

# SIMULACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE CONTAMINANTES PRESENTES EN MATRICES GEOPOLIMÉRICAS

Victoria Muñoz Ruiz

Diciembre 2022

## Contents

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Contenido</b>	<b>4</b>
2.1	Caracterización del residuo a valorizar . . . . .	4
2.2	Ensayo de percolación . . . . .	4
2.3	Simulación con ACM . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>6</b>
3.1	Liberación de metales en el lixiviado . . . . .	6
3.2	Comparación de concentraciones reales y predichas . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Conclusión</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>10</b>

## List of Tables

## List of Figures

1	Modelo tipo tanque de mezcla definido en ACM . . . . .	5
2	Concentración acumulada en función de la relación líquido-sólido durante el ensayo de percolación. . . . .	6
3	Concentración acumulada promedio en función de la relación líquido-sólido. . . . .	7
4	Concentración estimada por el simulador en función de la relación líquido-sólido . . . . .	8
5	Comparación de la concentración predicha por el simulador y la observada en el laboratorio, frente a la relación líquido-sólido. . . . .	9

# 1 Introducción

A medida que transcurre el tiempo, la obtención de materia prima pura para abastecer la demanda del sector de la construcción resulta limitada. Por su parte, la consideración ambiental respaldada por diversos estudios demuestra la insostenibilidad derivada de las prácticas de extracción, transporte y procesado que rigen los ritmos de producción del sector, apelando a la necesidad de buscar alternativas que permitan cerrar el recorrido de una economía circular. Recientemente se han comenzado a estimar posibilidades que el sector pueda integrar, junto con otros participantes de su alrededor, a su cadena de producción. Los geopolímeros se constituyen como objeto creciente de estudio en la actualidad, debido a su capacidad para inertizar en matrices sólidas diversos compuestos inorgánicos presentes en residuos industriales. Están basados en tres componentes principales: un precursor con elevado contenido de aluminosilicatos y estructura amorfa; una base fuerte como activador alcalino que desencadenará el mezclado y agregados adicionales que puedan proporcionar consistencia a la mezcla. Cada uno de estos tres implicados puede ser parte del residuo generado en alguno de los diversos procesos que integran la producción de la industria en todos sus sectores, siempre que presenten las características mencionadas. Bajo este escenario, diversos sectores industriales deciden destinar sus residuos a ser objeto de estudio, para conocer si cumplen con las condiciones necesarias para valorizarse, y que dejen de suponer costes y problemas de almacenamiento. Ateniéndose a las restricciones actuales, por las que se determina si un material es contaminante en alguna de las etapas que constituyen su ciclo de vida, es esencial viabilizar la inertización de contaminantes en la configuración de matrices sólidas a partir de ensayos que traten de imitar las condiciones ambientales que influirán sobre ellas durante su aplicación. Las normativas evolucionan a medida que las investigaciones y conclusiones de la comunidad científica considera conveniente a la vista de sus ensayos y resultados, tratando de atenerse en la medida de lo posible a todos los factores involucrados. Bajo esta premisa se recurre a los ensayos de lixiviación, para los cuales existen diversas especificaciones técnicas, y que resultan de gran aplicabilidad y accesibilidad, ya que permiten estimar el comportamiento de liberación de contaminantes a medida que el material entra en contacto con un lixivante como el agua, como ocurriría en el caso de la lluvia. Durante la realización de los ensayos de percolación de flujo ascendente a un residuo determinado, tomados como referencia para asimilar el uso de ACM, es posible asemejar mediante lixiviación la liberación de elementos incorporados en la matriz sólida a medida que el material es sometido a la acción del agua de manera continuada. De esta manera, se trata de identificar el comportamiento de los contaminantes que entrarán en contacto con el medio circundante cuando el sólido que los alberga esté sometido a factores externos del clima. Debido a que la duración del ensayo, según protocolo normativo, es de un tiempo limitado, se recurre a herramientas de simulación que aportan resultados predictivos sobre la liberación de elementos a largo plazo, lo que permite interpretar el impacto asociado a la valorización del residuo como materia prima alternativa. A su vez, un mayor control y contrastación desarrollado a partir de la comparación entre un ensayo de laboratorio y una simulación, permitirá evaluar la conveniencia de utilizar el modelo para evaluar, sin necesidad de ensayos previos, las respuestas esperadas en futuros estudios.

