceramics acts to trap atoms of toxic heavy metals. She wondered whether these things might be true of brick clay and Waelz slag, and she began experimenting. The answer, she found, was that they are. Bricks show no loss of useful mechanical properties even when 20-30% of their content is slag. Nor do they leak.

To check that, Dr Andrés and her team ground their bricks into powder and soaked them in water, shook them in special machines for days at a time, and even tried to dissolve them in nitric acid. The pollutants stayed resolutely put. Moreover, adding slag to the clay reduced by a third the amount of carbon dioxide each brick released during its manufacture, because wood pulp is added to clay before it is fired, and less clay means less pulp is needed. The cost, too, fell, because slag is free, whereas clay costs money.

There is, of course, the problem of customers. Whether people will be willing to live and work in structures that double as waste dumps is moot. But for those who want to make an eco-point, what better way could there be than, literally, to build their green credentials?

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

The Economist



Considerate builders think of the future

In this section

[Dotting the eyes](#)

[Don't slag it off](#)

[A slim chance](#)

[Sun down](#)

[Reprints](#)