



## INERTIZACIÓN DE ESCOMBRERAS DE CENTRALES TÉRMICAS DE CARBÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES DE INTERÉS



Ernesto Rivas García  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA  
GRANADA 2020

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



# UNIVERSIDAD DE GRANADA

INERTIZACIÓN DE ESCOMBRERAS DE CENTRALES TÉRMICAS DE  
CARBÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES DE INTERÉS

PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

TESIS DOCTORAL

Ernesto Rivas García

Junio 2020

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales  
Autor: Ernesto Rivas García  
ISBN: 978-84-1306-679-0  
URI: <http://hdl.handle.net/10481/64091>





## AGRADECIMIENTOS

La realización de esta Tesis surgió como un proyecto de investigación de manos de la empresa Minera de Órgiva, S.L. que me ha permitido profundizar mi conocimiento en técnicas de caracterización y optimización de residuos y seguir desarrollando paralelamente mi carrera profesional en el ámbito de la Ingeniería Química. Además de poder aportar mi granito de arena al mundo científico y enseñarme los gratificantes momentos que brinda el mundo de la investigación.

Por todo ello y más, quiero mostrar mi agradecimiento a todas las personas que me han acompañado en esta andanza haciéndola posible.

Quiero dar las gracias a mis directores de tesis, la Dra. Mónica Calero de Hoces y el Dr. Antonio Pérez Muñoz por brindarme la oportunidad de trabajar y aprender con ellos, por toda la ayuda prestada y la paciencia mostrada en los momentos más difíciles.

Un agradecimiento especial a la Dra. Mónica Calero y el Dr. Gabriel Blázquez por ese esfuerzo especial al venir los fines de semana a nuestras reuniones semanales que han permitido conciliar perfectamente la vida laboral y la realización de la tesis. Han sido capaces de transmitir su energía y pasión por la investigación que me hicieron estar motivado hasta el final.

También al grupo RNM-152 Concentración de sólidos y Biorrecuperación, especialmente a la Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Martín-Lara por ilustrarme con el complejo mundo de las publicaciones científicas y la gran ayuda prestada, además de alegrar el ambiente de trabajo con su buen humor y alegría. Sin olvidarme de mis inseparables compañeros de laboratorio Verónica Godoy Calero, Lucía María Quesada Lozano y José Antonio Moreno Ortega que no dudaban en prestar su más sincera ayuda y apoyo en cualquier momento y siempre, haciendo el trabajo más llevadero.

No podía faltar agradecer la gran confianza que depositó en mí Celso Amor Castillo por hacer posible esta investigación como socio de Minera de Órgiva, S.L., además de todas las andanzas y vivencias juntos durante el proceso, que sin duda han formado parte de la persona que soy hoy.

Agradecimientos sinceros a mi familia y a Bárbara, que han sufrido en primera persona la ausencia de tiempo con ellos para poder dedicarme al trabajo y que espero recuperar pronto. Su ayuda mostrada con comprensión y afecto en los momentos de mayor tensión han sido vitales.



---

# ÍNDICE GENERAL

---

INERTIZACIÓN DE ESCOMBRERAS DE CENTRALES TÉRMICAS DE  
CARBÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES DE INTERÉS





# ÍNDICE GENERAL

---

Resumen.....III

Objetivos.....IX

## **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN**

1. Panorama energético actual .....	4
2. Clasificación de los residuos.....	14
3. Generación de residuos .....	20
4. Tipología de centrales térmicas .....	24
5. Operaciones de tratamiento de residuos .....	38
6. Deposición en vertedero de residuos sólidos .....	57
7. Bibliografía .....	66

## **CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN INICIAL**

1. INTRODUCCIÓN.....	73
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	74
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	79
4. CONCLUSIONES .....	82
ANEXO I: ANÁLISIS DE BTEX .....	85
ANEXO II: ENSAYOS PREVIOS DE LIXIVIACIÓN .....	88
ANEXO III: ANÁLISIS DE HPAS.....	95
ANEXO IV: IDENTIFICACIÓN DEL RESIDUO .....	101

## **CAPÍTULO 3: TEST DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNA**

1. INTRODUCCIÓN.....	137
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	138
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	144
4. CONCLUSIONES .....	147

## **CAPÍTULO 4: SEPARACIÓN DE METALES DE LIXIVIADOS DE RESIDOS SÓLIDOS MEDIANTE**

### **EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES**

1. INTRODUCCIÓN.....	175
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	176
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	179
4. CONCLUSIONES .....	184
ANEXO: DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	185



---

# RESUMEN

---

INERTIZACIÓN DE ESCOMBRERAS DE CENTRALES TÉRMICAS DE CARBÓN Y  
RECUPERACIÓN DE METALES DE INTERÉS





# RESUMEN

---

El objetivo de esta Tesis Doctoral ha sido conseguir un método para inertizar y/o valorizar residuos peligrosos mezcla de escorias y cenizas volantes procedentes de centrales térmicas de carbón. Además, se ha pretendido que el proceso sea escalable y capaz de tratar todos aquellos residuos generados en las centrales térmicas, cada vez más en desuso y que actualmente están en fase de desmantelamiento, así como otro tipo de residuos de características similares como son algunos procedentes del sector minero.

Además de tratar de conseguir un residuo inerte, los lixiviados generados son tratados mediante técnicas de extracción líquido-líquido y precipitación química para lograr una separación óptima de aquellos compuestos de interés mayoritarios presentes en estos lixiviados.

A continuación, se incluye un breve resumen de plan de trabajo que se ha desarrollado en esta Tesis Doctoral y que se ha dividido en los siguientes capítulos:

## 1. Introducción

En ella se describe la situación energética actual en el ámbito europeo y español, centrándose en la problemática de la generación del volumen de residuos por países y por actividad industrial.

Además, se repasan los distintos tipos de centrales térmicas haciendo hincapié en la tipología de residuos generados, con el fin de poner de manifiesto la problemática de esta tipología de residuos en ámbito nacional.

Para concluir el capítulo se habla de la legislación aplicable en España a este tipo de residuos, así como a las diferentes opciones de tratamiento que se aplican hoy en día para éstos.

## 2. Caracterización inicial

Este segundo capítulo se ha dedicado a la realización de una caracterización de todos aquellos parámetros necesarios para la catalogación del residuo como son la humedad, análisis granulométrico, análisis elemental, contenidos en cenizas, análisis de elementos mayoritarios y minoritarios y el contenido en BTEX y PHA.

Una vez catalogado, aquí se incluyen también las primeras pruebas de lixiviación de este residuo llevadas a cabo con el método de operación expuesto en la norma UNE-

EN 12457 (parte 4) con distintos agentes lixiviantes y diferentes concentraciones de los mismos.

Para terminar, se vuelve a caracterizar el sólido resultante de las pruebas de lixiviación para corroborar que se ha conseguido un sólido inerte de acuerdo con la Orden AAA/661/2013 de 18 de abril, por la que se modifican los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

### 3. Test de lixiviación en columna

En el tercer capítulo se explica el proceso necesario al que ha sido sometido el residuo caracterizado en el segundo capítulo, para la obtención de un sólido granular catalogado como inerte de acuerdo a la orden AAA/661/2013 y que pueda ser escalable.

Se explica la metodología desarrollada específicamente para este tratamiento, así como la cantidad de material tratado en cada ciclo y las proporciones del agente lixivante empleado. Además, se exponen los datos más relevantes a lo largo del proceso de inertización, como son el pH, caudal de lixivante o modo de circulación de este (ya sea en recirculación total o con alimentación directa).

Al final del capítulo se hace referencia a la necesidad del empleo de dos agentes lixiviantes distintos (ácido y base fuertes) para poder atacar a todos los compuestos contenidos en el residuo y que superan los límites de lixiviación de residuos inertes según la orden AAA/661/2013, además de hacer una mención a los costes de operación de este proceso.

### 4. Separación de metales de lixiviados de residuos sólidos mediante extracción con disolventes

El capítulo comienza explicando las pruebas preliminares realizadas con agua sintética, preparadas con cada uno de los metales objeto de estudio, que están presentes en el lixiviado real originado en el proceso previo de inertización del residuo de partida. De esta forma se pudieron obtener los porcentajes de extracción de cada metal por separado antes de abordar el tratamiento del lixiviado real con las mismas técnicas de extracción líquido-líquido.

Finalmente se estudia la influencia de las distintas condiciones de operación mediante un diseño de experimentos factorial con 3 niveles para determinar el ratio fase orgánica/acuosa, concentración de agente extractante y tiempo de contacto óptimos,

así como los ensayos de extracción o stripping llevados a cabo para la recuperación y separación de dichos metales de la corriente orgánica.

En el caso de los capítulos 2, 3 y 4, se hace un resumen en español del artículo publicado en inglés, adosado al final de cada capítulo.



---

# OBJETIVOS

---

INERTIZACIÓN DE ESCOMBRERAS DE CENTRALES TÉRMICAS DE CARBÓN Y  
RECUPERACIÓN DE METALES DE INTERÉS





# JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

---

Actualmente, la utilización de residuos procedentes de procesos industriales como los del sector energético o minería en la fabricación de materiales de construcción, permite la reducción del impacto medioambiental generado, así como el consiguiente ahorro energético y en el coste de las materias primas empleadas en el proceso.

Existen numerosas publicaciones donde se detectan varios ejemplos de residuos incorporados de forma segura y razonable en cementos y en materiales de construcción, de los que la microsílíce, las cenizas volantes y las escorias suponen ejemplos exitosos. Así, la microsílíce se utiliza en la fabricación de hormigones y las cenizas pueden emplearse como sustitutivo de cemento.

Igualmente, se ha probado el uso de escorias procedentes de altos hornos o derivadas de centrales térmicas en la preparación de hormigones. Así, las primeras se han probado en la formulación de cementos, mientras las segundas se han estudiado como componente en la fabricación de ladrillos, como árido en la dosificación de hormigón y como materia prima para síntesis de materiales vitrocerámicos. Estas acciones se corresponden con operaciones de tratamiento básico de residuos peligrosos, siendo el empleo de estos residuos como componente de fabricación de ladrillos o como árido en la dosificación de hormigón, técnicas fisicoquímicas de solidificación/estabilización. De esta forma se consigue con todos ellos la inmovilización de los contaminantes lixiviables en una matriz inerte, pese a que los contaminantes sigan estando incluidos en dicha matriz y no pudiendo obtenerse un beneficio de ellos.

La realización del presente trabajo de investigación viene promovida por el cierre y desmantelamiento de centrales térmicas de carbón en las que se generan escombreras mezcla de carbón, coque, escorias y cenizas volantes catalogadas como un residuo peligroso por la procedencia y composición de éstas, donde debido al contenido en carbón, no pueden ser empleadas directamente en materiales de construcción sin una separación previa.

Este tipo de residuos deben ser sometidos, previamente a su deposición en vertedero (de residuos peligrosos en este caso), a un proceso de inertización para evitar que dicho residuo granular provoque lixiviados peligrosos para el medio ambiente. Este proceso, sumado al coste de admisión en vertedero incurría en un elevado coste.

Teniendo en cuenta la catalogación de este residuo como peligroso, el coste de admisión en vertedero una vez estabilizado sería de unos 150-300 €/Tm. En el caso de obtener un residuo inerte, estos costes de admisión en vertedero se verían reducidos a 50-150 €/Tm, por lo que, si se consigue diseñar un proceso de inertización para este residuo, resultaría de interés tanto desde un punto de vista ambiental como económico.

El análisis económico de la gestión de los residuos peligrosos debe considerar la secuencia completa de operaciones practicadas. Representando en este caso el transporte de los mismos una contribución importante cuando los residuos se tratan o depositan fuera de los límites de las instalaciones productoras.

Es decir, para favorecer el coste de operación del tratamiento de inertización debería ser un proceso capaz de realizarse en la propia fuente de origen del residuo.

Sin embargo, el valor de los productos y/o la energía recuperados supone el correspondiente ingreso, a detracer del coste, en el caso de operaciones con aprovechamiento de los mismos. Por lo que la separación de la parte de carbón (en torno al 40% del volumen de escombrera) para ser usado nuevamente como combustible, así como la extracción y separación de los metales de interés contenidos en las escorias supondrían unos ingresos extra al proceso. Además, al eliminar los contaminantes y el carbón de este residuo, podría ser empleado como árido en obra civil dándole un nuevo uso al mismo.

Por tanto, el objetivo general de esta Tesis Doctoral ha sido encontrar un método que permita conseguir un residuo granular catalogado como inerte a partir de un residuo peligroso, así como la obtención de un proceso de separación óptima de aquellos componentes mayoritarios contenidos en el residuo con valor comercial.

Este objetivo general se ha desarrollado a través de los siguientes objetivos específicos:

- Realización de una caracterización minuciosa del material procedente de una central térmica de carbón, catalogando la peligrosidad del residuo en base a la normativa vigente en el ámbito nacional, así como la composición de éste a fin de detectar compuestos de interés.
- Estudio del proceso de inertización del material que permita su uso como árido inerte en obra civil o bien su entrada en vertedero de residuos inertes.
- Escalado del proceso de inertización en planta piloto que permita su validación a nivel industrial, así como la estimación de costes de la futura planta.

- Investigación y desarrollo de las posibles técnicas que permitan una separación óptima de los elementos de interés comercial contenidos en los lixiviados generados del proceso de inertización.



---

# CAPÍTULO I

---

INTRODUCCIÓN





## Índice

1. Panorama energético actual .....	4
1.1. Panorama energético europeo .....	6
1.2. Panorama energético español .....	9
2. Clasificación de los residuos.....	15
3. Generación de residuos .....	21
4. Tipología de centrales térmicas .....	24
4.1. Central térmica de ciclo convencional .....	24
4.1.1. Residuos sólidos generados .....	25
4.2. Central térmica de ciclo combinado.....	26
4.2.1. Residuos sólidos generados .....	27
4.3. Central térmica mixta .....	27
4.4. Central de lecho fluidizado.....	28
4.4.1. Residuos sólidos generados .....	29
4.5. Centrales de gasificación de carbón.....	31
4.5.1. Proceso de gasificación .....	32
4.5.2. Residuos sólidos generados .....	34
5. Operaciones de tratamiento de residuos .....	39
5.1. Tecnologías de tratamiento de residuos: Lixiviación .....	40
5.2. Tecnologías de tratamiento de residuos: Extracción con disolventes .....	44
5.3. Tecnologías de tratamiento de residuos: Precipitación.....	47
5.4. Tecnologías de tratamiento de residuos: Estabilización/solidificación .....	49
5.4.1. Aglomerantes y aditivos.....	51
5.4.2. Tipos de procesos.....	54
6. Deposición en vertedero de residuos sólidos .....	58
6.1. Residuos inertes .....	61
6.2. Residuos no peligrosos .....	63
6.3. Residuos peligrosos .....	65
7. Bibliografía .....	67



# Capítulo 1. Introducción

## 1. Panorama energético actual

En la Conferencia de París sobre el Clima que se celebró en diciembre del año 2015, 195 países firmaron un acuerdo de acción sobre el clima. En ese acuerdo se establece un plan de actuación a nivel mundial para evitar el calentamiento global muy por debajo de los 2°C.

Los objetivos que se acordaron entre otros fueron los siguientes [1]:

- El objetivo a largo plazo de mantener el aumento de la temperatura media mundial muy por debajo de 2°C sobre los niveles preindustriales.
- Limitar el aumento a 1,5°C, lo que permitiría reducir de forma importante los riesgos y el impacto del cambio climático.
- Que las emisiones globales alcancen su nivel máximo lo antes posible, aunque es posible que en países en desarrollo el proceso será más largo.
- Después de este máximo, aplicar medidas rápidas para reducir las emisiones teniendo en cuenta criterios científicos.

La Unión Europea ya ha fijado unos objetivos para reducir progresivamente las emisiones de gases de efecto invernadero de aquí a 2050. Estos objetivos climáticos y de energía han quedado recogidos en el “paquete de medidas sobre clima y energía hasta 2020” y el “marco sobre clima y energía para 2030”. El objetivo general es transformar la UE hacia una economía baja en carbono.

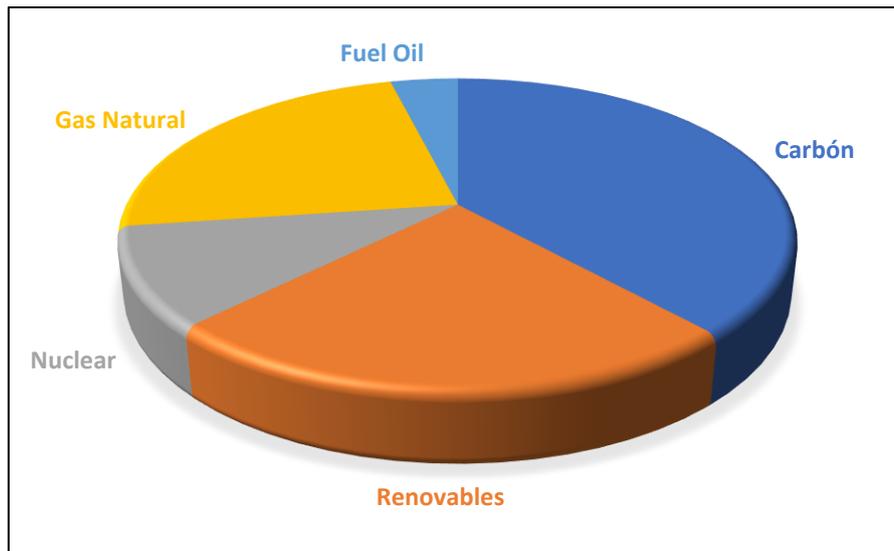
El marco sobre clima y energía hasta el año 2030 contempla una serie de metas y objetivos para toda la UE durante el periodo 2021-2030. Estos objetivos clave son [2]:

- Una reducción de al menos el 40% en las emisiones de gases de efecto invernadero (con respecto a 1990).
- Una cuota de energías renovables de al menos el 32%.
- Una mejora de la eficiencia energética de al menos el 32,5%.

Para conseguir estos objetivos, el sector energético tiene que pasar por disminuir el consumo de combustibles fósiles, aumentar el uso de fuentes de energía renovables y realizar actuaciones que conlleven un aumento de la eficiencia energética.

Hasta el momento, la energía termoeléctrica ha sido tradicionalmente el modo principal, junto con la energía nuclear en algunos países, de producción de electricidad en los países de Europa. Hoy en día, con el uso cada vez mayor de energías renovables, el papel de la energía termoeléctrica está cambiando, pero sigue siendo de vital importancia. [3]

Con una producción del 37% de la electricidad global en el mundo mediante las tecnologías de plantas eléctricas de carbón y un porcentaje aún mayor en algunos países, se pone de manifiesto la importancia de esta tecnología. En la figura 1.1, se observa un gráfico con los porcentajes de producción de energía eléctrica en el mundo por tipo de fuente de energía utilizada para ello, mostrándose el papel destacado del carbón. [4]



*Figura 1.1. Porcentajes de producción de electricidad mundiales con las distintas fuentes de energía disponibles. [4]*

Durante el siglo XX, el objetivo en materia energética estaba centrado en producir energía, en cantidad abundante y de buena calidad, lo que se logró con la imposición de las centrales térmicas de carbón. Sin embargo, no es hasta finales de la década de los ochenta cuando comienza la preocupación por el efecto de esta producción a gran escala. No obstante, es evidente que, sin fuentes energéticas abundantes no hubiera sido posible sostener el ritmo de crecimiento económico mundial y alcanzar el grado de calidad de vida actual, por lo que podría decirse que ese paradigma fue, en su momento, acertado. Gran parte de los avances

logrados a nivel nacional e internacional en el cuidado de la salud, en la medicina, en las comunicaciones, en la producción de alimentos, entre otros beneficios, se deben al uso extensivo de las fuentes energéticas basadas principalmente en el uso de los llamados combustibles fósiles: carbón, gas natural, petróleo y sus derivados. [5]

A pesar de ello, desde sus inicios se ha trabajado por mejorar la eficiencia de este tipo de instalaciones por cuestiones medioambientales y/o económicas. Para ello, se han llevado a cabo mejoras en el diseño de las centrales eléctricas de combustión de carbón convencionales y se han desarrollado nuevas tecnologías de combustión. Esto ha permitido que se produzca más electricidad a partir de menos carbón, lo que se conoce como mejora de la eficiencia térmica de la central eléctrica. El aumento de la eficiencia en la generación de electricidad a partir de centrales eléctricas de carbón desempeña un papel crucial en la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial, ya que, una mejora de un punto porcentual en la eficiencia de una planta de combustión de carbón pulverizado convencional resulta en una reducción del 2-3% en las emisiones de CO<sub>2</sub>. [4]

Sin embargo, actualmente para alcanzar los objetivos incluidos en el acuerdo sobre clima y energía, una de las medidas que se ha planteado es el cierre de todas las centrales de carbón antes de 2030. Algunos países como Reino Unido, Finlandia, Dinamarca o Portugal ya tienen previsto el cierre de sus centrales. Otros, como Francia u Holanda también están discutiendo sobre el cierre de sus centrales. Esta medida junto a otras que implican un fuerte impulso de las energías renovables, un cambio en el sector del transporte y una importante moderación en el consumo, modificarán en los próximos años el panorama energético de todo el planeta. [6]

### **1.1. Panorama energético europeo**

Los países europeos consumen menos energía que hace 10 años, lo que se debe principalmente al aumento en la eficiencia energética. También en los países europeos se depende menos de combustibles fósiles, gracias al aumento en el uso de energías renovables y a un consumo más eficiente. En la década de 2005-2015, la participación de las energías renovables en el consumo de energía de la Unión Europea prácticamente se duplicó, pasando del 9 % a cerca del 17 %. A pesar de que algunos países y sectores ya están orientando sus actuaciones hacia una energía limpia, hoy día los combustibles fósiles siguen siendo la fuente principal de energía en Europa. [7]

Sin embargo, desde 2014 a 2017 se ha producido un estancamiento en el descenso de producción de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles, lo cual puede observarse en la figura 1.2.

En esta figura se observa que, después de una bajada, se ha registrado un ligero aumento en la producción de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles (carbón, lignito, gas, petróleo) por tercer año consecutivo desde 2015. Por lo tanto, Europa podría entrar en un problema estructural ya que, si hay un aumento en el consumo de electricidad y el crecimiento de las energías renovables se mantiene en los niveles actuales, entonces la esperada disminución en el uso de combustibles fósiles y en las emisiones de gases de efecto invernadero podría no alcanzarse según lo previsto. [8] En la figura 1.3 se muestra el mix eléctrico en 2017 en Europa.

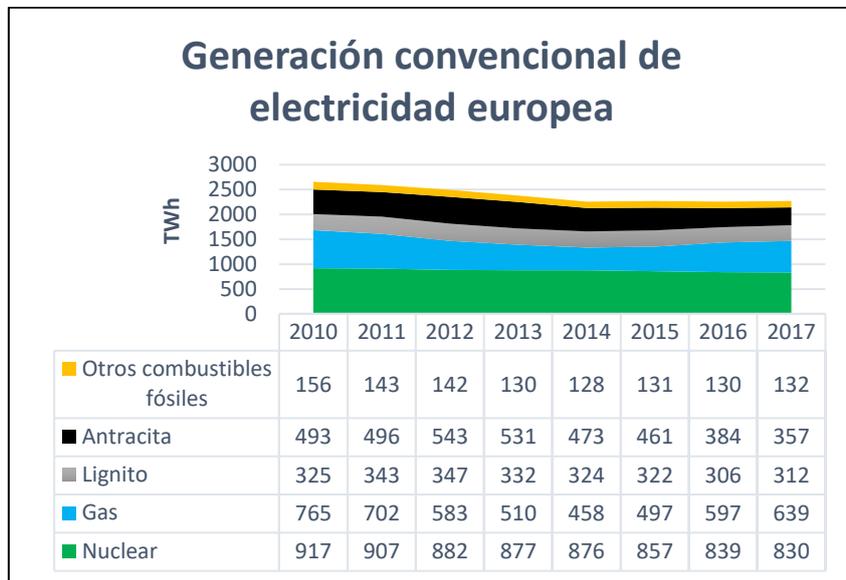


Figura 1.2. Generación de electricidad convencional [8]

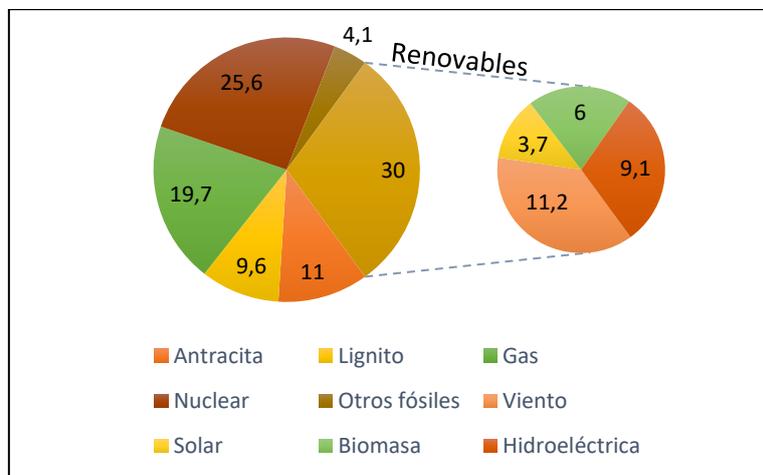
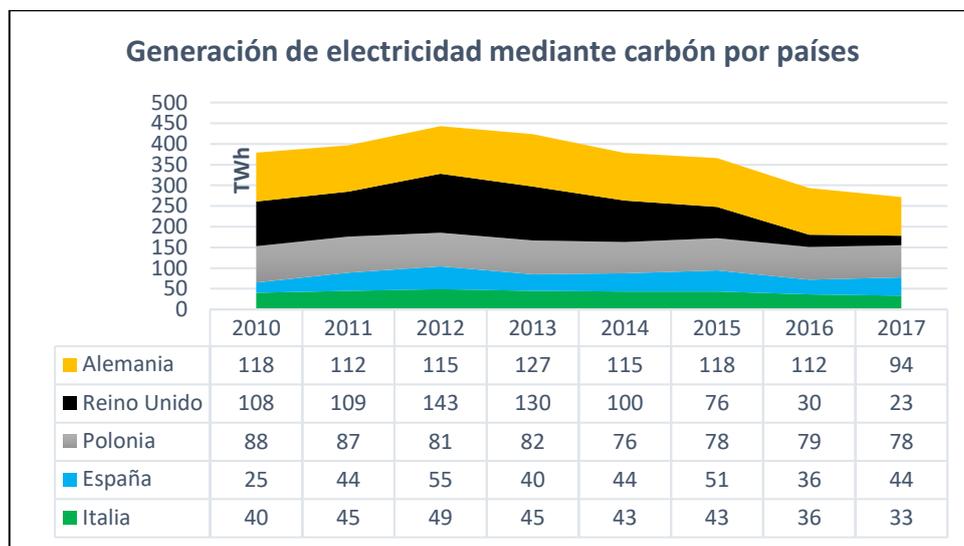


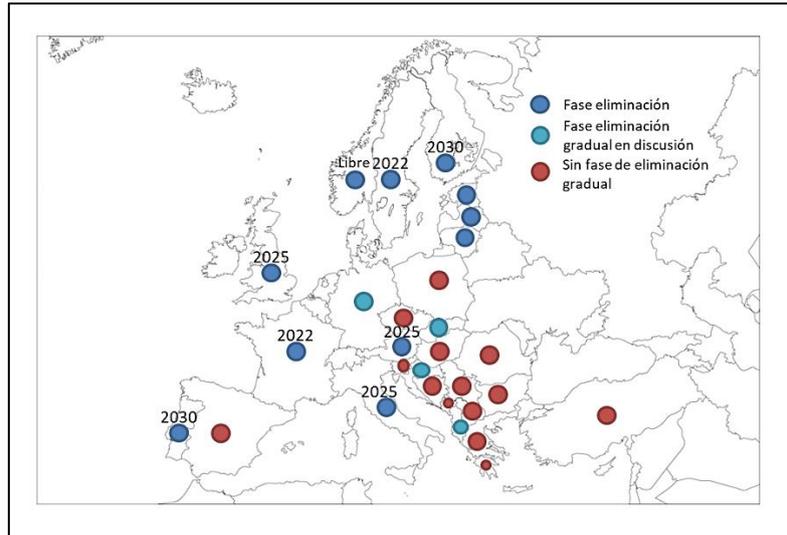
Figura 1.3. Mix de generación en Europa en 2017 [8]

Centrando la atención únicamente en la energía obtenida a partir de carbón, se observa una reducción de un 7% (27 TWh) en 2017. Esto sigue a una caída del 17% en 2016, y significa que la generación de carbón es ahora un 34% más baja que los niveles de 2012, como se muestra en la figura 1.4. La caída de 2017 se debió a un aumento en la generación con energía eólica: Alemania, el Reino Unido y los Países Bajos vieron caer su generación con carbón en 29 TWh, mientras que su generación eólica aumentó en 41 TWh. Sin embargo, en España y Portugal, se produjo una mayor generación de energía eléctrica con carbón, debido a la disminución importante de generación hidroeléctrica. [8]



*Figura 1.4. Generación de electricidad de carbón por países (incluida la división de los 5 principales países) [8]*

Como se ha indicado anteriormente, desde la cumbre de París en 2015 existe un acuerdo para la eliminación progresiva del uso de carbón. En este sentido, varios países se han comprometido a eliminar gradualmente la generación con carbón para 2030 o antes (figura 1.5). En 2017, los Países Bajos se comprometieron a retirar todas sus plantas de carbón para el año 2030 y a reemplazarlas con electricidad renovable, a pesar de que la mayoría de las plantas de carbón tienen actualmente solo dos o tres años. También en 2017, Italia se comprometió a cerrar sus plantas de carbón en 2025. Sin embargo, actualmente no está claro si se trata de un movimiento completo hacia las energías renovables o si podría llevar a un mayor papel para el gas. Portugal confirmó que aseguraría que no haya generación de carbón para el 2030. [8]



*Figura 1.5. Años de eliminación de carbón y capacidad operativa [8]*

En países como Alemania, su gobierno pretende reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 40% hasta 2020 y en un 80%-95% hasta 2050 en comparación con 1990. Para alcanzar este reto, el gobierno ha creado un concepto energético que describe una variedad de medidas e instrumentos para llevarlo a cabo. [9]

Estas medidas fundamentalmente consisten en una serie de pautas que pretenden conseguir un suministro de energía fiable, económico y asequible para el medio ambiente. Para ello se ha desarrollado una estrategia general a largo plazo con vistas al año 2050. Dadas las necesidades técnicas y económicas requeridas para este cambio, este plan pretende usar en este transcurso hacia las energías renovables, la energía nuclear como un puente para alcanzar este fin. [10]. Esto ha llevado a la continuación del cierre del mercado basado en generación de carbón en 2017. Debido a los bajos precios del mercado de energía y la disminución de la rentabilidad de los activos de carbón, en 2017 se eliminaron alrededor de tres gigavatios de capacidad. [8]

## 1.2. Panorama energético español

El consumo de energía primaria en España durante 2017 fue de 130.739 ktep (kilotonelada equivalente de petróleo) lo que supuso un aumento del 5,3% respecto al año anterior. Este crecimiento es debido principalmente a la disminución de la producción eléctrica con energía hidráulica que fue 48,8 % inferior a 2016. [11]

Por fuentes de energía, el consumo de carbón aumentó hasta los 12.821 ktep, lo que supuso un incremento del 18,7% con respecto a 2016. Los productos petrolíferos y el gas natural también aumentaron, hasta alcanzar unos consumos de 57.969 ktep y 27.274 ktep, representando un aumento respecto a 2016 del 5,9 % Y 8,9 %, respectivamente. Por su parte, las energías renovables redujeron su nivel de consumo hasta los 16.509 ktep, un 5,4% menos que en 2016.

Con respecto a la producción de energía eléctrica, en 2017 los ciclos combinados han continuado siendo los generadores de electricidad con mayor potencia instalada (25,7%), seguidos de la energía eólica (22,2%), las hidráulicas (19,3%), las térmicas de carbón (9,6%), las cogeneraciones y otras tecnologías (7,1%), las nucleares (6,9%) y las fotovoltaicas (4,6%). [11]

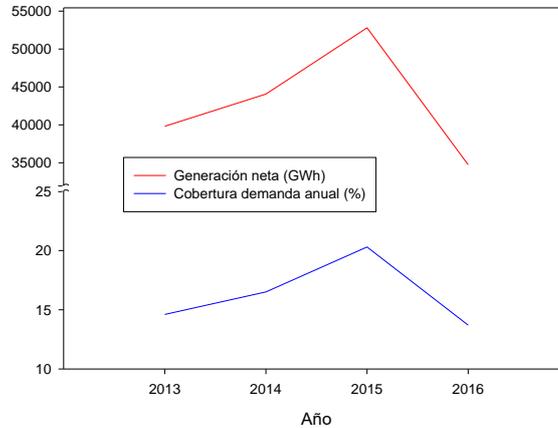
Además, la producción de carbón nacional aumentó en 2017 en torno a un 65,4% respecto a 2016, lo que se justifica mayoritariamente por una mayor participación del carbón en la generación eléctrica neta, pasando de un 14,2% en 2016 a un 17,1% en 2017. [11] En la figura 1.6 se muestra un avance de la potencia eléctrica instalada y la cobertura de la demanda eléctrica en la península por tipo de tecnología en 2018. [12]

Potencia eléctrica instalada a 31/12/2018 <b>98593 MW</b>	Nuclear	7,2 %	Eólica	23,4 %
	Carbón	9,7 %	Hidráulica	17,3 %
	Ciclo combinado	24,9 %	Solar fotovoltaica	4,5 %
	Cogeneración	5,8 %	Solar térmica	2,3 %
	Residuos no renovables	0,5 %	Residuos renovables	0,1 %
	Turbinación bombeo	3,4 %	Otras renovables	0,9 %
Cobertura de la demanda eléctrica 2018 <b>253495 MW</b>	Nuclear	20,6 %	Eólica	19,0 %
	Carbón	13,5 %	Hidráulica	13,2 %
	Ciclo combinado	10,2 %	Solar fotovoltaica	2,9 %
	Cogeneración	11,2 %	Solar térmica	1,7 %
	Residuos no renovables	0,9 %	Residuos renovables	1,4 %
	Turbinación bombeo	0,8 %	Otras renovables	0,3 %

Figura 1.6. Potencia eléctrica instalada y cobertura de la demanda eléctrica en la península en 2018 [13]

Como se observa, a pesar de ser el carbón la fuente de generación de energía más contaminante, sigue teniendo un papel significativo en la producción de electricidad en

España. Este combustible ha sido la única fuente que ha mostrado valores de generación neta y de cobertura de la demanda anual de energía en constante crecimiento durante el período 2013-2015 en la península, según datos de Red Eléctrica de España (REE) (figura 1.7). [14]



*Figura 1.7. Generación eléctrica con carbón y su cobertura de la demanda anual en el sistema eléctrico peninsular [14]*

Esto hace que la evaluación prospectiva de la modernización potencial de las centrales térmicas de carbón convencionales sea especialmente interesante, centrándose en su desempeño técnico-económico y ambiental. La idea de implementar remodelaciones en plantas de carbón, aunque exploratoria, se basa en noticias recientes. A finales de 2016, el antiguo Ministerio de Industria español recibió el interés de algunas empresas generadoras de energía de invertir en soluciones de adaptación para su instalación con el fin de cumplir con los requisitos de la Directiva Europea de Emisiones Industriales (IED) (2010/75 / UE) (Parlamento Europeo y Consejo Europeo, 2010). Los propietarios de plantas solicitaron tiempo adicional, lo que abre un período para modernizar o cerrar antes del 30 de junio de 2020. Además, existe un plan nacional resultante de otro reglamento de la UE (Decisión del Consejo 2010/787/UE) que obliga al cierre de minas de carbón no competitivas (Consejo de la Unión Europea, 2010). Por lo tanto, la generación de energía con carbón español desaparecerá. Sin embargo, las centrales eléctricas de carbón españolas podrían continuar operando, utilizando carbón importado y adaptándose a los nuevos límites de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y partículas en suspensión. [15]

Todas estas noticias apuntan al fin del uso del carbón para generar electricidad, ya que cada vez se esperan más restricciones sobre los contaminantes emitidos por este tipo de centrales térmicas, promoviéndose cada vez más la generación de energías limpias mediante técnicas de producción eléctrica renovables. Con estas previsiones de cierre y

desmantelamiento de las centrales térmicas, dentro de España se ha elaborado el siguiente mapa de la situación actual mostrado en la figura 1.8.

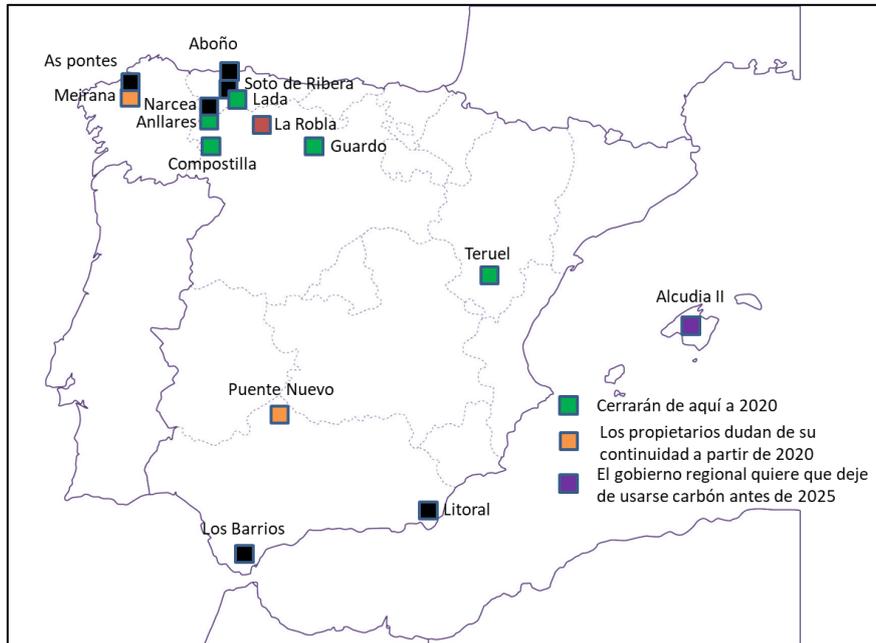


Figura 1.8. El futuro de las centrales térmicas en España [16]

Sin embargo, en España hay un gran número de centrales térmicas que no aparecen en el mapa mostrado en la figura 1.8 que, dada la nueva normativa, deberán cesar su actividad en un futuro, dejando en sus instalaciones grandes cantidades de carbón almacenado, cenizas y otros residuos cargados de metales pesados y que son considerados como un residuo peligroso para el medio ambiente. En la Tabla 1.1 se muestra un listado de todas las centrales térmicas de carbón españolas localizadas dentro de la Península Ibérica, así como de la tecnología de producción que emplean, potencia generada y compañía a la que pertenecen. Nótese como todas aquellas centrales de tipo convencional han sido cerradas con fecha límite del 30 de Junio de 2020.

Tabla 1.1. Centrales térmicas del territorio peninsular español (actualizado 05/07/20) [17]

Nombre	Estado actual	Tipo	Potencia	Propietario
Los Barrios (Cádiz)	Cerrada	Convencional	567 MW	Viesgo
Puente Nuevo (Córdoba)	Cerrada	Convencional	324 MW	Viesgo
Cristóbal Colón (Huelva)	Cerrada	Ciclo combinado	400 MW	Endesa

<b>Nombre</b>	<b>Estado actual</b>	<b>Tipo</b>	<b>Potencia</b>	<b>Propietario</b>
Campanillas (Málaga)	Operativa	Ciclo combinado	400 MW	Gas Natural Fenosa
Litoral de Almería (Carboneras, Almería)	Cerrada	Convencional	1159 MW	Endesa
Bahía de Algeciras (Cádiz)	Operativa	Ciclo combinado	800 MW	Repsol
Campo de Gibraltar (Cádiz)	Operativa	Ciclo combinado	789 MW	Gas natural Fenosa/ CEPSA
San Roque (Cádiz)	Operativa	Ciclo combinado	800 MW	Endesa/ Gas natural Fenosa
Arcos de la Frontera (Cádiz)	Operativa	Ciclo combinado	1613 MW	Iberdrola
Palos de la Frontera (Huelva)	Operativa	Ciclo combinado	1200 MW	Gas natural Fenosa
Andorra (Teruel)	Cerrada	Convencional	1101 MW	Endesa
Castelnou Energía (Teruel)	Operativa	Ciclo combinado	790 MW	Engie
Escatrón (Zaragoza)	Operativa	Ciclo combinado	804 MW	Repsol
Escatrón Peaker (Zaragoza)	Operativa	Ciclo combinado	285 MW	IGNIS
Aboño (Asturias)	Operativa (con planes de conversión a gas)	Convencional	921 MW	HC Energía
Lada (Asturias)	Cierre en 2020	Convencional	515 MW	Iberdrola
La Pereda (Asturias)	Operativa	Lecho fluido	50 MW	Hunosa
Narcea (Asturias)	Cerrada	Convencional	586 MW	Gas Natural Fenosa
Soto de Ribera (Asturias)	Operativa	Mixta	1481 MW	HC Energía
Compostilla II (León)	Cerrada	Convencional	1199 MW	Endesa
La Robla (León)	Cerrada	Convencional	655 MW	Gas Natural Fenosa
Velilla (Palencia)	Cerrada	Convencional	515 MW	Iberdrola
Aceca (Toledo)	Operativa	Mixta	1430 MW	Iberdrola/Gas Natural Fenosa
Puerto de Barcelona (Barcelona)	Operativa	Ciclo combinado	850 MW	Gas Natural Fenosa
Besós V (Barcelona)	Operativa	Ciclo combinado	873 MW	Endesa
Besós (Barcelona)	Operativa	Ciclo combinado	800 MW	Gas Natural Fenosa/Endesa

<b>Nombre</b>	<b>Estado actual</b>	<b>Tipo</b>	<b>Potencia</b>	<b>Propietario</b>
Tarragona	Cerrada	Ciclo combinado	410 MW	Viesgo
Tarragona Power (Tarragona)	Operativa	Ciclo combinado	424 MW	Iberdrola
Plana del Vent (Tarragona)	Operativa	Ciclo combinado	800 MW	Alpiq
Meirama (La Coruña)	Cerrada	Convencional	563 MW	Gas Natural Fenosa
As Pontes (Puentes de García Rodríguez; La Coruña)	Cerrada	Mixta	2318 MW	Endesa
Sabón (La Coruña)	Cerrada	Ciclo Combinado	400 MW	Gas Natural Fenosa
GDF Suez Cartagena Energía (Murcia)	Operativa	Ciclo combinado	1200 MW	AES/GDF Suez
Central térmica de Escombreras (Murcia)	Cerrada	Ciclo combinado	831 MW	Iberdrola
Cartagena-Gas Natural (Murcia)	Operativa	Ciclo combinado	1200 MW	Gas Natural Fenosa
Castejón 1 (Navarra)	Operativa	Ciclo combinado	842 MW	HC Energía
Castejón 2 (Navarra)	Operativa	Ciclo combinado	386 MW	Iberdrola
Bahía de Bizkaia Electricidad (Vizcaya)	Operativa	Ciclo combinado	795 MW	EVE/BP
Boroa (Vizcaya)	Operativa	Ciclo combinado	755 MW	ESB Co./Osaka Gas
Santurce (Vizcaya)	Operativa	Ciclo combinado	402 MW	Iberdrola
Arrúbal (La Rioja)	Operativa	Ciclo combinado	800 MW	ContourGlobal
Castellón	Operativa	Ciclo combinado	1650 MW	Iberdrola
Sagunto (Valencia)	Operativa	Ciclo combinado	1200 MW	Gas Natural Fenosa

Además de las centrales térmicas mencionadas en la Tabla 1.1, ya se ha dado el cierre de algunas centrales que empleaban el carbón como combustible para la generación de electricidad. Un claro ejemplo de esto se encuentra en Puertollano, con la Central de Gasificación de Carbón de Elcogas, S.A. la cual comenzó su desmantelamiento en mayo de 2017, dejando un residuo mezcla de escorias, cenizas volantes y carbón en su parque de

carbones de 20.000 toneladas, considerado como un residuo peligroso que debe ser tratado previamente a su depósito en vertedero. Cabe pensar por ello, que este problema puede presentarse en el resto de centrales térmicas que operan con carbón como combustible y que están cerradas o en fase de cierre en la actualidad.

En este contexto se enmarca el trabajo desarrollado en la presente Tesis Doctoral, cuyo objetivo es caracterizar, valorizar e inertizar el residuo procedente del desmantelamiento de plantas de producción de energía eléctrica que utilizan carbón como combustible, dando solución a un problema que ya existe en la actualidad y que puede ser de mayor interés en un futuro cercano. Además, la investigación llevada a cabo en esta Tesis Doctoral puede ser extendida a otro tipo de residuos de naturaleza similar.

## **2. Clasificación de los residuos**

La Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos (derogada por la actual Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados) estableció el régimen jurídico básico aplicable a los residuos en España y, en tal sentido, habilitó al gobierno para publicar una serie de medidas adoptadas por las instituciones comunitarias mediante diversas decisiones, como es el caso de las operaciones de valorización y eliminación y de las listas europeas sobre residuos.

Así, en la ley se establece que se publicará la lista de operaciones de valorización y eliminación de residuos, aprobada mediante la Decisión 96/350/CE, lo que se llevó a cabo en España con la publicación de la Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de éstos. Es en el anejo 1 de esta Orden donde resultan tales operaciones con aplicación a todo tipo de residuos y permite una correcta aplicación de los propios conceptos de "valorización" y "eliminación", de acuerdo con lo establecido en la Ley.

Del mismo modo, se facultó al Ministerio de Medio Ambiente para publicar el Catálogo Europeo de Residuos (CER) y la Lista de Residuos Peligrosos, aprobados, respectivamente, por la Decisión 2000/532/CE, de la Comisión, de 3 de mayo (posteriormente modificada por las Decisiones de la Comisión, 2001/118/CE, de 16 de enero y 2001/119, de 22 de enero y por la Decisión del Consejo, 2001/573, de 23 de julio) mediante la que se aprueba la Lista Europea de Residuos, lo que se realizó en la misma orden (MAM/304/2002, de 8 de febrero ) por tanto, la mencionada Lista Europea de Residuos se encuentra en el Anejo 2, de acuerdo con la habilitación anteriormente mencionada.

Por lo que se refiere a la propia consideración de los residuos como peligrosos, en la Ley se establece que tendrán tal condición los que hayan sido calificados como peligrosos por la normativa comunitaria, se identifican a los residuos que tienen tal calificación en la Lista Europea de Residuos y establece los mecanismos pertinentes que resultan de aplicación para proceder a tal identificación.