## 2 Contenido

### 2.1 Caracterización del residuo a valorizar

En estos casos resulta conveniente un análisis previo de la naturaleza de la muestra, basado en el conocimiento de las especies que lo componen, el proceso industrial del que proviene, la estructura mineralógica, los agentes con los que ha estado en contacto... No se cuenta con mucha información sobre estos aspectos, pero se conoce que la escoria de alto horno y la ceniza de lodo de depuradora han actuado como precursores de la mezcla, añadiendo hidróxido de potasio (KOH) como activador alcalino, árido silíceo como agregado, y agua para alcanzar la consistencia más adecuada posible. En la siguiente tabla se recogen los constituyentes del producto:

FUNCIÓN	MATERIAL
Precursor	EAH+CLD
Agregados	Árido Silíceo
Activador Alcalino	KOH

### 2.2 Ensayo de percolación

El ensayo de percolación fue desarrollado de acuerdo con lo indicado en la especificación técnica CEN/TS 16637-3, según el procedimiento siguiente: En primer lugar, se rellenan las columnas en disposición vertical con el residuo granulado, con un diámetro de partícula no superior a 1 mm. La masa de sólido considerada es el valor medio de las masas recogidas en cada una de las columnas del ensayo: 0,772 kg. El agua desionizada es bombeada en sentido ascendente desde un orificio en la base inferior, hasta salir por otro ubicado sobre la base superior. La velocidad de bombeo se encuentra entre los 13-14 rpm (24,5 mL/h, aproximadamente). Desde el conocimiento de las relaciones L/S especificadas en la norma (0,1; 0,2; 0,5;1;2;5;10), la masa en la columna y la velocidad de bombeo, es posible calcular los tiempos a los que es necesario recoger el lixiviado del cual realizar el análisis de metales. Los datos recabados pertenecen a un ensayo de percolación de flujo ascendente realizado a una muestra determinada por triplicado (R1, R2 y R3). De cada réplica se obtuvo el eluato resultante del experimento. Se realizaron un total de siete etapas para cada muestra, analizando en cada caso la concentración en metales del lixiviado. Los resultados de concentración corresponden a 13 elementos principales (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn). Por tanto: R1, R2 y R3 presentan en cada caso la concentración de 13 metales, medidos con la tecnología ICP-MS, para cada una de las siete etapas que componen el ensayo.

### 2.3 Simulación con ACM

Una vez obtenido el tiempo de cada etapa en la que se recogió el eluato (calculado desde el caudal, la masa de sólido y la relación L/S), así como el promedio de las concentraciones, se procedió a introducir los datos en el simulador y procesar los resultados obtenidos. En primer lugar, fue definido el modelo según las ecuaciones de la figura 1.

En el apartado "Port types" fue compilada la información correspondiente a una única corriente (Q), la que entra al sistema transportando el lixivante, que tendrá un caudal de salida del mismo valor, como se muestra en la última ecuación del modelo. En "Variable types", se definieron las variables "caudal", "concentración", "masa" y "parámetro", que posteriormente se incluirían en la ventana del modelo. El modelo se asemeja a un tanque de mezcla donde el

```

Model - B1 *
1  Model B1
2
3  //1:As      //6:Hg
4  //2:Ba      //7:Mo
5  //3:Cd      //8: Ni
6  //4:Cr      //9:Pb
7  //5:Cu      //10:Sb
8  //11:Se     //12:V
9  //13:Zn
10
11 //Definición de parámetros
12
13 Ncomp as integerParameter(13);           //N° de componentes
14
15 //definicon de set
16
17 Comp as IntegerSet({1:NComp});           // Conjunto de reacciones
18
19 //Definición de variables
20
21 C(Comp) as concentracion;
22 A(Comp) as parametro;
23 B(comp) as parametro;
24 LS as parametro;
25 Ms as Masa;
26
27
28 //Definición de los puertos
29
30 I1 as input corriente;
31 O1 as output corriente;
32
33 //Ecuaciones
34
35 LS=I1.Q/Ms*time;
36
37 C=A*(1-exp(-LS/B));
38
39 I1.Q=O1.Q;
40
41 End