Así, el Anejo 1 de la Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero relaciona todas las operaciones de valorización y eliminación de los residuos:

#### PARTE A. OPERACIONES DE ELIMINACIÓN

D1 Depósito sobre el suelo o en su interior (por ejemplo, vertido, etc.).

D2 Tratamiento en medio terrestre (por ejemplo, biodegradación de residuos líquidos o lodos en el suelo, etc.).

D3 Inyección en profundidad (por ejemplo, inyección de residuos bombeables en pozos, minas de sal, fallas geológicas naturales, etc.).

D4 Embalse superficial (por ejemplo, vertido de residuos líquidos o lodos en pozos, estanques o lagunas, etc.).

D5 Vertido en lugares especialmente diseñados (por ejemplo, colocación en celdas estancas separadas, recubiertas y aisladas entre sí y el medio ambiente, etc.).

D6 Vertido en el medio acuático, salvo en el mar.

D7 Vertido en el mar, incluida la inserción en el lecho marino.

D8 Tratamiento biológico no especificado en otro apartado del presente anejo y que dé como resultado compuestos o mezclas que se eliminen mediante alguno de los procedimientos enumerados entre D1 y D12.

D9 Tratamiento fisicoquímico no especificado en otro apartado del presente anejo y que dé como resultado compuestos o mezclas que se eliminen mediante uno de los procedimientos enumerados entre D1 y D12 (por ejemplo, evaporación, secado, calcinación, etc.).

D10 Incineración en tierra.

D11 Incineración en el mar.

D12 Depósito permanente (por ejemplo, colocación de contenedores en una mina, etc.).

D13 Combinación o mezcla previa a cualquiera de las operaciones enumeradas entre D1 y D12.

D14 Reenvasado previo a cualquiera de las operaciones enumeradas entre D1 y D13.

D15 Almacenamiento previo a cualquiera de las operaciones enumeradas entre D1 y D14 (con exclusión del almacenamiento temporal previo a la recogida en el lugar de producción).

#### PARTE B. OPERACIONES DE VALORIZACIÓN

R1 Utilización principal como combustible o como otro medio de generar energía.

R2 Recuperación o regeneración de disolventes.

R3 Reciclado o recuperación de sustancias orgánicas que no se utilizan como disolventes (incluidas las operaciones de formación de abono y otras transformaciones biológicas).

R4 Reciclado o recuperación de metales y de compuestos metálicos.

R5 Reciclado o recuperación de otras materias inorgánicas.

R6 Regeneración de ácidos o de bases.

R7 Recuperación de componentes utilizados para reducir la contaminación.

R8 Recuperación de componentes procedentes de catalizadores.

R9 Regeneración u otro nuevo empleo de aceites.

R10 Tratamiento de suelos, produciendo un beneficio a la agricultura o una mejora ecológica de los mismos.

R11 Utilización de residuos obtenidos a partir de cualquiera de las operaciones enumeradas entre R1 y R10.

R12 Intercambio de residuos para someterlos a cualquiera de las operaciones enumeradas entre R1 y R11.

R13 Acumulación de residuos para someterlos a cualquiera de las operaciones enumeradas entre R1 y R12 (con exclusión del almacenamiento temporal previo a la recogida en el lugar de la producción).

Por otra parte, el Anejo 2 incluye las características por las que se considera que un residuo sea peligroso y publica la codificación necesaria para todos los residuos resumido en

20 capítulos atendiendo a la procedencia de los mismos. Los diferentes tipos de residuos de la lista se clasifican mediante códigos de seis cifras para los residuos, y de cuatro y dos cifras para los subcapítulos y capítulos respectivamente. Para localizar un residuo en la lista se deberá proceder de la manera siguiente:

Localizar la fuente que genera el residuo en los capítulos 01 a 12 ó 17 a 20 y buscar el código apropiado de seis cifras para el residuo (excluidos los códigos finalizados en 99 de dichos capítulos). Nótese que algunas unidades de producción específicas pueden necesitar varios capítulos para clasificar sus actividades: por ejemplo, un fabricante de automóviles puede encontrar sus residuos en los capítulos 12 (residuos del moldeo y del tratamiento de superficie de metales y plásticos), 11 (residuos inorgánicos que contienen metales procedentes del tratamiento y del recubrimiento de metales) y 08 (residuos de la utilización de revestimientos), dependiendo de las diferentes fases del proceso de fabricación. Si no se encuentra ningún código de residuo apropiado en los capítulos 01 a 12 ó 17 a 20, se deberán consultar los capítulos 13, 14 y 15 para localizar el residuo. Si el residuo no se encuentra en ninguno de estos códigos, habrá que dirigirse al capítulo 16. Si tampoco se encuentra en el capítulo 16, se deberá utilizar el código 99 (residuos no especificados en otra categoría) en la parte de la lista que corresponde a la actividad identificada en el primer paso.

Los residuos que aparecen en la lista señalados con un asterisco (\*) se consideran residuos peligrosos de conformidad con la normativa comunitaria.

Finalmente, en el Real Decreto 952/1997, de 20 de junio, por el que se modifica el Real Decreto 833/1988, de 20 de julio, que aprueba el Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, se publicó la lista de residuos peligrosos aprobada por las instituciones comunitarias.

Esta disposición obliga al etiquetado y a la correcta codificación de los residuos tóxicos y peligrosos, así, el artículo 14 indica:

1. Los recipientes o envases que contengan residuos tóxicos y peligrosos deberán estar etiquetados de forma clara, legible e indeleble, al menos en la lengua española oficial del Estado.
2. En la etiqueta deberá figurar:
  - a) El código de identificación de los residuos que contiene, según el sistema de identificación que se describe en el anexo 1.

- b) Nombre, dirección y teléfono del titular de los residuos.
- c) Fechas de envasado.
- d) La naturaleza de los riesgos que presentan los residuos.

3. Para indicar la naturaleza de los riesgos deberán usarse en los envases los pictogramas normalizados.”

El anexo 1 al que se refiere el apartado 2 a) es un Sistema de identificación de residuos tóxicos y peligrosos.

El sistema para la identificación de los residuos tóxicos y peligrosos consiste en la utilización de un conjunto de códigos al objeto de poder disponer de una serie de informaciones que permitan en todo momento la identificación de los residuos. Estas informaciones se completan con las contenidas en las declaraciones del residuo correspondiente.

En las siete tablas que se adjuntan en el anexo figuran los códigos numerados que, utilizados en conjunto, proporcionan la forma de caracterizar e identificar los residuos, y que facilitan, por tanto, el control de los mismos desde que son producidos hasta su adecuado destino final. Se trata de conocer las características potencialmente peligrosas (H), la actividad (A) y proceso (B) que los ha producido, la razón de la necesidad de que sean gestionados (Q), el tipo genérico al que pertenecen (L, P, S, G), cómo son gestionados (D/R) y sus principales constituyentes (C).

Las instrucciones para la utilización del código de identificación de residuos peligrosos son las siguientes:

1. Se escogerá la razón principal por la que los residuos han de ser gestionados, seleccionando de la tabla 1 (código Q) una única designación que defina, de la forma más apropiada y específica, y se anotará el código Q seguido de la clave numérica correspondiente.
2. Se indicará la operación de gestión prevista para el residuo, seleccionando entre las posibilidades contempladas en el apartado 2.A de la tabla 2, utilizando el código D, o en el apartado 2.B de la misma tabla, utilizando el código R. Por ejemplo, si va a eliminarse el residuo en depósito de seguridad, se anotará D5; si es una regeneración de disolventes, se anotará R2.
3. Consultar la tabla 3 y elegir uno o varios de los códigos del 1 al 40 para identificar los tipos genéricos de residuos peligrosos. La designación de residuos como residuos peligrosos

dependerá de la presencia en los residuos de uno o varios de los constituyentes enumerados en la tabla 4.

4. Si los residuos corresponden a una categoría o varias de la tabla 3, se elegirá la letra que caracteriza el estado físico que describe lo mejor posible los residuos «L», para líquido; «P», para lodo; «S», para sólido; «G», para gas licuado o comprimido.

5. Se anotará el código correspondiente a los residuos que se compone de la letra L, P, S, G, seguida del número o números de código, separados entre sí por una línea oblicua (/).

6. Los residuos podrán ser clasificados como peligrosos si, y sólo si contiene, uno cualquiera de los constituyentes enumerados en la tabla 4 y presentan, a su vez, una cualquiera de las características de la tabla 5.

7. Se elegirán los constituyentes que dan al residuo su carácter de peligrosidad utilizando la tabla 4 (código C). Si contiene más de un componente, se anotarán a continuación del código C las claves numéricas correspondientes, en orden de peligrosidad decreciente y separadas por una línea oblicua. Esta estimación, se supone, en principio cualitativa y siempre al buen criterio del productor. Por ejemplo, si se trata de residuos conteniendo plomo y ácido sulfúrico (batería de coche) se anotaría C23/18.

8. Determinada la naturaleza de los residuos, se elegirá entre las características de la tabla 5. Se seleccionará una de las características más importantes o, como máximo, dos, y se anotará el código H seguido de la clave o claves numéricas, separadas por una línea oblicua, por ejemplo, si se trata de un residuo tóxico y corrosivo se utilizará H 6/8.

9. Si los residuos constituyen residuos peligrosos, se señalará el código o códigos de la tabla 5 aplicables, pudiendo aplicarse más de una característica. Si este es el caso, las características de los residuos deberán ser enumeradas como se indicó anteriormente por orden de peligrosidad decreciente, a juicio del productor, y separadas por una línea oblicua.

10. Si los residuos constituyen residuos peligrosos, se elegirá la actividad generadora de los mismos, de acuerdo con la tabla 6. Se trata de determinar de manera específica la actividad económica en la que se encuentra clasificado el productor, en relación con la Clasificación Nacional de Actividades Empresariales (CNAE) a través del código A.

11. Si los residuos constituyen residuos peligrosos, se elegirá el proceso productivo donde se generen los mismos de entre los incluidos en la tabla 7. Se trata de determinar, de manera específica, el proceso u operación unitaria que genera los residuos, es decir, su origen real, y

no el producto final por el que se clasifica la fábrica o empresa (código A de la tabla 6). Se elegirá el proceso más específico aplicable de los relacionados dentro del apartado «General» o el correspondiente a la actividad entendida en sentido genérico.

12. No todas las actividades industriales se encuentran desagregadas en procesos en la tabla 7 a las actividades no desagregadas y que generen residuos en procesos que no se puedan identificar correctamente dentro del apartado «General» de la tabla 7, se les atribuirá la cifra «O» en el código B, quedando definidas por el código A.

13. El orden de identificación de los residuos será el siguiente:

Q-//L. P, S, G, -//C -//H -//A -//B –

### 3. Generación de residuos

El desecho o residuo, definido por el Artículo 3 de la Directiva 2008/98/CE como "cualquier sustancia u objeto que el titular descarta o pretende o debe desechar", puede representar una gran pérdida de recursos en forma de materias primas o fuentes de energía. Además, la gestión y eliminación de residuos puede tener graves impactos ambientales. Los vertederos, por ejemplo, ocupan espacio en la tierra y pueden causar contaminación del aire, agua y suelo, mientras que la incineración puede generar emisiones de contaminantes del aire.

Las políticas de gestión de residuos de la UE, por lo tanto, tienen como objetivo reducir los impactos ambientales y sanitarios de los residuos y mejorar la eficiencia de los recursos. El objetivo a largo plazo de estas políticas es reducir la cantidad de desechos generados y, cuando la generación de desechos es inevitable, promoverlos como un recurso y lograr mayores niveles de reciclaje y la eliminación segura de los desechos.

En 2016 la generación de residuos en la UE por todas las actividades económicas y las actividades domésticas fue de 2538 millones de toneladas [18]. Como resulta lógico, la cantidad de residuos que se generan depende de la cantidad de población y la economía del país. Así, salvo algunas excepciones como Bulgaria, Rumanía o Italia, los países más pequeños generan menos residuos y los más grandes son los mayores generadores.

Con respecto a la generación de residuos por actividad económica (figura 1.9), se observa que el sector de la construcción con un 34,4 % es el sector que más residuos genera, seguido del sector de la minería con un 25,3 %. En el caso de la energía, este sector contribuye con un 3 % de la generación de residuos. [18]

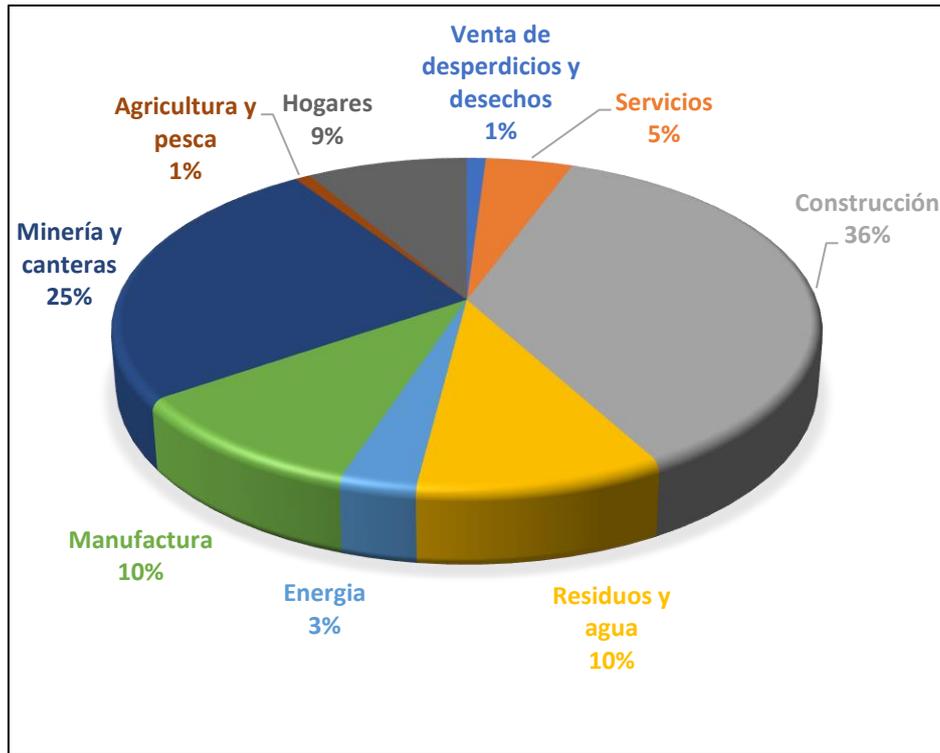


Figura 1.9. Generación de residuos en función de actividades económicas y hogares en 2016 [18]

Dentro de los distintos tipos de residuos, los considerados como peligrosos tienen una especial atención por su potencial efecto sobre la salud humana y sobre el medio ambiente. En 2016 del total de residuos generados en la UE, aproximadamente 100 millones de toneladas fueron peligrosos. [18]

En lo que respecta al tratamiento, en 2016 en la Unión Europea se trataron 2312 millones de toneladas de residuos. En la figura 1.10 se muestra la evolución en la UE del tratamiento de los residuos.

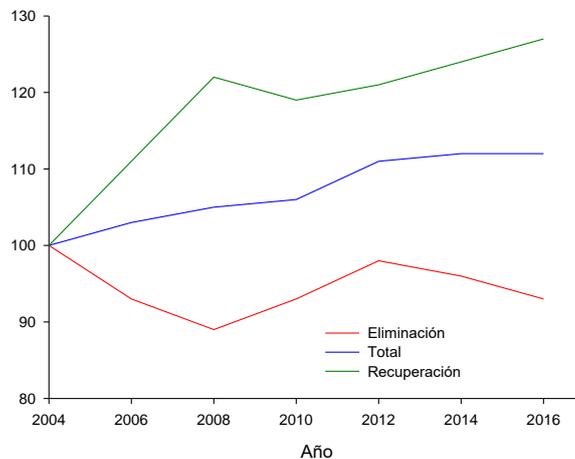


Figura 1.10. Evolución del tratamiento de residuos en la UE, 2004-2016 (Índice 2004=100) [18]

Como se observa, algo más de la mitad de los residuos generados fueron tratados en operaciones de recuperación (reciclado (37,8%), relleno (9,9%) y recuperación de energía (5,6%)). El resto de los residuos fueron llevados a vertedero (38,8%), incinerados sin recuperación de energía (1%) o depositados de otra manera (7%). En lo que respecta particularmente a los residuos peligrosos, en 2016 se trataron 76,8 millones de toneladas. De éstos, aproximadamente el 34% fue depositado en vertedero, es decir sobre el terreno, en su interior o en el medio acuático. El 5,9% fue incinerado sin recuperación de energía y la recuperación de energía fue el tratamiento más usado (7,7%). En general, algo más de un tercio de los residuos peligrosos fue valorizado. [18]

Las actuaciones en materia de gestión de residuos de la UE aspiran a minimizar el impacto sobre la salud y sobre el medio ambiente y aumentar la eficiencia de los recursos. El objetivo a largo plazo es que Europa sea una sociedad que recicle, utilizando los residuos inevitables como recursos, aumentando los niveles de reciclado y disminuyendo la utilización de recursos naturales. La gestión de los residuos es clave para garantizar el crecimiento de la sociedad y el uso adecuado de los recursos.

El programa de acción de la UE en materia de medio ambiente establece una serie de objetivos entre los que se encuentran los siguientes: [18]

- Reducir la generación de residuos.
- Aumentar el reciclado y la reutilización.
- Limitar la incineración a los materiales no reciclables.
- Limitar el uso de vertederos a residuos no reciclables y no recuperables.
- Garantizar la plena aplicación de los objetivos de la política de residuos en todos los Estados miembros de la UE.

En cuanto a la generación de residuos en España, en 2017 se generaron 132,1 millones de toneladas de residuos, de los que 3,2 millones corresponden a peligrosos y 69,1 millones de toneladas son residuos de minería [19]. Los sectores que más residuos generaron fueron el industrial (incluida la generación de energía y la minería) y la construcción. Los datos correspondientes a 2017 se muestran en la figura 1.11.

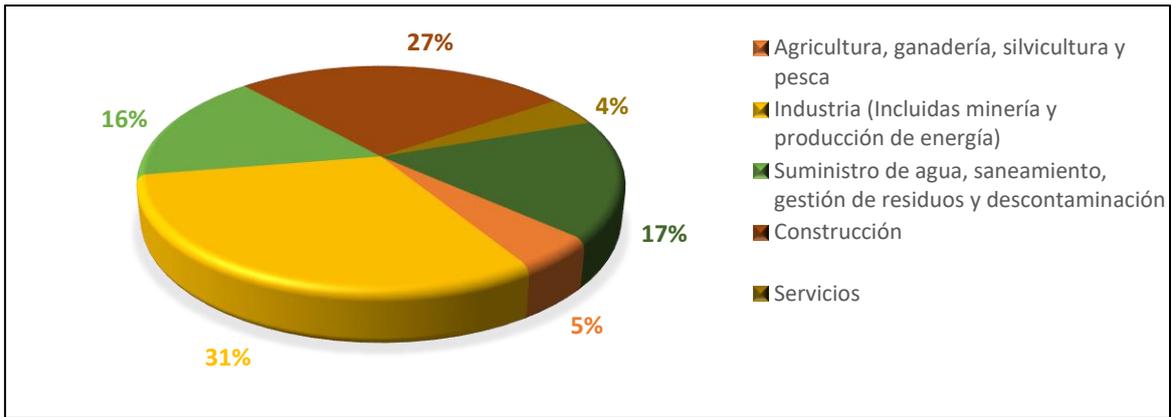


Figura 1.11. Residuos generados en España en 2017 por sectores de actividad. Fuente Estadísticas sobre generación de residuos [19]

En España, en 2017 de todos los residuos generados se trataron 115 millones de toneladas, el 53,9% acabó en vertedero, el 38,9% se recicló, el 3,7% se utilizó en operaciones de relleno y el 3,5% se llevó a incineración. Dentro de los reciclados, los que mayor tasa de reciclaje tuvieron fueron los residuos minerales y los metálicos.

En la presente Tesis Doctoral se plantea la valorización de residuos procedentes de centrales de producción de energía eléctrica que usan carbón como combustible. Estos residuos considerados como peligrosos estarían dentro del sector industrial que aparece en la figura 11, junto con minería. A continuación, se va a analizar con más detalle los distintos tipos de instalaciones que usan carbón como combustible para generación de energía y los residuos asociados a cada una de estas instalaciones.

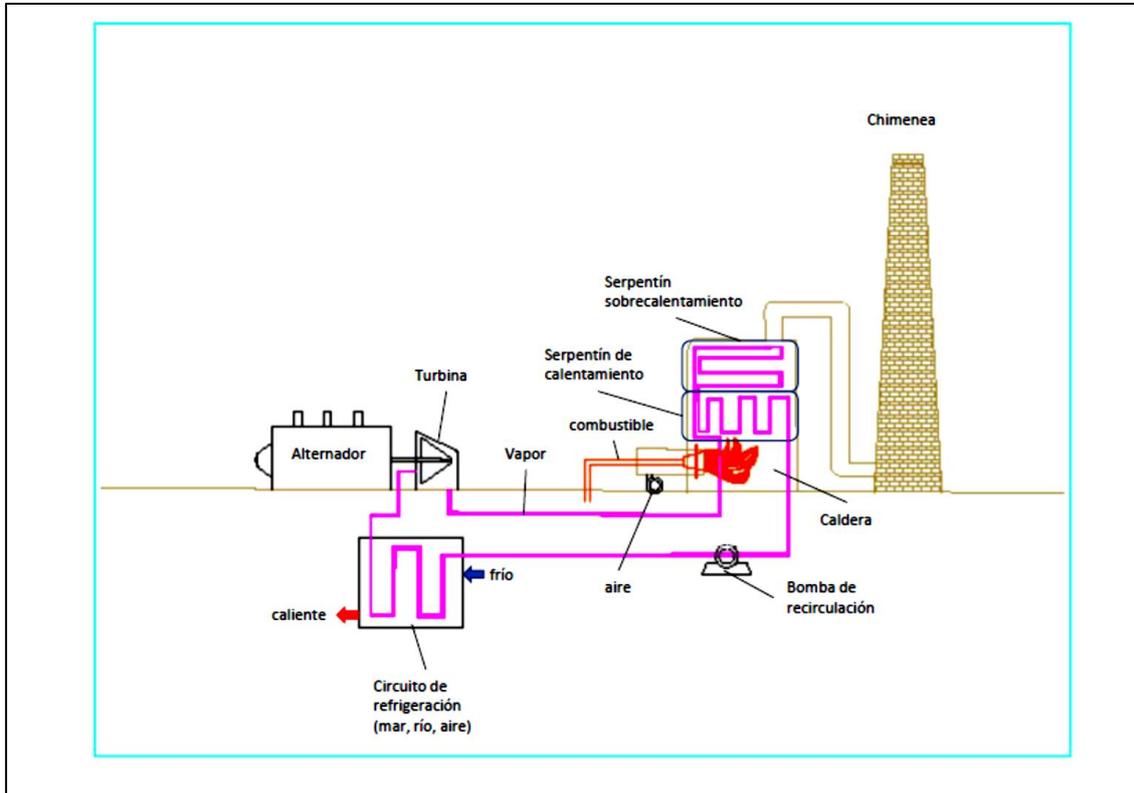
## 4. Tipología de centrales térmicas

En este apartado se hace una comparativa de los distintos tipos de tecnologías existentes dentro del territorio nacional español, para la producción de energía eléctrica mediante el empleo de carbón como combustible. Se pretende hacer un análisis de la tipología de residuos generados en cada una de ellas, así como una cuantificación de éstos para tratar con más detalle este problema ambiental.

### 4.1. Central térmica de ciclo convencional

En este tipo de centrales se usa un combustible fósil y agua como fluido portador de energía. En este proceso se bombea agua líquida a una caldera donde se calienta hasta que pasa a estado vapor. En la mayoría de los casos se emplea carbón pulverizado como combustible.

El vapor a alta presión y temperatura generado se lleva a una turbina donde, la energía contenida en el vapor se utiliza para impulsar los álabes produciendo un movimiento rotatorio de los mismos. Estos álabes están conectados a un alternador capaz de convertir esta energía mecánica en energía eléctrica. En la figura 1.12 se muestra el diagrama de funcionamiento de una central termoeléctrica de ciclo convencional.



*Figura 1.12. Diagrama de una central térmica de carbón de ciclo convencional [20]*

#### 4.1.1. Residuos sólidos generados

La combustión del carbón en el proceso de generación de energía eléctrica produce fundamentalmente dos tipos de contaminantes sólidos. Éstos son las cenizas volantes, contenidas de manera suspendida en los gases de combustión y que son recogidas por algún sistema mecánico o por precipitación electrostática y las cenizas o escoria que caen en el fondo del hogar por gravedad y que se diferencian de las primeras principalmente por el tamaño de partícula, además de su composición. En este proceso normalmente la producción de cenizas volantes supera a las cenizas de fondo alcanzando valores de hasta un 80% del total de cenizas generadas en una central. [21]

Estos residuos sólidos están compuestos en general por un 70% o más de material vítreo de aluminosilicatos, el cual le confiere al material unas propiedades que potencian su utilización en obras de ingeniería civil o como rellenos inertes en minería. También se utiliza

como adsorbentes, o su valorización para la extracción de elementos como Al, Fe, Si, Ge, Ga, V o Ni y como aditivos en suelos. [21] [22] [23] [24] [25]

Sin embargo, la composición de las escorias y las cenizas volantes puede variar en función de la procedencia. De este modo, se encuentran cenizas volantes con un alto contenido en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre el 80-87% en aquellas procedentes de las centrales de Soto de Ribera, Acid, Espiel, Montfalcone o Puertollano, y otras, como la de Lignite, con un contenido en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de un 46% debido al alto contenido en CaO y MgO que presentan (27 y 4% respectivamente). [26]

Al igual que la composición del material residual producido en este tipo de centrales termoeléctricas, el volumen de residuo generado vendrá en función de la potencia producida, siendo necesaria más cantidad de combustible (carbón) con la consiguiente mayor generación de escorias y cenizas volantes a medida que aumenta la energía producida.

#### **4.2. Central térmica de ciclo combinado**

A diferencia de las centrales térmicas de ciclo convencional, en las de ciclo combinado coexisten dos ciclos termodinámicos para la generación de energía. Así, en uno de los ciclos se aprovecha la energía de los gases producto de la combustión de un combustible fósil, mientras que en el otro ciclo se emplea vapor de agua.

Para ello primero se alimenta aire (previamente comprimido mediante un compresor) y el combustible a la cámara de combustión. Esta reacción exotérmica genera un gas caliente a alta presión que se hace pasar a través de una turbina de gas conectada a un alternador. A la salida de la turbina, estos gases aún calientes se aprovechan para calentar agua que pasa a estado vapor a alta presión y temperatura en un recuperador de calor. Este vapor se hace pasar a través de una segunda turbina que está conectada a su vez a otro alternador, de forma que ambos generan energía eléctrica. En la figura 1.13 se muestra un diagrama de funcionamiento de este tipo de central térmica.

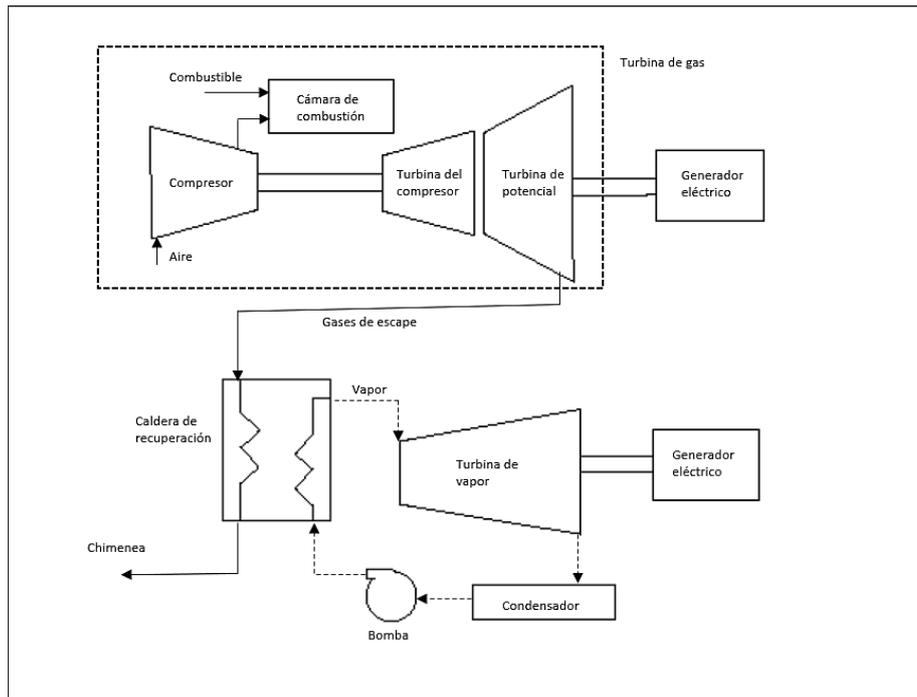


Figura 1.13. Esquema de funcionamiento de una central de ciclo combinado [27]

#### 4.2.1. Residuos sólidos generados

En cuanto a los residuos sólidos generados en este tipo de centrales, se debe atender al tipo de combustible utilizado. Estas instalaciones en su mayoría son abastecidas por gas natural o, en menos casos, con diésel como combustible. Por tanto, no se generarán residuos sólidos como cenizas o escorias en este caso.

Sin embargo, hay centrales de ciclo combinado que pueden funcionar con carbón gasificado como combustible con unos rendimientos elevados. No obstante, estos combustibles presentan más limitaciones en el funcionamiento en este tipo de instalaciones, por lo que, su uso estaría justificado sólo en caso de disponer de una fuente accesible de alguno de estos combustibles. Es decir, que la instalación se encuentre muy próxima a una fuente de carbón (en el caso de interés para este estudio) que repercuta notablemente en el coste de operación al ahorrarse el transporte de combustible. Aun así, en este caso, los residuos sólidos generados son despreciables. [28] [29]

### 4.3. Central térmica mixta

Se entienden por centrales térmicas mixtas aquellas que en su producción de energía eléctrica combinan los dos ciclos mencionados anteriormente, es decir, presentan grupos térmicos que funcionan mediante ciclo convencional y grupos mediante ciclo combinado. En

España, un ejemplo de este tipo de central es la Central Térmica de Soto de Ribera. En concreto esta instalación consta de 3 grupos de 361 MW de potencia instalada, que utiliza carbón como combustible y 2 grupos de ciclo combinado que utilizan gas natural como combustible.

En este caso, los residuos generados serían los mismos que los comentados en los apartados 4.1 y 4.2.

#### **4.4. Central de lecho fluidizado**

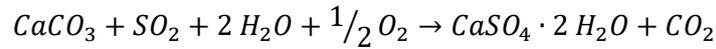
Esta tecnología implementada en las centrales eléctricas permite a las mismas el uso de unos combustibles de peor calidad o menor poder calorífico, como puedan ser algunos tipos de carbón (turba, lignito o hulla con porcentajes de 50 a 55%, 55 a 75% y 75 a 90% de carbono respectivamente) o biomasa. Además, mediante esta técnica de combustión se consigue un mayor rendimiento del combustible y una mejor transferencia del calor producido en la combustión.

El fenómeno de fluidización se produce cuando una partícula sólida toma contacto con un fluido (aire en el caso de la combustión), de modo que las partículas sólidas se encuentran suspendidas en él. De esta forma, el conjunto sólido/fluido se comporta como un fluido, lo que otorga el nombre a esta técnica. [30]

Las centrales térmicas que emplean esta tecnología están basadas en este principio de fluidización, produciéndose este proceso de combustión en las calderas de forma controlada. Dentro de este tipo de centrales se encuentran las de tecnología de lecho fluidizado simple, burbujeante, circulante y lecho fluidizado a presión o presurizado. [30]. Los lechos fluidizados burbujeantes y circulantes ocurren a presión atmosférica, pero a distinta velocidad (la velocidad es menor en el burbujeante), mientras que los lechos fluidizados a presión ocurren a una presión distinta a la atmosférica. [30]

El funcionamiento de la central es similar a una central a carbón pulverizado, pero se diferencia en el proceso que ocurre en la caldera, siendo aquí donde ofrece su gran ventaja, ya que permite alimentar a la caldera una mezcla de carbón y caliza, además del aire primario y secundario. De esta forma, durante los procesos paralelos de combustión y de sulfatación que ocurren en la caldera, donde se produce dióxido de azufre, inmediatamente actúa la caliza sobre este último compuesto produciendo yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). De esta forma, se impide se liberen a la atmósfera estos dióxidos de azufre. [30]

Este proceso de desulfuración en húmedo aprovecha el agua generada durante la combustión y el exceso de oxígeno calculado estequiométricamente necesario según la reacción [31]:



Luego, los gases de escape son llevados generalmente a un ciclón para separar los productos sólidos y posteriormente son enviados a la zona de los economizadores, sobrecalentadores y recalentadores para convertir el agua que circula por los tubos en vapor. Finalmente, al igual que en una central de carbón pulverizado, el vapor es enviado a la turbina y luego al condensador. [30] En la figura 1.14 se muestra el esquema de operación de una caldera de lecho burbujeante.

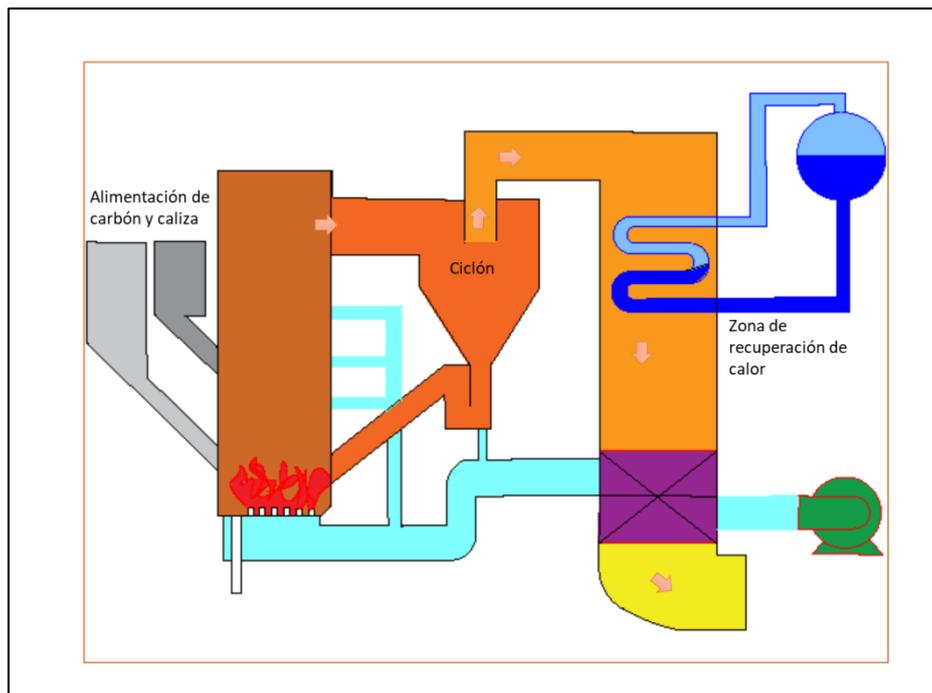


Figura 1.14. Esquema de una caldera de lecho fluido burbujeante [32]

#### 4.4.1. Residuos sólidos generados

En este tipo de central térmica, dado el gran abanico de combustibles que son susceptibles de ser utilizados en el lecho fluidizado, la composición de las cenizas y residuos sólidos generados en la combustión vendrá muy determinada por la tipología de combustible empleado.

Sin embargo, se pueden generalizar en grandes rasgos los residuos generados en:

- Material combustible inquemado
- Calizas que no reaccionen (en caso de una adición en exceso)
- Yeso generado según la reacción de desulfuración
- Cenizas y escorias (en caso de usar carbón como combustible)

En este caso, el yeso, podría venderse como materia prima de otros procesos o bien como material de construcción, por lo que no sería considerado un residuo, siempre y cuando pueda obtenerse una separación selectiva del mismo. Ya que, el material combustible inquemado (con una densidad variable en función del combustible) así como las calizas (con una densidad de 1.922 kg/dm<sup>3</sup>) no pueden ser separadas del yeso (con una densidad en torno a 2,32 kg/dm<sup>3</sup>) mediante técnicas simples de separación gravimétrica o separación en medio denso, ya que según el valor de  $\Delta\rho$  obtenido mediante la fórmula [33] [34] [35] [36]:

$$\Delta\rho = \frac{\rho_{partícula\ pesada}}{\rho_{partícula\ ligera}} = \frac{2.32}{1.92} = 1.21 < 1.25$$

No puede obtenerse una separación nítida de las partículas de cada uno de estos materiales. En la Tabla 1.2 se muestran las correlaciones para esta separación.

*Tabla 1.2. Separación gravimétrica según  $\Delta\rho$  [37]*

Valor de $\Delta\rho$	Separación	Comentario
+2.50	Fácil	Aplicable hasta tamaños hasta de 100 $\mu$ m e incluso inferior.
1.75-2.50	Posible	Aplicable hasta tamaños de partícula de 150 $\mu$ m.
1.50-1.75	Difícil	Aplicable hasta tamaños de partícula de 1700 $\mu$ m.
1.25-1.50	Muy difícil	Aplicable sólo para arenas y gravas.
<1.25	No posible	/

Por tanto, la adición de caliza en el proceso debe estar controlada para lograr la máxima conversión del material en CaSO<sub>4</sub>, eliminando el proceso de separación posterior.

En cuanto al desecho de cenizas y escorias en caso del empleo de carbón como combustible en este proceso, su composición en elementos mayoritarios y minoritarios dependerá de la calidad y tipología del carbón, así como de la mina de procedencia de éste. Sin embargo, este residuo sólido generado tras la combustión no tiene el mismo contenido en

sustancias minerales presentes en el combustible previo a la incineración dadas las reacciones que tienen lugar en el proceso.

Entre estas reacciones se dan la deshidratación del caolín y el yeso, la disociación de los carbonatos y la oxidación de las piritas. Además, se producen la volatilización de ciertos compuestos como los cloruros que no aparecen en las cenizas, siendo por tanto la cantidad de cenizas obtenidas un indicativo de la calidad del carbón quemado. [38]

Así, estableciendo unos rangos de composición química de estas cenizas se puede establecer la siguiente composición [38]:

- SiO<sub>2</sub>: 30 al 55%
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 15 al 35%
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2 al 20%
- CaO: 2 al 15%
- MgO: 1 al 4%
- K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O: 1 al 4%
- SO<sub>3</sub>: 1 al 3%
- TiO<sub>2</sub>: 0,5 al 2%

Además, en menor porcentaje aparecen fósforo, manganeso, bario y trazas de numerosos metales de interés comercial como plomo, zinc, cobalto, germanio y zirconio. Por lo tanto, en caso de que éstos se encuentren en cantidades rentables de extracción, puede considerarse la revalorización de este residuo y emplear el material restante como material de relleno en carreteras.

#### **4.5. Centrales de gasificación de carbón**

En el afán por mantener las centrales térmicas como fuente de energía, se han realizado esfuerzos para modernizar la producción de energía mediante el empleo de carbón y coque, siendo un ejemplo de estas tecnologías la central térmica de gasificación de carbón de ciclo combinado de Elcogas, S.A. Dicha planta situada en Puertollano tenía el esquema de operación mostrado en la figura 1.15.

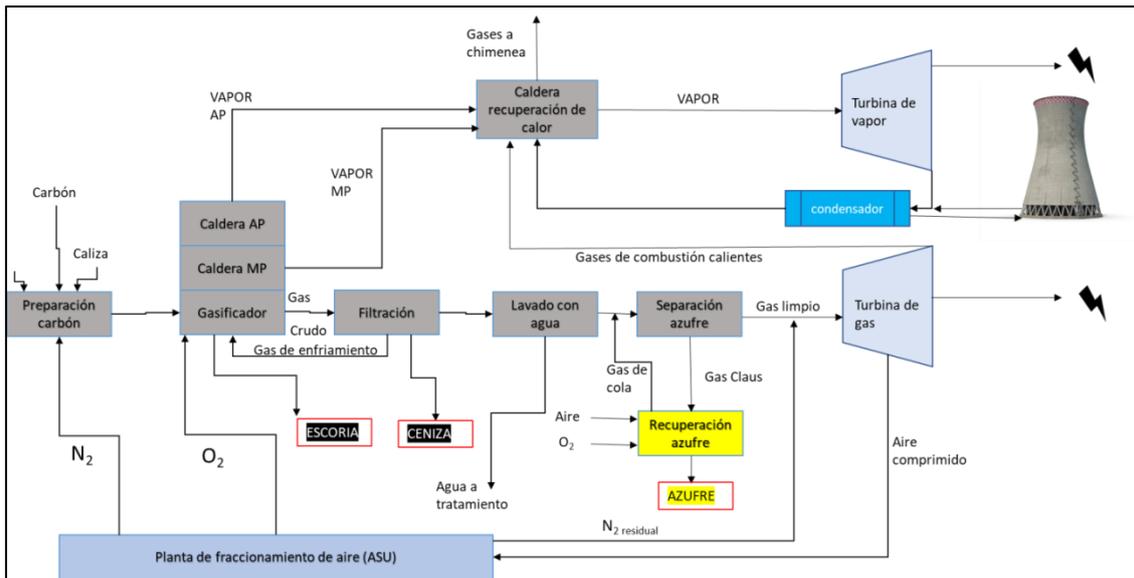


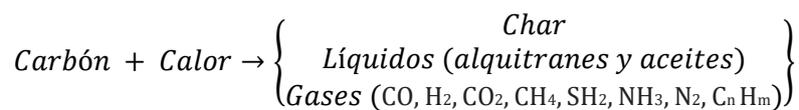
Figura 1.15. Esquema de funcionamiento de la central de gasificación de carbón de Elcogas, S.A. [39]

#### 4.5.1. Proceso de gasificación

En este sistema de producción de energía eléctrica, se utiliza un gas de síntesis para impulsar una turbina de gas, aprovechando el calor residual en una turbina de vapor mediante un ciclo combinado. Sin embargo, la diferencia con las centrales de ciclo combinado convencionales reside en el origen del gas de síntesis empleado como combustible en la turbina de gas. En este caso, el gas era obtenido mediante el proceso de gasificación del carbón, donde se producen simultáneamente un gran número de reacciones químicas en serie y en paralelo, pudiendo distinguirse tres etapas fundamentales.

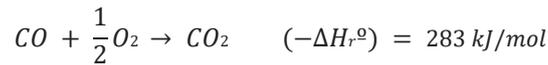
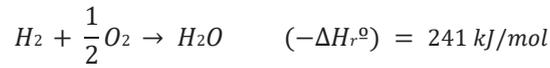
- **Pirólisis:**

Para la obtención de este gas de síntesis, el combustible es reducido a un tamaño granular, el cual se seca e inyecta en un gasificador, donde actúa con oxígeno y vapor de agua. En esta etapa se desprenden los volátiles contenidos en el combustible y se produce la pirólisis o descomposición térmica del carbón, donde se origina una fracción gaseosa rica en H<sub>2</sub>, y un residuo carbonoso (char). [40]

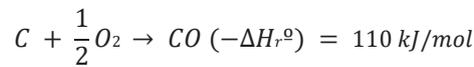


- **Combustión:**

Estos gases originados durante el proceso de pirólisis se queman, consumiéndose la mayor parte del oxígeno alimentado al gasificador. Estas reacciones exotérmicas producen el calor necesario para producir las reacciones de gasificación. [40]



A la vez, el residuo carbonoso reacciona parcialmente con el oxígeno no consumido, hasta que éste se agota. [40]



- **Gasificación:**

Cuando todo el oxígeno se ha consumido, tienen lugar las reacciones entre los gases de combustión ( $CO_2$  y  $H_2O$ ) y el char, generando  $CO$  y  $H_2$ . Las reacciones de gasificación tienen lugar como consecuencia de que se alimenta una fracción del oxígeno teórico necesario para la combustión total, generalmente entre  $1/3$  y  $1/5$  de éste. [40]

- Reacción de *Boudouard*, endotérmica:



- Gasificación con vapor, endotérmica:



La relación en que se van a encontrar  $CO$  y  $H_2$ , principales componentes del gas final, está determinada por la reacción de equilibrio agua-gas [40]:



La composición final del gas de síntesis depende de las condiciones de operación utilizadas (presión y temperatura), que a su vez depende del tipo de combustible y agente

gasificante empleado (aire u oxígeno, vapor de agua) que condiciona los equilibrios que se establecen en el proceso. [40]

A medida que la temperatura es más elevada, las concentraciones de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> disminuyen, mientras que aumentan las de CO y H<sub>2</sub>. En cambio, al elevar la presión, las concentraciones de CO y H<sub>2</sub> disminuyen, la de H<sub>2</sub>O aumenta y la de CO<sub>2</sub> se mantiene prácticamente constante. Además, en los procesos a baja temperatura se producen cantidades apreciables de especies como metano (CH<sub>4</sub>), alquitranes, aceites y fenoles. [40]

Como producto de este proceso de gasificación, se obtiene un gas de síntesis que contiene principalmente CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Este gas se enfría y se trata para eliminar las partículas sólidas por filtración y el azufre por absorción química. Además, la ceniza de la gasificación también puede ser utilizada para la recuperación de los metales pesados. [40]

Dadas las condiciones reductoras en las que se produce el proceso de gasificación, el azufre que acompaña al carbón no se convierte en SO<sub>2</sub>, sino en H<sub>2</sub>S y COS. Similarmente, el nitrógeno del carbón se transforma en NH<sub>3</sub> y HCN. Estos compuestos pueden ser eliminados mediante procesos de lavado con agua o mediante operaciones de absorción con diferentes disolventes, lo que permite obtener así un gas de síntesis limpio. [40]

A continuación, este gas de síntesis es utilizado como combustible para alimentar a la central de ciclo combinado para producción de energía eléctrica. Esta central suele constar de una o más turbinas de gas donde los gases de escape alimentan una caldera que produce vapor que, a su vez, alimenta una turbina de vapor, que también recupera el calor de refrigeración de la gasificación. [40]

Para la reducción de las emisiones de dióxido de carbono se puede incorporar a la central la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> (captura en postcombustión, precombustión y oxicomustión). Este tipo de tecnología reduce considerablemente las emisiones de dióxido de carbono, con el inconveniente de ser una tecnología muy cara.

#### **4.5.2. Residuos sólidos generados**

De este proceso, como se observa en la figura 1.15, se obtienen 3 subproductos o residuos sólidos. Éstos son la escoria, las cenizas volantes y el azufre. El material que podría ser objeto de esta investigación serían las escorias que se generan durante la gasificación del combustible. Estas escorias se forman debido a que la parte mineral no gasificable del carbón funde por efecto de las altas temperaturas en condiciones reductoras y alta presión. El fundido

es enfriado bruscamente por inmersión en agua y solidifica en forma de escorias, un sólido granular vítreo de color negro brillante con un tamaño de partícula similar a una arena. [23]

El azufre se obtiene en su gran mayoría con una pureza del 99,6% en este proceso, por lo que puede ser fácilmente comercializable para las industrias de producción de fertilizantes. Por tanto, este residuo sólido tiene una vía de reutilización y revalorización directa. Sin embargo, no todo el azufre es obtenido con esta pureza, por lo que se puede concentrar mediante un proceso de concentración gravimétrica en vía húmeda usando espirales, consiguiéndose mediante esta metodología un material del 99,6% de pureza de azufre.

En la figura 1.16 se muestra una imagen de una planta de concentración gravimétrica de espirales empleada para este fin compuesta de una tolva de alimentación, donde se alimenta azufre en una granulometría inferior a 1 mm, un hidrociclón, 2 líneas de espirales y una criba vibradora.

El material alimentado se mezcla con agua y es bombeado a un hidrociclón (figura 1.17) donde se hace un corte a 200  $\mu\text{m}$ , ya que, por debajo de esta granulometría, el contaminante mayoritario es carbón.

El material por encima de 200  $\mu\text{m}$  pasa a través de la línea de espirales, donde se concentra por gravedad, separándose del carbón y escorias que lleva como contaminantes. A la salida de las espirales el material es escurrido en una criba vibradora con un tamiz de 200  $\mu\text{m}$ , de donde se obtienen 2 cortes, un concentrado en azufre y un estéril que puede ser realimentado a la planta hasta conseguir una separación nítida.



*Figura 1.16. Línea de espirales para concentración gravimétrica de azufre*



*Figura 1.17. Detalle del hidrociclón y líneas de espirales empleadas en la concentración gravimétrica del azufre*

Como se ha indicado, además del azufre, en estas industrias se generan escorias. Éstas, con el transcurso de los años de operación, pueden llegar a grandes volúmenes que presentan un gran reto a la hora de su gestión como residuos. Debido a que están consideradas como un

residuo peligroso, no cumplen las normativas de lixiviado necesarias para vertido a vertedero de residuos inertes que dicta el Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre. Por lo tanto, para ser tratadas como residuo inerte, este material debe sufrir previamente un proceso de inertización. [41]

Además, las escorias procedentes de centrales térmicas son consideradas en sí como un residuo peligroso, independientemente del cumplimiento de la normativa de lixiviado, por lo que no pueden ser directamente depositadas en un vertedero de residuos peligrosos. En ese caso se requiere someterlas previamente a un proceso de solidificación/estabilización.

El proceso de solidificación/estabilización se basa en mezclar los residuos con algunos reactivos en proporciones previamente determinadas para cada caso en un laboratorio, con el objeto de obtener una masa sólida que tenga suficiente cohesión estructural y bajo nivel de lixiviación. En este proceso de solidificación, las características físicas de los residuos son mejoradas, facilitando su eliminación en un vertedero de seguridad, mientras que el proceso de estabilización tiene como objetivo reducir la toxicidad de los residuos alterando las formas químicas de los constituyentes hacia otras menos tóxicas y/o menos solubles. [42]

Por lo tanto, en el tratamiento del residuo de escorias procedentes de las centrales térmicas, se debe hacer un proceso previo a su depósito en vertedero, ya sea la solidificación/estabilización para su depósito en vertedero de residuos peligrosos, o bien, la inertización para su depósito en vertedero de residuos inertes.

Una vez realizado este pretratamiento en ambos casos, el coste del depósito puede suponer en torno al doble de precio por tonelada en el caso de los residuos peligrosos con respecto a los inertes, teniendo un coste muy variable dependiendo de la tipología de residuo.

Atendiendo a la composición de este tipo de residuo generado en las plantas de combustión de carbón pulverizado (PCC), los elementos minoritarios o trazas se reparten entre la escoria o ceniza inferior, la ceniza volante o el gas de combustión, según su comportamiento volátil, su presencia en el carbón y los parámetros operacionales de la planta. Por tanto, debido a que ambas plantas utilizan el mismo combustible y es la naturaleza del mismo la que marca la composición de las cenizas y escorias generadas, puede usarse la clasificación empleada en las plantas de Ciclo Combinado para las Centrales de Gasificación de Carbón de Ciclo Combinado (GICC de sus siglas en inglés).

La clasificación comúnmente usada propuesta por Meij [43] se basa en los factores de enriquecimiento de los elementos de la ceniza inferior y ceniza volante durante la combustión del carbón clasificados en 3 grupos:

- **Clase I:** incluyen los elementos no volátiles (Al, Ca, Cs, Fe, Hf, Mg, Sc, Si, Sr, Th, Ti y REEs)
- **Clase II:** comprende elementos que condensan en las partículas de cenizas. Éstos son Ba, Cr, Mn, Na y Rb (Clase IIc); Be, Co, Cu, Ni, U, V y W (Clase IIb) y As, Cd, Ge, Mo, Pb, Sb, Tl y Zn (Clase IIa).
- **Clase III:** comprende elementos altamente volátiles como son B, Br, C, Cl, F, Hg, I, N, S y Se.

Se han publicado diversos artículos sobre el tratamiento y valorización de residuos procedentes de plantas de producción de energía utilizando carbón como combustible [44] [45] [46] [47]. En ellos, se presentan las composiciones del carbón alimentado a una planta de gasificación, que se puede resumir como sigue:

- a) Elementos altamente volátiles (70–99% en fase gas): Hg, Cl and S.
- b) Elementos moderadamente volátiles (por encima del 40% en fase gas y 60% en cenizas volantes): As, Sb, B, F, Cd, Tl, Se, Zn and Sn.
- c) Elementos con alto potencial de condensación: (>90% en cenizas volantes): Pb, Ge, Ga and Bi.
- d) Elementos igualmente enriquecidos en cenizas volantes y escoria (30–60% en cenizas volantes y escorias): Cu, W, P, Mo, Ni and Na.
- e) Elementos poco volátiles (>70% en la escoria): Cs, Rb, Co, S, K, Cr, V, Nb, Be, Hf, Ta, Fe, U, Ti, Ni, Al, Si, Y, Sr, Sb, Th, Zr, Mg, Ba, Mn, REEs (tierras raras, elementos poco frecuentes de la tabla periódica), Ca and Li.

En este compendio de elementos, destacan algunos por su valor comercial como son el Zn, Ge, Cu, Cr, Co o V entre otros, por lo que sería interesante una recuperación de estos materiales previamente al tratamiento como residuo de las escorias generadas en este tipo de centrales térmicas.

## 5. Operaciones de tratamiento de residuos

Debido a la normativa de deposición de residuos en vertedero, existen algunos residuos que no son capaces de ingresar directamente en éste, bien sea por sobrepasar los límites de lixiviación estipulados o por no ser estables químicamente en el tiempo. Por tanto, para este tipo de residuos se han desarrollado diferentes procesos de tratamiento, dependiendo del resultado final perseguido. En la Tabla 3 se recogen de forma genérica las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de residuos. [48]

Tabla 1.3. Tecnologías para el tratamiento de residuos

Tipo de tratamiento	Tecnología
Físico	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Arrastre con aire o vapor de agua</li> <li>○ Centrifugación</li> <li>○ Filtración</li> <li>○ Flotación</li> <li>○ Procesos a base de membranas (ultrafiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis)</li> <li>○ Sedimentación/espesamiento</li> </ul>
Físico-químico	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Absorción</li> <li>○ Adsorción</li> <li>○ Extracción</li> <li>○ Floculación</li> <li>○ Intercambio iónico</li> <li>○ Solidificación/estabilización</li> </ul>
Químico	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Descloración</li> <li>○ Neutralización</li> <li>○ Oxidación</li> <li>○ Precipitación</li> <li>○ Reducción</li> </ul>
Biológico	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Aerobios</li> <li>○ Anaerobios</li> </ul>
Térmicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Incineración/Co-incineración</li> <li>○ Pirólisis</li> <li>○ Vitrificación</li> </ul>

La secuencia completa de tratamiento de un residuo requiere frecuentemente el empleo de más de una de las operaciones enunciadas. Así, muy comúnmente, las operaciones de separación líquido-sólido, como la filtración o la centrifugación, constituyen etapas previas que facilitan o hacen más económica la aplicación de tratamientos posteriores. La eliminación de contaminantes orgánicos volátiles por arrastre con aire exige la depuración posterior de los gases, por adsorción, por ejemplo. La neutralización o el ajuste del pH pueden ser el paso

previo para un tratamiento biológico o una precipitación o descloración posterior. En definitiva, la constitución y características de los residuos y el alcance de la finalidad perseguida determinan el esquema completo de tratamiento, que, en todo caso, deberá asegurar que el estado final de los mismos no suponga un peligro para la salud humana, los recursos naturales o el medio ambiente y realizarse en condiciones que respeten estos mismos principios, controlando posibles incomodidades en forma de ruidos u olores y evitando o minimizando la transferencia de contaminación o perjuicio a otro medio. [48]

Sin embargo, los residuos peligrosos granulares objeto de esta investigación no admiten todos estos procesos dada la naturaleza de los mismos, por lo que sólo algunos de los citados anteriormente son aplicables a este tipo de residuo.

A continuación, se van a comentar brevemente las tecnologías más habituales que se usan para el tratamiento de residuos sólidos, algunas de las cuales han sido estudiadas en esa Tesis Doctoral.

### **5.1. Tecnologías de tratamiento de residuos: Lixiviación**

Se define por lixiviación el proceso físico-químico por el cual los minerales de masas rocosas son liberados en contacto con una fase acuosa que percola a su través, siendo la lixiviación en pilas, uno de los métodos tradicionales más antiguos en los procesos mineros, empleado para la extracción de metales a partir de minerales. [49] [50] Básicamente, es un proceso hidrometalúrgico donde se aplica una solución que permite disolver los metales contenidos en los minerales tales como cobre, oro, germanio o plata entre otros. [51]

El ácido sulfúrico y las sales de cianuro son los lixiviantes más comunes empleados en la lixiviación en pilas o en tanques llevados a cabo bajo condiciones atmosféricas. La tiourea y el tiosulfato también son lixiviantes conocidos para los minerales de cobre y oro; sin embargo, no se usan en la práctica minera mundial por sus problemas de gestión de químicos y repercusiones ambientales más importantes. Actualmente, no hay aplicaciones demostradas con éxito de estos lixiviantes a escala industrial que puedan considerarse dentro del contexto de las Mejores Técnicas Disponibles (MTD o BAT en inglés). [50]

En la figura 1.18 se muestra el esquema de operación empleado en minería para la lixiviación en pilas, donde una vez extraído el mineral de la mena y procesado mediante su molienda para obtener la granulometría adecuada, se vierte en grandes pilas que son regadas con la disolución lixiviante. Dicha disolución se recupera tras percolar a través de la pila de mineral y rocas gracias a una capa impermeable. El lixiviado con alta concentración de metales

en disolución obtenido de este proceso, es llevado a la planta de recuperación donde, dependiendo del lixiviado obtenido, pueden necesitarse una o varias etapas de separación y concentración hasta la obtención del producto final.

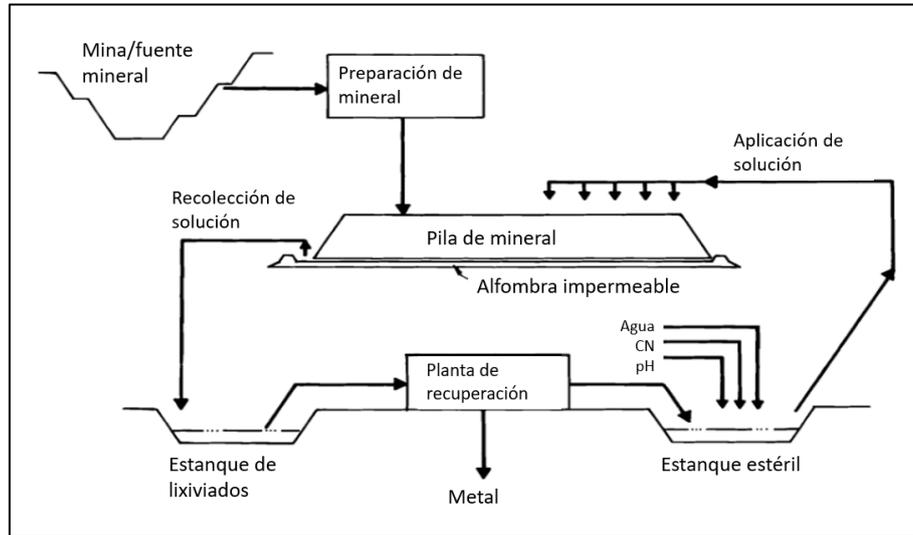


Figura 1.18. Esquema de lixiviación en pilas [52]

Durante el proceso de lixiviación hay una serie de variables que deben controlarse para garantizar la máxima eficiencia de extracción, ya que se producen cambios físicos, químicos y biológicos. Estas variables se comentan a continuación, utilizando como ejemplo el caso particular de la lixiviación de metales mediante ácido como agente lixivante, debido a las similitudes con el proceso de tratamiento desarrollado en este trabajo.

- *Tamaño de partícula:*

El tamaño de partícula está intrínsecamente relacionado con la superficie expuesta de la misma, ya que, a menor tamaño de partícula, mayor superficie total. Debido a que la velocidad de reacción se ve afectada por el área interfacial, con un menor tamaño de partícula se producirá una disolución más rápida. [53] En este estudio el tamaño de partícula viene impuesto, por lo que el resto de los parámetros deberán ajustarse fijando éste.

- *Concentración de ácido en la solución lixivante:*

Dado que el ácido suele ser el reactivo de mayor coste, la optimización de su concentración en la solución lixivante es clave para obtener la relación óptima entre coste de lixivante y recuperación de metal. [53] En este estudio se realizaron ensayos

iniciales con diferentes agentes lixiviantes y concentraciones de los mismos para seleccionar la óptima.

- *Flujo de solución lixiviante:*

En lixiviación en pilas el flujo de lixiviante determina la velocidad de transporte de los reactivos y los productos obtenidos a medida que percola a través de la pila. Generalmente, la combinación de flujo y altura de pila se optimizan para que las soluciones ricas no se diluyan. [53] En este estudio se realizaron pruebas con varios caudales encontrando el óptimo entre las limitaciones de las bombas empleadas a nivel laboratorio y las necesidades del sistema.

- *Altura de pila:*

La permeabilidad del lecho es el factor limitante de su altura máxima. La presencia de finos o arcillas y la formación de precipitados puede disminuir la permeabilidad, resultando en canalizaciones preferenciales del flujo a través de la pila y una eventual acumulación de soluciones en la superficie, restringiendo el acceso uniforme de ácido y aire. En este estudio, esta variable está directamente relacionada con la altura del lecho de la columna. [53] En este estudio se diseñaron columnas piloto de PVC representativas en dimensiones con el silo de lixiviación que se emplearía en el caso de realizar esta operación a escala real.

- *Tiempo de lixiviación:*

Dependiendo de la mineralogía de la mena, los ciclos de lixiviación pueden variar entre 30 a 60 días para óxidos. En el caso de los sulfuros, depende de más factores como la granulometría y su mineralogía, siendo en estos casos necesario el uso de procesos de trituración previos para reducir este tiempo de reacción. [53] En este estudio, el tiempo de lixiviación viene impuesto por la cinética de extracción del compuesto más lento. Debido a que se pretende una inertización total del residuo, éste era tratado hasta la obtención de un residuo granular que cumpliera los valores máximos de lixiviación mostrados en la Orden AAA/661/2013 para residuos inertes.

- *Consumo de agua:*

Normalmente es bajo, correspondiéndose en la lixiviación en pilas con la humedad residual de los ripios que se dejan de regar al término de la lixiviación, y a las pérdidas de evaporación y arrastre físico con el viento. [53] En este caso, debido a que la

lixiviación se encapsula en un recipiente, las únicas pérdidas se corresponden con la humedad residual del material.

- *Influencia mineralógica:*

Las propiedades de un mineral que interesan desde el punto de vista de la lixiviación pueden diferenciarse en dos grandes grupos:

- Aquellas relacionadas con la naturaleza química del mineral (velocidad de disolución, consumo de reactivos). [53]
- Aquellas relacionadas a la estructura mineralógica (estructura cristalográfica, imperfecciones, porosidad, etc.). [53]

- *Consumo de reactivos:*

Las distintas especies minerales de la ganga presentan reactividades al ácido que depende fundamentalmente de su composición. En base a esto, se puede diferenciar la ganga según su reactividad en: [53]

- De reactividad alta: especies minerales carbonatadas (calcita, dolomita, siderita, etc)
- De reactividad intermedia: existencia de cantidades significativas de hornblenda, piroxenos y plagioclasa cálcica.
- De reactividad moderada: se encuentran en esta categoría la ortoclasa, biotita, albita y cuarzo.
- No reactiva: las areniscas cuarcíferas son casi inertes a las soluciones de lixiviación.

El material empleado en este estudio tenía una ganga de composición fundamentalmente en SiO<sub>2</sub>, por lo que el consumo de reactivos debido a la ganga era mínimo.

En el trabajo de investigación desarrollado en esta Tesis Doctoral se ha seleccionado la lixiviación como técnica de extracción para la eliminación de metales pesados del residuo mezcla de escorias, cenizas volantes, carbón y suelo procedente de una central térmica de carbón. Con esta técnica se busca la obtención de un residuo inerte según la Orden AAA/661/2013 en lo referente a composición de metales pesados en los lixiviados generados tras la aplicación de la norma UNE-EN 12457/Parte 4 y, en la medida de lo posible, recuperar algunos metales de interés contenidos en dicho residuo.

En el caso del residuo tratado por lixiviación en este trabajo, el lixiviado generado se enriquecía de una mezcla de metales pesados contenidos en la matriz del material tratado, por tanto, se requería una serie de etapas de separación posteriores para lograr el aprovechamiento de estos metales.

Hay numerosos ejemplos de investigaciones sobre el uso de la lixiviación sola o junto con otros procesos para el tratamiento y aprovechamiento de metales contenidos en residuos sólidos. [54] [55] [56] [57]

## 5.2. Tecnologías de tratamiento de residuos: Extracción con disolventes

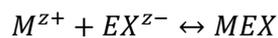
La extracción con disolventes es una técnica que ha sido ampliamente investigada y aplicada a la recuperación de metales contenidos en el lixiviado procedente del tratamiento de residuos sólidos como es el caso que se ha aplicado en este estudio. [58] [59] [60] [61] [62]

La extracción con disolventes consiste en el transporte de los compuestos contaminantes que se encuentran contenidos en un residuo sólido o líquido a una fase líquida que debe ser inmisible. En esta fase líquida los contaminantes son más solubles (operación física), o reaccionan selectivamente (proceso químico), aumentando así la eficacia del proceso. Los procesos de extracción están por tanto controlados, por el equilibrio de reparto del compuesto a separar entre la fase en la que se encuentra inicialmente y el disolvente utilizado. [48]

$$H = \frac{\overline{a_0}}{a}$$

- H, constante de reparto entre fases.
- $a_0$ , actividad en el equilibrio del compuesto a extraer en el disolvente.
- a, actividad en el equilibrio del compuesto a extraer en la fase original.

En los casos en que se utiliza un extractante selectivo, el equilibrio de la reacción química entre compuesto y extractante determina la eficacia del proceso,



$$K = \frac{\overline{a_{MEX}}}{a_{M^{z+}} a_{EX^{z-}}}$$

- K, constante de equilibrio de la reacción.
- $a_{MEX}$ , actividad del compuesto formado con el extractante.
- $a_{M^{z+}}$ , actividad del compuesto en su fase original.
- $a_{EX^{z-}}$ , actividad del extractante.

Desde el punto de vista de funcionamiento, en general es necesario un acondicionamiento del residuo a tratar, por ejemplo, neutralización o ajuste de pH, por una parte, para garantizar la estabilidad del contacto, así como para proteger los equipos de problemas de corrosión. En otros casos, cuando se trata de lodos o suelos puede ser necesaria una etapa previa de reducción del tamaño y separación de las partículas. [48]

En la figura 1.19 se muestra un esquema de un proceso convencional de extracción, basado en la diferencia de solubilidad del compuesto entre la fase en la que se encuentra inicialmente y en el disolvente. Estos procesos pueden funcionar tanto de forma continua como discontinua. En el esquema se ha señalado con línea discontinua las etapas específicas del tratamiento de residuos sólidos y con línea continua las etapas comunes al tratamiento de residuos líquidos, distinguiendo cuatro etapas: extracción, separación, desorción y recuperación del disolvente. [48]

Dependiendo del tipo de residuo que sea necesario tratar, el transporte de los contaminantes se va a realizar desde una fase sólida o líquida a un líquido orgánico. La separación posterior de los sólidos se puede realizar por sedimentación, filtración o centrifugación. Los sólidos así eliminados contienen una cierta cantidad de disolvente que debe ser eliminado mediante desorción térmica. En el caso de que existan dos fases líquidas, éstas se separan mediante decantación. Al final del proceso existe una etapa de recuperación del disolvente que en general se realiza mediante destilación; así, para facilitar esta etapa resulta conveniente utilizar disolventes con bajo punto de ebullición. El disolvente condensado se recircula a la etapa de extracción, reduciendo de esta manera los costes. Cuando se emplea un extractante selectivo es necesario incluir una etapa intermedia de reextracción que posibilite la recuperación del mismo. [48]

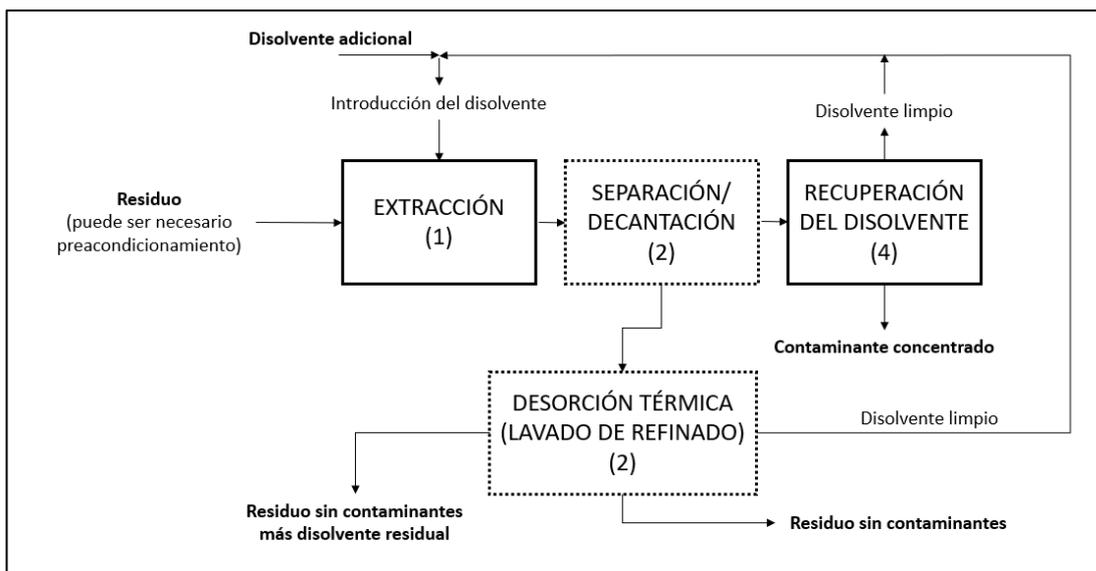


Figura 1.19. Esquema de un proceso convencional de extracción con disolventes [48]

La extracción convencional utiliza como disolventes compuestos comerciales, tales como alcanos, alcoholes, cetonas u otros, y es principalmente utilizada para la separación de compuestos orgánicos. La extracción permite extender las aplicaciones de esta tecnología a la eliminación de compuestos inorgánicos, tales como sales de metales pesados, dada la alta selectividad incorporada por la reacción química con el compuesto extractante. [48]

Cuando un residuo contiene conjuntamente contaminantes orgánicos y compuestos metálicos, la presencia de estos últimos no supone un obstáculo directo a la extracción de los compuestos orgánicos, sin embargo, pueden formar derivados orgánicos que resultan más tóxicos limitando su deposición o impidiendo la recirculación de los compuestos orgánicos. Otros compuestos que pueden tener un efecto negativo en los procesos de extracción son los detergentes y emulsionantes; los detergentes solubles en agua compiten con el disolvente por los contaminantes orgánicos, disolviéndolos y reteniéndolos, lo que puede impedir la reducción de la concentración de contaminantes. Por otra parte, los jabones y detergentes dan lugar a la formación de espumas que dificultan las etapas posteriores de separación de fases. [48]

En relación con los residuos generados en los procesos de extracción se pueden mencionar tres tipos de corrientes: sólidos tratados, cuando se parte de un residuo sólido, a los que es necesario eliminar el agua previamente a su deposición o inertización; una fase líquida, orgánica, con los compuestos tóxicos concentrados; y una fase acuosa que, en función de sus características, permitirá su recirculación, reutilización o descarga. En la fase que

contiene los compuestos orgánicos concentrados se han obtenido factores de concentración mediante esta tecnología de 1/10.000 lo que facilita que, en el caso en que no sea posible su reutilización, se destruya mediante incineración. En la etapa de recuperación del disolvente se elimina el agua normalmente por destilación, obteniendo el residuo acuoso que contiene parte de los contaminantes solubles en agua y trazas del disolvente, así como partículas pequeñas. Si en los sólidos iniciales existían emulsionantes pueden quedar retenidos en la fracción acuosa; dependiendo de las características y volumen de esta fracción acuosa puede ser necesario un tratamiento previo a su descarga. [48]

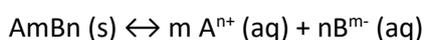
La aplicación de la tecnología de extracción en sus distintas configuraciones reduce la toxicidad, movilidad y volumen de los compuestos peligrosos contenidos en los residuos, sin embargo, excepto cuando es posible la recuperación de los mismos, debe ser combinada con otro proceso de tratamiento que los destruya finalmente posibilitando trabajar con eficacias altas, tanto a corto como a largo plazo. [48]

### 5.3. Tecnologías de tratamiento de residuos: Precipitación

Al igual que en la extracción con disolventes, la precipitación es una técnica complementaria que se puede aplicar a residuos líquidos procedentes del tratamiento de residuos sólidos, como es el caso del tratamiento de lixiviados. [63] [64]

La precipitación es un proceso de tratamiento químico que se aplica de manera frecuente a un gran número de residuos líquidos de distinta procedencia. De forma genérica se puede decir que consiste en transformar especies disueltas que presentan un carácter tóxico en compuestos insolubles que pueden separarse y recuperarse, mediante la adición de determinados compuestos que modifican el pH del medio líquido. Generalmente, después de la precipitación suele acompañar una operación de sedimentación, filtración o flotación para separar el precipitado formado. [48]

En una disolución, los compuestos sólidos formados por iones coexisten con sus iones disueltos en una concentración que vendrá determinada por el producto de solubilidad, definido como el producto de las concentraciones molares de los iones del compuesto en una disolución saturada, elevadas a un exponente que es igual al coeficiente estequiométrico correspondiente a la ecuación de equilibrio de disolución. Para una sal genérica se podría expresar como: [48]



$$k_s = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

De tal forma que, si aumenta la concentración de uno de los iones, el producto excederá del valor de la constante de solubilidad y se producirá la precipitación para mantener la condición de equilibrio.

Hay diversos factores que condicionan un proceso de precipitación, como son la fuerza iónica, el efecto del ión común, la formación de sustancias complejadas o el tamaño de partícula. Por tanto, a la hora de plantear un proceso de precipitación, es preciso tener en cuenta los factores que pueden influir en el mismo, empezando por la elección del reactivo que se va a utilizar. Además, habrá que tener en cuenta la solubilidad de la sustancia que dependerá como se ha indicado anteriormente del producto de solubilidad. También, la solubilidad vendrá influenciada por la temperatura y, lógicamente, por el pH del medio. [48]

Los equipos para llevar a cabo la operación de precipitación, suelen ser tipo tanque agitado en el que se introduce el líquido a tratar y sobre el que se dosifican los reactivos necesarios. Después de transcurrir el tiempo necesario para llevar a cabo la operación, suele existir una etapa de sedimentación o filtración, que puede necesitar la adición de más reactivos, para favorecer el proceso de separación del sólido formado. [48]

### ***Precipitación de metales***

La separación de metales pesados de medios líquidos para su depuración y/o recuperación, es una de las principales aplicaciones de la operación de precipitación química.

El estado de valencia del metal es muy importante en el proceso de precipitación; por ejemplo, el catión ferroso es considerablemente más soluble en agua que el catión férrico, siendo en este caso necesario el tratamiento con un agente de oxidación para convertir el ion ferroso a férrico. [48] Otro ejemplo es el cromo que es más soluble y tóxico en su estado  $Cr^{+6}$  que como  $Cr^{+3}$ . Por lo tanto, los cromatos deben ser reducidos previamente en un proceso de precipitación. También, se pueden formar especies complejadas con algunos metales, que pueden hacer que permanezcan en disolución los metales si el complejo no es destruido. mediante tratamiento químico previo.

- ***Precipitación en forma de hidróxidos.*** El proceso más habitual de separación por precipitación de un metal es formando la especie hidratada insoluble. Los agentes de precipitación más usados son el hidróxido de calcio, hidróxido sódico, carbonato cálcico y óxido e hidróxido de magnesio. Cada metal tiene un rango de pH óptimo para su precipitación en función del agente utilizado, por ello, cuando existe más de un

metal en disolución, hay que buscar una zona de pH óptimo para su precipitación e, incluso, podrían en algún caso realizarse una precipitación selectiva ajustando muy bien los rangos de pH. La eliminación de metales se puede mejorar en algunos casos mediante la co-precipitación de carbonatos o fosfatos básicos insolubles. [48]

- **Precipitación en forma de sulfuros.** Se utiliza para algunos metales muy tóxicos como Cd, Ag o Hg, que están presentes en algunos residuos industriales. En estos casos, se utiliza la precipitación en forma de sulfuros, los cuales son menos solubles que los correspondientes hidróxidos y facilitan la precipitación a bajas concentraciones. Como reactivos se suelen utilizar el sulfuro sódico,  $\text{Na}_2\text{S}$ , o sulfuro ácido de sodio, NaHS. Durante la operación de precipitación se puede generar sulfuro de hidrógeno, que al ser extremadamente tóxico puede generar problemas en el proceso. Una forma de minimizar este riesgo es mantener el pH ligeramente alcalino o añadir FeS que es muy insoluble de forma que la concentración de sulfuro soluble en disolución es muy baja pero suficiente para precipitar los metales. [48] Un problema añadido en este proceso es la formación de un lodo muy tóxico que puede crear problemas para su gestión y eliminación.
- **Otros agentes de precipitación.** La precipitación en forma de carbonatos es un proceso más lento, pero más seguro en algunos casos que en forma de hidróxidos. Se usa carbonato sódico o cálcico. El borohidruro sódico produce pequeños volúmenes de lodo y puede reducir la concentración de metales a niveles más bajos que el tratamiento con hidróxidos, pero su uso está muy limitado debido a su alto precio. [48] También se han utilizado xantatos, tiourea, etc. En general con compuestos que tenga azufre, debe cuidarse de los riesgos asociados a las reacciones que pueden producir subproductos peligrosos y tóxicos. [48]

Finalmente, en la operación de precipitación hay que tener en cuenta la formación de una fase sólida que contiene los metales separados del medio líquido y que habrá que tratar, gestionar o aprovechar en cada caso según el objetivo final para el que se ha realizado esta operación.

#### 5.4. Tecnologías de tratamiento de residuos: Estabilización/solidificación

Las tecnologías de estabilización/solidificación (E/S) se emplean para la reducción de la movilidad y toxicidad de los contaminantes contenidos en residuos sólidos mediante el empleo

de aditivos aglomerantes. De este proceso se obtiene un producto final capaz de ser aceptado en vertederos o reutilizable como materiales de relleno, siendo por tanto esta técnica la más empleada para el tratamiento de residuos sólidos inorgánicos.

La estabilización se refiere a los procesos que involucran reacciones químicas que reducen la lixiviabilidad del residuo. La estabilización química inmoviliza los materiales peligrosos o reduce su solubilidad mediante una reacción química. Sin embargo, la naturaleza física de este residuo puede o no verse afectada por este proceso. [65] [66]

La solidificación se refiere a los procesos que encapsulan el residuo para formar un material sólido y restringir la migración de contaminantes mediante la disminución del área superficial expuesta a lixiviación y/o mediante un recubrimiento del residuo con baja permeabilidad de materiales. La solidificación se puede lograr mediante una reacción química entre los residuos y los reactivos de unión o mediante procesos mecánicos. La solidificación de partículas finas de residuos se denomina microencapsulación, mientras que la solidificación de grandes bloques o contenedores de residuos se denomina macroencapsulación. [65] [66]

Las principales características del producto final obtenido con esta técnica son [67]:

- Mínima permeabilidad.
- Mínima producción de lixiviados.
- No ser inflamable, biodegradable, combustible, ni poseer reactividad química, ni producir olores.
- Elevada resistencia a la compresión.

Las tecnologías de E/S se aplican fundamentalmente en tres grandes campos [67]:

- Recuperación de vertederos de residuos peligrosos.
- Tratamiento de residuos procedentes de otros procesos.
- Recuperación de suelos contaminados.

La mayoría de los sistemas de E/S disponibles son procesos patentados que se encuentran dentro de unos pocos tipos genéricos. No obstante, existen una gran variedad de modificaciones debido a la heterogeneidad de los residuos a tratar y a que éstos pueden entrar a formar parte de las formulaciones del aglomerante. Estas tecnologías pueden ser caracterizadas por el aglomerante empleado o por el tipo de proceso.

#### 5.4.1. Aglomerantes y aditivos

Para conseguir una técnica de E/S eficaz, los aglomerantes utilizados deberán reaccionar con el agua libre del residuo y formar un sólido, uniendo eficazmente los elementos tóxicos en una matriz que cumpla los objetivos perseguidos al aplicar estas tecnologías. [48]

Dichos aglomerantes pueden ser clasificados en dos categorías, orgánicos e inorgánicos. En ellas, la mayoría de los inorgánicos incluyen una variedad de combinaciones de productos comerciales como los diferentes tipos de cemento existentes, cal, hidróxido cálcico, yeso, puzolanas naturales y silicatos, así como de productos residuales como polvos de horno de cemento y cal, cenizas volantes y escorias de combustión de carbón, entre otras. [48]

Los aglomerantes orgánicos utilizados o experimentados incluyen por una parte asfaltos/bitumen y por otra, aglomerantes poliméricos como poliésteres, resinas epoxi, resinas de urea-formaldehído, poliolefinas (polietileno y polibutadieno), poliuretano y geles poliméricos. Sin embargo, el mayor coste de estos aglomerantes disminuye su uso respecto a los de carácter inorgánico, siendo además necesaria la eliminación previa del agua del residuo. [48]

Se han desarrollado combinaciones de sistemas de aglomeración orgánicos e inorgánicos como tierra de diatomeas con cemento y poliestireno, poliuretano y cemento o geles poliméricos con silicatos y cal-cemento. [48]

Los aditivos son materiales que se utilizan con objeto de iniciar, catalizar o en general mejorar las características de aglomerantes y reacciones de aglutinación reactivo-residuo. Los más empleados con aglomerantes inorgánicos son materiales puzolánicos, cenizas volantes, polvo de silicatos, silicatos aluminosos, residuos de procesos de adsorción de gases (residuos de desulfuración de gases), arcillas, gel de sílice, carbón activo, etc. Entre este tipo de aditivos se incluye un gran número de materiales que son productos residuales de otros procesos y que pueden contener metales pesados u otros contaminantes, por lo que es muy común su utilización, junto al cemento, para la solidificación de residuos. [48]

Los aditivos utilizados con aglomerantes orgánicos los constituyen productos que actúan como iniciadores (iniciadores redox en combinación con peróxidos) o promotores (naftenato de cobalto o dimetilnilina) de las reacciones de polimerización del aglomerante. [48]

Los procesos de E/S poseen características específicas en cuanto al tipo de aglomerante y aditivo añadidos, en función del tipo de residuo tratado, acomodando las

formulaciones y variables del proceso utilizadas a cada caso específico. No obstante, la mayoría de los procesos de E/S se pueden incluir dentro de un reducido número de tipos genéricos, como son [48]:

- **Sistemas basados en “cemento-puzolanas”**. Gran variedad de procesos de tratamiento incorpora cemento Portland como agente de solidificación. Los productos puzolánicos que se adicionan frecuentemente al cemento actúan como adsorbentes, y la sílice que contienen reacciona con el hidróxido cálcico para producir una matriz residuo/aglomerante de elevada resistencia. El agua se elimina por hidratación del cemento. De esta forma se confiere al producto final ciertas propiedades deseables, entre las que se encuentra la económica, debido a que las puzolanas residuales pueden reemplazar entre un 25 y un 35% al cemento utilizado normalmente. Las formulaciones de E/S basadas en cemento y cemento-puzolana son muy diversas, tanto por los diferentes tipos de cemento (Portland, rápido, resistente a sulfatos, de alto horno, aluminoso, etc.) y puzolanas (cenizas volantes, escorias, arcillas calcinadas, etc.), como por la adición de una amplia gama de compuestos como silicatos solubles, arcillas y otros adsorbentes, emulsificadores, surfactantes, aceleradores, endurecedores, agentes de curado, anti-inhibidores y otros aditivos específicos.
- **Sistemas basados en “cal-puzolanas”**. Se basan fundamentalmente en la reacción del calcio contenido en la cal con la sílice fina no cristalina contenida en las puzolanas, en presencia de agua, obteniéndose un producto final sólido, pero de baja resistencia. El agua se elimina en la hidratación de la matriz cal-puzolana. Las reacciones de cementación que se producen son análogas a las del cemento, aunque más lentas y generan estructuras de tipo gel, semicristalinas, cristalinas y mezclas de ellas. Los productos cálcicos utilizados pueden ser de tipo comercial (cal, hidróxido cálcico, caliza, etc.) o residual como polvo y rechazos de hornos de cal o residuos de procesos de desulfuración de gases.
- **Sistemas basados en microencapsulación termoplástica**. Los procesos de microencapsulación conllevan la utilización de materiales termoplásticos como asfalto, parafina, polietileno o propileno, que se mezclan con el residuo seco a temperaturas superiores a 100°C. Esta mezcla solidifica durante el enfriamiento posterior produciendo un sólido rígido pero deformable en el que el residuo queda atrapado físicamente en la matriz plástica. Estos procesos ofrecen ventajas sobre los sistemas anteriormente citados para solidificar materiales tóxicos muy solubles. Sin embargo,

presenta limitaciones en cuanto a la compatibilidad de los residuos de la matriz plástica, así como necesidad de equipos especiales, lo cual supone elevados costes.

- **Sistemas basados en polímeros orgánicos termoestables.** Los residuos peligrosos pueden estabilizarse mediante un proceso con polímeros orgánicos que implica la mezcla de un monómero, como la urea-formaldehído que actúa de catalizador, para formar un material polimérico. Se forma así una masa tipo esponja, que retiene en la matriz partículas sólidas del residuo peligroso. Este proceso deja, sin embargo, algunos residuos sin retener, en especial los líquidos.
- **Sistemas basados en microencapsulación.** Se basa en el recubrimiento de residuos previamente cementados con una cubierta inerte o el sellado de los mismos con materiales plásticos, creando una barrera física entre el residuo y el medio de deposición final. Estos sistemas pueden utilizarse como proceso aislado o más generalmente como la etapa final dentro de otros procesos de E/S de base cemento o cal. Caso de ser éste el único sistema E/S, adolece de limitaciones similares a las de microencapsulación, además de las posibles degradaciones químicas, fotoquímicas o físicas a las que puede verse sometida la cubierta de residuo.
- **Autocementación.** Se basa en el tratamiento previo de una pequeña parte de residuo mediante secado, calcinación o variación de pH, que posteriormente se añade al global de la masa residual para formar un producto endurecido. Es aplicable a residuos con elevados contenidos en sulfato o sulfito de calcio.
- **Vitrificación.** Los residuos se mezclan con sílice, se someten a elevadas temperaturas en hornos eléctricos, reactores centrífugos de plasma o incineradores rotatorios y se dejan enfriar hasta que la masa toma apariencia de un sólido cristalino. Supone en sí mismo un sistema de tratamiento de los residuos que utilizando alta temperatura destruye los contaminantes orgánicos con elevada eficacia e incorpora a la matriz vítrea los compuestos inorgánicos, dando lugar a un producto final reutilizable.
- **Pretratamiento.** Los sistemas de pretratamiento, que se solapan con los diferentes sistemas de E/S, pueden utilizarse para lograr una serie de alteraciones de las características iniciales del residuo, que aseguren una mejor y más económica estabilización del mismo después de que es sometido a E/S. Los sistemas de pretratamiento incluyen:

- Destrucción o transformación de ciertos compuestos interferentes que pueden reaccionar inadecuadamente con los reactivos de solidificación.
- Reducción del volumen de residuo inicial mediante procesos de eliminación de agua.
- Unión química de ciertos constituyentes específicos del residuo a fases sólidas adicionadas para sustraer elementos tóxicos de la solución y dejarlos en la fase sólida.
- Técnicas de mejora de la escala a la que puede realizarse el procesado.

#### 5.4.2. Tipos de procesos

Se pueden considerar varios esquemas de proceso (figura 1.20) [48]:

- **Procesado en contenedor**: los aglomerantes son mezclados con el residuo en un bidón o en cualquier otro contenedor. Una vez que la mezcla adquiere consistencia es depuesta fuera para el proceso de curado.
- **Procesado en planta fija**: el proceso se lleva a cabo dentro de una planta, en la cual se tratan los residuos generados en un proceso de fabricación interno, o se diseña una planta específicamente para operar con residuos procedentes de fuentes externas.
- **Procesado e planta móvil**: se refiere a procesos de S/E en equipos móviles que pueden ser fácilmente transportados e instalados en cualquier lugar.
- **Procesado in situ**: la adición de aglomerantes y aditivos se realiza directamente en el lugar donde se encuentra el residuo (vertedero, laguna, etc.).

En el caso de las técnicas de estabilización/solidificación empleadas para metales pesados, los mecanismos consisten principalmente en convertir al metal en precipitados insolubles mediante precipitación y formación de complejos. Por tanto, factores como el pH, el estado de oxidación y el potencial redox tienen una gran influencia sobre estos procesos. Modificando estos factores, como es, elevando el pH podemos convertir al metal pesado en especies menos solubles, como hidróxidos o carbonatos. [67]

Cuando los residuos a inertizar contienen un porcentaje elevado de compuestos orgánicos, puede ocurrir que estos no reaccionen con los aglomerantes inorgánicos debido a su naturaleza no polar e hidrófoba. La inmovilización de compuestos orgánicos en este caso puede darse por reacciones que destruyen o alteran dichos compuestos orgánicos o bien, mediante procesos físicos como adsorción y encapsulación. [67]

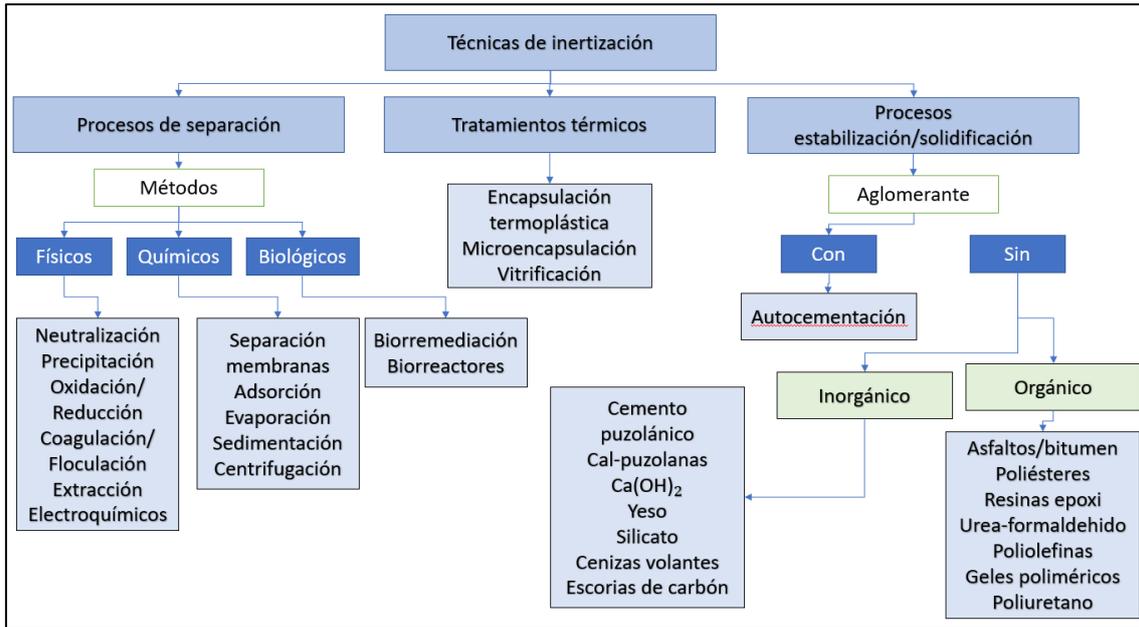


Figura 1.20. Clasificación de los principales procesos y técnicas de inertización

Es de gran importancia en la valoración y selección de la tecnología apropiada de E/S conocer los distintos tipos de aglomerantes empleados, ya que ayuda a conocer las necesidades del proceso, las interacciones que pueden darse entre aglomerante y residuo, así como la necesidad de un posible pretratamiento del residuo. Para que esta técnica resulte eficaz, deben reaccionar los aglomerantes con el agua libre del residuo formando un sólido, uniéndose en una matriz todos aquellos constituyentes tóxicos de forma que se cumplan los objetivos perseguidos mediante la aplicación de este tipo de tecnologías. Sin embargo, debe tenerse en cuenta la naturaleza del residuo y el aglomerante con el fin de evitar las posibles incompatibilidades que pueden surgir. Se muestran las más comunes en la Tabla 4. [67]

Tabla 1.4. Incompatibilidades más comunes en procesos de estabilización/solidificación

Casística del residuo	Incompatibilidades potenciales
Presencia de compuestos orgánicos volátiles (COV's)	Estos compuestos no quedan inmovilizados ya que son liberados por la acción del calor
Uso de adsorbentes ácidos en residuos compuestos de hidróxidos de metal	Solubilización del metal
Uso de adsorbentes ácidos en residuos cianurados	Liberación de cianuro de hidrógeno

Casuística del residuo	Incompatibilidades potenciales
Uso de adsorbentes ácidos en residuos con sulfuro	Liberación de sulfuro de hidrógeno
Uso de adsorbentes alcalinos en residuos con contenido en amonio	Liberación de amonio gas
Uso de adsorbentes alcalinos (tales como calcita o dolomía) en residuos ácidos	Liberación de dióxido de carbono
Uso de adsorbentes síliceos en residuos que contienen ácido fluorhídrico	Puede producir fluorosilicatos solubles

En base a las necesidades y peculiaridades presentadas en este tipo de procesos, el cemento Portland es el material genérico más ampliamente usado como reactivo de unión. Debido a la capacidad de este material de solidificar y estabilizar una gran variedad de residuos. El cemento se selecciona frecuentemente por la capacidad del reactivo para:

- Unir químicamente los líquidos libres de enlaces químicos
- Reducir la permeabilidad del residuo
- Encapsular las partículas de desecho con un revestimiento impermeable
- Fijar químicamente los componentes peligrosos mediante la reducción de su solubilidad
- Facilitar la reducción de la toxicidad de algunos contaminantes.