```

Figure 1: Modelo tipo tanque de mezcla definido en ACM

caudal de entrada es el mismo que el de salida. La fórmula que permite simular la concentración de contaminante que se encuentra en el lixiviado corresponde a la del modelo de Van der Sloot 1:

$$C = A * (1 - e^{-(L/S)/B}) \quad (1)$$

Donde A y B son dos parámetros de la ecuación diferentes para cada metal analizado, y L/S es su relación líquido-sólido. Los parámetros A, B, Q y Ms (Masa del sólido en la columna) deben ser fijados para obtener la estimación deseada de sus valores. En la ventana del programa "Tools" se indican las Estimaciones a realizar en las tablas correspondientes a "Estimated Variables" y "Dynamic Experiments". En "Dynamic" se genera una columna para introducir los tiempos que corresponden a cada etapa, y otras trece, para las concentraciones de cada elemento obtenidas del promedio de los resultados de las tres réplicas obtenidos en el laboratorio. En la ventana "Estimated" se introducen las variables A y B para cada uno de los trece elementos, para que el simulador pueda estimar sus valores. Una vez configuradas las indicaciones correctamente se comienza la estimación. Los resultados obtenidos se muestran en la ventana "Messages". Cuando la estimación ha finalizado, será posible consultar, clicando dos veces sobre el modelo, los valores de los parámetros buscados, así como las tablas donde se recogen las concentraciones estimadas para el mismo intervalo de tiempo indicado al principio, y el error asociado a la simulación por parte del programa. Tras recopilar la información necesaria, será necesario modificar la configuración a "Dynamic", con la intención de obtener la simulación de la concentración de metales a períodos de tiempo más prolongados.

# 3 Resultados

## 3.1 Liberación de metales en el lixiviado

En primer lugar, se calcularon los valores promedio de las réplicas y las desviaciones estándar de los resultados obtenidos, para cada uno de los elementos del análisis. A continuación, fueron representados gráficamente para realizar una comparativa que permitiera identificar las principales diferencias entre el comportamiento de liberación de los metales en las tres réplicas, y reconocer los elementos que son liberados en mayor concentración tras el contacto con el lixiviante. La figura 2 representa el comportamiento de lixiviación descrito por cada metal en cada réplica, y su reproducibilidad. La evolución descrita por cada réplica en cada uno de

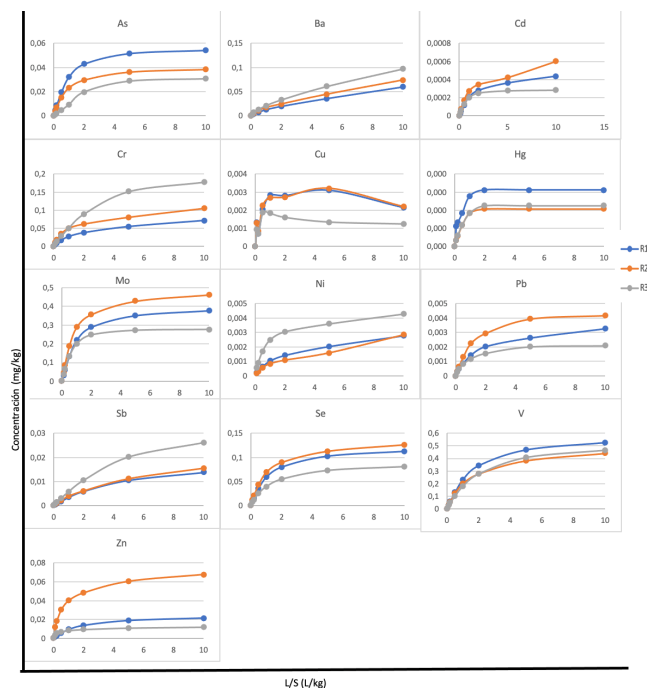


Figure 2: Concentración acumulada en función de la relación líquido-sólido durante el ensayo de percolación.

los casos es similar. En cambio, los valores de concentración acumulada presentan mayores diferencias entre sí, especialmente a concentraciones más elevadas obtenidas bajo mayores relaciones líquido-sólido. Los elementos Molibdeno y V lixivian en mayor medida que el resto, con un comportamiento de liberación que en el caso de Mo parece estabilizarse, mientras que en el caso de V continúa aumentando. En la mayoría de los casos las concentraciones parecen acercarse al equilibrio a medida que transcurre el ensayo, lo que indica que no se está liberando más contenido del que ya fue liberado en los momentos iniciales, a bajas relaciones. Para los casos particulares de el bario, el níquel y el cobre, la evolución es diferente: los dos primeros elementos describen la continuación del aumento de la concentración a medida que aumenta el volumen de líquido a través de la columna, manteniéndose la acumulación hasta valores de tiempo desconocidos, mientras que el último descende, posiblemente debido a la especiación del metal, que lo conduce a sufrir transformaciones en su composición química, siendo más dificultosa su detección posterior. La ilustración 3 es el resultado de representar, para cada elemento, el promedio de las tres réplicas en función de la relación líquido/sólido utilizada durante el ensayo de percolación; así como las barras de error de la desviación estándar resultante de calcular la media. Cabe destacar la elevada magnitud de los errores asociados a elementos como el zinc, cromo y cobre, principalmente, los cuales se acentúan a medida que el tiempo