Estas características del residuo se alcanzan mediante los cambios físicos del mismo y, en ocasiones, por cambios químicos en los componentes peligrosos, para lo que es necesario en algunas ocasiones la adición de subproductos o aditivos en la mezcla del cemento Portland. [66]

Dentro de estos subproductos empleados, las cenizas volantes se utilizan a menudo para potenciar el efecto puzolánico cuando se mezclan con cemento Portland. El polvo de horno de cemento y la escoria tienen propiedades cementosas menores y algunas veces se usan para economizar la mezcla. La cal, o polvo de horno de cal se pueden usar para ajustar el pH o para eliminar el agua utilizando el alto calor de hidratación producido por estos aglutinantes. La piedra caliza también se puede utilizar para ajustar el pH y aumentar de volumen.

- *Tratamientos de líquidos*

Las técnicas de estabilización/solidificación son usadas a menudo para solidificar líquidos. Ya que éstos no pueden ser desechados en vertedero por la normativa aplicada, se usa el cemento Portland como el reactivo de unión para estos desechos.

El cemento reacciona con el agua, uniendo químicamente el agua en los productos de hidratación del cemento. En estos casos, se especifica una resistencia a la compresión no confinada de al menos 0,34 MPa (50 psi) según normativa para verificar que los desechos de líquidos libres tratados hayan solidificado los líquidos mediante un proceso químico en lugar de ser absorbidos. Siendo esta la razón principal por la que se usa el cemento Portland en lugar de otros ligantes, ya que su principal uso en el ámbito de la construcción se debe a la gran resistencia a la compresión que ofrece. [66]

- *Tratamiento de contaminantes inorgánicos*

Es en el tratamiento de contaminantes inorgánicos peligrosos donde más extendido está el uso de tratamientos de E/S. Ya que, por lo general, la peligrosidad de estos residuos se basa en el contenido en metales pesados que presentan. [66]

La peligrosidad de este tipo de residuos con contenido en metales pesados se mide de acuerdo al potencial de lixiviación de los mismos, por lo que, en estos casos, los tratamientos E/S aplicados pretenden reducir este potencial de lixiviación. Ya que, tras el tratamiento de solidificación el residuo no presentará un lixiviado con contenidos en metales pesados, pudiendo de esta forma depositarse en vertederos de residuos no peligrosos. [66]

El cemento es especialmente adecuado para su uso como reactivo E/S para contaminantes metálicos, ya que reduce la movilidad de los compuestos inorgánicos por la formación de hidróxidos, carbonatos o silicatos insolubles; sustituye el metal en una estructura mineral y realiza un encapsulamiento físico. [66]

Además, existen otras técnicas de solidificación tales como la vitrificación, siendo ésta una de las técnicas más ampliamente usadas y segura para el tratamiento de residuos sólidos peligrosos y convertirlos en materiales resistentes a la lixiviación.

Hoy en día, existe una tendencia creciente de destinar la parte de los residuos sólidos urbanos no reciclables a la incineración con recuperación de energía. Sin embargo, esta técnica presenta ciertos inconvenientes como son la generación de cenizas volantes, cenizas de fondo y escorias en una proporción de entre un 15-20%. Estos residuos generados en este proceso pueden contener componentes peligrosos como dioxinas y metales pesados que deben ser

estabilizados, entrando en este tipo de contaminantes algunos tipos de residuos industriales como las cenizas volantes y escorias provenientes de centrales termoeléctricas o procesos metalúrgicos. En estos casos, la vitrificación es una tecnología bien establecida que convierte el residuo en un vidrio estable y homogéneo mediante un proceso térmico de fusión, con la posibilidad adicional de modificar la composición original con aditivos vitrificantes. [68]

- *Tratamiento de contaminantes orgánicos*

El tratamiento de desechos contaminados por componentes orgánicos peligrosos generalmente depende de la capacidad del cemento para solidificar los desechos. El tratamiento por solidificación se basa en cambios en las propiedades físicas de los residuos. Estos cambios pueden incluir la unión de agua libre en un desecho en productos de hidratación del cemento, la creación de desechos con más integridad física, como un sólido granular o un monolito, y la reducción de la conductividad hidráulica de los desechos. El tratamiento de E/S a base de cemento ha sido eficaz en el tratamiento de una amplia variedad de componentes peligrosos, que incluyen semivolátiles y no volátiles halogenados y no halogenados, metales, bifenilos policlorados, pesticidas, cianuros orgánicos y corrosivos orgánicos.

El tratamiento de ciertos compuestos orgánicos puede requerir atención adicional, ya que, las grandes concentraciones de aceites y grasas (superiores al 20%) pueden evitar la hidratación del cemento al recubrir las partículas, lo que evita que el agua entre en contacto con el material. Algunas sustancias orgánicas pueden afectar el tiempo de fraguado del cemento y deben ser cuidadosamente evaluados. Los aditivos y las técnicas de campo a menudo pueden moderar estos efectos indeseables.

## 6. Deposición en vertedero de residuos sólidos

La Directiva 1999/31/CE, del Consejo, de 26 de abril, relativa al vertido de residuos, establece un régimen concreto para la eliminación de los residuos mediante su depósito en vertederos. Configuran las líneas básicas de su regulación la clasificación de los vertederos en tres categorías, la definición de los tipos de residuos aceptables en cada una de dichas categorías, el establecimiento de una serie de requisitos técnicos exigibles a las instalaciones, la obligación de gestionar los vertederos después de su clausura y una nueva estructura e imputación de los costes de las actividades de vertido de residuos. España es uno de los países europeos en los que, en gran porcentaje, se utiliza el vertedero para la eliminación de los residuos.

En concreto, es el Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero la norma que incorpora al derecho interno la Directiva 1999/31/CE en el marco de la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, y una modificación posterior en forma de orden ministerial que modifica e introduce cambios técnicos importantes (Orden AAA/661/2013, de 18 de abril, por la que se modifican los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero).

Esta última norma que modifica los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, el anexo II, estableció los requisitos generales sobre procedimientos y criterios de admisión de residuos en vertedero, con carácter temporal hasta que se establecieran de forma detallada y armonizada a nivel comunitario.

Este desarrollo normativo se llevó a cabo mediante la Decisión 2003/33/CE del Consejo, de 19 de diciembre de 2002, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y el anexo II de la Directiva 1999/31/CE, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos. La Decisión entró en vigor el 16 de julio de 2004, momento desde el que son exigibles los procedimientos de admisión de residuos en vertedero en ella establecidos. Los criterios de admisión de residuos en vertedero son de aplicación desde el 16 de julio de 2005.

Si bien la Decisión 2003/33/CE del Consejo de 19 de diciembre de 2002 es directamente aplicable en todos sus términos, existen una serie de prescripciones técnicas que la norma no fijó y para las que exige de forma expresa que sean determinadas por cada Estado miembro.

La transposición de la Directiva 2011/97/CE del Consejo, de 5 de diciembre de 2011 exige la modificación de los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre.

Dentro del anexo II, modificado por la mencionada Orden AAA/661/2013, se establece que el procedimiento para determinar la admisibilidad de residuos en vertedero pasa por 3 niveles:

- **Nivel 1:** Caracterización básica. Consiste en la averiguación completa del comportamiento a corto y largo plazo del residuo, en lo relativo a lixiviación y a sus propiedades características, según métodos normalizados de análisis y de comprobación de comportamientos. Esta información debe permitir tomar una decisión sobre la clase de vertedero (de inertes, no peligrosos o peligrosos) en que

puede depositarse el residuo. También servirá para, en el caso de residuos generados de forma regular en un mismo proceso, identificar las variables clave (parámetros críticos) que deberán controlarse en el Nivel 2 (las pruebas de cumplimiento), buscando la máxima simplificación de éstas mediante la reducción del número de parámetros a controlar periódicamente y del número de ensayos a realizar.

- **Nivel 2:** Pruebas de cumplimiento. Consiste en la realización de pruebas periódicas en el caso de residuos producidos de forma regular en un mismo tipo de proceso, aplicando métodos normalizados más sencillos de análisis y comprobación de comportamientos, con objeto de determinar si el residuo recibido en un período determinado en un vertedero concreto se ajusta a los resultados de la caracterización básica y cumple las condiciones establecidas en la autorización del vertedero u otros criterios establecidos específicamente para ese residuo por la autoridad ambiental competente. Las pruebas se centrarán en el comportamiento y las variables clave averiguadas en el Nivel 1 (caracterización básica).
- **Nivel 3:** Verificación in situ. Consiste en la aplicación de métodos de comprobación rápida para confirmar si cada carga de un residuo que se recibe en un vertedero concreto, y que se describe en los documentos que acompañan a dicha carga, es el mismo que ha sido sometido a pruebas de cumplimiento (Nivel 2).”

Una vez realizado el primer nivel, se obtienen las características del residuo que determinarán su entrada en el vertedero correspondiente dependiendo del cumplimiento de los criterios de admisión de dicho vertedero. Pudiendo en algunos casos, no ser aceptable en ningún tipo de vertedero sin una estabilización previa del residuo.

Los residuos admisibles en vertedero se clasifican por tanto en 3 tipologías, en función de los criterios de admisión que cumpla cada tipología de residuo en la caracterización previa y la procedencia de este.

La elección de un tipo de vertedero u otro vendrá dada en función de la composición y comportamiento del residuo, obtenida de la caracterización inicial, siguiendo para su deposición en vertedero el esquema mostrado en la figura 1.21.

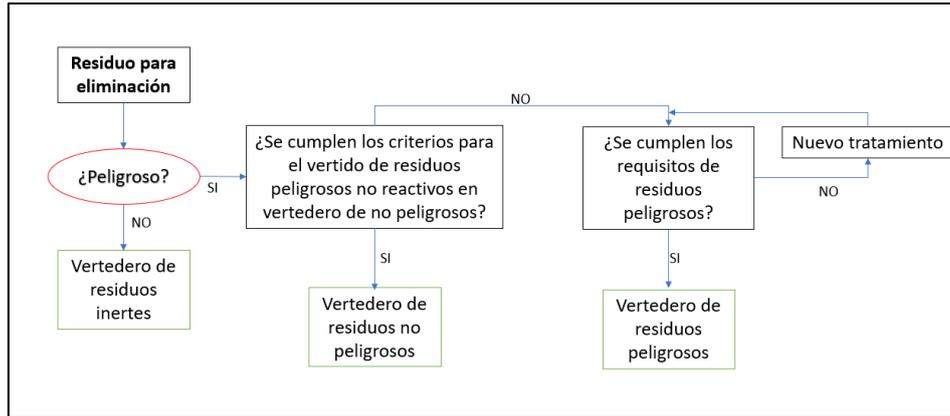


Figura 1.21. Esquema de procedimiento a seguir para la deposición en vertedero de un residuo

A continuación, se detallan los requisitos de cada tipología de residuo para ser considerado como inerte, no peligroso o peligroso.

### 6.1. Residuos inertes

En esta tipología de residuos se establece una lista de residuos admisibles sin realización previa de pruebas en vertederos, ya que se consideran que cumplen con los criterios establecidos en la definición de residuo inerte. Dichos residuos están recogidos en la Tabla 5.

Tabla 1.5. Listado de residuos inertes admisibles en vertedero de inertes sin necesidad de realización de pruebas

Código LER	Descripción	Restricciones
10 11 03	Residuos de materiales de fibra de vidrio	Solamente sin aglutinantes orgánicos.
15 01 07	Envases de vidrio.	No hay
17 01 01	Hormigón.	Solamente residuos seleccionados de construcción y demolición*.
17 01 02	Ladrillos.	Solamente residuos seleccionados de construcción y demolición*.
17 01 03	Tejas y materiales cerámicos.	Solamente residuos seleccionados de construcción y demolición*.
17 01 07	Mezcla de hormigón, ladrillos, tejas y materiales cerámicos.	Solamente residuos seleccionados de construcción y demolición*.
17 02 02 19 12 05 20 01 02	Vidrio.	Solamente el vidrio procedente de la recogida selectiva (sólo 20 01 02).
17 05 04 20 02 02	Tierra y piedras.	Excluidas la tierra vegetal, la turba y la tierra y las piedras de terrenos contaminados. Solamente de residuos de parques y jardines. Excluidas la tierra vegetal y la turba.

Aquellos residuos que no figuren en la lista dispuesta en la Tabla 5, sí deberán ser sometidos a pruebas de caracterización para determinar si cumplen o no los criterios de admisión en vertederos de residuos inertes. Para ello, deberán cumplir los valores límites de lixiviación dispuestos en la Tabla 6, tras la aplicación al residuo de un ensayo de lixiviación mediante el método de ensayo UNE-EN 12457/Parte 4 (L/S= 10 l/kg, tamaño de las partículas < 10 mm). Además, cuando el órgano ambiental competente de la comunidad autónoma así lo determine, o cuando se hace referencia a ellos en las notas a pie de tabla, se deberán comprobar también los valores de la columna C<sub>0</sub> (ensayo de percolación L/S=0.1 l/kg, método prEN 14405).

*Tabla 1.6: Valores límites de lixiviado y percolación para residuos inertes*

<b>Componente</b>	<b>L/S= 10 l/kg (mg/kg de materia seca)</b>	<b>C<sub>0</sub> (ensayo de percolación) (mg/l)</b>
As	0,5	0,06
Ba	20	4
Cd	0,04	0,02
Cr total	0,5	0,1
Cu	2	0,6
Hg	0,01	0,002
Mo	0,5	0,2
Ni	0,4	0,12
Pb	0,5	0,15
Sb	0,06	0,1
Se	0,1	0,04
Zn	4	1,2
Cloruro	800	450
Fluoruro	10	2,5
Sulfato	1000*	1500
Índice de fenol	1	0,3
COD**	500	160
STD***	4000	-

(i) \* Aunque el residuo no cumpla este valor correspondiente al sulfato, podrá considerarse que cumple los criterios de admisión si la lixiviación no supera ninguno de los siguientes valores: 1500 mg/l en C<sub>0</sub> con una relación = 0,1 l/kg y 6000 mg/kg con una relación L/S = 10 l/kg. Será necesario utilizar el ensayo de percolación para determinar el valor límite con una relación L/S = 0,1 l/kg en las condiciones iniciales de equilibrio, mientras que el valor con una relación L/S = 10 l/kg se podrá determinar, bien mediante

una prueba de lixiviación por lotes, bien mediante un ensayo de percolación en condiciones próximas al equilibrio local.

(ii) \*\* Si el residuo no cumple estos valores de carbono orgánico disuelto (COD) con su propio pH, podrá alternativamente probarse con una relación L/S = 10 l/kg y un pH entre 7,5 y 8,0. El residuo podrá considerarse conforme a los criterios de admisión de COD si el resultado de esta determinación no es superior a 500 mg/kg. (Existe un proyecto de método basado en la prenorma prEN 14429).

(iii) \*\*\* Los valores de sólidos totales disueltos (STD) podrán utilizarse como alternativa a los valores de sulfato y cloruro.

Además de los valores límite indicados la Tabla 6, los residuos inertes deberán cumplir los valores límite adicionales siguientes (Tabla 7):

Tabla 1.7: Valores límite de contenido total de parámetros orgánicos

Parámetro	Valor límite (mg/kg de materia seca)
COT (Carbono orgánico total)	30000
BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos)	6
PCB (Policlorobifenilos, 7 congéneres)	1
Aceite mineral (C10 a C40)	500
HPA (Hidrocarburos policíclicos aromáticos, 16 congéneres)	55

## 6.2. Residuos no peligrosos

En esta tipología de residuos, al igual que con los residuos inertes, se establece una lista de residuos admisibles sin realización previa de pruebas en vertederos, ya que se consideran que cumplen con los criterios establecidos en la definición de residuo no peligroso. En este caso, dichos residuos son los de origen doméstico y comerciales, con arreglo a las definiciones de las letras b) y c) del artículo 3 de la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados, clasificados como no peligrosos en el capítulo 20 de la lista europea de residuos (Orden MAM/304/2002), las fracciones no peligrosas recogidas separadamente de residuos domésticos y los mismos materiales no peligrosos de otros orígenes.

Para el resto de los residuos deberá realizarse la caracterización básica pertinente, así como los ensayos de lixiviación y percolación mencionados anteriormente en el apartado 6.1. Residuos inertes, cumpliendo en este caso con los límites mostrados en la Tabla 8.

*Tabla 1.8. Valores límite de lixiviación y percolación para residuos no peligrosos*

Componente	L/S= 10 l/kg (mg/kg de materia seca)	C <sub>0</sub> (ensayo de percolación) (mg/l)
As	2	0,3
Ba	100	20
Cd	1	0,3
Cr total	10	2,5
Cu	50	30
Hg	0,2	0,03
Mo	10	3,5
Ni	10	3
Pb	10	3
Sb	0,7	0,15
Se	0,5	0,2
Zn	50	15
Cloruro	15000	8500
Fluoruro	150	40
Sulfato	20000	7000
COD**	800	250
STD***	60000	-

Además, de los límites de lixiviación mostrados en la Tabla 8, todos los residuos granulares no peligrosos deberán cumplir los mostrados en la Tabla 9 y presentar estabilidad física y química (no reactivos).

*Tabla 1.9. Resto de parámetros de obligado cumplimiento para residuos no peligrosos*

Parámetro	Valor límite
COT (Carbono orgánico total)	Máximo 5% sobre materia seca (*)
pH	Mínimo 6
CNA (Capacidad de neutralización de ácidos)	**

\* Si se supera este valor, previa conformidad del órgano ambiental competente de la comunidad autónoma, podrá aplicarse un valor límite más alto siempre que el carbono orgánico disuelto (COD) alcance un valor máximo de 800 mg/kg a L/S = 10 l/kg, bien con el pH propio del material o con un pH situado entre 7,5 y 8,0.

\*\* En el procedimiento de caracterización básica del residuo deberá evaluarse su capacidad de neutralización de ácidos (CNA). El órgano ambiental competente de la comunidad autónoma podrá eximir de la realización de pruebas para la comprobación de este parámetro cuando se disponga de información suficiente o no se considere relevante teniendo en cuenta las condiciones de pH previsiblemente inducidas por los demás residuos admitidos en el vertedero.

### 6.3. Residuos peligrosos

En el caso de los residuos peligrosos, los valores límites de lixiviación presentan unos límites más altos, pero siguen presentando límites, por lo que de esto se deduce que no cualquier residuo podrá ser admitido en un vertedero de residuos peligrosos. Dichos valores límites de lixiviación y percolación se muestran en la Tabla 10.

*Tabla 1.10. Valores límite de lixiviación y percolación para residuos peligrosos*

Componente	L/S= 10 l/kg (mg/kg de materia seca)	C <sub>0</sub> (ensayo de percolación) (mg/l)
As	25	3
Ba	300	60
Cd	50	1.7
Cr total	70	15
Cu	100	60
Hg	2	0.3
Mo	30	10

Componente	L/S= 10 l/kg (mg/kg de materia seca)	C <sub>0</sub> (ensayo de percolación) (mg/l)
Ni	40	12
Pb	50	15
Sb	5	1
Se	7	3
Zn	200	60
Cloruro	25000	15000
Fluoruro	500	120
Sulfato	50000	17000
COD	1000	320
STD	100000	-

Al igual que en el caso de los residuos granulares no peligrosos, los residuos peligrosos deben cumplir otros criterios mostrados en la Tabla 11.

Tabla 1.11. Resto de parámetros de obligado cumplimiento para residuos peligrosos

Parámetro	Valor límite
LOI (Pérdida por calcinación) *	Máximo 10% sobre materia seca
COT (Carbono orgánico total) *	Máximo 6% sobre materia seca (**)
CNA (Capacidad de neutralización de ácidos)	***

\* Deberá utilizarse o bien la pérdida por calcinación (LOI) o bien el carbono orgánico total (COT).

\*\* Si se supera este valor, previa conformidad del órgano ambiental competente de la comunidad autónoma, podrá aplicarse un valor límite más alto siempre que el carbono orgánico disuelto (COD) alcance un valor máximo de 1000 mg/kg a L/S = 10 l/kg bien con el pH propio del residuo o bien con un pH situado entre 7,5 y 8,0.

\*\*\* En el procedimiento de caracterización básica del residuo deberá evaluarse su capacidad de neutralización de ácidos (CNA). El órgano ambiental competente de la comunidad autónoma podrá eximir de la realización de pruebas para la comprobación de este parámetro cuando se disponga de información suficiente o no se considere relevante teniendo en cuenta las condiciones de pH previsiblemente inducidas por los demás residuos admitidos en el vertedero.

## 7. Bibliografía

- [1] Comisión Europea, «Web oficial de la Unión Europea. Acuerdo de París.» [En línea]. Available: [https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris\\_es](https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es). [Último acceso: 05 12 2019].
- [2] Comisión europea, «Web oficial de la Unión Europea. Marco sobre clima y energía para 2030,» [En línea]. Available: [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030\\_es](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_es). [Último acceso: 5 12 2019].
- [3] EPPSA, «European Power Plant Suppliers Association,» 2015. [En línea]. Available: [http://www.eppsa.eu/tl\\_files/eppsa-files/3.%20Publications/Technical%20Brochures/Thermal%20Power%20in%20202030\\_LowRes.pdf](http://www.eppsa.eu/tl_files/eppsa-files/3.%20Publications/Technical%20Brochures/Thermal%20Power%20in%20202030_LowRes.pdf). [Último acceso: 2019 02 23].
- [4] World Coal Association, «www.worldcoal.org,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>. [Último acceso: 24 02 2019].
- [5] Grupo Develop, «grupodevelop.com,» [En línea]. Available: <http://grupodevelop.com/wp-content/uploads/FC-saveffi-Nuria-Manuel.pdf>. [Último acceso: 2019 02 23].
- [6] Comisión Europea, «BORRADOR DEL PLAN NACIONAL INTEGRADO DE ENERGÍA Y CLIMA 2021-2030,» [En línea]. Available: [https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/spain\\_draftnecp.pdf](https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/spain_draftnecp.pdf). [Último acceso: 12 01 2020].
- [7] Agencia Europea de Medio Ambiente, «La energía en Europa: situación actual,» Web oficial de la Unión Europea, 25 09 2017. [En línea]. Available: <https://www.eea.europa.eu/es/senales/senales-2017-configuracion-del-futuro/articulos/la-energia-en-europa-situacion-actual>. [Último acceso: 12 01 2020].
- [8] Agora Energiewende and Sandbag, «The European Power Sector in 2017. State of Affairs and Review of Current Developments.,» Jan-2018.
- [9] P. M. Heidi Ursula Heinrichs, «A coal phase-out in Germany, clean, efficient and affordable?,» *Energy Procedia. Science Direct*, nº 75, pp. 2541-2547, 2015.
- [10] Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety., Energy Concept for an Environmentally Sound, Reliable and Affordable Energy Supply., Munich: Department Federal Ministry of Economics and Technology (MWi), 2010.
- [11] Ministerio para la transición ecológica. Secretaría del estado de energía., «La energía en España 2017.,» *Catálogo de Publicaciones de la Administración General del Estado.*, pp. <https://energia.gob.es/balances/Balances/LibrosEnergia/Libro-Energia-2017.pdf>, 2018.
- [12] Red eléctrica de España. , «Informe del sistema eléctrico español 2018. Comprometidos con la energía inteligente,» [https://www.ree.es/sites/default/files/11\\_PUBLICACIONES/Documentos/InformesSistemaElectrico/2018/inf\\_sis\\_elec\\_ree\\_2018.pdf](https://www.ree.es/sites/default/files/11_PUBLICACIONES/Documentos/InformesSistemaElectrico/2018/inf_sis_elec_ree_2018.pdf), 2018.
- [13] Red eléctrica de España, «El sistema eléctrico español 2018 SÍNTESIS,» [https://www.ree.es/sites/default/files/11\\_PUBLICACIONES/Documentos/InformesSistemaElectrico/2018/sintesis\\_ree\\_2018.pdf](https://www.ree.es/sites/default/files/11_PUBLICACIONES/Documentos/InformesSistemaElectrico/2018/sintesis_ree_2018.pdf), 2018.
- [14] Instituto Internacional de Derecho y Medio Ambiente, «Un Oscuro Panorama. Los efectos en la salud de las centrales térmicas de carbón en España durante 2014,» IIDMA, Madrid, 2017.
- [15] D. I. J. D. Diego García-Gusano, «Is coal extension a sensible option for energy planning? A combined energy systems modelling and life cycle assessment approach,» *Energy Policy*, nº 114, p. 413–421, 2018.
- [16] M. Planelles, «El cambio de Gobierno acelera el ocaso del carbón en España,» *El país*, p. [https://elpais.com/economia/2018/06/22/actualidad/1529695922\\_017815.html](https://elpais.com/economia/2018/06/22/actualidad/1529695922_017815.html), 24 Junio 2018.
- [17] «Red Eléctrica de España,» 14 03 2020. [En línea]. Available: <https://www.esios.ree.es/es/mapas-de-interes/mapa-instalaciones-produccion>. [Último acceso: 14 03 2020].
- [18] «Eurostat. Statistics explained,» October 2020. [En línea]. Available: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics). [Último acceso: 12 01 2020].
- [19] Instituto nacional de estadística, «Cuentas medioambientales: Cuenta de los resultados,» 29 noviembre 2019. [En línea]. Available: [https://www.ine.es/prensa/cma\\_2017\\_res.pdf](https://www.ine.es/prensa/cma_2017_res.pdf). [Último acceso: 12 01 2020].
- [20] Endesa, «Fundación Endesa,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.fundacionendesa.org/es/centrales-electricas-convencionales/a201908-central-termica-convencional>. [Último acceso: 14 03 2020].
- [21] J. C. Umaña Peña, J. M. Mata i Perlló y X. Querol Carceller, «Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón,» *Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de ingeniería minera y recursos naturales. Tesis doctoral.*, p. <http://hdl.handle.net/10803/6982>, 2002.
- [22] E. M. A. M. a. M. S. C. Argiz, «Fly ash characteristics of Spanish coal-fired power plants,» *AFINIDAD*, nº 572, pp. 269-277, Octubre - Diciembre 2015.

- [23] A. A. M. AINETO, «Las escorias de la central térmica GICC ELCOGAS como materia prima para la síntesis de materiales vitrocerámicos Parte 1: Comportamiento en fusión de las escorias GICC y obtención del vidrio original.» *Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio.*, vol. 6, nº 44, pp. 399-404, 2005.
- [24] D. M. a. A. S. Faustyna Wierońska, «Assessment of the content of arsenic in solid by-products from coal combustion,» *Energy and Fuels*, p. DOI: 10.1051/e3sconf/71402006, 2017.
- [25] O. F. J. M. C. C. F.-P. X. Q. P. C. Fátima Arroyo, «IGCC fly ash valorisation. Optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application.» *Fuel Processing Technology*, nº 124, pp. 222-227, 2014.
- [26] N. Moreno Palmerola, X. A. g. J. M. Querol Carceller y J. M. Casas Sabata, Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales., Universitat Politècnica de Catalunya, 2002.
- [27] R. V.-R. y M. R.-T. S.G. Guerra, «Simulation of Combined Cycle Cogeneration Plants using ASPEN®,» *Información Tecnológica*, vol. 16, nº 1, pp. 42-49, 2005.
- [28] Renovetec, «cicloscombinados.com,» 2009. [En línea]. Available: <http://www.cicloscombinados.com/cicloscombinados.html>. [Último acceso: 29 11 2019].
- [29] Iberdrola, «iberdrola.com,» 19 07 2018. [En línea]. Available: [https://www.iberdrola.com/wcorp/gc/prod/es\\_ES/sostenibilidad/docs/DA\\_CC\\_Castejon.pdf](https://www.iberdrola.com/wcorp/gc/prod/es_ES/sostenibilidad/docs/DA_CC_Castejon.pdf). [Último acceso: 29 03 2019].
- [30] R. F. G. Marión Andrea Díaz González, MODELO DE CÁLCULO DE EFICIENCIA TÉRMICA DE UNA CENTRAL DE LECHO FLUIDIZADO EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL CARBÓN, Santiago de Chile: Universidad de Chile, 2016.
- [31] A. Gambarè, «Tecnologías de desulfuración de los gases de combustión,» ALSTOM, 2008.
- [32] M. A. D. GONZÁLEZ, MODELO DE CÁLCULO DE EFICIENCIA TÉRMICA DE UNA CENTRAL DE LECHO FLUIDIZADO EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL CARBÓN, Santiago de Chile: Universidad de Chile, 2016.
- [33] MULTOTEC CANADA, «MULTOTEC.CA,» [En línea]. Available: <http://multotec.ca/es/blog/%C2%BFcomo-funciona-el-equipo-de-concentracion-por-gravedad/1/12>. [Último acceso: 19 01 2020].
- [34] F. R. Ortega, Introducción a la recuperación y reciclado de los metales no férricos, Instituto tecnológico geominero de España. .
- [35] Z. M. D. B. Yarar, Mineral Processing Design, Dordrecht/ Boston/ Lancaster. : KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 1987.
- [36] C. A. Y. a. G. H. Luttrell, Separation technologies for minerals, coal, and earth resources., Englewood, Colorado: Society for mining, metallurgy and exploration, 2012.
- [37] P. M. Pagán, «Universidad Politécnica de Cartagena. Tecnología metalúrgica,» diciembre 2011. [En línea]. Available: [http://ocw.bib.upct.es/pluginfile.php/5555/mod\\_resource/content/1/Tema\\_8\\_-\\_Concentracion\\_por\\_Gravedad\\_I\\_-\\_Pulsadoras.pdf](http://ocw.bib.upct.es/pluginfile.php/5555/mod_resource/content/1/Tema_8_-_Concentracion_por_Gravedad_I_-_Pulsadoras.pdf). [Último acceso: 19 01 2020].
- [38] D. V. J. Cortés, «factroia3.com,» [En línea]. Available: <http://www.factoria3.com/documentos/CARBON.pdf>. [Último acceso: 31 03 2019].
- [39] Elcogas, S. A. , 2013. [En línea]. Available: [http://uclmempleo.uclm.es/files/2013/11/ELCOGAS\\_La-oportunidad-de-la-planta-GICC-de-demostracion-tecnologicas-de-Puertollano.pdf](http://uclmempleo.uclm.es/files/2013/11/ELCOGAS_La-oportunidad-de-la-planta-GICC-de-demostracion-tecnologicas-de-Puertollano.pdf). [Último acceso: 2019].
- [40] M. T. Coca, Tecnología de gasificación integrada en ciclo combinado: GICC, Puertollano, Ciudad Real: ELCOGAS, S.A. Club Español de la Energía.
- [41] «BOE, núm. 97. Sección: I. Disposiciones generales Departamento: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Referencia,» de BOE, Gobierno de España, 23 de abril de 2013, p. 31080 a 31111 (32 págs.).
- [42] COGERSA, 2011. [En línea]. Available: <https://www.cogersa.es/metaspacesportal/14498/19205>. [Último acceso: 2019].
- [43] M. R., «Trace element behaviour in coal-fired power plants.,» *Fuel Process Technology*, nº 39, pp. 199-217, 1994.
- [44] X. Q. M. I. E. A. N. M. S. D. R. Á.-R. C. C.-J. P. C. F. G.-P. O. Font, «Partitioning of elements in an entrained flow IGCC plant: Influence of selected operational conditions.,» *Fuel*, nº 89, pp. 2350-2361, 2010.
- [45] A. A. J. M. R. M. R. M. Aineto, «Production of Lightweight Aggregates from Coal Gasification Fly Ash and Slag.,» de *World of Coal Ash Conference*, Lexington, USA, 2005.
- [46] L. P. C. E. V. G. J. N. M. F. A. B. D. A. A. Di Donato, Advanced gas purification technologies for co-gasification of coal, refinery by-products, biomass and waste, targeted to clean power produced from gas and steam turbine generator sets and fuel cells., Universidad Politécnica de Cataluña, 2010.
- [47] X. Q. P. C. A. M. F. G.-P. R. o. N. L. f. I. S. O. Font, «World of Coal Ash Conference,» Lexington, USA, 2013.

- [48] Á. I. G. Juan José Rodríguez Jiménez, Gestión sostenible de los residuos peligrosos, SINTESIS, 2013.
- [49] Vanderbilt University, «LEAF (Leaching Environmental Assessment Framework),» 09 12 2019. [En línea]. Available: <https://www.vanderbilt.edu/leaching/leaching-process/>.
- [50] P. Caner Zambak, «HEAP LEACHING TECHNIQUE in MINING.,» *Euromines – The European Association of Mining Industries, Metal Ores & Industrial Minerals*, November, 2012..
- [51] R. C. L. H. L. Q. T. a. C. S. K. Thriveni Thenepalli, «A Brief Note on the Heap Leaching Technologies for the Recovery of Valuable Metals. doi:10.3390/su11123347,» *Sustainability. MDPI.*, nº 11, 3347, 2019.
- [52] L. D. Michaud, «www.911metallurgist.com,» 13 06 20016. [En línea]. Available: <https://www.911metallurgist.com/blog/heap-leaching>. [Último acceso: 14 12 2019].
- [53] Hydrometallurgyperu, «Lixiviación. Fundamentos y aplicaciones,» [En línea]. Available: <https://hydrometallurgyperu.wordpress.com/lixiviacion-en-pilas/>. [Último acceso: 15 12 2019].
- [54] G. Podgorodetskii, V. Gorbunov, E. Agapov, T. Erokhov y O. Kozlova, «Challenges and opportunities of utilization of ash and slag waste of tpp (thermal power plant). Part 2.,» *Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferr. Metall.*, nº 61, pp. 557-563, 2018.
- [55] T. Kinoshita, S. Akita, N. Kobayashi, S. Nii, F. Kawaizumi y K. Takahashi, «Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing.,» *Hydrometallurgy*, nº 69, pp. 73-79, 2003.
- [56] G. Chauhan, P. Jadhao, K. Pant y K. Nigam, «Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: Challenges & opportunities—A review.,» *J. Environ. Chem. Eng.*, nº 6, pp. 1288-1304, 2018.
- [57] U. Jadhav y H. Hocheng, «A review of recovery of metals from industrial waste.,» *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, nº 54, pp. 159-167, 2012.
- [58] R. M. A. Abreu, «Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents.,» *Miner. Eng.*, nº 61, pp. 82-87, 2014.
- [59] N. D. B. R. S. B. K. Batchu, «Development of a solvometallurgical process for the separation of yttrium and europium by Cyanex 923 from ethyleneglycol solutions.,» *Sep. Purif. Technol.*, 2020.
- [60] C. B. G. Z. W. G. M. R. D. P. Y. Z. Z. W. W. Cheng, «Recovery of Nickel and Cobalt from laterite Leach Solution Using Direct Solvent Extraction: Part 1-Selection of a Synergistic SX system.,» *Hidrometallurgy*, nº 104, pp. 45-52, 2010.
- [61] N. N. K. C. V. Devi, «Separation and Recovery of Cobalt (II) and Nickel (II) from Sulphate Solutions Using Sodium Salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272.,» *Hydrometallurgy*, nº 49, pp. 47-61, 1998.
- [62] M. I. N. O. U. A. R. Kamaruddin, «Sustainable separation of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by using solvent extraction technique with di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA) as carrier: optimization study.,» *App. Water Sci.*, nº 9, pp. 141-153, 2019.
- [63] S. R. R. M. A. M. M. K. A. Abdullah, «Removal of Mixed Heavy Metals by Hydroxide Precipitation.,» *Jurnal Kejuruteraan*, nº 11, pp. 85-101, 1999.
- [64] P. A. Balintova M., «Study of pH Influence of Selective Precipitation of Heavy Metals from Acid Mine Drainage.,» *Chem. Eng. Trans.*, nº 25, pp. 1-6, 2011.
- [65] United States Environmental Protection Agency, «Solidification/Stabilization Use at superfund sites,» *EPA (Office of solid waste and emergency response*, Vols. %1 de %2EPA-542-R-00-010, 2000.
- [66] L. Q. Charles M. Wilk, «Solidification/Stabilization Treatment and Examples of Use at Port Facilities,» Waste Treatment Program Manager, Portland Cement Association, 5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois..
- [67] M. G. M. M. y M. L. A.M. Hidalgo, «ANÁLISIS DE DIFERENTES TÉCNICAS DE INERTIZACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS,» de *CONVENIO CONAMA10-UNIVERSIDAD DE MURCIA*, Murcia.
- [68] G. B. E. B. G. S. P. Colombo, «Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, nº 7, p. 225–239, 2003.
- [69] D. B. Y. P. A. Meawad, «STUDY ON ELEMENTS LEACHING FROM BOTTOM ASH OF ENEL MARITSA EAST 3 THERMAL POWER PLANT IN BULGARIA,» *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 3, nº 45, pp. 275-282, 2010.
- [70] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, «Orden AAA/661/2013, de 18 de abril,» *BOE*, vol. I, nº 97, pp. 31080-31111, 2013.
- [71] EUROSTAT, 2015. [En línea]. Available: <https://ec.europa.eu/eurostat/documents/3217494/6975281/KS-GT-15-001-EN-N.pdf>. [Último acceso: 23 02 2019].
- [72] [En línea]. Available: <http://www.cicloscombinados.com/cicloscombinados.html>. [Último acceso: 2019 03 27].

---

# CAPÍTULO II

---

CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO





# Índice

1. Introducción .....	74
2. Materiales y métodos .....	75
2.1. Material .....	75
2.1.1 Caracterización del material.....	76
2.2. Pruebas de lixiviación.....	78
2.3. Pruebas de precipitación química.....	79
2.4. Caracterización del sólido resultante de las pruebas de lixiviación.....	79
3. Resultados y discusión .....	80
3.1. Caracterización del material .....	80
3.2. Pruebas de lixiviación.....	81
3.3. Pruebas de precipitación.....	82
3.4. Caracterización del sólido resultante de las pruebas de lixiviación.....	83
5. Conclusiones.....	83
ANEXO: IDENTIFICACIÓN DEL RESIDUO .....	84
1.1. Código LER.....	104
1.2. Código desarrollado por la OCDE .....	104



# Capítulo 2. Caracterización del residuo

## 1. Introducción

Algunas escorias dentro del territorio español y otros países presentan en la actualidad un problema potencial para el medio ambiente, ya que en algunos casos se componen de materiales considerados como residuos peligrosos. La dificultad del tratamiento de estas escorias reside, en muchos casos, en la baja rentabilidad del proceso. Debido a esto, hay algunos casos en los que incluso los materiales de interés existentes en las escorias se abandonan por no tener un límite de extracción rentable.

Algunos de estos residuos son los producidos en centrales eléctricas de carbón que utilizan carbón y coque como combustibles. Durante el transporte, almacenamiento y tratamiento de estos residuos, pueden ocurrir importantes efectos ambientales, principalmente debido al alto contenido de metales tóxicos. Tal es el caso de los procesos de lixiviación que se pueden producir y que son un foco de contaminación tanto del agua subterránea como superficial.

El método más convencional para la eliminación de residuos sólidos de las centrales eléctricas de carbón es el depósito en vertedero. Sin embargo, el aumento de estos vertederos conlleva un alto consumo de terreno con importantes impactos en el medio ambiente. Por lo tanto, es deseable recuperar los metales de estos desechos sólidos y el desarrollo de métodos para una mayor utilización y producción de compuestos de alto valor a partir de ellos. Después de un tratamiento adecuado, el contenido de componentes peligrosos en los desechos se reduce y podrían usarse en sectores como la construcción de obras o de carreteras.

El uso de ácidos como agentes de lixiviación es un método de alta eficiencia para extraer los metales contenidos en los residuos sólidos de las centrales eléctricas de carbón, debido a la solubilización de componentes inorgánicos por la alta presencia de protones. Las soluciones básicas podrían usarse para disolver algunos metales, pero los autores recomiendan soluciones de pH ácido.

Se han realizado algunos estudios interesantes sobre el tratamiento y la recuperación de metales de residuos sólidos de centrales eléctricas de carbón. La mayoría de los métodos sugeridos para el tratamiento de estos residuos se basan en rutas de hidrometalurgia y se desarrollan a escala de laboratorio. En ellos, se determina la composición del carbón

alimentado a la planta y se estudian algunos elementos de baja volatilidad o con alto potencial de condensación, como Ge, Cu, Ni, Ti o V, que son muy interesantes desde un punto de vista económico para su recuperación y posterior comercialización.

También se ha investigado la recuperación de metales a partir de cenizas volantes, cenizas de fondo, escorias de calderas y otros tipos de materiales. La recuperación está vinculada a varios factores críticos, entre los que se encuentran la solubilidad y disponibilidad de elementos específicos o el potencial de liberación. Sin embargo, aún no se ha publicado la recuperación de metales a partir de una mezcla de residuos sólidos que pueden encontrarse en el proceso de desmantelamiento de una central eléctrica de carbón. Cuando las centrales eléctricas de carbón se están retirando del servicio, se encuentran almacenados juntos diferentes tipos de residuos (principalmente cenizas de fondo y volantes, carbón no utilizado, lodos de sistemas de depuración, tierra, entre otros). Además del riesgo ambiental, el vertido de estos residuos produce una pérdida de metales de alto valor económico. En este sentido, hay un gran interés en desarrollar métodos capaces de recuperar metales a partir de residuos sólidos derivados del cierre de centrales eléctricas de carbón, así como estabilizar los mismos de cara a su depósito.

Este trabajo se centró en la caracterización completa de un residuo industrial derivado del cierre de una central eléctrica de carbón ubicada en España, analizando su contenido en elementos potencialmente recuperables. Además, se propuso un proceso combinado de lixiviación y precipitación química para obtener metales de alto valor como vanadio y titanio. Se investigaron los principales efectos de las condiciones operativas durante las pruebas de lixiviación. El procedimiento propuesto ofrece una opción para reciclar estos residuos industriales a escala industrial.

## **2. Materiales y métodos**

### **2.1. Material**

El material a tratar en este estudio consiste en un residuo sólido procedente de una central eléctrica de carbón ubicada en Puertollano (Ciudad Real, España). De acuerdo con la información proporcionada por la empresa proveedora, el residuo original consiste en una mezcla de carbón, escoria, cenizas de fondo, cenizas volantes y tierra. Se recibió una muestra de material con un tamaño de partícula <8 mm. En la figura 2.1 se muestra el aspecto del material tal y como se recibe en el laboratorio.



*Figura 2.1. Material recibido en el laboratorio*

### 2.1.1 Caracterización del material

#### *a) Determinación del contenido de humedad*

A través de un sistema de cuarteo, se tomaron varias muestras del material y se secaron en un horno a 50°C durante 48 horas. Esta temperatura se eligió para evitar cualquier alteración en el material debido al uso de altas temperaturas. La humedad se determinó por la pérdida de peso, pesando la muestra antes y después del secado en horno.

#### *b) Determinación del tamaño de partícula*

Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula, se llevó a cabo el método de cribado para partículas de dimensión pequeña. Se utilizó una tamizadora de alta vibración (CISA), con tamices estandarizados de la serie ASTM. En la figura 2.2 se muestra la tamizadora y la serie de tamices utilizados para el análisis granulométrico.



Nº malla (ASTM E11)	Tamaño (mm)
18	1,000
25	0,710
35	0,500
45	0,355
60	0,250

Figura 2.2. Tamizadora y serie de tamices normalizados

**c) Análisis elemental**

El análisis elemental se realizó con un analizador elemental CHNS EA 1108 (Fison's Instruments), determinando el contenido en C, N, H y S. El oxígeno se determinó por diferencia.

**d) Contenido de ceniza**

El análisis del contenido en cenizas se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ISO 18122: 2015. Las muestras se introducen en un horno de mufla a 550°C durante al menos una hora. El contenido de cenizas se determinó calculando el porcentaje de masa que queda después de la calcinación de la muestra.

**e) Análisis de elementos mayoritarios y minoritarios**

El análisis de elementos mayoritarios y minoritarios se realizó, previa digestión ácida de la muestra, mediante espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

**f) Análisis de BTEX y PHA**

El análisis de BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos) se realizó mediante microextracción en fase sólida, usando una fibra de 75 µm de carboxen-polidimetilsiloxano en el espacio de cabeza del vial, durante 20 min en 3 extracciones consecutivas y posterior análisis de los componentes mediante cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas (HRGC-MS). El método de análisis detallado se puede consultar en el Anexo 2 de este capítulo.

El análisis de HPA (hidrocarburos policíclicos aromáticos) se llevó a cabo siguiendo la norma UNE-EN 15527, denominada "Determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos

(HPA) en residuos mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS)". El método de análisis detallado se puede consultar en el Anexo 3 de este capítulo.

## 2.2. Pruebas de lixiviación

Se llevaron a cabo algunas pruebas de lixiviación previas en el laboratorio para determinar el comportamiento del material antes de elegir las condiciones de operación indicadas en la Tabla 12. Estas pruebas previas pueden verse recogidas en el Anexo 1 de este capítulo donde se probó a tratar la muestra con diferentes agentes lixiviantes y condiciones de operación hasta encontrar el óptimo. El método de operación seguido es acorde con la norma UNE-EN 12457 (parte 4), variando el tiempo de lixiviación, el agente de lixiviación y el pH del medio. En este procedimiento, los agentes de lixiviación se pusieron en contacto con el sólido durante 24 o 48 horas (según el experimento) en un agitador rotatorio modelo R4-H DE Rotator HD de OVAN® a 10 rpm (figura 2.3), con una relación sólido/líquido de 1/10. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura de 25°C.

Una vez finalizado el ensayo, el eluato se filtró en una placa porosa ayudada con una bomba de vacío usando filtros de poros de 45 µm de diámetro y se almacenó para un análisis posterior.

Los contenidos de metales en el eluato se analizaron mediante espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Tabla 2.12. Condiciones de operación para los ensayos de lixiviación

Ensayo	Tiempo de contacto	Agente lixiviante	pH de la solución	Relación Sólido/Líquido
S1	24 horas	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	1:10
S2	24 horas	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1:10
S3	24 horas	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1:10
S4	48 horas	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	1:10
S5	48 horas	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1:10
S6	48 horas	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1:10
N1	24 horas	HNO <sub>3</sub>	0.5	1:10
N2	24 horas	HNO <sub>3</sub>	1	1:10
N3	24 horas	HNO <sub>3</sub>	2	1:10
N4	48 horas	HNO <sub>3</sub>	0.5	1:10

Ensayo	Tiempo de contacto	Agente lixiviante	pH de la solución	Relación Sólido/Líquido
N5	48 horas	HNO <sub>3</sub>	1	1:10
N6	48 horas	HNO <sub>3</sub>	2	1:10



Figura 2.3. Equipo de agitación rotatorio usado en los ensayos de lixiviación

### 2.3. Pruebas de precipitación química

El eluato resultante de las pruebas de lixiviación se sometió a ensayos de precipitación aumentando el pH mediante una solución concentrada de NaOH. El pH fue controlado durante el proceso. El eluato final se filtró utilizando filtros de poro de 45  $\mu\text{m}$  de diámetro y una bomba de vacío. Los valores de pH se seleccionaron observando el precipitado formado a cada valor. Si a un pH específico no se formaba precipitado, la adición de la solución de NaOH continúa hasta que el pH crece lo suficiente como para formar un precipitado visible. Así, los valores de pH seleccionados fueron 3, 4, 5, 6, 7.5, 9 y 10.

La cantidad de metal precipitado se determina por la diferencia entre el contenido de metal en el eluato antes y después de la precipitación utilizando espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

### 2.4. Caracterización del sólido resultante de las pruebas de lixiviación

El sólido resultante de las pruebas de lixiviación se analizó de acuerdo con la norma UNE-EN 12457-4:2002 para determinar la posibilidad de depositar los residuos finales en un vertedero de residuos inertes o no peligrosos según las especificaciones indicadas en la orden AAA/661/2013 y que se indican en la Tabla 13.

El contenido de metales en el eluato se analizó mediante Espectrometría de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).

Tabla 2.2. Valores límite de lixiviación aplicables a residuos admisibles en vertederos para residuos inertes y peligrosos.

Componente	Valor límite, mg/kg de materia seca Residuos inertes	Valor límite, mg/kg de materia seca Residuos no peligrosos
As	0,5	2
Ba	20	100
Cd	0,04	1
Cr	0,5	10
Cu	2	50
Hg	0,01	0,2
Mo	0,5	10
Ni	0,4	10
Pb	0,5	10
Sb	0,06	0,7
Se	0,1	0,5
Zn	4	50

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Caracterización del material

Los resultados han mostrado que el residuo sólido estudiado en este trabajo presenta un contenido en humedad del 7,98 % y una distribución de tamaños de partícula bastante homogénea de manera que, en la mayoría de los casos, cada fracción obtenida representa un 12 % del total.

Con respecto a la composición química de las muestras diferenciadas en función del tamaño de partícula (muestra original C0-4 y cuatro fracciones (C04-1 (> 1.000 mm), C04-2 (0.500-1.000 mm), C04-3 (0.250-0.500 mm) y C04-4 (<0.250 mm)), los resultados indican que la mayoría del material contenido en las mismas era de origen inorgánico, con un contenido de cenizas de más del 90%. Solo el tamaño más pequeño tuvo mayor contenido de carbono (14,7%).

Con respecto a los elementos mayoritarios, se encontró que K, Mg y Na presentaron una distribución equitativa en todas las fracciones, mientras que elementos como Al, Ca y S presentaron un aumento de la concentración al disminuir el tamaño, excepto en el tamaño más pequeño. En contraste, el Fe presentó concentraciones más altas en tamaños de partículas mayores.

Así mismo, se encontraron más de 60 elementos minoritarios y trazas, algunos de ellos con un alto potencial de lixiviación como Ni, V, Ti, Ba, Cr o Mn, no encontrándose diferencias apreciables entre los diferentes tamaños.

Finalmente, con respecto al análisis de compuestos orgánicos, los resultados mostraron que la muestra analizada no contenía componentes BTEX y un contenido de PHA muy pequeño (menos de 0,5 mg/kg).

Una vez finalizada la caracterización del residuo, se procedió a realizar su identificación, mediante la asignación del código LER según el anexo 2 de la Orden MAM/304/2002, Lista Europea de Residuos (modificada por la Decisión de la Comisión de 18 de diciembre de 2014) y siguiendo el sistema desarrollado por la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE), que se reguló en España mediante el RD 833/1988 (Anexo I), actualizado en el Anexo I del RD 952/1997 y la Ley 22/2011. El procedimiento seguido se recoge en el ANEXO 4 de este capítulo.

### 3.2. Pruebas de lixiviación

Los resultados mostraron que las soluciones de ácido sulfúrico y ácido nítrico tenían un potencial de extracción similar para la mayoría de los elementos a los mismos valores de pH (mismas condiciones de acidez), mostrando pequeñas diferencias entre Mn, Ni, Cu, Zn y Pb, donde solo Cu es mejor extraído con ácido sulfúrico. El  $H_2SO_4$  parece ser un lixivante adecuado debido a su bajo costo (el costo del  $HNO_3$  es más alto que el de otros ácidos, incluido el  $H_2SO_4$ ). Además, el  $H_2SO_4$  es menos corrosivo que el  $HNO_3$  y, desde un punto de vista industrial, presenta más beneficios.

Con respecto al tiempo de lixiviación, no se encontró ningún efecto significativo para ambos agentes de lixiviación. En contraste, los resultados mostraron que los elementos contenidos en los residuos sólidos eran marcadamente sensibles al pH. Por ejemplo, en el caso de V, el metal más extraído, la lixiviación aumentó alrededor del 30% con ambos agentes de lixiviación estudiados cuando el valor de pH disminuyó de 1 a 0,5.

Los resultados respecto a la eficiencia de lixiviación corroboraron lo indicado anteriormente. Así, la eficiencia de lixiviación para cada elemento no fue muy diferente en función del tiempo de lixiviación y, para la mayoría de los elementos, fue similar para los dos agentes de lixiviación analizados. Los elementos más extraídos fueron Pb, Zn, Ni y Co con porcentajes de 99,0%, 95,6%, 19,3% y 12,2% en ácido nítrico, respectivamente. Los elementos que se lixiviaron menos fueron el Ti y el Cr, presentando eficiencias de lixiviación de 0,75% y 0,22% en ácido nítrico, respectivamente. Los resultados fueron similares cuando se usa ácido sulfúrico como agente de lixiviación, excepto por Pb y Zn, cuyo porcentaje de lixiviación cae a 77,9% y 71,2%, respectivamente. Sin embargo, para Cu, la eficiencia de lixiviación aumentó de 5,1% con ácido nítrico a 23,5% con ácido sulfúrico en las mismas condiciones de operación.

Con respecto al pH, su efecto en la eficiencia de lixiviación fue muy marcado para la mayoría de los metales lixiviados. Por ejemplo, para la prueba de lixiviación realizada con ácido sulfúrico, la eficiencia de lixiviación para Zn disminuyó de 71,2% a pH 0,5 a 36,5% a pH 2; igualmente, la eficiencia de lixiviación para Pb disminuyó de 77,9% a pH 0,5 a un valor <1% a pH 2.

### 3.3. Pruebas de precipitación

En este trabajo, se realizaron pruebas de precipitación química con la disolución obtenida en las pruebas de lixiviación en las que se obtuvieron los mejores resultados (pH= 0,5; 24 h; ácido sulfúrico). Los resultados mostraron que la precipitación a diferentes valores de pH fue selectiva. A valores de pH ácido, precipitaron principalmente V o Ti, mientras que a valores de pH básicos, precipitaron principalmente Ni, Mn y Zn. Así, a valores de pH de 3 y 4, el precipitado sólido estaba compuesto principalmente por V y Ti, representando la suma de ambos aproximadamente el 94% y el 92% del total, respectivamente. Además, en el sólido precipitado el V fue el elemento mayoritario, representando el 85 % del total. A valores de pH próximos a 7,5, el precipitado sólido estaba compuesto principalmente por Mn, Ni y Zn, representando la suma de los tres elementos el 97% del sólido total precipitado. Asimismo, se determinó que este sólido estaba compuesto por aproximadamente 54% de Zn, 36% de Ni y 7% de Mn, siendo el resto otros elementos.

Estos resultados indican que una combinación adecuada de un proceso de lixiviación por un agente ácido y una posterior precipitación selectiva podría permitir recuperar algunos de los elementos de interés presentes en el material sólido residual.

### 3.4. Caracterización del sólido resultante de las pruebas de lixiviación

Se realizó un análisis del sólido resultante del proceso de lixiviación para verificar si cumple con las condiciones de residuos inertes o no peligrosos y permite su depósito en vertedero.

Los resultados mostraron que el sólido obtenido puede aceptarse en un vertedero de residuos no peligrosos teniendo en cuenta los límites indicados en la orden AAA/661/2013.

## 4. Conclusiones

En este trabajo se ha caracterizado y tratado un residuo sólido procedente del cierre de una central eléctrica de carbón. Se analizaron las principales características químicas y el comportamiento de lixiviación. La muestra no contenía componentes BTEX y solo contenía una cantidad muy pequeña de PHA. Sin embargo, se encontraron más de 60 elementos entre los elementos mayoritarios, minoritarios y traza. Algunos de ellos presentaron un alto potencial de lixiviación, como Ni, V, Ti, Cr, Zn, Cu o Mn. Los metales más interesantes se recuperaron por lixiviación y precipitación química. El pH fue la variable que mostró un mayor efecto sobre el comportamiento de lixiviación. Sin embargo, a los mismos valores de pH, el ácido sulfúrico y el ácido nítrico tenían un potencial de lixiviación similar. Los resultados indicaron que una lixiviación ácida con ácido sulfúrico a pH 0,5 durante 24 horas seguida de una precipitación selectiva con una solución de NaOH, podría permitir recuperar algunos elementos de interés inicialmente presentes en el material. Además, se analizó el sólido resultante del proceso de lixiviación y los resultados indicaron que podría ser aceptado en un vertedero de residuos no peligrosos.

---

# ANEXOS

---





# Anexo 1. Análisis de BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos)

## Método de ensayo

Análisis realizado mediante microextracción en fase sólida en espacio de cabeza múltiple, según el método descrito por Ezquerro y col. (2004) para el análisis de BTEX en muestras sólidas, según las siguientes etapas:

### 1. Toma de muestras

El solicitante proporciona las muestras sólidas en polvo, en tubos cerrados. Se realiza el análisis sobre 50 mg de muestra aproximadamente.

### 2. Preparación de las muestras y adición de patrón interno

Se preparan suspensiones de 50 mg de cada muestra en 600 µL de agua ultrapura Milli-Q en viales de vidrio de espacio de cabeza de 5 mL de volumen, sellados con tapón de aluminio con septum de PTFE/silicona de 2.5 mm de grosor. Se añaden a cada muestra 5 µL de una disolución de tolueno-d<sub>8</sub> de 1919 ng/mL en metanol (de Supelco).

Antes de la extracción, las muestras se incuban a 30°C y se agitan a 400 rpm durante 10 min para favorecer la migración de los BTEX desde la matriz hacia la fase gas.

### 3. Extracción

La extracción de los BTEX se lleva a cabo mediante una fibra de 75 µm de carboxen-polidimetilsiloxano (CAR-PDMS) en el espacio de cabeza del vial, durante 20 min en 3 extracciones consecutivas.

### 4. Análisis por cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas (HRGC-MS)

Las muestras se analizan en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N, con columna capilar Agilent DB-624 (30 m x 0.25 mm x 1.4 µm), acoplado a un espectrómetro de masas de baja resolución Agilent 5973N con fuente de impacto electrónico, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones.

Los parámetros de operación empleados son los mostrados a continuación, basados en las recomendaciones de Ezquerro y col. (2004) y la experiencia en el análisis de BTEX de los técnicos de los Servicios Técnicos de Investigación (SSTI) de la Universidad de Alicante.

*Tabla A1.1. Parámetros de operación empleados*

Cromatógrafo de gases			
Modo de inyección		Split 1:5	
Tiempo de desorción		10 min	
Temperatura del inyector		280 °C	
Flujo de He en la columna		1 mL/min	
Rampa de temperatura del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	35	5	5
10	250	0	26.5
Espectrómetro de masas			
Modo de detección		SIR	
Temperatura de la fuente		230 °C	
Temperatura del detector		150 °C	

El análisis de los cromatogramas se lleva a cabo mediante el programa informático MSD ChemStation. Los compuestos se identifican específicamente por la señal de los dos fragmentos moleculares más abundantes y por los tiempos de retención cromatográficos. Para la cuantificación se emplea el *método del patrón interno*, con curva de calibración lineal.

#### Calibración

Se preparan patrones de BTEX entre 0.01 y 1 ng/mL por dilución en agua ultrapura Milli-Q (con 0.5% de metanol en todas las disoluciones). Los reactivos empleados son: benceno (para análisis, >99.7% pureza, de Merck), tolueno (para cromatografía de gases y espectrometría de masas, >99.8% pureza, de Merck), etilbenceno (para síntesis, >99% pureza, de Merck), xilenos (mezcla de isómeros químicamente puro, >97% pureza, de Panreac) y metanol (para cromatografía líquida, >99.8% pureza, de Merck).

La calibración se lleva a cabo de manera análoga al análisis de las muestras sólidas, pero empleando 25 µL de la disolución acuosa de BTEX. La extracción se lleva a cabo durante 30 min en 3 extracciones consecutivas.

## Resultados

Tabla A1.2. Resultados obtenidos para BTEX

Concentración (mg/kg materia seca)	MUESTRAS					
	CI-1	CI-2	CI-3	CI-4	C4-8	D0-8
Benceno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Tolueno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Etilbenceno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Xilenos	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
<b>BTEX (ND = 0)</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>BTEX (ND = LDD)</b>	<b>0.00004</b>	<b>0.00004</b>	<b>0.00004</b>	<b>0.00004</b>	<b>0.00004</b>	<b>0.00004</b>

LDD: límite de detección = 0.00001 mg/kg materia seca

ND: no detectados

## Referencias

EZQUERRO, Ó.; ORTIZ, G.; PONS, B.; TENA, M.A.T., 2004. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1035 (1), 17-22.



# Anexo 2. Ensayos previos de lixiviación

## 1. Descripción del anexo 2

En este anexo se muestran los ensayos de lixiviación previos a encontrar el método óptimo para la inertización del residuo. En este estudio previo se emplearon 4 muestras de escorias procedentes de una central térmica de carbón. Para su obtención, el residuo formado a base de escorias, cenizas volantes, carbón y suelo en bruto fue sometido a un cribado industrial generando 4 cortes:

- C1 0\_4: Escoria en granulometría 0-4 mm
- C2 4\_8: Escoria en granulometría 4-8 mm
- Mezcla: Mezcla de C1 0\_4 y C2 4\_8 en composición 60/40 respectivamente (residuo original antes de su cribado)
- M7: Material inferior a 200 micras separado mediante proceso densimétrico mediante hidrociclón.

En la Tabla A2.1 se recogen todos los ensayos de lixiviación realizados durante esta fase previa de la investigación. Se han marcado con colores diferentes cada grupo de 4 ensayos con variables de operación iguales, donde el único cambio era la tipología de residuo empleado (C1 0\_4, C2 4\_8, Mezcla o M7). Para cada ensayo de lixiviación se introducían en un envase estanco de polietileno y 1L de volumen, 900 mL de disolución lixivante y 90 g del residuo en cuestión y se dejaban en un agitador rotatorio OVAN, Model: R-HD E durante 24 horas a 10 rpm.

Como agentes lixiviantes se usaron en los diferentes ensayos:

- Agua destilada
- Agua ácida: proporcionada por empresa externa. Obtenida de un proceso de concentración densimétrica de azufre elemental.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: disolución de ácido sulfúrico en agua con el valor de pH mostrado en la tabla (según ensayo).
- HNO<sub>3</sub>: disolución de ácido nítrico en agua con el valor de pH mostrado en la tabla (según ensayo).

Los resultados de concentración de metales obtenidos en los eluatos de los ensayos mostrados en la Tabla A2.1 se muestran en las tablas A2.2 a 27 codificados con la numeración que aparecen en la Tabla A2.1 para cada ensayo.

## 2. Ensayos de lixiviación

*Tabla A.2.1. Condiciones de ensayos previos realizados para selección del mejor agente de lixiviación (todos los ensayos realizados con 900 ml de líquido y 90 g de sólido)*

Nº	Muestra	Líquido	pH inicial	pH 24 horas
1	C1 0_4	AGUA	7	4,67
2	C2 4_8	AGUA	7	6,08
3	mezcla	AGUA	7	5,27
4	M7	AGUA	7	4,78
5	C1 0_4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	4,98
6	C2 4_8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	5,12
7	mezcla	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	4,67
8	M7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	4,45
9	C1 0_4	agua ácida	1,2	1,69
10	C2 4_8	agua ácida	1,2	1,76
11	mezcla	agua ácida	1,2	1,7
12	M7	agua ácida	1,2	1,66
13	C1 0_4	agua ácida	1,2	1,69
14	C2 4_8	agua ácida	1,2	1,76
15	mezcla	agua ácida	1,2	1,7
16	M7	agua ácida	1,2	1,66
17	C1 0_4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1,33
18	C2 4_8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1,43
19	mezcla	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1,29
20	M7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1,18
21	C1 0_4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1,33
22	C2 4_8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1,43
23	mezcla	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1,29

24	M7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1,18
25	C1 0_4	HNO <sub>3</sub>	1	1,03
26	C2 4_8	HNO <sub>3</sub>	1	1,24
27	mezcla	HNO <sub>3</sub>	1	1,04
28	M7	HNO <sub>3</sub>	1	0,92
29	C1 0_4	HNO <sub>3</sub>	1	1,03
30	C2 4_8	HNO <sub>3</sub>	1	1,24
31	mezcla	HNO <sub>3</sub>	1	1,04
32	M7	HNO <sub>3</sub>	1	0,92
33	C1 0_4 agua ácida	agua	7	6,93
34	C2 4_8 agua ácida	agua	7	6,43
35	mezcla agua ácida	agua	7	6,82
36	M7 agua ácida	agua	7	4,32
37	C1 0_4 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	agua	7	5,49
38	C2 4_8 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Agua	7	7,25
39	mezcla H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Agua	7	6,14
40	M7 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Agua	7	3,25
41	C1 0_4 HNO <sub>3</sub>	Agua	7	4,76
42	C2 4_8 HNO <sub>3</sub>	Agua	7	5,27
43	mezcla HNO <sub>3</sub>	Agua	7	5,14
44	M7 HNO <sub>3</sub>	Agua	7	2,74

*Tabla A.2.2. Composición del lixiviado resultante del tratamiento del residuo original con agua aplicando la norma UNE-EN 12457 (resultados en mg/kg de muestra seca). Valores límite para residuo inertes según dicha norma*

Elemento	Muestra nº				Valores límite para residuos inertes
	1	2	3	4	
As	0,023	0,016	0,017	0,009	0,5
Ba	0,241	0,136	0,258	0,105	20
Cd	0,058	0,060	0,064	0,179	0,04
Cr	0,006	0,000	0,000	0,003	0,5
Cu	0,329	0,028	0,123	0,299	2
Hg	0,034	0,014	0,067	0,000	0,01
Mo	0,004	0,043	0,013	0,003	0,5
Ni	26,370	27,813	26,530	84,060	0,4
Pb	0,069	0,014	0,028	0,008	0,5
Sb	0,035	0,254	0,125	0,060	0,06
Se	0,018	0,026	0,018	0,038	0,1
Zn	23,036	15,696	19,292	55,046	4

*Tabla A.2.3. Composición del lixiviado resultante del tratamiento del residuo con agua ajustada a pH=3 con ácido nítrico (resultados en mg/ kg de muestra seca).*

Elemento	Muestra nº				Valores límite para residuos inertes
	5	6	7	8	
As	0,025	0,029	0,020	0,024	0,5
Ba	0,313	0,352	0,288	0,173	20
Cd	0,052	0,099	0,075	0,185	0,04
Cr	0,005	0,000	0,001	0,026	0,5
Cu	0,326	0,227	0,553	1,004	2
Hg	0,050	0,062	0,000	0,052	0,01
Mo	0,006	0,010	0,004	0,004	0,5
Ni	23,083	47,633	31,884	86,781	0,4
Pb	0,055	0,169	0,189	0,051	0,5
Sb	0,067	0,216	0,066	0,072	0,06
Se	0,012	0,026	0,016	0,028	0,1
Zn	20,442	33,467	25,935	50,921	4

*Tabla A.2.4. Composición del lixiviado procedente del tratamiento del residuo con agua ácida proveniente de un tratamiento densimétrico de azufre elemental (resultados en mg/ kg de muestra seca). (Sólo se muestran los experimentos del 9 al 12 por ser homólogos a los del 13 al 16)*

Elemento	Muestra n°			
	9	10	11	12
As	4,496	0,5	4,525	4,546
Ba	0,454	20	0,468	0,414
Cd	0,155	0,04	0,164	0,320
Cr	11,840	0,5	11,801	11,590
Cu	22,675	2	22,533	23,779
Hg	1,555	0,01	1,503	0,295
Mo	1,640	0,5	1,650	1,420
Ni	77,190	0,4	91,807	136,085
Pb	17,134	0,5	20,834	15,871
Sb	1,791	0,06	1,660	3,458
Se	0,498	0,1	0,485	0,466
Zn	125,228	4	144,358	155,546

*Tabla A.2.5. Composición del lixiviado resultante del tratamiento del residuo con una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1 (resultados en mg/ kg de muestra seca). (Sólo se muestran los experimentos del 17 al 20 por ser homólogos a los del 21 al 24)*

Elemento	Muestra n°			
	17	18	19	20
As	2,691	3,272	2,919	2,472
Ba	0,330	0,415	0,495	0,272
Cd	0,071	0,134	0,071	0,229
Cr	2,135	2,453	1,974	2,350
Cu	2,907	3,960	2,825	5,182
Hg	0,696	0,319	0,369	0,089
Mo	0,815	0,671	0,798	0,828
Ni	35,017	85,754	38,004	104,939
Pb	11,728	11,226	8,517	5,527
Sb	1,691	1,854	1,710	4,100
Se	0,046	0,058	0,040	0,127
Zn	30,283	52,360	58,550	59,281

*Tabla A.2.6. Composición del lixiviado resultante del tratamiento del residuo con una disolución de HNO<sub>3</sub> a pH=1 (resultados en mg/ kg de muestra seca). (Sólo se muestran los experimentos del 25 al 28 por ser homólogos a los del 29 al 32)*

Elemento	Muestra n°			
	25	26	27	28
As	2,047	1,933	2,196	2,078
Ba	2,377	1,941	2,142	0,790
Cd	0,058	0,139	0,079	0,227
Cr	2,035	2,227	1,803	1,883
Cu	26,234	57,554	33,785	93,052
Hg	0,180	0,169	0,374	0,177
Mo	0,605	0,338	0,532	0,477
Ni	26,234	57,554	33,785	93,052
Pb	26,355	32,009	17,011	9,633
Sb	1,725	1,828	1,555	4,089
Se	0,031	0,060	0,037	0,072
Zn	22,844	47,992	36,919	55,957

*Tabla A.2.7. Composición del lixiviado resultante de aplicar la norma UNE-EN 12457 al residuo sólido sometido a una lixiviación previa con agua ácida a pH=3 (material resultante de los ensayos 9 a 16). (resultados en mg/ kg de muestra seca)*

Elemento	Muestra n°				Valores límite para residuos inertes
	33	34	35	36	
As	0,020	0,024	0,020	0,241	0,5
Ba	0,201	0,244	0,256	0,208	20
Cd	0,007	0,016	0,014	0,019	0,04
Cr	0,000	0,000	0,000	0,139	0,5
Cu	0,049	0,072	0,072	0,159	2
Hg	0,537	0,094	0,315	0,491	0,01
Mo	0,050	0,098	0,043	0,020	0,5
Ni	3,141	7,331	3,049	6,370	0,4
Pb	0,010	0,028	0,012	0,111	0,5
Sb	0,185	0,386	0,205	0,222	0,06
Se	0,013	0,022	0,012	0,023	0,1
Zn	2,632	3,906	2,369	6,524	4

*Tabla A.2.8. Composición del lixiviado resultante de aplicar la norma UNE-EN 12457 al residuo sólido sometido a una lixiviación previa con una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1 (material resultante de los ensayos 17 a 24). (resultados en mg/ kg de muestra seca)*

Elemento	Muestra n°				Valores límite para residuos inertes
	37	38	39	40	
As	0,019	0,037	0,024	0,071	0,5
Ba	0,627	0,217	0,323	0,180	20
Cd	0,004	0,004	0,003	0,009	0,04
Cr	0,000	0,000	0,000	0,059	0,5
Cu	0,058	0,041	0,031	0,104	2
Hg	0,230	0,216	0,174	0,155	0,01
Mo	0,006	0,293	0,017	0,011	0,5
Ni	1,342	1,549	1,009	3,043	0,4
Pb	0,015	0,024	0,002	0,110	0,5
Sb	0,052	0,381	0,101	0,360	0,06
Se	0,008	0,017	0,016	0,062	0,1
Zn	1,353	0,259	1,266	3,299	4

*Tabla A.2.9. Composición del lixiviado resultante de aplicar la norma UNE-EN 12457 al residuo sólido sometido a una lixiviación previa con una disolución de HNO<sub>3</sub> a pH=1 (material resultante de los ensayos 25 a 32). (resultados en mg/ kg de muestra seca)*

Elemento	Muestra n°				Valores límite
	41	42	43	44	
As	0,037	0,045	0,034	0,085	0,5
Ba	1,138	0,796	0,718	0,175	20
Cd	0,004	0,007	0,004	0,009	0,04
Cr	0,000	0,000	0,000	0,067	0,5
Cu	0,280	0,121	0,176	0,654	2
Hg	0,072	0,000	0,000	0,000	0,01
Mo	0,003	0,003	0,004	0,006	0,5
Ni	1,306	2,228	1,378	2,971	0,4
Pb	0,050	0,020	0,029	0,323	0,5
Sb	0,031	0,067	0,035	0,260	0,06
Se	0,064	0,063	0,066	0,062	0,1
Zn	1,884	2,663	1,824	4,519	4



## Anexo 3. Análisis de HPAs

Análisis de HPA (Hidrocarburos policíclicos aromáticos, 16 congéneres\*)

\* Suma de las siguientes sustancias: Acenafteno, Acenaftileno, Antraceno, Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(g,h,i)perileno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Fluoreno, Indeno(1,2,3-c,d)pireno, Naftaleno y Pireno.

### Método de ensayo

Análisis realizado según las siguientes etapas:

#### 1. Toma de muestras

El solicitante proporciona las muestras sólidas en polvo, en tubos cerrados. Se realiza el análisis sobre 2 g de muestra aproximadamente.

#### 2. Adición de patrones internos

Se añaden a cada muestra 5 µL de la disolución Internal Standard MIX 26 (Dr. Ehrenstorfer-Schäfers) de 4000 µg/mL, que contiene una mezcla de 6 compuestos aromáticos deuterados en diclorometano: 1,4-diclorobenceno-d<sub>4</sub>, naftaleno-d<sub>8</sub>, acenafteno-d<sub>10</sub>, fenantreno-d<sub>10</sub>, criseno-d<sub>12</sub> y perileno-d<sub>12</sub>, según el método de referencia US EPA 8270D para el análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos de la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos ([US EPA, 2014](#)).

#### 3. Extracción sólido-líquido

Se realiza mediante un extractor ASE<sup>®</sup> 100 (Accelerated Solvent Extractor, Dionex), según el método de referencia US EPA 3545 ([US EPA, 2000](#)) y las recomendaciones de la bibliografía y del fabricante ([www.dionex.com](http://www.dionex.com)). Se emplea una mezcla diclorometano/acetona al 50 % en volumen y los parámetros de operación mostrados a continuación:

*Tabla A.3.1. Parámetros del método de extracción*

Tiempo de precalentamiento	1 min
Temperatura	100°C
Presión	103 bar
Número de ciclos estáticos	1
Tiempo de ciclo	5 min
Tiempo de purga	100 s

#### 4. Purificación

El extracto se concentra en un rotavapor Büchi modelo R-205, observándose la precipitación de un sólido blanco amarillento, que mediante análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de baja resolución se identifica como azufre en forma de ciclooctaazufre (S<sub>8</sub>).

Se realiza una purificación del extracto según el método de referencia US EPA 3660B (US EPA, 1996), mediante precipitación del azufre y posterior limpieza con cobre metal.

#### 5. Concentración en rotavapor y con corriente de N<sub>2</sub>

Una fracción del extracto purificado se concentra en un rotavapor Büchi modelo R-205 hasta un volumen de 1 mL aproximadamente y, finalmente, se concentra con una corriente suave de N<sub>2</sub> hasta llevarla a un volumen de 1.5 mL en un vial de cromatografía.

#### 6. Adición de patrón de recuperación

Se añaden 3 µL de antraceno-d<sub>10</sub> de concentración 2000 µg/mL (AccuStandard Inc.) a cada vial.

Análisis por cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas (HRGC-MS)

Las muestras se analizan en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N, con columna capilar Agilent HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm), acoplado a un espectrómetro de masas de baja resolución Agilent 5973N con fuente de impacto electrónico, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones.

Los parámetros de operación empleados son los mostrados a continuación, basados en las recomendaciones del método US EPA 8270D (US EPA, 2014).

Tabla A.3.2. Parámetros de operación de los distintos equipos empleados

Cromatógrafo de gases			
Modo de inyección		Splitless	
Volumen de inyección		1 µL	
Temperatura del inyector		250 °C	
Flujo de He en la columna		1 mL/min	
Rampa de temperatura del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	40	5	5
12	290	6	31.8
20	320	10	43.3
Espectrómetro de masas			
Modo de detección		SCAN (35 - 550 uma)	
Temperatura de la fuente		230 °C	
Temperatura del detector		150 °C	

El análisis de los cromatogramas se lleva a cabo mediante el programa informático MSD ChemStation. Los compuestos se identifican específicamente por la señal de los iones moleculares del isómero nativo y por los tiempos de retención cromatográficos. Para la cuantificación se emplea el *método del patrón interno*, con calibración lineal y factores de respuesta medios.

## 7. Calibración

Se prepara una recta de calibrado de 5 puntos a partir de distintas disoluciones de patrones de los compuestos nativos (PAH Mix 63, que contiene 1000 µg/mL de los 16 HPAs nativos en tolueno, de Dr. Ehrenstorfer) y los patrones internos deuterados (Internal Standard Mix 26, de Dr. Ehrenstorfer), variando la relación de concentraciones entre ambos grupos de compuestos.

## Resultados

Tabla A.3.313. Tabla de resultados para los distintos compuestos analizados

Concentración (mg/kg materia seca)	MUESTRAS					
	C1-1	C1-2	C1-3	C1-4	C4-8	D0-8
Naftaleno	0.38	0.12	0.06	0.05	0.05	0.18
Acenaftileno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Acenafteno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Fluoreno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Fenantreno	0.06	<LDD	<LDD	<LDD	0.09	0.13
Antraceno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Fluoranteno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	0.05	<LDD
Pireno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	0.10	0.26
Benzo(a)antraceno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	0.05	0.06
Criseno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	0.07	0.10
Benzo(b)fluoranteno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Benzo(k)fluoranteno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	0.07	<LDD
Benzo(a)pireno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	0.08	<LDD
Indeno(1,2,3-cd)pireno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Dibenz(a,h)antraceno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD

Benzo(g,h,i)perileno	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
ΣHPAs (ND = 0)	0.44	0.12	0.06	0.05	0.56	0.73
ΣHPAs (ND = LDD)	1.14	0.87	0.81	0.80	0.96	1.28

LDD: límite de detección = 0.05 mg/kg materia seca

ND: no detectados

## Referencias

- US EPA, 1996. Method 3660B. Sulfur cleanup. *SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D.C.*
- US EPA, 2000. Method 3545A. Pressurized fluid extraction (PFE). *SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D.C.*
- US EPA, 2014. Method 8270D. Semivolatile organic compounds by GC/MS. *SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D.C.*



# ANEXO 4: Identificación del residuo

Debido al propio proceso de producción de este residuo, así como de su contenido en metales pesados, este material estaría clasificado como residuo peligroso.

Un residuo peligroso debe estar perfectamente identificado para poder llevar un adecuado control sobre él. Para ello, se debe identificar de dos formas diferentes asignándole dos códigos. Uno de ellos es el código LER, que se puede encontrar en el anexo 2 de la Orden MAM/304/2002, Lista Europea de Residuos (modificada por la Decisión de la Comisión de 18 de diciembre de 2014). El segundo código se asigna siguiendo el sistema desarrollado por la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE), que se reguló en España mediante el RD 833/1988 (Anexo I), actualizado en el Anexo I del RD 952/1997 y la Ley 22/2011.

## 1.1. Código LER

Para el residuo tratado en este trabajo se le asignaría el siguiente código LER:

10 RESIDUOS DE PROCESOS TÉRMICOS

10 01 Residuos de centrales eléctricas y otras plantas de combustión

10 01 14\* Ceniza de fondo de horno, escorias y polvo de caldera procedentes de la coincineración que contienen sustancias peligrosas

El código está marcado con un asterisco (\*) en la lista de residuos por lo que se considera residuo peligroso con arreglo a la Directiva 2008/98/CE.

## 1.2. Código desarrollado por la OCDE

Siguiendo el sistema desarrollado por la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE), que se reguló en España mediante el RD 833/1988 (Anexo I), actualizado en el Anexo I del RD 952/1997 y la Ley 22/2011, se establece el siguiente código para el residuo:

Q8//D1/R4//S22//C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/C9/C11/C13/C15/C16/C17/C18//HP2/HP3/HP6/HP7/HP11/HP14//A150/171//B0004/2105

Se explican a continuación los distintos códigos numerados empleados y que, utilizados en su conjunto, proporcionan la forma de caracterizar e identificar el residuo.

- Q: la razón de la necesidad de que sean gestionados (Anexo I RD 952/1997).

Q8: Residuos de procesos industriales (por ejemplo: escorias, posos de destilación, etcétera).

- D/R: Operación de gestión prevista para el residuo (Anexo I RD 952/1997 – Actualizada en Anexos I y II Ley 22/2011).

D1: Depósito sobre el suelo o en su interior (por ejemplo: vertido, etcétera).

R4: Reciclado o recuperación de metales y de compuestos metálicos.

- L, P, S, G: Estado físico que describe el residuo (Anexo I RD 952/1997)

S22: Es un sólido (S), clasificado como escoria y/o cenizas (Tabla 3, Parte B, número 22).

- C: Principales constituyentes que dan al residuo su carácter de peligrosidad (Anexo I RD 952/1997)

C2 Compuestos de vanadio.

C3 Compuestos de cromo hexavalente.\*

C4 Compuestos de cobalto.

C5 Compuestos de níquel.

C6 Compuestos de cobre.

C7 Compuestos de zinc.

C8 Arsénico; compuestos de arsénico.

C9 Selenio; compuestos de selenio.

C11 Cadmio; compuestos de cadmio.

C13 Antimonio; compuestos de antimonio.

C15 Compuestos de bario, excluido el sulfato bórico.\*\*

C16 Mercurio; compuestos de mercurio.

C17 Plomo; compuestos de plomo.

C18 Sulfuros inorgánicos.

\* En este caso se conoce la presencia de cromo, pero no la forma en la que se encuentra.

\*\* En este caso se conoce la presencia de bario, pero no la forma en la que se encuentra

- HP: Características de peligrosidad (Anexo III Ley 22/2011 – Actualizadas en Reglamento 1357/2014)

Para poder asignar al residuo las características de peligrosidad recogidas en el Reglamento 1357/2014 se ha construido la Tabla 1 con los códigos de clase y categoría de peligro y códigos de indicación de peligro de los componentes del residuo.

Se ha determinado si una o varias de las sustancias clasificadas con los códigos de clase y categoría de peligro y de indicación de peligros indicados en el Reglamento 1357/2014 estaban presentes en el residuo y si superaban los límites de concentración establecidos.

A continuación, se presentan las características de peligrosidad asignadas al residuo y la justificación de su asignación.

Tabla A.4.1: Códigos de clase y categoría de peligro y códigos de indicación de peligro de los componentes del residuo.

Componente	Concentración, %	Códigos de clase y categoría de peligro	Códigos de indicación de peligro
Compuestos de vanadio	0,2	Mutagenicidad en células germinales, Categoría 2 Toxicidad para la reproducción, Categoría 2 Toxicidad aguda, Categoría 4, Inhalación Toxicidad aguda, Categoría 4, Oral Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única, Categoría 3, Sistema respiratorio Toxicidad acuática crónica, Categoría 2 Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas, Categoría 1, Inhalación, Vías respiratorias	H341 H361d H332 H302 H335 H411 H372
Compuestos de cromo hexavalente	0,2*	Puede provocar cáncer Puede provocar defectos genéticos Puede provocar un incendio o una explosión; muy comburente. Tóxico en contacto con la piel Tóxico en caso de ingestión. Mortal en caso de inhalación. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. Puede provocar síntomas de alergia o asma o dificultades respiratorias en caso de inhalación Puede provocar una reacción alérgica en la piel Provoca daños en los órganos Se sospecha que perjudica a la fertilidad. Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.	H350 H340 H271 H311 H301 H330 H314 H334 H317 H372 H361f H410

Componente	Concentración, %	Códigos de clase y categoría de peligro	Códigos de indicación de peligro
Compuestos de cobalto	0,001	Toxicidad aguda, Categoría 4, Oral	H302
		Toxicidad aguda, Inhalación	H330
		Lesiones oculares graves o irritación ocular (Eye Irrit. 2)	H319
		Sensibilización respiratoria (Resp. Sens. 1B)	H334
		Sensibilización cutánea (Skin Sens. 1)	H317
		Carcinogenicidad (Carc. 1B)	H350
		Toxicidad para la reproducción (Repr. 2)	H361f
		Peligroso para el medio ambiente acuático – peligro agudo (Aquatic Acute 1)	H400
		Peligroso para el medio ambiente acuático – Peligro crónico (Aquatic Chronic 1)	H410
Compuestos de níquel	0,019	Toxicidad aguda, Categoría 4, Oral	H302
		Toxicidad aguda, Categoría 4, Inhalación	H332
		Irritación cutáneas, Categoría 2	H315
		Sensibilización respiratoria, Categoría 1	H334
		Sensibilización cutánea, Categoría 1	H317
		Mutagenicidad en células germinales, Categoría 2	H341
		Carcinogenicidad, Categoría 1A, Inhalación	H350i
		Toxicidad para la reproducción, Categoría 1B	H360D
		Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas, Categoría 1	H372
		Toxicidad acuática aguda, Categoría 1	H400
		Toxicidad acuática crónica, Categoría 1	H410

Componente	Concentración, %	Códigos de clase y categoría de peligro	Códigos de indicación de peligro
Compuestos de cobre	0,002	Toxicidad aguda, Categoría 4, Oral	H302
		Irritación cutánea (Categoría 2)	H315
		Irritación ocular (Categoría 2)	H319
		Peligroso para el medio ambiente acuático – peligro agudo (Aquatic Acute 1)	H400
		Peligroso para el medio ambiente acuático – Peligro crónico (Aquatic Chronic 1)	H410
Compuestos de zinc	0,008	Peligroso para el medio ambiente acuático – peligro agudo (Aquatic Acute 1)	H400
		Peligroso para el medio ambiente acuático – Peligro crónico (Aquatic Chronic 1)	H410
Arsénico; compuestos de arsénico	<0,001	Corrosivos para los metales	H290
		Corrosión o irritación cutáneas	H315
		Lesiones oculares graves o irritación ocular	H319
		Carcinogenicidad	H350
		Peligroso para el medio ambiente acuático - peligro crónico	H412
		Toxicidad aguda (oral)	H301
		Toxicidad aguda (por inhalación)	H330
		Toxicidad para la reproducción	H361
		Toxicidad específica en determinados órganos (exposición única)	H370
Toxicidad específica en determinados órganos (exposiciones repetidas)	H373		
Selenio; compuestos de selenio	<0,001		

Componente	Concentración, %	Códigos de clase y categoría de peligro	Códigos de indicación de peligro
Cadmio; compuestos de cadmio	<0,001	Toxicidad aguda (oral) Toxicidad aguda (cutánea) Toxicidad aguda (por inhalación) Peligroso para el medio ambiente acuático - peligro agudo Peligroso para el medio ambiente acuático - peligro crónico	H302 H312 H332 H400 H410
Antimonio; compuestos de antimonio	0,001	Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (irritación de las vías respiratorias)	H335
Compuestos de bario, excluido el sulfato bórico	0,05	Toxicidad aguda (oral)	H302
Mercurio; compuestos de mercurio	0,002	Toxicidad aguda (oral) Toxicidad aguda (cutánea) Toxicidad aguda (por inhalación) Toxicidad específica en determinados órganos (exposiciones repetidas) Peligroso para el medio ambiente acuático - peligro agudo Peligroso para el medio ambiente acuático - peligro crónico	H300 H310 H330 H373 H400 H410
Plomo; compuestos de plomo	0,003	Toxicidad aguda (oral) Toxicidad aguda (por inhalación) Toxicidad para la reproducción Toxicidad específica en determinados órganos (exposiciones repetidas) Peligroso para el medio ambiente acuático - peligro agudo	H302 H332 H360Df H373 H400
Sulfuros inorgánicos	1,01	Sólido Inflamable Corrosión o irritación cutáneas	H228 H315

\* No se ha podido comprobar que el cromo esté presente como cromo hexavalente.

**HP 2 “Comburente”:** corresponde a los residuos que, generalmente liberando oxígeno, pueden provocar o facilitar la combustión de otras sustancias.

La posibilidad de existencia de cromo hexavalente en el residuo, sustancia clasificada con el código de indicación de peligro H271, hace pensar que al residuo podría asignársele el código HP 2.

**HP 3 “Inflamable”:** — residuos líquidos inflamables: residuos líquidos con un punto de inflamación inferior a 60 °C, o gasóleos, carburantes diésel y aceites ligeros para calefacción usados con un punto de inflamación entre  $> 55$  °C y  $\leq 75$  °C; —residuos líquidos o sólidos pirofóricos inflamables: residuos líquidos o sólidos que, aun en pequeñas cantidades, pueden inflamarse al cabo de cinco minutos de entrar en contacto con el aire; — residuos sólidos inflamables: residuos sólidos que se inflaman con facilidad o que pueden provocar fuego o contribuir a provocar fuego por fricción; —residuos gaseosos inflamables: residuos gaseosos que se inflaman con el aire a 20 °C y a una presión de referencia de 101,3 kPa; — residuos que reaccionan en contacto con el agua: residuos que, en contacto con el agua, desprenden gases inflamables en cantidades peligrosas; — otros residuos inflamables: aerosoles inflamables, residuos que experimentan calentamiento espontáneo inflamables, residuos de peróxidos orgánicos inflamables y residuos autorreactivos inflamables.

Cuando un residuo contenga una o varias sustancias clasificadas con uno de los códigos de clase y categoría de peligro y de indicación de peligro indicados en el cuadro 3 del Reglamento 1357/2014, el residuo se evaluará, cuando resulte adecuado y proporcionado, de acuerdo con métodos de ensayo. Si la presencia de una sustancia indica que el residuo es inflamable, se clasificará como peligroso por HP 3.

El azufre presente en el residuo está categorizado como H228 (sólido inflamable) por lo que se podría atribuir esta característica de peligrosidad al residuo aunque cabe indicar que no se han realizado los ensayos de inflamabilidad en el laboratorio.

**HP 6 “Toxicidad aguda”:** corresponde a los residuos que pueden provocar efectos tóxicos agudos tras la administración por vía oral o cutánea o como consecuencia de una exposición por inhalación.

Si la suma de las concentraciones de todas las sustancias presentes en el residuo, clasificadas con un código de clase y categoría de peligro de toxicidad aguda y de indicación de peligro de toxicidad aguda indicado en el Reglamento 1357/2014, es superior o igual al umbral indicado en ese reglamento, el residuo se clasificará como peligroso por HP 6.

En el caso del residuo objeto de este trabajo, se supera el límite de concentración para el código de indicación de peligro H330.

**HP 7 “Carcinógeno”:** corresponde a los residuos que inducen cáncer o aumentan su incidencia.

Cuando un residuo contenga una o varias sustancias que estén clasificadas con uno de los códigos de clase y categoría de peligro y de indicación de peligro indicados en el Reglamento 1357/2014, y se supere o iguale uno de los límites de concentración indicados en la misma, el residuo se clasificará como peligroso por HP 7.

En el residuo objeto de estudio está presente una sustancia clasificada como carcinógena por encima del límite de concentración permitido por lo que se le otorga la característica de peligrosidad HP7. Aunque cabe indicar que esa sustancia es cromo hexavalente y no se ha podido comprobar la especie en la que se encuentra el cromo presente en el residuo.

**HP 11 “Mutágeno”:** corresponde a los residuos que pueden provocar una mutación, es decir, un cambio permanente en la cantidad o en la estructura del material genético de una célula.

Cuando un residuo contenga una sustancia que esté clasificada con uno de los códigos de clase y categoría de peligro y de indicación de peligro presentados en el Reglamento 1357/2014, y supere o iguale uno de los límites de concentración indicados en el mismo, el residuo se clasificará como peligroso por HP 11.

En el caso del residuo, la posible presencia de cromo hexavalente por encima de un 0,1% hace que se deba asignar la característica HP11 al residuo.

**HP 14 “Ecotóxico”:** corresponde a los residuos que presentan o pueden presentar riesgos inmediatos o diferidos para uno o más compartimentos del medio ambiente.

Debido a que el residuo provoca lixiviados de carácter ácido se considera que presenta la característica de peligrosidad HP14.