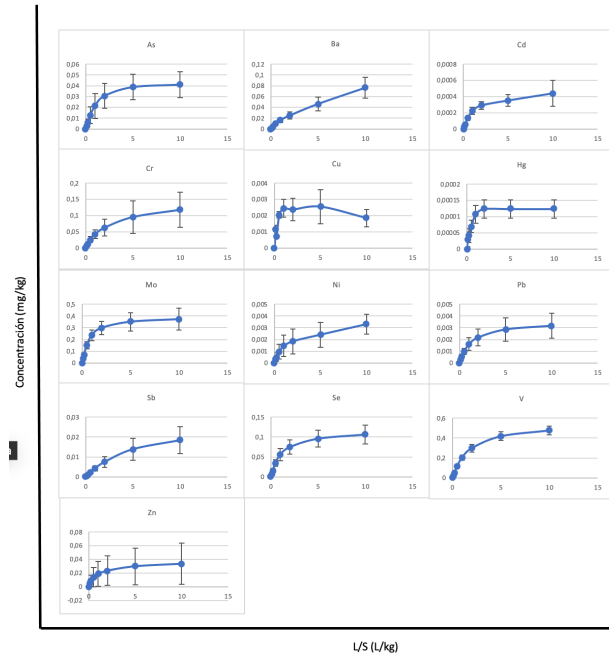


Figure 3: Concentración acumulada promedio en función de la relación líquido-sólido.

transcurrido es mayor, y la concentración acumulada también lo es.

### 3.2 Comparación de concentraciones reales y predichas

Por último, fueron representadas gráficamente las simulaciones obtenidas en tres intervalos temporales: de 5, 20 y 50 horas, hasta las 350 horas, tratando de identificar la similitud que los valores simulados mediante el modelo de Van der Sloot guardan con los reales. Como se muestra en la figura 4 la mayoría de las concentraciones alcanzan un valor constante, a partir del cual su evolución describe una línea horizontal, deduciéndose la ausencia de variaciones a medida que continúa aumentando la relación líquido-sólido, así como la ocurrencia de la mayor liberación posible de la concentración del elemento. Esto acontece de manera distinta para los elementos Ba y Sb, ya que no llegan a alcanzar el equilibrio, describiendo un crecimiento prolongado según aumenta el contacto de la muestra con el líquido, aspecto que se observó en la representación de los resultados del laboratorio para ambos metales.

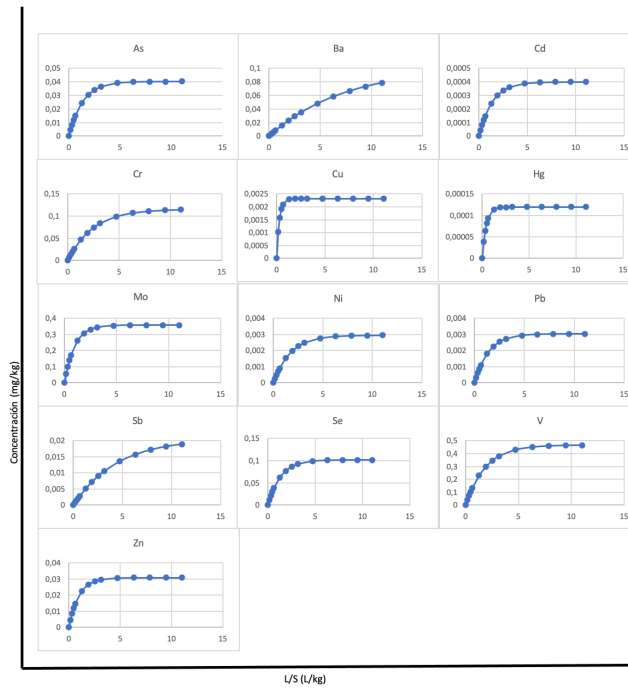


Figure 4: Concentración estimada por el simulador en función de la relación líquido-sólido