- La actividad A generadora del residuo y el proceso u operación unitaria B que los ha producido (Anexo I RD 833/1988)

A150 Industria del carbón

A171 Centrales térmicas

B0004 Combustión

B2105 Obtención de gas de carbón



## Publicación derivada del capítulo II:

### 'Mixed solid waste from the decommissioning of coal-fired power plants as a resource of high value metals'

Process Safety and Environmental Protection 125 (2019) 9–15

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

 **Process Safety and Environmental Protection** 

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/psep](http://www.elsevier.com/locate/psep)

---

**Mixed solid waste from the decommissioning of coal-fired power plants as a resource of high value metals** 

Ernesto Rivas<sup>a,b</sup>, Mónica Calero<sup>a</sup>, Celso Amor<sup>b</sup>, Gabriel Blázquez<sup>a</sup>,  
M<sup>ª</sup> Ángeles Martín-Lara<sup>a</sup>, Antonio Pérez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, University of Granada, Granada, Spain  
<sup>b</sup> Research & Development Department, Minera de Órgiva, S.L, Granada, Spain

---

**ARTICLE INFO**

*Article history:*  
Received 25 October 2018  
Received in revised form 17 January 2019  
Accepted 22 February 2019  
Available online 5 March 2019

*Keywords:*  
Chemical precipitation  
Coal-fired power plant  
Leaching  
Metals recovery  
Recycling

**ABSTRACT**

The possibility of recovering metals from a mixture of solid industrial waste generated from decommissioning of a coal-fired power plant has been studied in this work. First, a complete characterization of the material was carried out. Results showed that the material contains an interesting amount of metals (Ti, V, Cr, Ni, Zn and Pb) that can be recovered by acid leaching and chemical precipitation. Then, some leaching tests were performed in batch systems with different acid solutions at different operational conditions. The main effects of leaching time, leaching agent and acidity were investigated. High concentrations of metal were achieved in the leachate obtained when a treatment with sulfuric acid solution at a pH value of 1 was used as leaching agent. Finally, the metals presented in leaching solution were precipitated by chemical precipitation with NaOH. A good separation of Ti and V respect to the other dissolved elements between pH 4 and 5 was obtained.

© 2019 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

## INDICIOS DE CALIDAD

REVISTA: Process Safety and Environmental Protection, ISSN: 0957-5820, eISSN: 0957-5820

Año: 2018.

Categoría: Engineering, Chemical. Factor de Impacto: 4.384. Ranking de la Categoría: 21/138 (Q1).

Categoría: Engineering, Environmental. Factor de Impacto: 4.384. Ranking de la Categoría: 16/52 (Q2).



## MIXED SOLID WASTE FROM THE DECOMMISSIONING OF COAL-FIRED POWER PLANTS AS A RESOURCE OF HIGH VALUE METALS

Ernesto Rivas<sup>a,b</sup>, Mónica Calero<sup>a</sup>, Celso Amor<sup>b</sup>, Gabriel Blázquez<sup>a</sup>, M<sup>a</sup> Ángeles MartínLara<sup>a</sup>,  
Antonio Pérez<sup>a\*</sup>.

\* Corresponding author <sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, University of Granada, Granada, Spain. <sup>b</sup> Research & Development Department, Minera de Órgiva, S.L, Granada, Spain.

### ABSTRACT

The possibility of recovering metals from a mixture of solid industrial waste generated from decommissioning of a coal-fired power plant has been studied in this work. First, a complete characterization of the material was carried out. Results showed that the material contains an interesting amount of metals (Ti, V, Cr, Ni, Zn and Pb) that can be recovered by acid leaching and chemical precipitation. Then, some leaching tests were performed in batch systems with different acid solutions at different operational conditions. The main effects of leaching time, leaching agent and acidity were investigated. High concentrations of metal were achieved in the leachate obtained when a treatment with sulfuric acid solution at a pH value of 1 was used as leaching agent. Finally, the metals presented in leaching solution were precipitated by chemical precipitation with NaOH. A good separation of Ti and V respect to the other dissolved elements between pH 4 and 5 was obtained.

Keywords: *chemical precipitation; coal-fired power plant; leaching; metals recovery; recycling.*

### 1. INTRODUCTION

Some slagheaps inside the Spanish territory and other countries present nowadays a potential problem for the environment as they are in some cases made up of materials considered as hazardous waste. The difficulty of slagheaps treatment resides at the low profitability of the process. Cause of that, there are some cases where, even existing materials of interest in the slagheaps, they are abandoned for not having a profitable extraction limit.

Some of these residues are those produced in coal-fired power plants which use coal and coke as fuels. During transport, storage and treatment of these residues, important environmental effects can occur, mainly due to the high content of toxic metals. Such is the

case of leaching processes that can contaminate both underground and surface water (Sarode et al., 2010; Singh, 2013; Bojinova and Teodosieva, 2016).

The conventional method for disposal solid wastes from coal-fired power plants is landfilling. The increase of landfilling of such waste brings to high land consumption with impacts to the environment (Hinojosa, 2002; Jiang, W., Roy, 1992). Therefore, it is desirable to recover metals from these solid wastes and development of methods for greater utilization and production of high value compounds from them. After such a treatment, the content of hazardous components in waste is reduced and it could be used in building industry and road constructions (Blanco et al., 2006; Demirboğa and Gül, 2003).

Use of acids as leaching agents is a high efficiency method to extract the metals content of solid wastes from coal-fired power plants, because of solubilization of inorganic components due to high concentration of hydrogen ions. Caustic solutions could be used for dissolving some metals, but authors recommend low pH solutions (Meawad et al., 2010).

Some interesting studies have been conducted on the treatment and recovery of metals of solid waste from coal-fired power plants (Agcasulu and Akcil, 2017; Aineto et al., 2005; Di Donato et al., 2010; Font et al., 2013, 2010; Funari et al., 2017; Jayaranjan et al., 2014; Li et al., 2017; Meawad et al., 2010; Meij, 1994; Sahoo et al., 2016). Most of the suggested methods for treatment of industrial waste generated in coal-fired power plants are based on hydrometallurgy routes and are developed at a laboratory scale. In them, the composition of the coal fed to the plant was presented, and some low volatile elements or with high condensation potential such as Ge, Cu, Ni, Ti or V were studied for their recovery and later commercialization. These elements are very interesting from an economic point of view.

The recovery of metals from fly ash, bottom ash, boiler slag and other types of materials has already been investigated. The recovery is linked to several critical factors, including specific element solubility and availability or release potential. However, recovery of metals from a mixture of solid waste from the decommissioning of coal-fired power plants has not yet published. When coal-fired power plants are decommissioning, different type of residues (mainly bottom and fly ashes, non-utilized coal, slurry from depuration systems, soil, between others) are found stored together. In addition to environmental risk, the landfilling of these residues results in a loss of marketable metals. In this regard, there will be a big interest in developing methods capable of recovery metals from solid waste derived from decommissioning of coal-fired power plants, and stabilize the final residual solids.

In this work, an industrial waste derived from the decommissioning of a coal-fired power plant of Spain was completely characterized, analyzing its content in potentially recoverable elements. A combined process of leaching and chemical precipitation was proposed to obtain high value metals as vanadium and titanium. The main effects of operational conditions during leaching tests were investigated. The proposal procedure offers an option for recycling these industrial wastes in a large industrial scale.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Material

The material to be treated in this study consisted of an industrial waste from a coal-fired power plant. According to the information provided by the supplying company, the original waste consisted of a mixture of coal, slag, bottom and fly ashes and soil. A sample of material with a particle size < 8 mm was received.

#### *2.1.1 Material characterization*

##### *a) Determination of moisture content*

Through a system of quartering, several samples of the material sacks were taken and dried in an oven at 50°C for 48 hours. This temperature was chosen to avoid any alteration in the material due to the use of high temperatures. The moisture was determined by weight loss, by weighing the sample before and after drying.

##### *b) Determination of particle size*

A screen method for small dimension particles was carried out for the determination of particle size distribution. A high vibration sifting machine (CISA) was used, with standardized sieves of the ASTM series.

##### *c) Elemental analysis*

Elemental analysis was performed with an EA 1108 CHNS elemental analyzer (Fison's Instruments).

##### *d) Ash content*

Ash analysis was performed according to the procedure described in standard ISO 18122:2015. The samples were ignited in a muffle furnace at 550 °C during at least one hour. The ash content was determined by calculating the mass percentage left after the combustion of the sample.

*e) Analysis of major and minor elements*

The samples were digested and analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) for determination of major, minor and trace elements.

*f) Analysis of BTEX and PHA*

The analysis of BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes) was carried out by microextraction in solid phase, according to the method described by Ezquerro et al., (2004) for the analysis of BTEX in solid samples.

The analysis of HPA (aromatic polycyclic hydrocarbons) was carried out following the UNE-EN 15527 standard, called 'Determination of aromatic polycyclic hydrocarbons (HPA) in waste by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)'.

## 2.2. Batch leaching tests

Leaching tests were carried out with different leaching solutions. In the leaching tests, before choosing some of the operation conditions indicated in Table 1, some previous tests were carried out in the laboratory to determine the behaviour of the material. It was the case of contact time or pH. The operation method followed was according to the UNE-EN 12457 standard (part 4), varying the leaching time, the leaching agent and the acidity. In this procedure the leaching agents were put in contact with the solid during 24 or 48 hours (depending on the experiment) in a rotatory shaker with a solid/liquid ratio of 1/10.

Table 1. Operational conditions of leaching tests and identification code.

<b>Identification code</b>	<b>Contact time</b>	<b>Leaching agent</b>	<b>pH of the solution</b>	<b>Solid/Liquid Ratio</b>	<b>Temperature °C</b>
S1	24 hours	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	1:10	25
S2	24 hours	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1:10	25
S3	24 hours	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1:10	25

<b>Identification code</b>	<b>Contact time</b>	<b>Leaching agent</b>	<b>pH of the solution</b>	<b>Solid/Liquid Ratio</b>	<b>Temperature °C</b>
S4	48 hours	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	1:10	25
S5	48 hours	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1:10	25
S6	48 hours	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1:10	25
N1	24 hours	HNO <sub>3</sub>	0.5	1:10	25
N2	24 hours	HNO <sub>3</sub>	1	1:10	25
N3	24 hours	HNO <sub>3</sub>	2	1:10	25
N4	48 hours	HNO <sub>3</sub>	0.5	1:10	25
N5	48 hours	HNO <sub>3</sub>	1	1:10	25
N6	48 hours	HNO <sub>3</sub>	2	1:10	25

A rotatory shaker model R4-H DE Rotator HD from OVAN® was used at 10 rpm during the leaching. When the leaching time was finished, the eluate was filtered in a porous plate helped with a vacuum pump using 45 µm diameter pore filters and stored for further analysis and chemical precipitation.

The metals contents in eluate were analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

### 2.3. Chemical precipitation tests

The resultant eluate from the leaching tests was precipitated by increasing pH using a concentrated NaOH solution. The pH was controlled during the process. The final eluate was filtered using 45 µm diameter pore filters and a vacuum pump at pH values of 3, 4, 5, 6, 7.5, 9 and 10. Those pH values were selected by looking the formed precipitated at each pH value. If any elements precipitated at a specific pH, the NaOH solution addition continued until the pH grown enough to form a visible precipitate.

The amount of metal precipitated was determined by difference between the metal content in the eluate before and after precipitation using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

## 2.4. Characterization of the solid resulting from the leaching tests

The solid resulting from the leaching test was analysed applying the UNE-EN 124574:2002 standard in order to analyse the possibility of taking the waste to a landfill of inert or non-hazardous waste. The metals content in eluate were analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Material characterization

#### 3.1.1. *Moisture content*

The moisture content of the sample according to the procedure indicated in section 2.1.1. (a) was 7.98%. The moisture content of the sample is not very high, so this material can be handled adequately in further treatments. Some authors have investigated effect of moisture content on leachability of metals presented in other solid waste. For example, Lim et al., (2010) evaluated bottom ash resulting from incineration of municipal solid waste and found that a moisture content of 20% could enhance the stabilization efficiency reducing the leachability of heavy metals such as Cu and Pb. However, Hotstream et al., (2017) found that moisture content did not affect the leaching potential of exhausted sodium bicarbonate used in flue gas desulfuration systems at coal-fired power plants.

#### 3.1.2. *Particle size distribution*

The particle size distribution of sample is shown in Table 2. A very homogeneous distribution of particle sizes was shown, with each fraction representing, in most cases, 12% of the total weight.

Table 2. Particle size distribution.

<b>Size, mm</b>	<b>mass %</b>
<b>&gt;2.00</b>	11.86
<b>1.40-2.00</b>	12.17
<b>1.00-1.40</b>	12.13
<b>0.710-1.00</b>	12.38
<b>0.500-0.710</b>	12.27

<b>0.355-0.500</b>	12.01
<b>0.250-0.355</b>	11.96
<b>&lt;0.255</b>	15.22

### 3.1.3. Chemical composition

To determine possible differences in the composition of the sample as a function of particle size, the original sample C0-4 and four fractions (C04-1 (> 1.000 mm), C04-2 (0.500-1.000 mm), C04-3 (0.250-0.500 mm) and C04-4 (<0.250 mm)) were analysed. The results of the elemental analysis and ash content are shown in Table 3. The results of major elements were presented in Table 4. The results of minor elements and traces contents are shown in Table 5.

Table 3 shows that mostly of the sample were inorganic, with an ash content of more than 90% in most samples. Only the smallest size had higher carbon content (14.7%). The carbon content in the sample can be reduced by sifting the sample using a 0.250 mm sieve, but due to the low values of carbon, even in the samples with highest concentrations, this process is not needed.

Table 3. Elemental analysis and ash content of selected samples in % w/w of dry sample.

<b>Sample</b>	<b>C %</b>	<b>N %</b>	<b>H %</b>	<b>S %</b>	<b>Ash %</b>
<b>C04-1</b>	0.92	-	0.18	4.24	94.62
<b>C04-2</b>	0.95	-	0.11	0.57	97.21
<b>C04-3</b>	3.42	-	0.15	2.58	94.86
<b>C04-4</b>	14.70	-	0.15	3.48	82.51
<b>C0-4</b>	4.32	-	0.12	2.03	92.30

Table 4 shows that K, Mg and Na presented an equitable distribution in all the granulometric sections. Al, Ca and S elements presented an increase in concentration with decreasing the particle size, except in the smallest size (C04-4). In contrast, Fe presented higher concentrations at higher particle sizes.

Table 4. Composition in major elements of selected samples in mg/kg of dry sample.

<b>Sample</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>S</b>
<b>C04-1</b>	88690.0	38940.0	52380.0	12700.0	6564.0	4647.0	6775.0
<b>C04-2</b>	101500.0	39870.0	41670.0	13150.0	5698.0	4033.0	6990.0
<b>C04-3</b>	130400.0	51770.0	33070.0	16500.0	6032.0	4215.0	9002.0
<b>C04-4</b>	108200.0	41620.0	22960.0	13470.0	4985.0	3908.0	14500.0
<b>C0-4</b>	108600.0	45000.0	34640.0	15500.0	5558.0	4222.0	10110.0

Finally, Table 5 shows that more than 60 elements were found among minority and trace elements. In the case of the minority elements, some of them have a high leachable potential such as Ni, V, Ti, Ba, Cr or Mn. There were no appreciable differences between the different particle sizes in terms of minority or trace elements.

Table 5. Composition of minority elements and traces of selected samples in mg/kg of dry sample.

<b>Element</b>	<b>C04-1</b>	<b>C04-2</b>	<b>C04-3</b>	<b>C04-4</b>	<b>C0-4</b>
<b>As</b>	16.86	9.28	7.48	10.49	9.99
<b>Ba</b>	365.58	450.93	494.1	457.91	499.29
<b>Ce</b>	88.99	100.32	115.31	105.25	109.37
<b>Co</b>	16.8	15.37	12.07	10.39	12.72
<b>Cr</b>	1681.36	1949.65	1952.87	1811.7	1950.95
<b>Cs</b>	29.83	37.14	43.55	41.41	41.18
<b>Cu</b>	30.61	23.95	15.53	18.98	19.43
<b>Hg</b>	13.27	72.40	88.31	17.63	18.99
<b>La</b>	44.02	48.36	56.10	50.88	53.11
<b>Li</b>	95.57	115.68	133.72	123.09	119.96
<b>Mn</b>	445.64	476.24	414.48	329.25	416.18
<b>Mo</b>	11.68	16.75	10.92	15.01	12.47
<b>Nb</b>	13.95	13.27	13.63	12.35	13.08

<b>Element</b>	<b>C04-1</b>	<b>C04-2</b>	<b>C04-3</b>	<b>C04-4</b>	<b>C0-4</b>
<b>Nd</b>	43.41	47.4	55.96	50.45	52.31
<b>Ni</b>	215.52	181.21	140.2	140.16	194.87
<b>Pb</b>	13.08	94.52	20.46	48.74	29.31
<b>Pr</b>	11.34	12.35	14.49	13.17	13.63
<b>Rb</b>	72.81	93.58	108.21	101.55	102.25
<b>Sb</b>	24.18	17.71	13.8	17.99	14.25
<b>Sr</b>	109.73	95.45	105.31	91.42	102.65
<b>Ti</b>	3622.65	3489.56	3855.89	3421.96	3655.83
<b>V</b>	1684.36	1952.65	1955.87	1814.7	1953.95
<b>Y</b>	34.47	41.48	50.68	45.27	46.56
<b>Zn</b>	108.59	122.83	61.1	41.38	78.08
<b>Zr</b>	128.68	127.25	152.04	129.36	141.26

Due to the majority elements where analysed by ICP-OES, the species of the elements were unknown. However, the species of these elements had a big importance during the leaching tests. For example, if Ca, K and Mg elements, highly present in the sample, were in carbonates or oxides forms, the acid leaching would not be effective. It is because the acid would attack the oxides and carbonates first releasing CO<sub>2</sub> gas instead the other metals. In our research, during the experimental work, no gases were released. Consequently, it was deduced that Ca, K and Mg were as silicates and the acid not react with these elements.

Finally, regarding the analysis of organic compounds, the results showed that the sample supplied by the company did not contain BTEX components and a very little PHA content (less than 0.5 mg/kg).

### 3.2. Batch leaching tests

The results of the extracted compounds in the eluate with each leaching agent are shown in Figures 1 and 2. In them, the results of the most interesting minority elements measured by ICP-MS contained in the eluates from the different experiments were collected. The conditions of each experiment appear in Table 1 with its identification code, which

appears in abscissa at Figures 1 and 2. The rest of the elements measured had not enough concentration in the liquid to develop a profitable procedure to separate them.

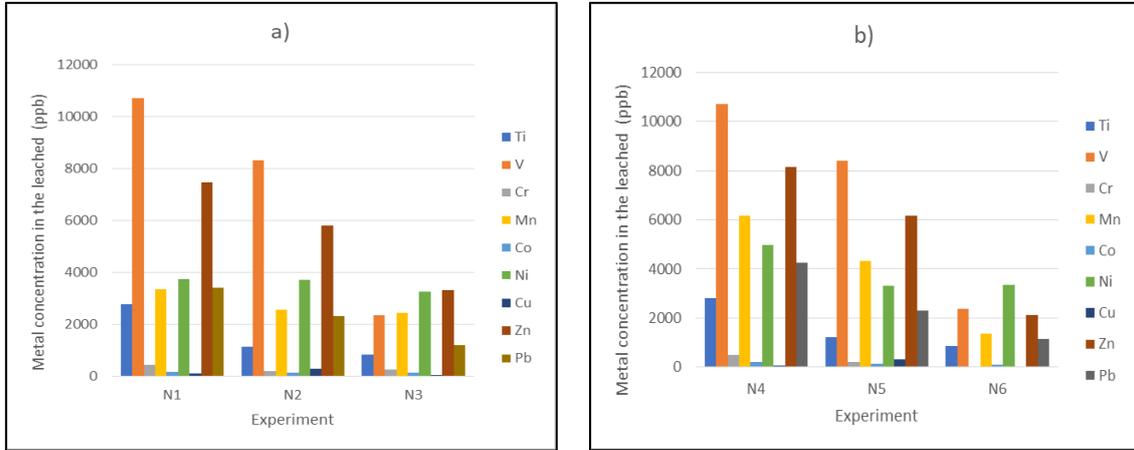


Figure 1: Leaching results with nitric acid as leaching agent: a) 24 hours, b) 48 hours.

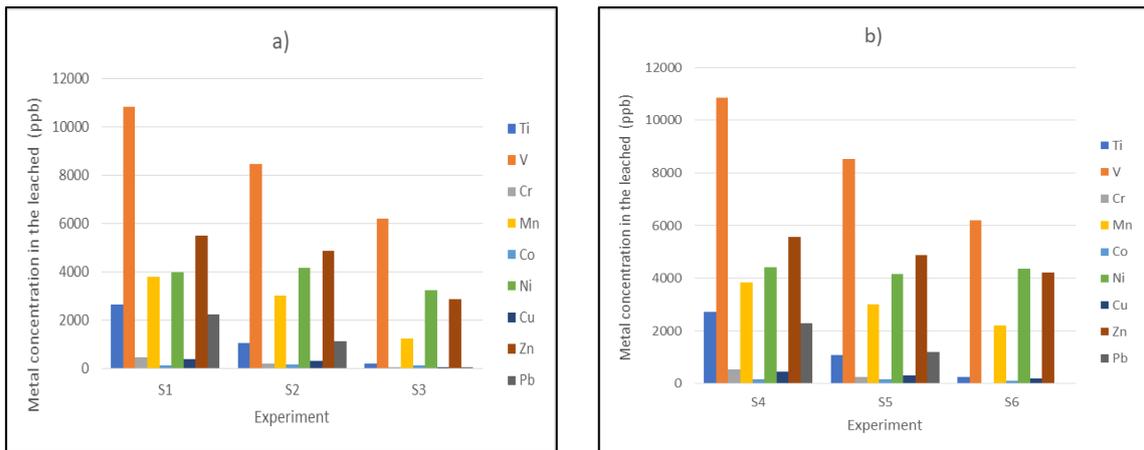


Figure 2: Leaching results with sulphuric acid as leaching agent: a) 24 hours, b) 48 hours.

Results showed that the solutions of sulfuric acid and nitric acid had similar extraction potential for the majority of elements at same pH values (same acidity conditions), showing little differences between Mn, Ni, Cu, Zn and Pb, where only Cu was better extracted with sulphuric acid.  $H_2SO_4$  appears to be a suitable lixiviant because of its low cost (the cost of  $HNO_3$  is higher than that of other acids including  $H_2SO_4$ ). Also,  $H_2SO_4$  is less corrosive than  $HNO_3$  and, from an industrial point of view, it presents more benefits.

Paying attention to leaching time, no significant effect of leaching time on the dissolution amount of metals was found for both leaching agents. In contrast, results showed that elements contained in solid waste were markedly pH sensitive. For example, in case of V, the most leaching metal, the leaching increased around 30% in both studied leaching agents when the pH value decreased from 1 to 0.5. Similar results of effect of the pH of leaching solution were previously reported by other authors (Anand et al., 1983; De la Torre et al., 2009; Izquierdo and Querol, 2012; Muravyov et al., 2012; Tavakoli and Dreisinger, 2014).

To present a greater study of the effect of operational conditions in the leaching process, the leaching efficiency for each element were obtained from the data of Figures 1 and 2 and the initial composition of the sample (Table 5) by means of the following equation (Bojinova and Teodosieva, 2016),

$$\alpha = (M_{\text{element}}/M^*_{\text{element}})*100 \quad (\text{Eq. 1})$$

where  $M^*_{\text{element}}$  represents the total mass of metal present in the solid (determined by ICPMS and shown in Table 5) and  $M_{\text{element}}$  the mass of metal that has been extracted and that is present in the liquid phase (determined from the data in Figures 1 and 2).

The results corroborated the above comments. The leaching efficiency for each element was not very different in function of leaching time and, for most of the elements, was similar for the two leaching agents analysed. The most leaching elements were Pb, Zn, Ni and Co with percentages of 99.0%, 95.6%, 19.3% and 12.2% in nitric acid, respectively.

The elements less leached were Ti and Cr, presenting leaching efficiencies of 0.75% and 0.22% in nitric acid, respectively. The results were similar when sulfuric acid is used as leaching agent, except for Pb and Zn which its leaching percentage dropped to 77.9% and 71.2%, respectively. However, for Cu the leaching efficiency increased from 5.1% with nitric acid to 23.5% with sulfuric acid in the same operating conditions, as indicated above.

With regard to pH, its effect in leaching efficiency was very marked for most of leached metals. For example, for leaching test performed with sulfuric acid, the leaching efficiency for Zn decreased from 71.2% at pH 0.5 to 36.5% at pH 2; likewise, the leaching efficiency for Pb decreased from 77.9% at pH 0.5 to a value <1% at pH 2. Table 6 shows the results of a linear approach to modelling the relationship between a leaching efficiency and pH. According to the last column, the correlation coefficient that measures the goodness of fit of the data to the mathematical relationship were high. Of particular interest is the remarkable variation in

leaching efficiency with the pH value for lead and zinc, as can be seen in the slope value. However, this effect of pH in leaching efficiency was less marked for chromium or titanium that were the metals less leached.

Table 6. Linear fit of leaching efficiency versus pH value

<b>Element</b>	<b>Leaching agent</b>	<b>Slope</b>	<b>Intercept</b>	<b>Correlation coefficient</b>
<b>Co</b>	HNO <sub>3</sub>	-1.68	12.90	0.927
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.96	14.41	0.933
<b>Cr</b>	HNO <sub>3</sub>	-0.06	0.22	0.929
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.17	0.32	0.988
<b>Cu</b>	HNO <sub>3</sub>	-3.28	11.04	0.765
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-14.30	30.21	0.997
<b>Mn</b>	HNO <sub>3</sub>	-1.26	8.15	0.866
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-4.21	11.39	1.000
<b>Ni</b>	HNO <sub>3</sub>	-1.77	20.42	0.927
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-4.20	25.09	0.981
<b>Pb</b>	HNO <sub>3</sub>	-39.10	118.50	1.000
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-44.88	79.21	0.900
<b>Ti</b>	HNO <sub>3</sub>	-0.31	0.79	0.709
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.43	0.87	0.874
<b>V</b>	HNO <sub>3</sub>	-2.88	7.00	0.997
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1.52	6.12	0.951
<b>Zn</b>	HNO <sub>3</sub>	-35.06	111.66	0.994
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-23.50	84.02	0.994

Similar results were found by other authors. For example, Kim et al., (2003) reported 10% and 5% of leaching efficiency for nickel and cobalt, respectively when a pH 1 leachant was

used in extraction of metals from fly ash. Also, Moreno et al., (2005) published low values of leaching efficiency for vanadium in solid wastes from European pulverized coal combustion. In addition, in coal from Leão, moderate mobility for Pb was observed (Teixeira et al., 1994). Also, in the present study it was obtained moderate-high leaching efficiencies for lead at pH values between 1 and 2. However, some differences were found for other metals in literature. For example, according to Kim and Hesbach, (2009), the leaching of zinc from fly ash progressively increased with decreasing pH, attaining extractable proportions of 3–9% at pH values of 1–2. In contrast, in this work, leaching efficiencies of 36.5-74.3% were found at these pH values for this metal.

### 3.3. Precipitation tests

The most common method for metal recovery from leachate is chemical precipitation. The general principle of metal recovery by chemical precipitation using NaOH is based on the low solubility of metal hydroxides. The precipitation of metals occurs at various pH levels depending on a number of factors. For leaching streams that contain various metals, the pH level for precipitation must be carefully chosen so that all of the metals have an acceptable level of insolubility.

Some studies showed that extracted metals from leaching solutions can be selectively separated by means of a selective chemical precipitation varying the pH of the solution (Balintova and Petrilakova, 2011; Gharabaghi et al., 2012).

In this work, chemical precipitation tests were carried out with the leached generated in leaching test S1 (pH = 0.5; 24 h; sulphuric acid). Table 7 shows the concentrations of the main elements found in each precipitate according to the operation mode described in section 2.3.

Table 7. Metal composition in the precipitated solids at each pH value in mg/kg.

<b>Element</b>	<b>pH=3</b>	<b>pH=4</b>	<b>pH=5</b>	<b>pH=6</b>	<b>pH=7.5</b>	<b>pH=9</b>	<b>pH=10</b>
<b>Ti</b>	4476.4	2092.6	24.6	13.5	13.7	4.7	0.1
<b>V</b>	54813.5	22136.7	184.7	127.8	102.1	64.6	13.5
<b>Cr</b>	182.3	637.6	112.5	67.5	15.7	11.2	3.7
<b>Mn</b>	65.6	84.9	398.9	670.1	9572.1	25321.2	21082.7

<b>Element</b>	<b>pH=3</b>	<b>pH=4</b>	<b>pH=5</b>	<b>pH=6</b>	<b>pH=7.5</b>	<b>pH=9</b>	<b>pH=10</b>
<b>Co</b>	6.9	9.9	47.6	219.9	2360.0	3169.1	1002.7
<b>Ni</b>	275.4	495.5	1968.4	8517.9	53551.6	78132.3	30042.9
<b>Cu</b>	15.2	73.5	351.3	1945.2	675.0	499.6	176.3
<b>Zn</b>	172.2	259.7	1428.9	13503.3	80870.5	83872.7	29183.4
<b>Ga</b>	59.3	177.5	4.8	3.3	1.4	1.3	0.6
<b>Ge</b>	38.5	77.8	13.2	49.1	75.4	73.1	28.1
<b>As</b>	748.5	382.5	5.4	6.8	5.1	4.8	1.1
<b>Se</b>	6.4	2.7	0.8	9.3	5.3	3.9	1.8
<b>Sr</b>	7.9	16.1	22.5	90.7	70.6	48.0	21.7
<b>Y</b>	1.6	4.4	40.8	400.4	133.5	98.4	34.3
<b>Zr</b>	59.8	37.5	2.7	1.9	1.1	0.8	1.6
<b>Nb</b>	19.3	8.9	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1
<b>Mo</b>	382.6	169.7	4.5	2.0	1.6	1.6	0.9
<b>Sn</b>	419.1	199.0	5.5	3.7	2.7	1.8	1.1
<b>Sb</b>	672.7	434.1	43.9	31.2	12.3	9.7	3.7
<b>Ba</b>	4.5	1.0	1.1	6.5	7.1	8.1	2.4
<b>Ce</b>	5.2	16.5	51.5	1066.9	473.7	366.0	125.6
<b>Pb</b>	568.0	235.0	26.6	90.8	115.8	56.4	1.8

Results showed that the precipitation at different pH values was selective. At acid pH values, compounds such as V or Ti were predominantly precipitated, while at basic pH values, compounds such as Ni, Mn or Zn were mainly precipitated. Thus, at pH values of 3 and 4, the solid precipitated was composed mainly of V and Ti, representing the sum of both approximately 94% and 92% of the total, respectively. In addition, it should be noted that V was the majority element in the solid precipitated at the two pH values, representing 85% of the total.

At pH values around 7.5, the solid precipitated was composed mainly of Mn, Ni and Zn, representing the sum of the three elements approximately 97% of the total solid precipitated. Likewise, in the solid precipitated it was determined that it was composed of approximately 54% Zn, 36% Ni and 7% Mn, being the rest other elements.

This indicated that an adequately combination of leaching process by an acid agent and a subsequent selective precipitation could allow to recover some of the elements of interest present in the industrial solid material.

These results are in agreement with those obtained by other authors in similar studies. For example, Gharabaghi et al., (2012) studied the selective separation and recovery of copper, cadmium, zinc, and nickel from a polymetallic solution with sulphide precipitation using thioacetamide. These authors indicated the possibility of selective precipitation of metals. Below pH values of 2.5, copper precipitation was complete and cadmium, zinc and nickel selective precipitations were performed at pH of 4, 5.5 and 7.5, respectively. Also, Balintova and Petrilkova, (2011) studied the selective removal of iron, copper, zinc, aluminium and manganese in acid mine effluent by precipitation with NaOH solution. First, authors performed an oxidation of  $Fe^{+2}$  to  $Fe^{+3}$  by hydrogen peroxide. Next, iron was precipitated at pH 4.05. Aluminium was precipitated in the range of pH 4-5.5 (92.6% of aluminium in precipitated solid) and copper in the range of 4.5-6.1 (95.23% of copper in precipitated solid). Zinc was precipitated in the pH range of 5.5-7.2 and, finally, manganese was precipitated in the pH range of 5.5-9.9.

### **3.4. Characterization of the solid resulting from the leaching tests**

An analysis of the solid resulting from the leaching process was performed in order to verify if it meets the conditions of inert or non-hazardous waste and allows its deposit to landfill. The results obtained using nitric acid and sulfuric acid as leaching agents at better operational conditions are shown in Table 8. The values obtained by applying the UNE-EN 12457-4: 2002 standard to the solid before treatment have also been included in the table to demonstrate the efficacy of the treatment.

Table 8. Analysis of the solid untreated and resulting from the leaching process by applying the UNE-EN 12457-4:2002 standard and limit values for non-hazardous landfill in mg/kg of dry sample.

Elements	Solid untreated	Leaching agents		Limit values for non-hazardous landfill	Limit values for inert landfill
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>		
As	0.023	0.024	0.034	2	0.5
Ba	0.241	0.323	0.718	100	20
Cd	0.058	0.003	0.004	1	0.04
Cr	0.006	0.000	0.000	10	0.5
Cu	0.329	0.031	0.176	50	2
Hg	0.034	0.174	0.000	0.2	0.01
Mo	0.048	0.017	0.004	10	0.5
Ni	26.37	1.009	1.378	10	0.4
Pb	0.069	0.002	0.029	10	0.5
Sb	0.125	0.101	0.035	0.7	0.06
Se	0.018	0.016	0.066	0.5	0.1
Zn	55.04	1.266	1.824	50	4

Results showed that the solid obtained can be accepted in a non-hazardous landfill considering the heavy metals limits from the Spanish order AAA/661/2013.

## 4. CONCLUSIONS

Various slags are produced as by-products in metallurgical processes or as residues in preparation and use of fossil fuels processes. In this work, a slag material from a coal-fired power plant was characterized. Main chemical characteristics and leaching behaviour were analysed. Sample did not contain BTEX components and only contained a very little amount of PHAs. However, more than 60 elements were found among majority, minority and trace elements. Some of them presented a high leachable potential (for example Ni, V, Ti, Cr, Zn, Cu or Mn). Then, valuable metals were recovered by leaching and chemical precipitation. PH was the variable that showed a higher effect on leaching behaviour.

However, at same pH values, sulphuric acid and nitric acid had similar leaching potential. Even so, results indicated that an acid leaching with sulphuric acid at pH 0.5 for 24 hours could let to recover better some elements of interest initially present in the material, by the application of a selective precipitation with NaOH solution at the leachate. Also, the solid resulting from the leaching process was analysed and results indicated that it could be accepted in a non-hazardous landfill.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Minera de Órgiva, S.L., Granada, Spain for financial support and approval of this work for publication.

## REFERENCES

- Agcasulu, I., Akcil, A., 2017. Metal Recovery from Bottom Ash of an Incineration Plant: Laboratory Reactor Tests. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 38, 199–206. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1289196>
- Aineto, M., Acosta, A., Rincón, J.M., Maximina, Romero, 2005. Production of Lightweight Aggregates from Coal Gasification Fly Ash and Slag, in: 2005 World of Coal Ash (WOCA. Lexington, Kentucky, USA.
- Anand, S., Sarveswara Rao, K., Jena, P.K., 1983. Pressure leaching of copper converter slag using dilute sulphuric acid for the extraction of cobalt, nickel and copper values. *Hydrometallurgy* 10, 305–312. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90061-0](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90061-0)
- Balintova, M., Petrilakova, A., 2011. Study of pH influence on selective precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Chem. Eng. Trans.* 25, 345–350. <https://doi.org/10.3303/CET1125058>
- Blanco, F., Garcia, M.P., Ayala, J., Mayoral, G., Garcia, M.A., 2006. The effect of mechanically and chemically activated fly ashes on mortar properties. *Fuel* 85, 2018–2026. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.03.031>
- Bojinova, D., Teodosieva, R., 2016. Leaching of valuable elements from thermal power plant bottom ash using a thermo-hydrometallurgical process. *Waste Manag. Res.* 34, 511–517. <https://doi.org/10.1177/0734242X16633775>

De la Torre, E., Guevara, A., Ibijes P., 2009. Recuperación de níquel y vanadio de residuos de la combustión de fueloil, mediante lixiviación con ácido sulfúrico y carbonato de sodio *Materiales y Métodos*.

Demirboğa, R., Gül, R., 2003. The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight concrete. *Cem. Concr. Res.* 33, 723–727. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01032-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01032-3)

Di Donato, A., Puigjaner Corbella, L., Velo García, E., Nougues, J.M., Pérez Fortes, M. del M., Bojarski, A.D., 2010. Advanced gas purification technologies for cogasification of coal, refinery by-products, biomass & waste, targeted to clean power produced from gas & steam turbine generator sets and fuel cells. Barcelona.

Ezquerro, Ó., Ortiz, G., Pons, B., Tena, M.T., 2004. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A* 1035, 17–22. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2004.02.030>

Font, O., Querol, X., Coca, P., Muñoz, A., Francisco, Garcia-Peña, 2013. REDUCTION OF NICKEL LEACHABILITY FROM IGCC SLAG. In: 2013 World of Coal Ash (WOCA) Conference.

Font, O., Querol, X., Izquierdo, M., Alvarez, E., Moreno, N., Diez, S., Álvarez-Rodríguez, R., Clemente-Jul, C., Coca, P., Garcia-Peña, F., 2010. Partitioning of elements in a entrained flow IGCC plant: Influence of selected operational conditions. *Fuel* 89, 3250–3261. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2010.03.044>

Funari, V., Mäkinen, J., Salminen, J., Braga, R., Dinelli, E., Revitzer, H., 2017. Metal removal from Municipal Solid Waste Incineration fly ash: A comparison between chemical leaching and bioleaching. *Waste Manag.* 60, 397–406.

<https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2016.07.025>

Gharabaghi, M., Irannajad, M., Azadmehr, A.R., 2012. Selective Sulphide Precipitation of Heavy Metals from Acidic Polymetallic Aqueous Solution by Thioacetamide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 954–963. <https://doi.org/10.1021/ie201832x>

Hinojosa, M., 2002. Drenaje ácido de San Quintín: Estudio y alternativas de remediación. Ciudad Real.

Hotstream, J.N., Stanforth, R., Genthe, D.R., Madsen, C., 2017. Effect of Moisture Conditioning and Handling on Leaching and Physical Properties of Sodium Bicarbonate Flue Gas Desulfurization Materials.

Izquierdo, M., Querol, X., 2012. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. *Int. J. Coal Geol.* 94, 54–66. <https://doi.org/10.1016/J.COAL.2011.10.006>

Jayaranjan, M.L.D., van Hullebusch, E.D., Annachhatre, A.P., 2014. Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 13, 467–486. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9336-4>

Jiang, W., Roy, D.M., 1992. Hydrothermal processing of new fly-ash cement. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71, 642–647.

Kim, A.G., Hesbach, P., 2009. Comparison of fly ash leaching methods. *Fuel* 88, 926–937. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2008.11.013>

Kim, A.G., Kazonich, G., Dahlberg, M., 2003. Relative Solubility of Cations in Class F Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4507–4511. <https://doi.org/10.1021/es0263691>

Li, S., Qin, S., Kang, L., Liu, J., Wang, J., Li, Y., 2017. An Efficient Approach for Lithium and Aluminum Recovery from Coal Fly Ash by Pre-Desilication and Intensified Acid

Leaching Processes. *Metals (Basel)*. 7, 272. <https://doi.org/10.3390/met7070272>

Lim, B., Kim, S.H., Jung, B.Y., S.K., L., 2010. Effect of moisture content on stabilization of heavy metals during aging treatment of MSWI bottom ashes.

Meawad, A.S., Bojinova, D.Y., Pelovski, Y.G., 2010. An overview of metals recovery from thermal power plant solid wastes. *Waste Manag.* 30, 2548–2559.

<https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2010.07.010>

Meij, R., 1994. Trace element behavior in coal-fired power plants. *Fuel Process. Technol.* 39, 199–217. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)90180-5](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)90180-5)

Moreno, N., Querol, X., Andrés, J.M., Stanton, K., Towler, M., Nugteren, H., JanssenJurkovicová, M., Jones, R., 2005. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel* 84, 1351–1363.

<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2004.06.038>

Muravyov, M.I., Fomchenko, N. V., Usoltsev, A. V., Vasilyev, E.A., Kondrat'eva, T.F., 2012. Leaching of copper and zinc from copper converter slag flotation tailings using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and biologically generated Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *Hydrometallurgy* 119–120, 40–46.

<https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2012.03.001>

Sahoo, P.K., Kim, K., Powell, M.A., Equeenuddin, S.M., 2016. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 3, 267–283. <https://doi.org/10.1007/s40789-016-0141-2>

Sarode, D.B., Jadhav, R.N., Khatik, V.A., Ingle, S.T., Attarde, S.B., 2010. Extraction and Leaching of Heavy Metals from Thermal Power Plant Fly Ash and Its Admixtures. *Polish J. of Environ. Stud.* 19, 1325-133.

Singh, G., 2013. Environmental Aspects of Coal Combustion Residues from Thermal Power Plants, *Thermal Power Plants*, Mohammad Rasul, IntechOpen, DOI: 10.5772/56038. Available from: <https://www.intechopen.com/books/thermal-powerplants-advanced-applications/environmental-aspects-of-coal-combustion-residues-from-thermal-power-plants>

Tavakoli, M.R., Dreisinger, D.B., 2014. The kinetics of oxidative leaching of vanadium trioxide. *Hydrometallurgy* 147–148, 83–89. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2014.04.020>

Teixeira, E.C., Pestana, M.H.D., Sanchez, J., Fernandes, I., 1994. Geochemical distribution of metallic elements in the mineral matter of Brazilian coals. *Environ. Technol.* 15, 989–996. <https://doi.org/10.1080/09593339409385506>

---

# CAPÍTULO III

---

TEST DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS





## Índice

1. Introducción .....	140
2. Materiales y métodos .....	141
2.1. Materiales.....	138
2.2. Test de lixiviación ácida en columnas.....	139
2.3. Análisis de estabilidad del residuo sólido después de las pruebas de lixiviación en columna.....	143
2.4. Tratamiento para obtener un sólido inerte.....	146
3. Resultados y discusión .....	147
3.1. Caracterización del residuo sólido .....	147
3.2. Test de lixiviación en columnas.....	147
3.3. Estabilidad de elución tras las pruebas de lixiviación .....	149
3.4. Comparación entre tecnologías de tratamiento y eliminación de desechos (en términos de costo).....	150
4. Conclusiones.....	150



# Capítulo 3. Test de lixiviación en columnas

## 1. Introducción

El carbón es usado a nivel mundial para la generación de energía eléctrica. En España, al igual que en muchos otros países alrededor del mundo, del carbón depende un importante porcentaje de la electricidad total producida en el país. Las centrales térmicas de carbón producen actualmente el 37% de la electricidad global, y en algunos países el porcentaje es incluso mayor. A pesar de algunas incertidumbres significativas, existe un grado razonable de consenso sobre las perspectivas energéticas para el futuro. Los expertos coinciden en que el futuro sistema energético no se verá como el de hoy.

El desarrollo de energías renovables cambiará el mapa de producción de energía eléctrica mundial y muchas centrales térmicas de carbón serán completamente desmanteladas. Aunque el desmantelamiento de las centrales nucleares se ha estudiado ampliamente, se han realizado muchas menos investigaciones para examinar el desmantelamiento de las plantas de carbón, petróleo y gas natural.

Hay una gran atención en el aumento de las técnicas capaces de recuperar y estabilizar los desechos sólidos derivados del desmantelamiento de las centrales eléctricas de carbón. En general, cuando las centrales eléctricas de carbón se retiran del servicio, se recolectan y almacenan diversos tipos de residuos (principalmente cenizas de fondo y cenizas volantes o carbón no utilizado). Esto causa un riesgo ambiental, pero también implica una pérdida de metales como aluminio, magnesio, vanadio o zinc.

Las principales tecnologías para la recuperación de metales a partir de sólidos son los procesos hidrometalúrgicos. La hidrometalurgia es una técnica utilizada para extraer metales de sólidos minerales mediante lixiviación con solventes líquidos, lo cual implica el uso de reacciones químicas en soluciones acuosas u orgánicas. Es la tecnología más ampliamente desarrollada debido a: (1) disposición segura de precipitados y eluatos; (2) recuperación de metales fácil y significativa; (3) requerimiento energético relativamente bajo; (4) fácil implementación en escala laboratorio para probar nuevos procesos y materiales; (5) relativamente baja inversión de capital y costes de operación.

Diversos estudios han investigado procesos hidrometalúrgicos utilizando ácidos fuertes minerales como (HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para la lixiviación de metales pesados de diversos sólidos como suelo, lodos, residuos electrónicos, cenizas volantes, etc. Los bajos valores de pH obtenidos con los ácidos minerales fuertes resultan en grandes eficiencias de recuperación de metales. Diversos autores han demostrado que la lixiviación de metales como aluminio, cromo, cobre, hierro o zinc, incrementa a valores de pH muy altos o muy bajos. En general, se ha encontrado que la extracción de éstos y otros metales está fuertemente influenciada por el pH y la proporción líquido/sólido.

También se han investigado otras alternativas como la biolixiviación. Sin embargo, la biolixiviación sigue requiriendo una optimización de procesos a fin de mejorar su eficiencia y coste de operación.

Aunque hay una gran cantidad de estudios centrados en la lixiviación de residuos sólidos mediante el uso de ácidos fuertes, la mayoría de los estudios asociados con el tratamiento de residuos sólidos derivados de las centrales eléctricas de carbón, se centran solo en la lixiviación de metales de cenizas volantes y de fondo. Hay muy pocos estudios que se hayan centrado en analizar el comportamiento de lixiviación de metales de sólidos que son mezclas de diferentes residuos. Además, la mayoría de los estudios se realizan en sistemas discontinuos, siendo pocas las investigaciones orientadas al estudio de lixiviación en columna.

En este contexto, se plantea el estudio del comportamiento de lixiviación ácida de un residuo mezcla procedente del desmantelamiento de una central eléctrica de carbón. El objetivo principal de este trabajo consistió en desarrollar procedimientos de recuperación de metales a partir de estos residuos y la estabilización de los sólidos residuales finales. Particularmente, el trabajo investiga la eficiencia de la lixiviación en columna utilizando diferentes configuraciones, así como el estudio del efecto del restablecimiento del pH del agente de lixiviación durante la operación y la adición de aireación forzada durante la lixiviación sobre la eficiencia general del proceso.

## **2. Materiales y métodos**

### **2.1. Materiales**

El material a tratar en este estudio consiste en un residuo sólido procedente de una central eléctrica de gasificación de carbón ubicada Puertollano (Ciudad Real, España). El residuo original consiste en una mezcla de carbón, escoria, cenizas de fondo, cenizas volantes y tierra con un tamaño de partícula comprendido entre 0 y 8 mm. Con el fin de asegurar la

representatividad de la muestra, el muestreo ha sido llevado a cabo siguiendo la norma UNE EN 14899:2007. El material es principalmente negro con partículas amarillas, formadas por azufre elemental. La muestra inicial ha sido secada en el horno a baja temperatura (60°C) durante 48 horas antes de ser usada en la experimentación. Previamente se realizó una caracterización completa del residuo mostrada en el capítulo 1. El análisis del contenido en humedad se realizó basándose en la pérdida de peso tras secar el material a 105°C durante 24 horas.

Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula, se realizó un tamizado del material utilizando tamices estandarizados ASTM. El análisis elemental se realizó mediante un analizador elemental Fisons (modelo 1108). El análisis de las cenizas se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ISO 18122: 2015. Finalmente, los análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas en los sólidos se realizaron mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS).

#### **2.1.1. Pre-lavado de la muestra**

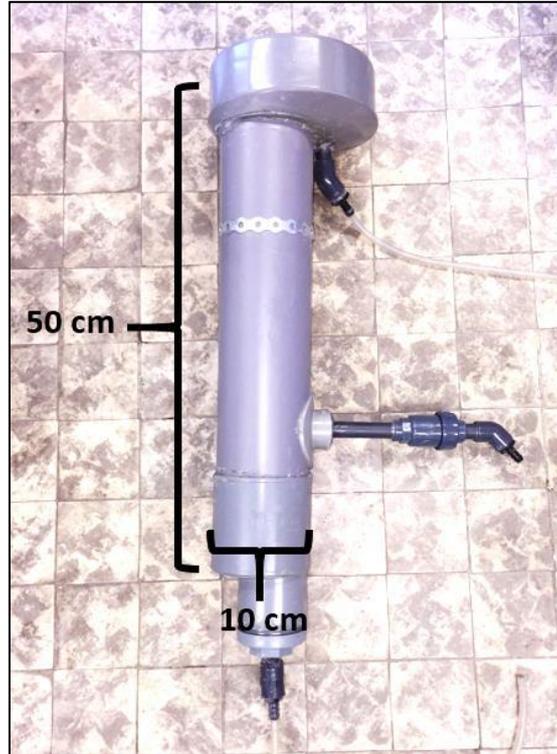
El sólido fue lavado con agua destilada antes de la etapa de lixiviación con el fin de eliminar aquellas sales solubles en agua y así incrementar la eficiencia del lixiviado ácido. El procedimiento de lavado fue repetido tres veces a temperatura ambiente con una proporción líquido/sólido de 10. Se ha encontrado que esto disuelve suficientemente la mayoría de las sales solubles en agua. El sólido y el líquido (agua de lavado) se separaron usando una centrífuga, y luego el sólido lavado se secó a 60°C durante 48 h.

#### **2.2. Test de lixiviación ácida en columnas**

Para investigar la eficacia de la lixiviación de diferentes especies de metales, se diseñó y construyó una columna de PVC (cloruro de polivinilo) con una longitud de 50 cm y un diámetro interno de 10 cm (figura 3.1). Aproximadamente 10 kg de residuos contaminados homogéneos se empaquetaron en una columna (la densidad de empaquetamiento fue de 707,4 kg/m<sup>3</sup>) y se realizó la lixiviación con una solución ácida a un caudal controlado de 180 ml/min y en modo de flujo ascendente.

Durante la prueba, un rebosadero en la parte superior permitía que el lixiviado se volviera a recoger, una vez atravesado el lecho (figura 3.2). Una válvula en la parte inferior liberó el líquido ocluido en la columna cuando terminó el proceso. Debido a que las altas

temperaturas no mejoran significativamente la cinética de lixiviación y los rendimientos en la lixiviación ácida, la columna se hizo funcionar a temperatura ambiente.



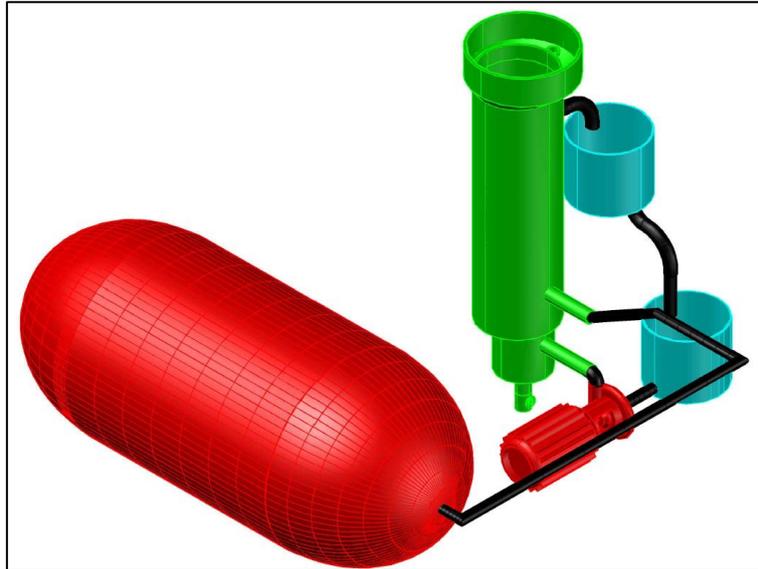
*Figura 3.1. Columna de lixiviación de laboratorio y dimensiones*



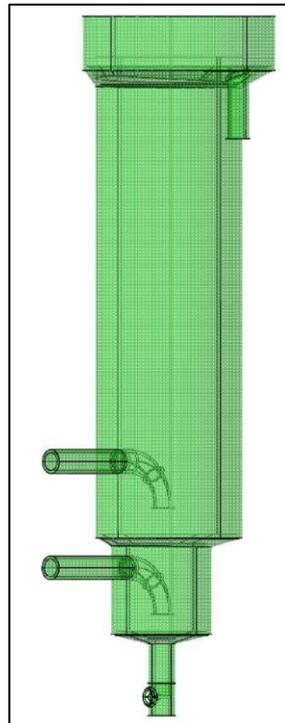
*Figura 3.2. Rebosadero de la parte superior de la columna de lixiviación en operación*

La columna fue diseñada con la posibilidad de incorporar aire por el fondo de la misma. Se realizaron algunas pruebas experimentales para estudiar el efecto de un agente

asistente (aireación forzada) en las eficiencias de extracción. La entrada de aire se reguló con un rotámetro de gas entre el compresor y la parte inferior de la columna. En experimentos realizados con aireación, se utilizó una tasa de flujo de aire de 1,67 L/min. En las figuras 3.3 y 3.4, se muestra una visión esquemática de las columnas de lixiviación empleadas.



*Figura 3.3. Esquema de aparamenta empleada en los ensayos de lixiviación (en rojo, compresor y bomba; en verde, columna de lixiviación; en azul, tanques de lixivado).*



*Figura 3.4. Detalle en visión rayos X de la columna empleada (obsérvese la orientación curvada hacia abajo de los tubos de entrada laterales para el aire y el lixivante de forma que impidan la entrada de material granular)*

Dependiendo del modo de operación elegido, la tubería que vierte el lixiviante de un tanque al otro era cerrada por medio de una válvula o no, según se trabajase a sin recirculación o con recirculación total respectivamente.

Primero, los test de lixiviación se realizaron con el fin de determinar el mejor agente lixiviante ácido y su concentración (en términos de valor de pH de la disolución). Se emplearon seis disoluciones ácidas como agentes lixiviantes:

- Agente lixiviante A: ácido sulfúrico 0,3 M (pH 0,5)
- Agente lixiviante B: ácido sulfúrico 0,1 M (pH 1)
- Agente lixiviante C: ácido sulfúrico 0,01 M (pH 2)
- Agente lixiviante D: ácido nítrico 0,3 M (pH 0,5)
- Agente lixiviante E: ácido nítrico 0,1 M (pH 1)
- Agente lixiviante F: ácido nítrico 0,01 M (pH 2)

Estas disoluciones fueron preparadas usando reactivos de grado analítico y se usó un pH-metro para medir el pH con una precisión de 0,05. Se estudiaron diferentes tiempos de operación hasta lograr una lixiviación constante. Una vez establecidas las mejores condiciones de operación y el agente lixiviante, se implementó un test con recirculación total del lixiviado para estudiar el impacto de la recirculación en la recuperación de metales (ver figura 3.5 (a)). En este experimento, se fijó un volumen total de 10 litros de disolución ácida. Finalmente, se estudió un procedimiento en dos etapas consecutivas. Cuando se alcanzaba el estado estacionario en la concentración de metales en el líquido (etapa de recirculación total), el diagrama de flujo cambiaba al mostrado en la figura 3.5 (b). En la segunda etapa de la operación, todo el líquido que pasaba a través de la columna era la misma disolución ácida pero ajustada a un pH de 0,5 y sin recirculación.

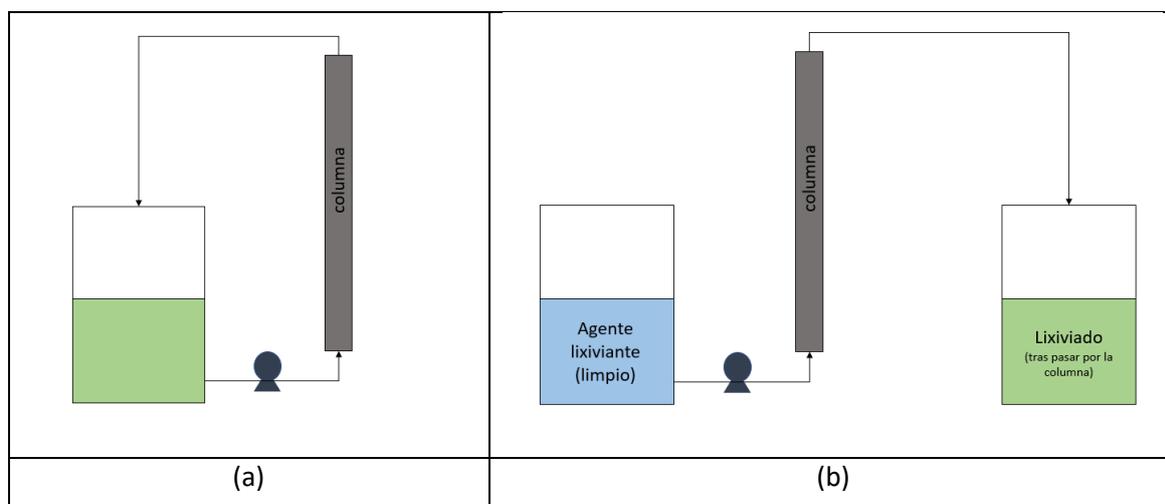


Figura 3.5. (a) Esquema de operación de la etapa a recirculación total del lixiviado; (b) Esquema de operación de la etapa sin recirculación.

En todos los test de columna, las muestras de lixiviado fueron recogidas regularmente cada 5 minutos. A una pequeña submuestra de los lixiviados se le medía inmediatamente su valor de pH, mientras que el resto de muestra era analizada mediante ICP-MS. El sólido final se recogió y se volvió a analizar nuevamente su comportamiento de lixiviación para determinar la posibilidad de su almacenamiento en vertederos de inertes.

### 2.3. Análisis de la estabilidad del residuo sólido después de las pruebas de lixiviación en columna

Para medir la estabilidad de elución del residuo sólido tras la extracción de metales, se aplicó la norma UNE-EN 12457-4. Se pusieron 90 gramos en un recipiente de vidrio con 900 mL de agua destilada para mantener una proporción líquido-sólido de 10. El recipiente de vidrio fue agitado usando un agitador rotatorio modelo, R4-H DE Rotator HD de OVAN®, a 10 rpm durante 24 horas. Cuando el tiempo de extracción había terminado, el eluato era filtrado usando una bomba de vacío y un filtro de 45 µm de diámetro de poro y analizado mediante ICP-MS.

### 2.4. Tratamiento para obtener un sólido inerte

Para lograr la inertización del material residual (después de las pruebas de lixiviación ácida), se llevó a cabo el siguiente proceso en columna:

- **1ª Etapa:** Se bombeó a través de la columna una disolución ácida 0,3 M de ácido sulfúrico a un valor de pH de 0,5. Se hicieron pasar 10 litros de esta disolución en flujo ascendente a un caudal constante durante 120 minutos.
- **2ª Etapa:** Se hicieron pasar 10 litros de agua a través de la columna a caudal constante durante 120 min.
- **3ª Etapa:** Se bombea a través de la columna 10 litros de una disolución básica de NaOH 0,1 M a un valor de pH de 13, a un caudal constante durante 120 minutos.
- **4ª Etapa:** Se hicieron pasar 10 litros de agua a través de la columna a caudal constante durante 120 min.

Para medir la estabilidad de elución del residuo sólido tras el proceso de inertización, se aplicó la norma UNE-EN 12457-4 según se ha explicado en la sección 2.3.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Caracterización del residuo sólido

De la composición química del residuo sólido examinado en este estudio destacan los relativamente altos valores de Cr, Ti, y V por el valor comercial de estos compuestos, siendo estos valores 1951, 3656 y 1954 mg/kg, respectivamente. Además, se observaron concentraciones significativas de Mn, Ni y Zn con valores de 416, 195 y 78 mg/kg, respectivamente. Adicionalmente, se detectaron altos contenidos de Al, Ca, Fe, K, Mg y Na.

Con respecto a la granulometría de la muestra, solo el 15 % presenta un tamaño de partícula inferior a 0,25 mm. Aproximadamente 49 % de la muestra tiene un tamaño de partícula comprendido entre 0,5 y 2 mm y más del 11 % muestra un tamaño de partícula superior a 2 mm. Este tamaño es adecuado para la aplicación de extracción de los metales mediante técnicas de lixiviación.

### 3.2. Test de lixiviación en columnas

Previamente se estudió el efecto de un pre-lavado del residuo con agua, notándose que se eliminaban de esta forma la mayoría de sales solubles (más del 50% de Ca, K y Na) y algo de azufre. En las aguas de lavado se detectó un contenido de calcio de 2880 mg/L y concentraciones de K, Na y S de 884, 249 y 1056 mg/L, respectivamente.

A continuación, se realizaron pruebas lixiviación, ensayando distintos agentes lixiviantes, el pH de las disoluciones empleadas y las condiciones de lixiviación (caudales de lixivante, ratios líquido-sólido, agitación del lecho). La lixiviación química consiguió eliminar la mayoría de elementos mayoritarios como el Al, Fe y Mg, así como otros elementos minoritarios tales como Mn, Ni, V o Zn. Para el mismo agente lixivante, las concentraciones de metales lixiviados aumentaban a medida que descendía el pH, lo cual podía deberse a una descomposición de la estructura de la muestra a pH muy bajos. También, en una menor extensión, los iones  $H^+$  pueden competir por los lugares de adsorción con los iones metálicos, influenciando la adsorción de los iones.

Para los dos agentes lixiviantes analizados, el ácido sulfúrico muestra un mejor comportamiento de lixiviación, siendo 0,5 su pH óptimo de utilización durante los estudios en columna. El estado estacionario para los elementos estudiados en estos ensayos era alcanzado aproximadamente a 80 min del inicio del test. Después de este tiempo no se detectaba cambio en la concentración de metales en el lixiviado.

Además de los aspectos químicos durante la lixiviación, se estudiaron diferentes modos de operación de forma que se favoreciese el contacto entre el material granular y el líquido lixivante. Para ello se compararon dos experimentos, siendo uno realizado a recirculación total y el otro sin recirculación.

Durante la experiencia a recirculación total, se midieron los valores del pH de la disolución de entrada y de la corriente de salida a lo largo del tiempo, así como la concentración de los distintos metales lixiviados. Después de 120 minutos de contacto, el pH varió de 0,5 a 1,0. Con respecto a la concentración de metales, se observa una fuerte subida al inicio del ensayo y, al cabo de los 30 primeros minutos comienza un descenso de esta concentración al diluirse en el volumen total del tanque, hasta alcanzar un valor constante de 39500, 2090000, 259110, 11275, 23538, 2780 y 19062 ppb para Al, Fe, Mg, Mn, Ni, V y Zn, respectivamente. Además, los resultados indicaron que el proceso de lixiviación bajo recirculación también fue rápido, porque después de aproximadamente 60 minutos, se alcanzó el estado estacionario y no se necesitó más tiempo de lixiviación. De esta forma se pone de manifiesto la rapidez con la que se alcanza el estado estacionario en términos de concentración de metales.

Para el análisis del comportamiento en la lixiviación del sólido se determinó la eficiencia del proceso. Se ha estudiado esta eficiencia en función del tiempo para la mayoría de elementos lixiviables, habiéndose obtenido bajas eficiencias para el Al, Fe, Mg, Mn, Ni, V o Zn, al contrario que los resultados encontrados en bibliografía.

Esto puede deberse a que las propiedades y estructuras de estos minerales que contienen metales son menos susceptibles al ácido sulfúrico y se ven afectados por tamaño de partícula del material. La mayoría de los trabajos publicados utilizan tamaños de partículas más pequeños que los utilizados en este estudio. Sin embargo, en este estudio, se prefirió la materia prima sin modificar.

Se obtuvieron resultados similares trabajando con ambas configuraciones, sin embargo, se debe tener en cuenta que, para la determinación de estos valores en el experimento sin recirculación, se empleó una integral numérica que podría llevar asociado algún error.

Finalmente, se investigó el impacto del cambio de pH en el comportamiento de la lixiviación. Para ello, tras una primera etapa de lixiviación ácida con recirculación total del lixiviado durante 120 min (tiempo suficiente para alcanzar el estado estacionario), el lixiviado se ajustaba a un valor de  $\text{pH}=0,5$ . Los resultados mostraron que, la adición de una segunda

etapa con un reajuste del pH a 0,5, tuvo un impacto muy pequeño. Sin embargo, en general se obtuvo un pequeño incremento en la concentración de metales en el lixiviado. Lo cual indica la dependencia de la lixiviación de metales con el pH.

Una vez estudiadas las variables químicas, se analizó el efecto de una mayor aireación de la mezcla de sólidos y lixivante dentro de la columna mediante la introducción de una corriente de aire ascendente en la columna que favoreciese el movimiento y la mezcla dentro de la misma. Para ello se realizó un modo de operación en dos etapas, una con recirculación total del lixiviado y otra con ajuste de pH a 0,5 de modo dinámico, por ser la que mayor eficiencia de extracción obtuvo en la etapa anterior.

Se obtuvieron unos resultados mejores que en aquellos test llevados a cabo sin aireación, ya que las concentraciones de los metales en el lixiviado aumentaron, favoreciendo así la recuperación de estos elementos. Además, la concentración de algunos metales como el vanadio o el cinc se incrementó después del descenso inicial debido a la dilución del lixivante con el resto de volumen del tanque de alimentación. Por ejemplo, se encontró un aumento significativo en la eficiencia de extracción de Zn bajo aireación forzada. Específicamente, para la lixiviación en dos etapas consecutivas, la eficiencia de extracción para Zn aumenta de 25,28 a 60,03%. Además, los rendimientos de extracción de hierro y vanadio aumentaron a 2,83% y 9,29%, respectivamente.

La mejoría en los resultados puede deberse al hecho de que las burbujas de aire ascendiendo a través de la columna producen agitación suficiente para mejora la transferencia de materia dentro de la misma y mejorar el comportamiento hidráulico. Además, la aireación forzada puede promover el desarrollo de las estructuras porosas del sólido y ayudar a romper la formación de caminos preferentes por la disolución, mejorando el rendimiento de la lixiviación.

### **3.3. Estabilidad de elución tras las pruebas de lixiviación**

Al emplear una técnica de lixiviación para la recuperación de residuos contaminados por metales es importante estudiar las propiedades del residuo tras el tratamiento. Tras la lixiviación ácida, la lixivabilidad de los metales residuales contenidos en el residuo fue significativamente reducida en comparación con el residuo original. Sin embargo, la concentración de Sb seguía siendo sustancialmente alta con respecto a los límites permitidos para los residuos admisibles a vertederos de inertes de acuerdo con la orden AAA/661/2013 española.

Por lo tanto, los residuos finales tras este tratamiento necesitaban un proceso más completo para alcanzar la consideración de residuo inerte. De acuerdo a los resultados, los metales restantes del residuo sólido eran muy estables y no podían ser extraídos bajo condiciones de lixiviación con ácidos fuertes. Por consecuencia, se propuso un procedimiento para la obtención de un residuo inerte incluyendo lixiviación ácida y básica con etapas de lavado entre ellas. Los resultados mostraron que el tratamiento propuesto fue muy efectivo en la estabilización del residuo sólido tras la extracción de metales.

### **3.4. Comparación entre tecnologías de tratamiento y eliminación de desechos en términos de costo**

En esta sección se refleja el coste asociado a algunos tratamientos y técnicas de eliminación de residuos sólidos como los analizados en este trabajo. El propósito es el de aumentar el conocimiento de los costes de tratamiento y eliminación de este residuo particular.

Si el sólido es tratado para convertirse en un residuo inerte, se debe realizar un tratamiento basado en una lixiviación ácida y básica, con un coste estimado de 30-60 €/tonelada (dependiendo de la escala de operación). Sin embargo, este tratamiento reduciría el coste de depósito en vertedero de 150-300 €/tonelada a aproximadamente 50-150 €/tonelada.

Además, la recuperación de metales del eluato resultante de la lixiviación podría incrementar los beneficios y compensar el coste del tratamiento del proceso. En este sentido, la técnica de precipitación, floculación y sedimentación es rentable (0,30–0,50 €/m<sup>3</sup>) para la recuperación de metales y, cuando se considera necesario un tratamiento adicional, la ultrafiltración tiene el menor costo para la eliminación de metales.

## **4. Conclusiones**

En este trabajo se ha analizado el comportamiento en lixiviación ácida de un residuo sólido procedente de una central térmica de carbón de España. Los resultados obtenidos en este trabajo pueden servir como base para el tratamiento de la mezcla de residuos sólidos derivados de las centrales térmicas que usan carbón como combustible que serán desmanteladas o que cambien su actividad como consecuencia del abandono del uso de combustibles fósiles. Se han comparado y estudiado diferentes configuraciones de sistemas de lixiviación en columna para la consecuente recuperación de metales y estabilización del residuo.

El tiempo de operación era de aproximadamente 80 minutos, no encontrándose cambios significativos en las concentraciones de metal en el lixiviado pasado este tiempo. Las pruebas de lixiviación bajo recirculación total llegaron a alcanzar un valor constante de 39500, 2090000, 259110, 11,275, 23538, 2780 y 19062 ppb para Al, Fe, Mg, Mn, Ni, V y Zn, respectivamente. Además, los resultados mostraron que la adición de una segunda etapa con restablecimiento del agente de lixiviación a pH 0,5 produce un pequeño aumento en la concentración de lixiviado. Además, si la lixiviación era realizada en dos etapas y bajo aireación forzada, se observó una mejora en la recuperación de todos los metales estudiados. Por ejemplo, la eficiencia de extracción para Zn aumentó de 25,28 a 60,03%. Igualmente, los rendimientos de extracción de hierro o vanadio aumentaron hasta 2,83% y 9,29%, respectivamente. Finalmente, se propuso un tratamiento total para obtener un sólido inerte. Este procedimiento fue un método factible para reducir totalmente los niveles de metales peligrosos del residuo.

## Publicación derivada del capítulo III:

‘Column leaching test to valorize a solid waste from the decommissioning of coal-fired power plants’



*Article*

### Column Leaching Tests to Valorize a Solid Waste from the Decommissioning of Coal-Fired Power Plants

**Ernesto Rivas, María Ángeles Martín-Lara <sup>\*</sup>, Gabriel Blázquez, Antonio Pérez and Mónica Calero**

Chemical Engineering Department, University of Granada, 18071 Granada, Spain; ernestorivas@hotmail.es (E.R.); gblazque@ugr.es (G.B.); aperezm@ugr.es (A.P.); mcalero@ugr.es (M.C.)  
<sup>\*</sup> Correspondence: marianml@ugr.es; Tel.: +34-958240445

Received: 6 April 2019; Accepted: 30 April 2019; Published: 4 May 2019  check for updates

**Abstract:** Solid waste from the decommissioning of coal-fired power plants collected from a power plant in Spain (Puertollano, Ciudad Real) was subjected to acid leaching tests in columns to evaluate the leachability of several valuable and toxic metals (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, V, Cr, Mn, Ni, and Zn). First, the contaminated waste, delivered by a national company, was chemically characterized. Second, column-leaching tests were conducted using two different acid solutions (nitric and sulfuric acid). The effect of the leaching agent concentration and time of leaching were examined. The results of column leaching tests showed that different concentrations of the acid solutions leached different proportions of Al, Fe, Mg, Mn, Ni, V, and Zn, which were leached by acid solutions from the solid waste sample. In general, use of sulfuric acid at pH 0.5 resulted in better leaching. Next, a comparison between three different configurations (one single stage without recirculation, one single stage with total recirculation of leachate and leaching in two consecutive stages: one with total recirculation of leachate and another one with acid set to a pH value of 0.5 and without recirculation) was performed. At the end of the experiments, all leaching methods resulted in comparable yields for Al (0.36–0.48%), Fe (5.99–6.40%), Mg (4.43–5.11%), Mn (2.71–2.83%), Ni (12.08–12.75%), V (0.08–0.34%), and Zn (23.62–25.28%). However, better results were obtained when two consecutive stages were carried out. Additionally, the effect of forced aeration on leachability was studied. Finally, this investigation showed that hydrometallurgical treatment of contaminated solid by means of acid leaching followed by basic leaching and a water wash between these stages was a potentially feasible method for reducing hazardous levels of the residue.

**Keywords:** acid leaching; coal-fired power plants; column systems; metals; sulfuric acid; waste processing

---

### INDICIOS DE CALIDAD

REVISTA: Energies, ISSN: 1996-1073, eISSN: 1996-1073

Año: 2018

Categoría: Energy&Fuels. Factor de Impacto: 2.707. Ranking de la Categoría: 56/103 (Q2).



## COLUMN LEACHING TESTS TO VALORIZE A SOLID WASTE FROM THE DECOMMISSIONING OF COAL-FIRED POWER PLANTS

**Ernesto Rivas, María Ángeles Martín-Lara\*, Gabriel Blázquez, Antonio Pérez and Mónica Calero**

Chemical Engineering Department, University of Granada, 18071 Granada, Spain; ernestorivas@hotmail.es (E.R.); gblazque@ugr.es (G.B.); aperezm@ugr.es (A.P.); mcaleroh@ugr.es (M.C.)

\* Correspondence: marianml@ugr.es; Tel.: +34-958240445

**Abstract:** Solid waste from the decommissioning of coal-fired power plants collected from a power plant in Spain (Puertollano, Ciudad Real) was subjected to acid leaching tests in columns to evaluate the leachability of several valuable and toxic metals (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, V, Cr, Mn, Ni, and Zn). First, the contaminated waste, delivered by a national company, was chemically characterized. Second, column-leaching tests were conducted using two different acid solutions (nitric and sulfuric acid). The effect of the leaching agent concentration and time of leaching were examined. The results of column leaching tests showed that different concentrations of the acid solutions leached different proportions of Al, Fe, Mg, Mn, Ni, V, and Zn, which were leached by acid solutions from the solid waste sample. In general, use of sulfuric acid at pH 0.5 resulted in better leaching. Next, a comparison between three different configurations (one single stage without recirculation, one single stage with total recirculation of leachate and leaching in two consecutive stages: one with total recirculation of leachate and another one with acid set to a pH value of 0.5 and without recirculation) was performed. At the end of the experiments, all leaching methods resulted in comparable yields for Al (0.36–0.48%), Fe (5.99–6.40%), Mg (4.43–5.11%), Mn (2.71–2.83%), Ni (12.08–12.75%), V (0.08–0.34%), and Zn (23.62–25.28%). However, better results were obtained when two consecutive stages were carried out. Additionally, the effect of forced aeration on leachability was studied. Finally, this investigation showed that hydrometallurgical treatment of contaminated solid by means of acid leaching followed by basic leaching and a water wash between these stages was a potentially feasible method for reducing hazardous levels of the residue.

**Keywords:** acid leaching; coal-fired power plants; column systems; metals; sulfuric acid; waste processing

## 1. Introduction

Coal is used worldwide to generate electricity. In Spain, as in many other countries around the world, coal accounts for an important percentage of total electricity production [1]. Coal-fired power plants currently produce 37% of global electricity and, in some countries, the percentage is even higher [2]. Despite some significant uncertainties, there is a reasonable degree of consensus on the energy outlook for the future. Experts agree that future energy system will not look like today's. The development of renewable energies will change the world's electricity mix and many coal-fired power plants will be completely decommissioned [3–5].

Although the decommissioning of nuclear power plants has been extensively studied [6–13], far less research has been done to examine the decommissioning of coal, oil, and natural gas-burning plants [4,14].

There is a great deal of attention in increasing techniques capable of recovering and stabilizing solid waste derived from the decommissioning of coal power plants. In general, when coal-fired power plants are removed from service, diverse types of waste are collected and stored together (mainly bottom and fly ashes, non-used carbon). This causes an environmental risk but also involves a loss of metals such as aluminium, magnesium, vanadium, or zinc.

The main technologies for the recovery of metals from solid are hydrometallurgical processes. Hydrometallurgy is a technique used to extract metals from mineral solids by leaching with liquid solvents. It involves the use of chemical reactions in aqueous or organic solutions [15]. It is the most highly developed technology due to: (1) safe disposal of precipitates and eluates; (2) significant and easy recovery of metals; (3) relatively low energy requirement; (4) easy implementation at laboratory scale for testing new processes and materials; (5) relatively low capital investment and operating costs [16,17]. Several studies have investigated hydrometallurgy processes by using strong mineral acids (HCl, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) for leaching of heavy metals from various solids such as soil, sludge, electronic waste, fly ash, etc. [18–21]. Low pH obtained with the strong mineral acids resulted in high metal removal efficiencies. For example, Brunori et al. [18] performed an evaluation of five different leaching/extraction tests. These authors analysed the effect of parameters such as the liquid–solid ratio, pH, leaching agent, stirring conditions, and extraction time on metal extraction efficiencies of a fly ash. The results show pH value has the highest impact on metal release.

Also, Komonweeraket et al. [19] examined the influence of pH on the leaching of metals from fly ash mixed with soil. They focus on understanding leaching controlling mechanisms of metals. The leaching of metals such as aluminium, chromium, copper, iron, and zinc increased at very low or high pH values. Yang et al. [20] studied the removal of aluminium from the diamond wire saw powder by HCl leaching method. These authors also studied the effect of operating conditions such as the concentration of HCl, the leaching temperature, the reaction time, and the liquid–solid ratio in the extraction efficiency. Finally, Kumar et al. [21] studied the leaching performance of the bottom ash of thermal power plants. Authors observed that Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, and Zn were the most abundant elements on this solid. They also observed a high dependence of extraction with pH and the liquid–solid ratio. Other alternatives, including bioleaching, have been also investigated [22–24]. However, bioleaching still requires process optimization in order to improve its efficiency and economics.

Although a great amount of literature was focused on the leaching of solid waste by using strong mineral acids, the majority of literature studies associated with treatment of solid waste derived from coal-fired power plants focuses only on the leaching of metals from flying and bottom ashes. Only a few studies have focused on the leaching behaviour of elements from environmental samples that are mixtures [25,26]. In addition, most studies are performed in batch systems [27–29] and only a few researches focused on the dynamics of leaching process in columns. Chichester and Landsberger [30] analysed the extraction of thirty-three elements present in fly ash from municipal solid waste incinerators. They performed tests on fixed bed columns using deionized water as a leaching agent. It was found that almost all the elements initially present in the solid were rapidly extracted and then decreased to almost constant concentrations after five volumes of pores of water passed through the column.

In this context, the acid leaching behaviour of a solid mixture waste from an out of operation coal-fired power plant in Puertollano, Ciudad Real (Spain) was analysed. The main purpose of this work was to develop procedures of metal recovering from solid waste derived from decommissioning coal-fired power plants and stabilizing the final residual solids. Particularly, the work investigates the efficiency of column leaching using different leaching configurations as well as studying the effect of (1) the re-set of pH of leaching agent during operation and (2) the addition of forced aeration during the leaching on the overall efficiency of the process. The results could help us better understand the potential leaching risk for these mixed solid residues derived from the decommissioning of coal-fired power plants and could provide scientific support for the proper metal recovery and chemical stabilization.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Sample and Sampling

The material examined in this study was industrial waste from a coal-fired power plant in Puertollano, Ciudad Real (Spain). The original waste was a mixture of flying and bottom ashes, coal, coke, and soil with a particle size between 0 and 8 mm. In order to ensure the representativeness of the sample, the sampling has been carried out in accordance with the UNE EN 14899: 2007 standard. The material was mostly black with some yellow particles, formed by elemental sulphur. The collected primary sample was oven dried at a low temperature (60 °C) for 48 h before being used in the experiments. A complete characterization of this residual waste was previously reported by Rivas et al. [26]. The moisture content analysis was made based on weight loss after drying at 105 °C during 24 h. For the determination of the particle size distribution, a screening method was carried out using standardized ASTM sieves. The elemental analysis was performed by means of an elemental analyser from Fisons company (model 1108). The ash analysis was carried out according to the procedure described in ISO 18122:2015. Finally, methods for the determination of major, minor, and trace elements of solids were carried out. The solid was firstly digested and analysed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

### 2.2. Pre-Washing of Sample

The solid was washed with distilled water before the leaching step. The objective was to eliminate water-soluble salts and increase the efficiency of acid leaching [31]. The washing procedure was repeated three times at room temperature with a liquid-solid ratio of 10. This has been found to sufficiently dissolve most water-soluble salts. Solid and liquid (washing water) were separated using a centrifuge, and then the washed solid was dried at 60 °C for 48h.

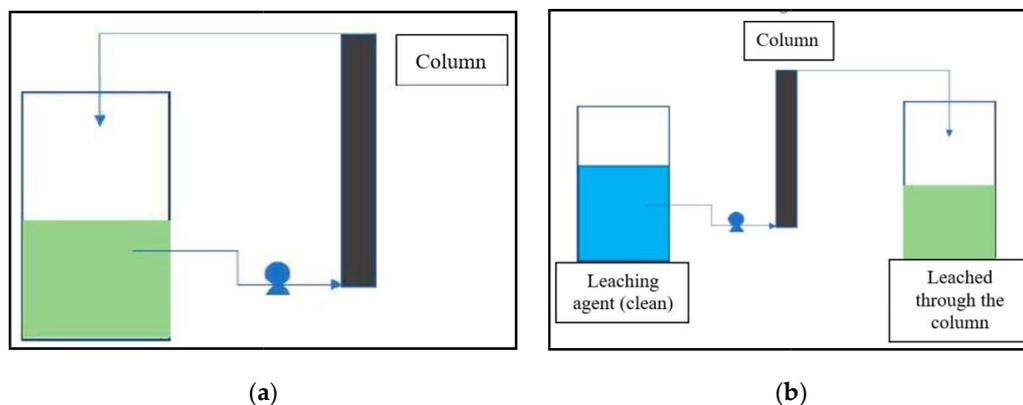
### 2.3. Acid Leaching Tests in Columns

To investigate the leaching efficiency of different metal species, a PVC (polyvinyl chloride) column with a length of 50 cm and an inner diameter of 10 cm was used. About 10 kg of homogeneous contaminated waste was packed into a column (the packing density was 707.4 kg/m<sup>3</sup>) and leached continuously with acid leaching solution at a controlled flow rate of 180 mL/min and in upflow mode. An overflow in the top of the column allowed the leachate to be re-collected, and a valve at the bottom released the liquid in the column when the process

finished. Because high temperatures do not significantly improve leaching kinetics and yields in acid leaching [32], the reactor was operated at room temperature.

The column was designed with the possibility of incorporating air in the bottom of the column. Some new experimental tests were performed to study the effect of an assistant agent (forced aeration) on extraction efficiencies. The air entry was regulated with a gas rotameter between the compressor and the bottom of the column. In experiments performed with aeration, an airflow rate of 1.67 L/min was used.

First, leaching tests were carried out to determine the best acid leaching agent and its concentration (in terms of pH value of solution). Six acid leaching solutions were used: Leaching agent A, 0.3 M sulfuric acid (pH 0.5); leaching agent B, 0.1 M sulfuric acid (pH 1); leaching agent C, 0.01 M sulfuric acid (pH 2); leaching agent D, 0.3 M nitric acid (pH 0.5), leaching agent E, 0.1 M nitric acid (pH 1), leaching agent F, 0.01 M nitric acid (pH 2). These solutions were prepared using analytical grade reagents. A pH meter was then used to measure the pH within 0.05 of the desired unit. Different operation times were studied until constant leaching was achieved. Then, when the best acid solution and operating conditions were established, a test with total recirculation of the leachate was implemented to study the impact of the recirculation on metal recovery (see Figure 1a). In this experiment, a total volume of acid solution of 10 L was fixed. Finally, a procedure in two consecutive stages was studied. When steady state in metals concentration in the liquid was achieved (stage of total recirculation), the flux diagram changes, as is shown in Figure 1b. In the second operating stage, all the liquid that passed through the column was the same acid solution but set to a pH value of 0.5 and without recirculation.



**Figure 1.** (a) Operation scheme of stage with total recirculation of leachate; (b) Operation scheme of stage without recirculation.

In all column tests, leachate samples were collected regularly every 5 min. A small subsample of the leachates was immediately analysed for its pH value, while the rest were analysed by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The final solid was poured into reactors in order to again analyse its leaching behaviour and its eligibility to be stored in inert landfill sites.

#### 2.4. Analysis of Elution Stability after Column Leaching Tests

To measure the elution stability of residual solid after the metal extraction, the standard UNE-EN 12457-4 was applied. 90 g were putted in a glass container with 900 mL of distilled water to keep a liquid-solid ratio of 10. The glass container was shaken using a rotatory shaker model, R4-H DE Rotator HD from OVAN® (Barcelona, Spain), at 10 rpm for 24 h. When the extraction time was finished, the eluate was filtered in a porous plate using a vacuum pump and a filter with 45 µm diameter pores and analysed by means of ICP-MS.

#### 2.5. Treatment for Obtaining an Inert Solid

To achieve the inertization of residual material (after acid leaching tests), the following process was completed in dynamic mode in columns:

- 1st stage: An acid solution of 0.3 M sulfuric acid at pH value of 0.5 was pumped through the column. 10 L of solution was distributed through the column at constant flow rate over 120 min.
- stage: 10 L of water was distributed through the column at constant flow rate over 120 min.
- stage: A basic solution of 0.1 M NaOH at pH value of 13 was pumped through the column. 10 L of solution was distributed through the column at constant flow rate over 120 min.
- stage: 10 L of water was distributed through the column at constant flow rate over 120 min.

To measure the elution stability of residual solid after the inertization process, the standard UNE-EN 12457-4 was applied as was explained in Section 2.3.

### 3. Results

#### 3.1. Characterization of Solid Waste

The chemical composition of solid waste examined in this study is given in Table 1. Standard deviation (SD) was calculated from three different samples collected as was indicated in Section 2.1. Only majority elements and elements with high toxicity were included in Table 1. A complete characterization of this residual waste was previously reported by Rivas et al. [26] as it was described before. The sample had a relatively high metal pollution. For example,

sample content of Cr, Ti, and V was 1951, 3656, and 1954 mg/kg, respectively. Also, significant concentrations of Mn, Ni, and Zn were observed with values of 416, 195, and 78 mg/kg, respectively. In addition, high contents of Al, Ca, Fe, K, Mg, and Na were detected. Due to logistical reasons, about 100 kg of primary sample was collected. The standard deviations values for most of the major elements fall within a narrow range, suggesting a relatively homogeneous sample of material.

With respect to particle size distribution (data not reported in Table 1), only 15% of the samples presented a particle size below 0.25 mm. About 49% of samples had a particle size between 0.5 and 2 mm and more than 11% showed a particle size higher than 2 mm.

**Table 1.** Major chemical composition and toxic metals contents of original contaminated waste.

Parameter		Average	Standard Deviation, SD
Elemental analysis, %	C	4.32	0.28
	H	0.12	0.02
	N	0.00	0.01
	S	2.03	0.16
Ash content, %		92.30	2.31
Major elements and toxic metals content, mg/kg	Al	108600	8500
	Ca	45000	4120
	Fe	34640	3910
	K	15500	1844
	Mg	5558	584
	Na	4222	470
	Ti	3656	390
Major elements and toxic metals content, mg/kg	V	1954	260
	Cr	1951	134
	Mn	416	48.1
	Ni	195	12.4
	Zn	78	7.61

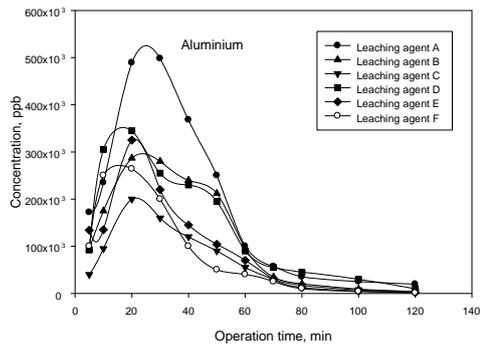
## 3.2. Column Leaching Tests

### 3.2.1. Effect of Pre-Washing

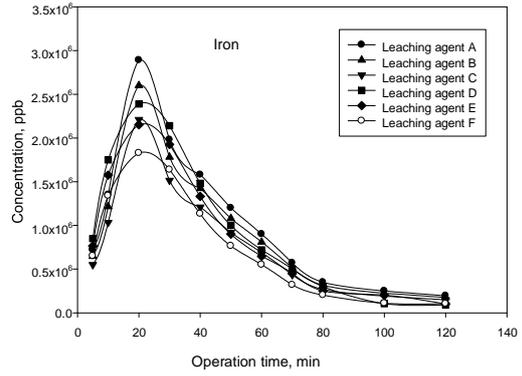
High contents of chloride and mineral salts such as Ca, K, and Na are typically removed by washing [33]. The results showed that pre-washing the solid removed most water-soluble salts and some sulphur. More than 50% of the Ca, K, and Na and 10% of the sulphur were removed. A calcium content of 2880 mg/L was found in the water after pretreatment. Similarly, 884, 249, and 1056 mg/L concentrations of K, Na, and sulphur were detected in water, respectively. These results are in agreement with previous published works [33,34]. For example, Funari et al. [33] found removal of more than 80% for Cl, K, and Na when they washed municipal solid waste incineration fly ashes.

### 3.2.2. Study of Metal Leaching as a Function of Acid Leaching Agent and Leaching Conditions

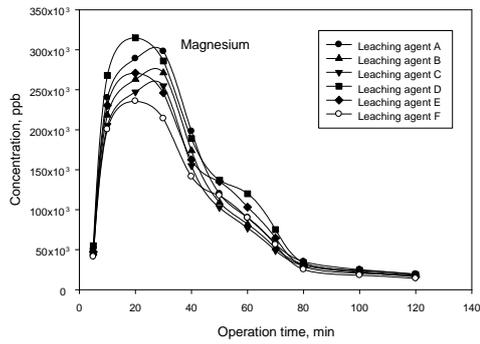
For every acid leaching agent, leaching conditions, including leaching solution pH and operation time, can influence metal removal [35,36]. Figure 2 shows the concentrations of metal removal for different leaching agents as a function of time. Chemical leaching removed all major elements, such as Al, Fe, and Mg, and other minor elements such as Mn, Ni, V, or Zn. For the same acid leaching agent, the concentrations of leaching metals increased with decreasing pH (acidification). This could be because decomposition of sample structure at strongly low pH is produced. Also, to a lesser extent, H<sup>+</sup> ions could compete for the adsorption sites with the metal ions, influencing the exchange adsorption of heavy metals [36]. Other researchers also published that concentration of Al, Fe, Mg, Mn, Ni, V, and Zn released were greatly increased at low pH conditions [19,34,37]. For example, Komonweeraket et al. [19] studied the extraction of Al, Cr, Fe, Cu, Mn, and Zn from Maryland soil-fly ash mixtures and fly ashes at three different pH conditions and obtained that the leaching was higher at low pH conditions. In addition, between the two acid leaching agents analysed, sulfuric acid seems to present a better behaviour. Hence, sulfuric acid with a pH of 0.5 was used as the optimal leaching agent for the following column leaching studies. Operation time was approximately 80 min; after this time no significant change in concentration of metal was detected in the leachate. Therefore, metal removal generally reached stationary state in approximately 80 min.



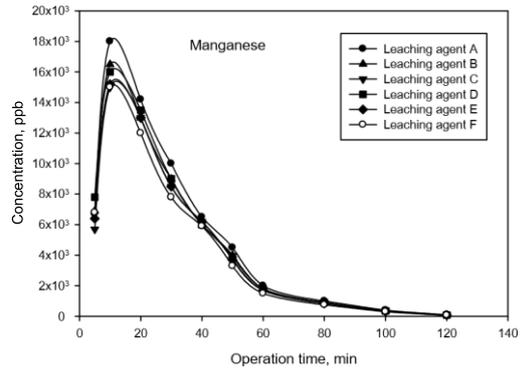
(a)



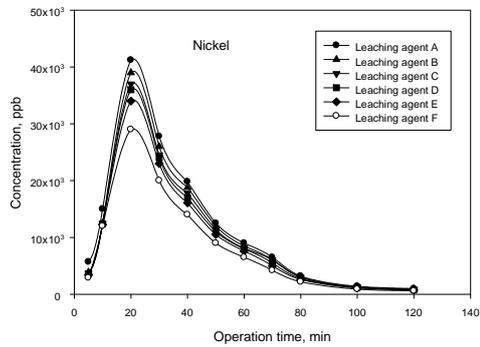
(b)



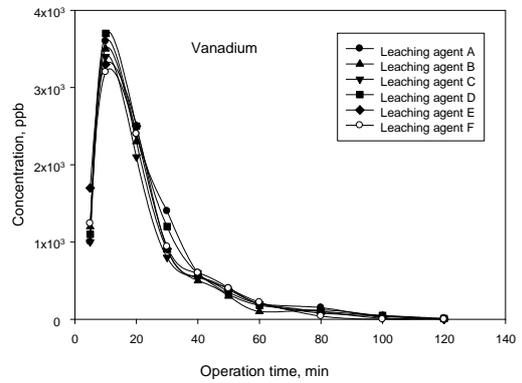
(c)



(d)

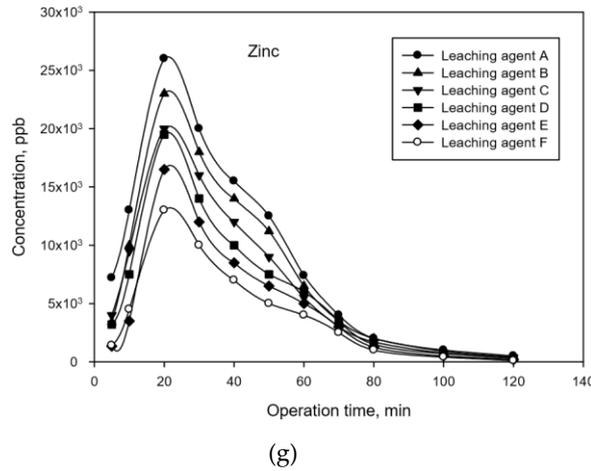


(e)



(f)

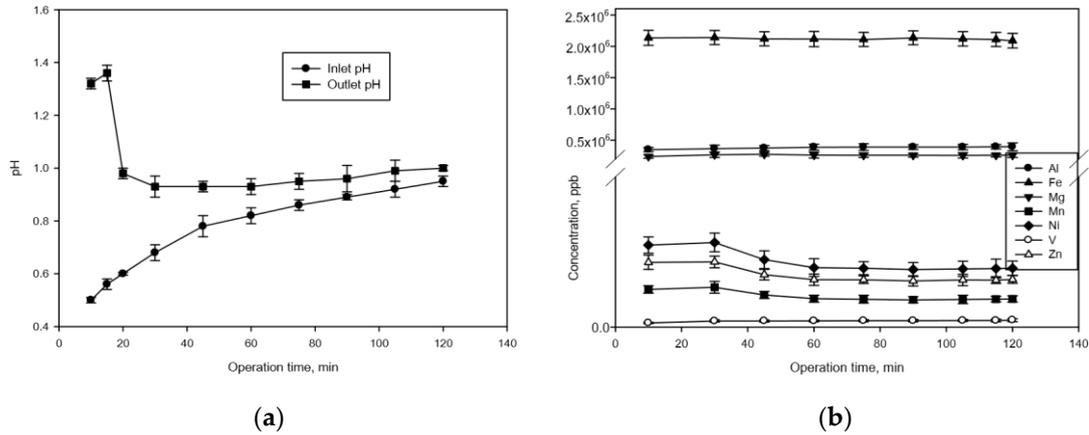
Figure 2. Cont.