De acuerdo a lo demostrado en la representación gráfica de la figura 5, los casos concretos del Cd, Cu y Ni muestran que durante el ensayo en el laboratorio sus concentraciones continúan aumentando aún con un valor máximo de relación L/S, mientras que para el cobre disminuye a partir de cierto valor. Ambos fenómenos no aparecen en las simulaciones, en las cuales se alcanza el equilibrio directamente. Esto puede deberse a la especiación anteriormente mencionada, por lo que se precisaría de otras herramientas y análisis que permitan un seguimiento de las transformaciones sufridas por elementos concretos. Para el resto de los casos y a nivel general los valores de la simulación coinciden, al alcanzar el equilibrio de concentración, con los resultados promedio observados en el ensayo de lixiviación, lo que demuestra que el modelo adoptado permite obtener aproximaciones ajustadas del comportamiento de los metales.



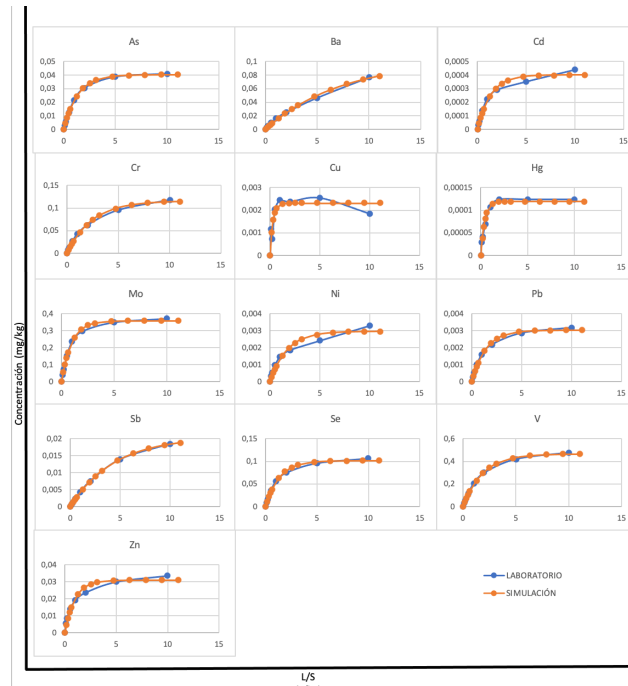


Figure 5: Comparación de la concentración predicha por el simulador y la observada en el laboratorio, frente a la relación líquido-sólido.

## 4 Conclusión

El principal objetivo del experimento, comprobar la efectividad del simulador y del modelo elegido para estimar los resultados de manera próxima a los recopilados en el laboratorio, podría considerarse cumplido, ya que las simulaciones para cada metal muestran comportamientos de liberación muy similares, así como los valores de concentración obtenidos. Aun así, todos los resultados de metales simulados alcanzan el equilibrio, excepto Ba y Sb, que continúan aumentando. Esto no ocurre en las representaciones observadas durante la experimentación, donde otros como el níquel, el cobre y el cadmio continúan aumentando sin alcanzar, hasta la mayor relación líquido- sólido analizada, el equilibrio. O el caso del cobre, que en la realidad disminuye su concentración a medida que se aumenta la relación, y en la simulación se estabiliza directamente, sin sufrir reducciones. Las diferencias entre réplicas resultan bastante elevadas, obteniendo barras de error amplias durante el cálculo de la media y posterior representación. Esto se puede deber a la heterogeneidad de las muestras, debido a que son residuos procedentes de la actividad desarrollada en altos hornos, mezclándose a la salida restos de diversos tipos y concentraciones. Resulta evidente la conveniencia de homogeneizar en la medida de lo posible este tipo de muestras previamente a la realización de pruebas de validación. Por último, este tipo de estimaciones constatan la eficacia para determinar las concentraciones de elementos determinados que integran el material a valorizar, especialmente cuando se espera un comportamiento determinado por su parte, pero es conveniente tener en cuenta que algunos metales pueden formar compuestos que, debido a las condiciones bajo las que se encuentran sometidos, generarán nuevas especies a lo largo del tiempo a las que analizar en mayor profundidad. Herramientas como el modelado geoquímico, aplicadas a metales con comportamientos de liberación particulares, permitirían una mejor aproximación y conocimiento sobre los fenómenos que ocurren entre estos materiales y el entorno con el que entran en contacto.

# 5 Bibliografía

## References

- [1] H.A. Van der Sloot, "*Developments in evaluating Environmental Impact from Utilization of Bulk Inert Wastes Using Laboratory Leaching Tests and Field Verification*", 1996, Enlace web: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X96000281>