**Figure2.** Concentrations of metal removal for different leaching agents in function of time, (a) aluminium, (b) iron, (c) magnesium, (d) manganese, (e) nickel, (f) vanadium, (g) zinc.

### 3.2.3. Study of Metal Leaching in Different Column Operating Modes

For a comparison between different operating modes, a column leaching test with total recirculation of leachate was implemented and compared with the results of an experiment performed without recirculation. Figure 3 shows solution pH trends (Figure 3a) and concentrations (Figure 3b) of elements released during the column leaching test of the solid waste under total recirculation of leachate. After 120 min of sulfuric acid leaching, the solution pH varied from 0.5 to 1.0. Similar curves for the leached concentration of studied elements, with varying leaching time, can be identified in the leaching tests. A sharp increase followed by a steady curve was the major trend in tests performed under total recirculation. The concentration was decreased by the dilution of the elements with the rest of the leaching agent that was contained in the tank. It showed higher extractable concentrations of the studied elements in the initial leaching phase but decreased gradually with leaching time until it reached a constant value of 39,500, 2,090,000, 259,110, 11,275, 23,538, 2780, and 19,062 ppb for Al, Fe, Mg, Mn, Ni, V, and Zn, respectively. Furthermore, results indicated that the leaching process under recirculation was also fast, because after approximately 60 min, steady state was reached and no more leaching time was needed.



**Figure 3.** Solution pH trends (a) and concentrations (b) of elements released during column leaching test of the solid waste under total recirculation of leachate.

The following equation was used to analyse the leaching behaviour of the solid during different operation designs.

$$L(\%) = \frac{C_l \cdot V}{C_s \cdot M} \cdot 100 \quad (1)$$

where L is the leachability or extraction efficiency (expressed as percentage),  $C_l$  is the element concentration in leaching solution,  $C_s$  is the element concentration in solid sample, V is the volume of the resulting leachate, and M is the total mass of solid sample.

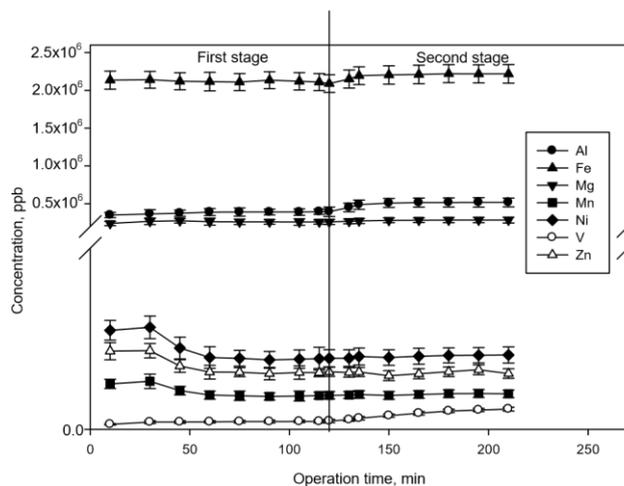
Table 2 reports extraction efficiencies as a function of time for main leachable elements. According to the results, relatively low extraction efficiencies of elements, such as Al, Fe, Mg, Mn, Ni, V, or Zn were achieved. These results differ from those published by other authors that found extraction efficiencies of more than 70% for these same elements [33]. This might be because the properties and structures of these metal-bearing minerals are less susceptible to sulfuric acid and are impacted by the larger particle size of material. Most published works use smaller particle sizes than those used in this study. However, in this study, the raw material was preferred.

**Table 2.** Leachability or extraction efficiency in different column configurations (%): (1) one single stage without recirculation; (2) one single stage with total recirculation of leachate; (3) leaching in two consecutive stages (one with total recirculation of leachate and the another one with re-set of leachate at pH 0.5 and without recirculation).

Column Configuration		Extraction Efficiency, %						
		Al	Fe	Mg	Mn	Ni	V	Zn
<b>One single stage— Without recirculation</b>	30 min	0.16	2.64	2.04	1.49	6.26	0.06	10.96
	60 min	0.31	4.83	3.70	2.22	10.94	0.07	20.58
	90 min	0.34	5.76	4.28	2.41	12.53	0.08	23.27
	120 min	0.35	5.99	4.43	2.43	12.75	0.08	23.62
One single stage—With total recirculation (at stationary state)		0.36	6.04	4.66	2.71	12.08	0.14	24.41
Two consecutive stages		0.48	6.40	5.11	2.83	12.64	0.34	25.28

Similar results were achieved working in the two configurations; however, it is important to note that for the determination of leachability in the experiment without recirculation, a numeric integral was developed, and some error could be associated with calculated values.

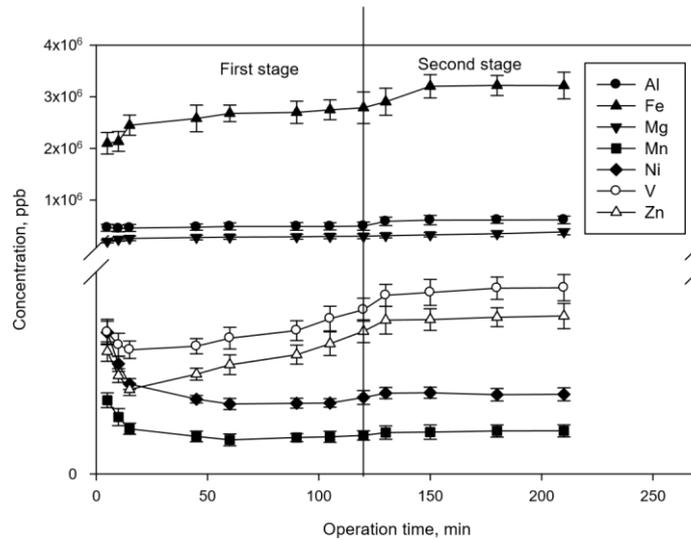
Finally, because solution pH is one of the important factors affecting the leaching behaviour of metals [19,34,38], the impact of change in pH on the leaching behaviour of the elements was investigated in the following way. After a first stage of acid leaching with total recirculation of leachate for 120 min (this time is enough to reach a steady state), the leachate was set at pH = 0.5 and added in continuous mode. As Figure 4 shows, for most of the elements, the addition of a second stage with leachate re-set at pH 0.5 had little impact; however, in general, a small increase in concentration of leachate was observed. This indicated a dependence of metals leaching on pH as it was reported previously by other researchers [19,34,39]. For example, Wang et al. [34] proved pH values ranged from 3.0 to 6.0 to simulate the exposure conditions for fly ashes in landfills. At low pH values, the concentration of Zn released from fly ash samples was increased. These authors explained that it could be due to an increase of dissolution of mineral phase at low pH conditions. In Table 2, extraction efficiency of this new procedure was also included. The results of this study indicate a slight increase in efficiency in comparison to the results of previous experiments.



**Figure 4.** Concentrations of elements released during column leaching test of the solid waste first under total recirculation of leachate (first stage) and then with leachate re-set at pH 0.5 (second stage).

### 3.2.4. Effect of an Assistant Agent (Forced Aeration) on Extraction Efficiencies

To analyse the effect of forced aeration (assistant agent) on leachability, tests were performed under forced aeration in configuration that included two stages (one with total recirculation of leachate and another one with pH of 0.5 in dynamic mode). This configuration was chosen because it was the arrangement that resulted in the most efficient extraction. The benefit of forced aeration for leaching is summarized in Figure 5. The results from forced aerated column tests were better than those of non-aerated columns. Forced aeration improved the concentration of all studied metals and, consequently, the level of recovery of these elements. In addition, concentration of metals, such as vanadium or zinc, also increased after an initial decrease due to dilution with the leaching agent presented in the tank. Table 3 reports extraction efficiencies for the main leachable elements under forced aeration operation in two different column configurations. A significant increase in extraction efficiency for Zn under forced aeration is observed. Specifically, for leaching in two consecutive stages, the extraction efficiency for Zn increases from 25.28 to 60.03%. Also, extraction yields of iron and vanadium increased to 2.83% and 9.29%, respectively.



**Figure 5.** Concentrations of elements released during column leaching test of the solid waste, first under total recirculation of leachate (first stage) and then with leachate re-set at pH 0.5 (second stage) in tests performed under forced aeration.

**Table 3.** Leachability or extraction efficiency in different column configurations under forced aeration (%): (1) one single stage with total recirculation of leachate; (2) leaching in two consecutive stages (one with total recirculation of leachate and another one with re-set of leachate at pH 0.5 and without recirculation).

Column Configuration	Extraction Efficiency, %						
	Al	Fe	Mg	Mn	Ni	V	Zn
One single stage—With total recirculation(at stationary state)	0.46	8.05	5.38	2.75	11.66	2.49	54.24
Two consecutive stages	0.57	9.29	6.91	3.08	12.13	2.83	60.03

The improvement in the results may be due to the fact that the air bubbles ascending through the column produces enough agitation to improve the mass transfer inside the column and improve the hydraulic behaviour. Also, the forced aeration can promote the development of the porous structures of the solid and help to break the blocked pathways of the solution, improving the yield of the leaching.

### 3.3. Elution Stability after Leaching Tests

When remediating metal-contaminated waste via the leaching technique, it is important to study the properties of the waste. Table 4 shows the values of residual metals of the final solid derived from acid leaching treatments and of the solid before treatment. After the acid leaching, the leachability of residual metals was significantly reduced in comparison to

that of the original contaminated waste. However, it should be noted that Sb concentration was substantially higher than the legal limit for landfill in inert landfill sites according the Spanish order AAA/661/2013.

**Table 4.** Concentration of leaching elements in solids according to standard UNE-EN 12457-4 (data reported in mg/kg).

Element	Before Acid Leaching (Original Contaminated Waste)	After Acid Leaching	Complete Leaching Treatment	Limit Values for Inert Landfill
As	0.02	0.02	0.01	0.5
Ba	0.26	0.05	0.04	20
Cd	0.06	0.00	0.00	0.04
Cr	0.00	0.01	0.01	0.5
Cu	0.12	0.01	0.01	2
Hg	0.07	0.07	0.01	0.01
Mo	0.01	0.02	0.01	0.5
Ni	26.53	0.02	0.02	0.4
Pb	0.03	0.02	0.01	0.5
Sb	0.13	0.12	0.05	0.06
Se	0.02	0.04	0.00	0.1
Zn	19.29	0.09	0.08	4

Therefore, final residues need further processing in order to achieve inert landfill status. According to results, metals remaining in the final leaching residue are very stable and cannot be extracted under strong acid conditions. In general, this fraction must be treated in a sequential leaching process [37]. Therefore, a treatment procedure for obtaining an inert solid was proposed, including acid and basic leaching with washing stages between them (as was explained in Section 2.4). Results showed that this proposed treatment procedure was very effective in stabilizing the residual solid after extraction of elements.

### 3.4. Comparison Among Treatment and Disposal Technologies (In Terms of Cost)

This section reflects the cost associated to some treatments and disposal technologies of solid analysed in this work. The purpose is to enhance the understanding of the cost of treatment and disposal of this particular waste. Table 5 presents a comparison among treatment and disposal technologies (in terms of cost). Data were provided by calculations of authors and information provided by some Spanish solid waste treatment plants (public and private).

**Table 5.** Comparison among treatment and disposal technologies (in terms of cost).

Type of Waste	Solidification/Treatment	Disposal
Hazardous waste	Encapsulation 90–100 €/t	Landfilling 150–300 €/t
	Chemical Fixation 180–200 €/t	Incineration 500–600 €/t
Inert waste	Leaching 30–60 €/t	Landfilling 50–150 €/t

Chemical fixation and encapsulation were analysed as solidification processes of hazardous waste. According to data presented in Table 5, chemical fixation is more costly than encapsulation, while encapsulation, an emerging technology, has a reasonable average cost.

With regards to disposal processes, a more cost-effective disposal process is landfilling. Incineration is more expensive than landfilling. The average costs for incineration and landfilling are 500–600 €/t and 50–300 €/t (depending on the type of waste).

Finally, if solid is treated to convert it into an inert waste, a treatment based on acid and basic leaching must be performed, with an estimated cost of 30–60 €/t (depending on the scale of operation), however, the cost of landfilling will be reduced from 150–300 €/t to approximately 50–150 €/t. In addition, recovery of metals from eluate resulting from leaching could increase benefits and compensate the cost of treatment process. In this regard, the technique of precipitation, flocculation, and sedimentation is cost effective (0.30–0.50 €/m<sup>3</sup>) for recovery metals compounds and, where additional treatment is deemed necessary, ultrafiltration has the lowest cost for metal removal.

#### 4. Conclusions

In this work, acid leaching behaviour of a solid mixture waste from an out of operation coal-fired power plant of Spain was analysed. The results obtained in this work can serve as a basis for the treatment of mixed solid waste derived from power plants using coal as fuel that will be dismantled or change their activity as a consequence of abandoning the use of fossil fuels such as coal. Different leaching configurations in column systems for subsequent metals recovery and stabilization were studied and compared. Between the mineral acids studied, sulfuric acid presented a better behaviour. Operation time was approximately 80 min; after this time no significant change in concentration of metal was detected in the leachate. Leaching tests under total recirculation came to reach a constant value of 39500, 2,090,000, 259,110, 11,275, 23,538, 2780, and 19,062 ppb for Al, Fe, Mg, Mn, Ni, V, and Zn, respectively. Also, the results showed that the addition of a second stage with leachate re-set at pH 0.5 produces a little increase in the concentration of leachate. Then, if leaching was performed in

two stages and under forced aeration, an improvement in the recovery of all studied metals was observed. For example, extraction efficiency for Zn increased from 25.28 to 60.03%. Also, extraction yields of iron or vanadium increased up to 2.83% and 9.29%, respectively. Finally, a total treatment for obtaining an inert solid was proposed. This procedure was a feasible method for totally reducing hazardous levels of the residue.

## References

1. García-Gusano, D.; Iribarren, D.; Dufour, J. Is coal extension a sensible option for energy planning? A combined energy systems modeling and life cycle assessment approach. *Energy Policy* **2018**, *114*, 413–421.
2. World Coal Association. Coal and Electricity. 2018. Available online: <http://www.worldcoal.org/coal/uses-ofcoal/coal-electricity/> (accessed on 22 April 2019).
3. Heinrichs, H.U.; Markewitz, P. A coal phase-out in Germany—Clean, efficient and affordable? *Energy Procedia* **2015**, *75*, 2541–2547.
4. Kefford, B.M.; Ballinger, B.; Schmeda-Lopez, D.R.; Greig, C.; Smart, S. The early retirement challenge for fossil fuel power plants in deep decarbonisation scenarios. *Energy Policy* **2018**, *119*, 294–306.
5. Markewitz, P.; Robinius, M.; Stolten, D. The future of fossil fired power plants in Germany—A lifetime analysis. *Energies* **2018**, *11*, 1616.
6. Amft, M.; Leisvik, M.; Carroll, S. Applying and adapting the Swedish regulatory system for decommissioning to nuclear power reactors—The regulator’s perspective. *J. Environ. Radioact.* **2019**, *196*, 181–186.
7. Ashworth, T.; Hooper, A.; O’Connor, B.; Miller, E.; Jarratt, A. Foamed concrete facilitates decommissioning of nuclear plant. *Proc. Inst. Civ. Eng. Energy* **2013**, *166*, 58–66.
8. Goudeau, V.; Daniel, B.; Dubot, D. Mobile laboratories: An innovative and efficient solution for radiological characterization of sites under or after decommissioning. *J. Environ. Radioact.* **2019**, *196*, 194–198.
9. Juodis, L.; Maceika, E.; Plukis, A.; Dacquit, F.; Genin, J.-B.; Benier, G. Assessment of radioactive contamination in primary circuit of WWER-440 type reactors by computer code OSCAR for the decommissioning case. *Prog. Nucl. Energy* **2019**, *110*, 191–198.
10. Kim, S.; Lee, H.Y.; Song, J.S. A study on characteristics and internal exposure evaluation of radioactive aerosols during pipe cutting in decommissioning of nuclear power plant. *Nucl. Eng. Technol.* **2018**, *50*, 1088–1098.
11. Mossini, E.; Parma, G.; Rossi, F.M.; Giola, M.; Cammi, A.; Macerata, E.; Padovani, E.; Mariani, M. Monte Carlo integrated approach to radiological characterization for nuclear facilities decommissioning. *Radiat. Eff. Defects Solids* **2018**, *173*, 772–783.

12. Mossini, E.; Codispoti, L.; Giola, M.; Castelli, L.; Macerata, E.; Porta, A.; Campi, F.; Mariani, M. Topsoil radiological characterisation of L-54M reactor surroundings preliminary to decommissioning operations. *J. Environ. Radioact.* **2019**, *196*, 187–193.
13. Volk, R.; Hübner, F.; Hünlich, T.; Schultmann, F. The future of nuclear decommissioning—A worldwide market potential study. *Energy Policy* **2019**, *124*, 226–261.
14. Podgorodetskii, G.S.; Gorbunov, V.B.; Agapov, E.A.; Erokhov, T.V.; Kozlova, O.N. Challenges and opportunities of utilization of ash and slag waste of tpp (thermal power plant). Part 2. *Izvestiya Visshikh Uchebnykh Zavedenii. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferr. Metall.* **2018**, *61*, 557–563. (In Russian)
15. Kinoshita, T.; Akita, S.; Kobayashi, N.; Nii, S.; Kawaizumi, F.; Takahashi, K. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. *Hydrometallurgy* **2003**, *69*, 73–79.
16. Chauhan, G.; Jadhao, P.R.; Pant, K.K.; Nigam, K.D.P. Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: Challenges & opportunities—A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 1288–1304.
17. Jadhav, U.U.; Hocheng, H. A review of recovery of metals from industrial waste. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **2012**, *54*, 159–167.
18. Brunori, C.; Balzamo, S.; Morabito, R. Comparison between different leaching/extraction tests for the evaluation of metal release from fly ash. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1999**, *75*, 19–31.
19. Komonweeraket, K.; Cetin, B.; Aydilek, A.H.; Benson, C.H.; Edil, T.B. Effects of pH on the leaching mechanisms of elements from fly ash mixed soils. *Fuel* **2015**, *140*, 788–802.
20. Yang, S.; Wei, K.; Ma, W.; Xie, K.; Wu, J.; Lei, Y. Kinetic mechanism of aluminum removal from diamond wire sawpowder in HCl solution. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *368*, 1–9.
21. Kumar, S.; Singh, G.; Mohapatra, S.K. Leaching characteristics of heavy metal in bottom ash from indian thermal power plant. *J. Sci. Ind. Res.* **2017**, *76*, 255–258.
22. Gomes, H.I.; Funari, V.; Mayes, W.M.; Rogerson, M.; Prior, T.J. Recovery of Al, Cr and V from steel slag by bioleaching: Batch and column experiments. *J. Environ. Manag.* **2018**, *222*, 30–36.
23. Ishigaki, T.; Nakanishi, A.; Tateda, M.; Ike, M.; Fujita, M. Bioleaching of metal from municipal waste incineration fly ash using a mixed culture of sulphur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere* **2005**, *60*, 1087–1094.
24. Yang, J.; Wang, Q.; Wang, Q.; Wu, T. Heavy metals extraction from municipal solid waste incineration fly ash using adapted metal tolerant *Aspergillus niger*. *Biosour. Technol.* **2008**, *100*, 254–260.
25. Komonweeraket, K.; Cetin, B.; Benson, C.H.; Aydilek, A.H.; Edil, T.B. Leaching characteristics of toxic constituents from coal fly ash mixed soils under the influence of pH. *Waste Manag.* **2015**, *38*, 174–184.
26. Rivas, E.; Calero, M.; Amor, C.; Blázquez, G.; Martín-Lara, M.A.; Pérez, A. Mixed solid waste from the decommissioning of coal-fired power plants as a resource of high value metals. *Process Saf. Environ. Prot.* **2019**, paper accepted for publication.
27. Xiao, Y.; Liu, T.; Miao, Y.; Lan, T.; Liu, D. Characteristic of leaching toxicity of lead in flying ash with pretreatment effect. *Chin. J. Environ. Eng.* **2017**, *11*, 4808–4814.

28. Jayaranjan, M.L.D.; Hullebusch, E.D.; Annachhatre, A.P. Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2014**, *13*, 467–486.
29. Li, S.; Qin, S.; Kang, L.; Liu, J.; Wang, J.; Li, Y. An efficient approach for lithium and aluminum recovery from coal fly ash by pre-desilication and intensified acid leaching processes. *Metals* **2017**, *7*, 272.
30. Chichester, D.L.; Landsberger, S. Determination of the leaching dynamics of metals from municipal solid waste incinerator fly ash using a column test. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **1996**, *46*, 643–649.
31. Zhang, F.S.; Itoh, H. Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 663–670.
32. Nagib, S.; Inoue, K. Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching. *Hydrometallurgy* **2000**, *56*, 269–292.
33. Funari, V.; Mäkinen, J.; Salmine, J.; Braga, R.; Dinelli, E.; Revitzer, H. Metal removal from municipal solid waste incineration fly ash: A comparison between chemical leaching and bioleaching. *Waste Manag.* **2017**, *60*, 397–406.
34. Wang, H.; Fan, X.; Wang, Y.; Li, W.; Zhan, Y.M.; Wu, G. Comparative leaching of six toxic metals from raw and chemically stabilized MSWI fly ash using citric acid. *J. Environ. Manag.* **2018**, *208*, 15–23.
35. Ferraro, A.; Fabbricino, M.; van Hullebusch, E.D.; Esposito, G.; Pirozzi, F. Effect of soil/contamination characteristics and process operational conditions on aminopolycarboxylates enhanced soil washing for heavy metals removal: A review. *Rev. Environ. Sci. Biol.* **2015**, *15*, 111–145.
36. Liu, Q.; Deng, Y.; Tang, J.; Chen, D.; Li, X.; Lin, Q.; Yin, G.; Zhang, M.; Hu, H. Potassium lignosulfonate as a washing agent for remediating lead and copper co-contaminated soils. *Sci. Total Environ.* **2019**, *658*, 836–842.
37. Jiao, F.; Zhang, L.; Dong, Z.; Namioka, T.; Yamada, N.; Ninomiya, Y. Study on the species of heavy metals in MSW incineration fly ash and their leaching behavior. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *152*, 108–115.
38. Quina, M.J.; Bordado, J.C.M.; Quinta-Ferreira, R.M. The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. *Waste Manag.* **2009**, *29*, 2483–2493.
39. Gupta, L.; Kawahata, H.; Takeuchi, M.; Ohta, H.; Ono, Y. Temperature and pH Dependence of Some Metals Leaching from Fly Ash of Municipal Solid Waste. *Resour. Geol.* **2008**, *55*, 357–372.



---

# CAPÍTULO IV

---

SEPARACIÓN DE METALES DE LIXIVIADOS DE RESIDUOS SÓLIDOS  
MEDIANTE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES





## Índice

1. Introducción .....	178
2. Materiales y métodos .....	179
2.1. Material .....	179
2.2. Etapa de extracción con disolventes. Lixiviado real y sintético .....	180
2.3. Etapa de extracción con disolventes. Optimización de las condiciones de operación .....	180
2.4. Etapa de stripping.....	181
2.5. Etapa de precipitación.....	181
3. Resultados y discusión .....	182
3.1. Etapa de extracción con disolventes. Lixiviado sintético y real .....	182
3.2. Etapa de extracción con disolventes. Optimización de las condiciones de operación .....	184
3.3. Etapa de stripping.....	184
3.4. Etapa de precipitación.....	186
4. Conclusiones.....	187
ANEXO: Diseño de experimentos .....	188



# Capítulo 4. Separación de metales de lixiviados de residuos sólidos mediante extracción con disolventes

## 1. Introducción

Desafortunadamente, a pesar de su problema ambiental, el carbón sigue siendo la principal fuente de energía del mundo. En los últimos años, la cantidad de carbón residual y cenizas procedentes de centrales eléctricas de carbón ha aumentado. Además, en los próximos años, muchas de estas centrales de carbón cerrarán debido a la competencia del gas natural y las energías renovables. Durante el proceso de desmantelamiento de estas plantas, se eliminarán el carbón no utilizado y otros desechos peligrosos como cenizas asociadas con el proceso de generación. La eliminación de estos residuos peligrosos ocasiona problemas ambientales significativos ya que si están en contacto con el agua pueden liberar metales tóxicos y producir un episodio importante de contaminación. El tratamiento de los residuos de la combustión del carbón es el enfoque principal en el desmantelamiento de una planta de este tipo, ya que son los flujos de desechos más grandes.

Para evitar que los contaminantes contenidos en el carbón residual y las cenizas entren al medio ambiente y para recuperar metales valiosos, estos desechos deben ser recolectados y tratados. Por ejemplo, estos residuos sólidos se pueden lixiviar y luego, el metal se puede separar y recuperar de la disolución de metales generada. Sin embargo, la concentración que alcanzan dichos metales en la disolución no siempre llega a valores rentables para su separación. Además, en ocasiones se lixivian indistintamente una gran cantidad de elementos simultáneamente que complica su tratamiento posterior. En las últimas décadas, la separación y recuperación de metales se ha basado en gran medida en la extracción con solventes, también conocida como extracción líquido-líquido y se han realizado numerosas investigaciones en busca de extractores efectivos. Algunos de los agentes extractantes más estudiados y más efectivos han sido el Cyanex 272, DEHPA, PC88A o Alamine336.

El objetivo de este estudio fue investigar la posibilidad de separar y recuperar metales de un lixiviado obtenido del tratamiento de un desecho sólido (carbón y cenizas derivadas del desmantelamiento de una central eléctrica de carbón) mediante extracción con disolventes, stripping y precipitación química.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Material

La solución estudiada fue el lixiviado que se obtuvo del tratamiento de una mezcla de residuos sólidos procedentes del desmantelamiento de una central eléctrica a carbón ubicada en Puertollano, Ciudad Real, España. Una caracterización completa de los residuos sólidos se realizó previamente en el trabajo de Rivas et al., (2019) (Capítulo 2 de la memoria).

Además, se estudió una solución acuosa modelo, preparada usando la misma concentración de metales que contenía el lixiviado real. La solución modelo (solución sintética) se preparó usando las sales de nitrato correspondientes (Aldrich) y agua destilada.

El lixiviado real proviene del tratamiento de inertización de una mezcla de sólidos del desmantelamiento de la central eléctrica a carbón. Primero, se analizó el contenido en metales del líquido mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para la determinación de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas (Rivas et al., 2019)(Capítulo 2). Se encontraron casi 50 elementos presentes en el líquido. La Tabla 14 muestra solo aquellos elementos que presentaron una concentración de interés por su toxicidad o posibilidad de extracción y, en cualquier caso, superior a 2000 ppb.

Tabla 4.1. Concentración de los principales elementos en el lixiviado.

Elemento	Concentración, ppb
V	42537
Zn	37000
Ni	19740
Mn	10023
Ti	6316
Sr	2788
Sn	2158
Sb	2117
Pb	2097
As	2013
Cu	1999

## 2.2. Etapa de extracción con disolventes. Lixiviado real y sintético

Los experimentos de extracción se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 200 ml de capacidad a temperatura ambiente (22-24°C) y bajo agitación adecuada. Primero, para analizar el comportamiento de los metales en el proceso de extracción, se realizaron pruebas con agua sintética y con cada uno de los metales indicados en la Tabla 1. Para cada metal, se eligió un valor de concentración aproximadamente igual al del lixiviado real (los valores se encuentran en la tabla 1). Del mismo modo, el pH de la disolución sintética se estableció en 2,4, que es el valor de pH del lixiviado real obtenido tras la lixiviación en columna (tratada en el Capítulo 3). Finalmente, de acuerdo con los datos recopilados de bibliografía, se eligió una solución de DEHPA en tolueno como agente de extracción, con una concentración de DEHPA de 0,3 mol/L y una relación de fase orgánica/fase acuosa de 2,0. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de contacto (5, 10, 15, 30 y 60 min) para analizar la cinética del proceso de extracción para cada metal. El contenido de metal en fase acuosa se determinó por ICP-MS. El contenido de metal en fase orgánica se obtiene por diferencia entre la concentración inicial y final de metal en fase acuosa. El porcentaje de metal extraído se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Extraído} = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100$$

Donde  $C_i$  y  $C_f$  son las concentraciones iniciales y finales de metal en soluciones acuosas en mg/L.

A continuación, se realizó una prueba de extracción con las mismas condiciones de operación, pero con lixiviado real y se compararon los resultados entre la disolución acuosa sintética y el lixiviado real.

## 2.3. Etapa de extracción con disolventes. Optimización de las condiciones de operación

Se realizó un diseño factorial con 3 niveles con la relación fase orgánica/fase acuosa (O/W), concentración de DEHPA y tiempo de contacto. La configuración experimental fue la misma que se utilizó en las pruebas preliminares de extracción descritas anteriormente. Se desarrollaron un total de 16 experimentos y se analizó el efecto sobre el porcentaje de metal extraído. Las condiciones de operación elegidas fueron: O/W de 0,2, 2,1 y 4, concentración de DEHPA de 0,1, 0,3 y 0,5 M (solución en tolueno) y tiempos de contacto de 10, 35 y 60 min. La relación entre la variable dependiente (% de extracción de metal) y las variables

independientes (variables operacionales) se estableció mediante el uso de un modelo neural-difuso. Este tipo de modelo combina las ventajas del sistema de lógica difusa y las redes neuronales y proporciona una poderosa herramienta de predicción. Los parámetros y las constantes se estimaron utilizando el ANFIS (Adaptive Neural Fuzzy Inference System), una herramienta de edición en el paquete de software Matlab. ANFIS es una clase de red adaptativa, que es funcionalmente equivalente a un sistema de inferencia difusa, cuyo objetivo principal es optimizar y predecir el comportamiento del sistema.

## **2.4. Etapa de stripping**

Se llevaron a cabo experimentos de stripping para separar los metales contenidos en la fase orgánica resultantes de los ensayos de extracción, usando la misma instalación experimental. De acuerdo con los resultados del diseño factorial, la fase acuosa (solución acuosa sintética preparada a una concentración de metal elegida o lixiviado real) se puso en contacto con la fase orgánica en una relación O/W de 4 y una concentración de DEPHA de 0,5 M durante 60 minutos en condiciones de agitación apropiadas. Luego, ambas fases se separaron y se midió la concentración de metal en la fase acuosa. La cantidad de metal extraído por la fase orgánica se calculó por diferencia entre la concentración de metal inicial y final en la fase acuosa. En ese momento, la fase orgánica se puso en contacto con la solución del agente stripping durante 5 minutos (se realizaron varias pruebas experimentales previas para corregir este tiempo) y las fases se separaron nuevamente. Se midió la concentración en la solución de extracción y se calculó el porcentaje de metal extraído. Las pruebas de stripping se realizaron primero a partir de la información encontrada en la bibliografía, utilizando HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH y KOH como agentes de separación con una concentración de 1 M y una proporción de agente de separación/solución orgánica de 1:1 y 2:1.

## **2.5. Etapa de precipitación**

Finalmente, los metales que contienen en las soluciones acuosas se intentaron separar por precipitación química. El pH del medio se incrementó progresivamente desde su valor inicial (2,5 y 1, en la solución obtenida en la primera etapa de extracción y la etapa de stripping, respectivamente) hasta 12 usando solución de NaOH 1M. Se midió una muestra de la solución a cada valor de pH mediante ICP-MS para determinar por diferencia la cantidad de precipitado de los metales.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Etapa de extracción con disolventes. Lixiviado sintético y real

Los resultados preliminares obtenidos para la etapa de extracción para todos los metales analizados muestran que existen claras diferencias en el comportamiento de cada metal. Así, los metales Ti, Zn, Sb y Sn se extraen casi por completo a la fase orgánica, mientras que Sr, As, Mn y Ni permanecen completamente en la fase acuosa. En el caso de V, Pb y Cu, estos metales se extraen parcialmente.

Por otro lado, también se observan diferencias en la cinética. En el caso de Zn y Ti, después de 5 minutos de contacto prácticamente se ha extraído toda la cantidad de metales, mientras que la velocidad de extracción para V, Sn o Pb es considerablemente menor, lo que requiere al menos 30 minutos para alcanzar el máximo extraído.

Se ha calculado el coeficiente de distribución para cada metal, definido como:

$$K = \frac{(\text{concentración de metal en fase orgánica})}{(\text{concentración de metal en fase acuosa})}$$

Los valores del coeficiente de distribución indicaron que los metales se extraen más fácilmente siguiendo el orden Zn > Ti > Sn > Sb > Pb > V.

A continuación, se realizó una prueba experimental con las mismas condiciones utilizadas para los experimentos anteriores con agua sintética, pero utilizando el lixiviado real. En general, si se comparan los resultados de aguas sintéticas y lixiviados reales, los metales tienen un comportamiento similar en términos de su extracción, excepto Cu y Pb, que en las pruebas realizadas con lixiviados reales no se extraen con la fase orgánica. Además, en lo que respecta a los metales extraídos, también se observan ciertas diferencias en el porcentaje final y en la velocidad del proceso. Así, mientras que Zn y Ti se extrajeron al 100% a los 5 minutos de contacto en las pruebas de agua sintética, en las pruebas con el lixiviado real Zn y Ti alcanzaron 60,95% y 65,6%, respectivamente. Después de 60 minutos, se extrajeron el 74,0% y el 87,6% de Zn y Ti, respectivamente. Por el contrario, Sn se extrae casi por completo después de 5 minutos (84,98%), mientras que en agua sintética tardó 15 minutos en alcanzar aproximadamente este valor.

Solo en el caso de V, se observa un comportamiento prácticamente igual en ambas pruebas y para el resto de metales que no se extraen, como Ni, Mn o As.

La explicación de estas diferencias en el comportamiento puede deberse a la presencia de todos los iones juntos en el lixiviado real, así como a otros elementos presentes en el lixiviado real que no se han considerado en el agua sintética.

Como en el agua sintética, se ha calculado para el lixiviado real los coeficientes de distribución para cada metal. En este caso, la extracción de metales sigue el orden  $Sn > Ti > V > Zn > Sb$ . La extracción de Cu y Pb es prácticamente insignificante como se indicó anteriormente.

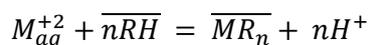
Dado que se ha encontrado un comportamiento muy diferente para Pb y Cu que se extrae parcialmente cuando están solos en una solución sintética, mientras que no se extraen cuando están en el lixiviado real, se han realizado experimentos con soluciones sintéticas preparadas con estos dos metales, Pb o Cu y cada uno de los demás metales extraídos (Zn, V, Ti, Sb y Sn), para verificar si hay algún efecto cuando dos metales están presentes en el medio. Las pruebas se han llevado a cabo en las mismas condiciones experimentales indicadas anteriormente y durante un tiempo de contacto de 60 min.

En el caso de Pb, se producen variaciones muy leves cuando se presentan Zn y Ti en solución (disminuye ligeramente la extracción de Pb en presencia de Zn y aumenta ligeramente la extracción de Pb en presencia de Ti). Sin embargo, en presencia de V, la extracción de Pb aumenta significativamente, disminuyendo la de V. Por el contrario, en presencia de Sb y Sn, la extracción de Pb disminuye significativamente, pasando de aproximadamente 71,9% a 43% en ambos casos. Además, Sb y Sn disminuyeron su extracción debido a la presencia de Pb.

En el caso de Cu, la extracción aumenta con la presencia de Zn, V y Sn, permanece prácticamente constante con Ti y disminuye significativamente debido a la presencia de Sb. Sin embargo, estos metales mantienen su extracción prácticamente constante, excepto V que cae ligeramente.

Numerosos estudios han demostrado que hay un número importante de parámetros que influyen en el proceso de extracción de iones. Factores como el pH del medio, la concentración de iones y las especies en las que está presente en la solución, el tipo de agente extractor y su concentración, la relación fase orgánica/fase acuosa (O/W) o el tiempo de contacto, han mostrado una gran influencia en los porcentajes extraídos de diferentes iones metálicos. Algunas investigaciones han encontrado diferencias significativas en la extracción de varios iones con DEHPA al variar el pH del medio, al variar el tiempo de contacto, la concentración de DEHPA o la concentración del agente diluyente o la relación O/W. Se conoce que la interacción entre el pH del medio y la concentración de DEHPA es muy significativa. Esto

podría deberse al hecho de que el metal reacciona en función del pH de equilibrio y la concentración del agente extractor, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Donde  $M^{+2}$  es el catión divalente y RH el DEHPA.

### 3.2. Etapa de extracción con disolventes. Optimización de las condiciones de operación

Dado que los metales que tienen una concentración más alta y se han extraído principalmente con la fase orgánica son V, Ti y Zn, los resultados del diseño experimental se han centrado en estos elementos.

Los resultados han mostrado que las tasas de extracción de Ti varían de 23,3% a 93,4%. Para el V, los resultados fueron peores y hubo un experimento en el que no se recuperó nada, aunque la extracción máxima también fue de gran magnitud, 94,6%. Con respecto a Zn, el porcentaje mínimo de extracción fue de 2,2% y el máximo de 89,8%.

Para estudiar la influencia de las variables operativas elegidas, los resultados se ajustaron usando un modelo neuro-borroso. En general, los ajustes del modelo a los datos experimentales son muy buenos, siendo el  $R^2$  igual a 0,9957, 0,9729 y 0,9789 para Ti, V y Zn, respectivamente.

Para todos los elementos, la concentración de DEHPA es la variable más influyente. A bajas concentraciones de DEHPA, las extracciones fueron muy bajas. Los tiempos largos mejoran sustancialmente la extracción y la relación O/W fue el parámetro con menor influencia en la extracción. Se lograron mejores resultados trabajando con tiempos largos (60 min), la relación O/W más alta (4) y la concentración más alta de DEHPA (0,5 mol/L).

Los elementos principales que se extraen en la fase orgánica son V, Ti y Zn, mientras que en la fase acuosa los metales principales son Ni y Mn. Por lo tanto, se han llevado a cabo pruebas de precipitación para tratar de separar Ni y Mn de la fase acuosa y stripping para tratar de separar los metales de la fase orgánica.

### 3.3. Etapa de stripping

Las pruebas de stripping se realizaron usando HCl,  $H_2SO_4$ , NaOH y KOH como agentes de separación de acuerdo con las condiciones indicadas en materiales y métodos. El objetivo

de estos experimentos fue recuperar los iones metálicos presentados en la fase orgánica después del proceso de extracción. En primer lugar, se realizaron pruebas de extracción para obtener la solución orgánica con los metales interesantes, utilizando las condiciones de operación óptimas obtenidas en el diseño de experimentos. Los resultados mostraron que los porcentajes de V, Ti y Zn extraídos en fase orgánica fueron 81,0, 93,1 y 99,5%, respectivamente, corroborando los resultados obtenidos previamente en el diseño experimental.

A continuación, se realizaron pruebas de separación con los diferentes agentes de separación, dos ácidos inorgánicos y dos bases inorgánicas (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH y KOH) a una concentración de 1 M y diferentes relaciones agente de separación (fase acuosa, AP)/(solución orgánica, O). Si se comparan los agentes de separación, los ácidos inorgánicos mostraron mejores resultados para todos los elementos que las soluciones básicas, excepto el Ti que no se eliminó con los ácidos y se extrajo algo de la solución orgánica cuando se utilizaron agentes básicos. Además, al aumentar la relación AP/O de 1:1 a 2:1, en general, las eficiencias de la eliminación aumentaron, aunque las diferencias no fueron muy significativas. Por último, el agente de extracción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una relación 2:1 mostró mejores resultados globales, principalmente por la mayor extracción de Zn.

Para analizar la influencia de la concentración del agente y, dado que la relación 2:1 parece proporcionar resultados ligeramente mejores, se repitieron los ensayos de stripping a esta relación AP/O, pero aumentando la concentración de los agentes de separación a 2 M. Para el HCl, los resultados no mejoraron, sino que disminuyeron considerablemente en comparación con las pruebas anteriores (usando una concentración de 1 M). En el caso del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la eficiencia de eliminación de Ti (que no se extrajo previamente) aumentó, mientras que la eliminación de V y Zn disminuyó. Con respecto a los agentes básicos, no hubo mucha diferencia entre las dos pruebas, a excepción del KOH que mejoró ligeramente la extracción de Zn.

Para verificar si la extracción es más selectiva cuando las concentraciones del agente de son más bajas, se repitieron los ensayos con una concentración 0,5 M de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una relación AP/O de 2:1. Los datos mostraron que, cuando la concentración de ácido disminuía, en general las eficiencias de eliminación de todos los metales disminuían y la selectividad no aumentaba. Según los resultados, se determinó que la disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M era el mejor agente de separación ya que mostraba un rendimiento de eliminación relativamente bueno (se extrajeron 82% de Zn y 31% de V con este agente).

Como experimentación final, se llevó a cabo una prueba de extracción y stripping con el lixiviado real. La extracción se realizó en las mismas condiciones que en agua sintética: concentración de DEHPA 0,5 M, relación O/W de 4 y tiempo de contacto de 60 min y el stripping se realizó con una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M y una relación SA/O de 2:1. Los resultados de las pruebas de extracción y stripping fueron similares a los obtenidos con aguas sintéticas lo que confirma que el procedimiento descrito podría aplicarse para el tratamiento de lixiviados reales. En la figura 4.1 se muestra el posible esquema del tratamiento de los lixiviados para la eliminación y/o recuperación de los metales más interesantes.

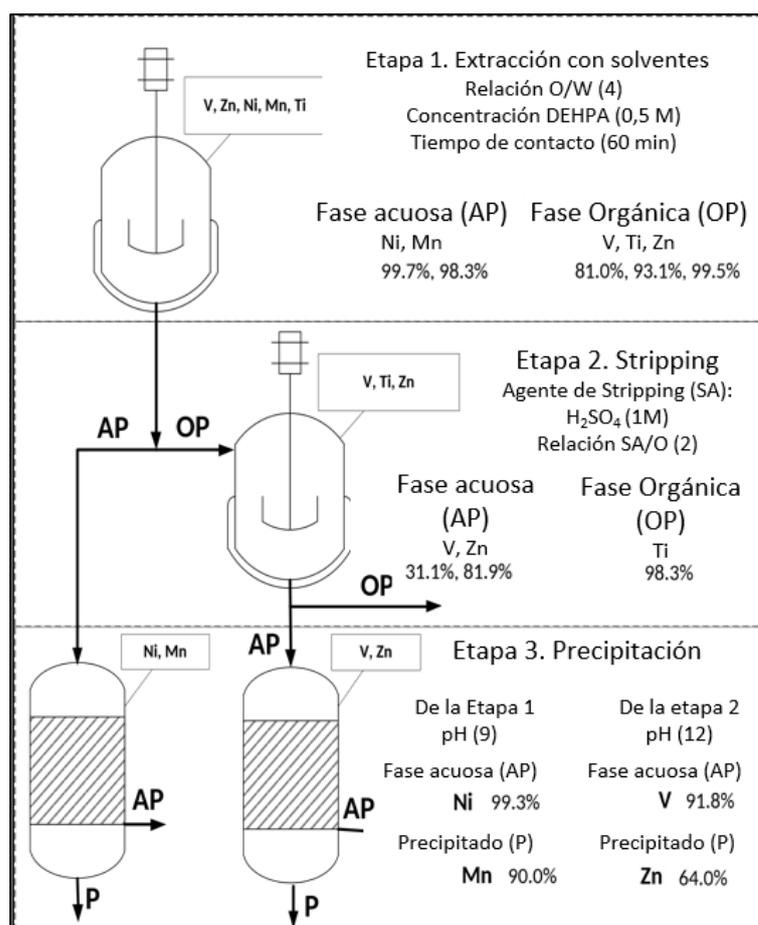


Figura 4.1. Representación esquemática del protocolo de separación multietapa optimizada para el tratamiento de separación de metales del lixiviado.

### 3.4. Etapa de precipitación

Para separar los metales contenidos en las fases acuosas de la etapa de extracción y de stripping, se realizaron pruebas de precipitación.

La disolución acuosa obtenida de la etapa de extracción contenía Ni y Mn. Para su separación se realizaron ensayos aumentando progresivamente el pH de acuerdo con lo indicado en materiales y métodos. Las muestras se midieron a cada valor de pH mediante ICP-

MS para determinar la cantidad precipitada de Ni y Mn. Los resultados muestran que, cuando el pH aumenta, la precipitación de Mn aumenta, alcanzando un porcentaje de precipitación del 52% a pH 7 y mayor del 90% a valores de pH superiores a 9. Sin embargo, el Ni permanece prácticamente en la solución en el rango de pH, sin precipitación de este metal. Por lo tanto, a un valor de pH de 9 se podría llevar a cabo la separación efectiva de ambos metales.

A continuación, se llevaron a cabo pruebas de precipitación con la fase acuosa obtenida de los ensayos de stripping que contenía Zn y V, para verificar si sería posible su separación por precipitación simple. Para esto, se realizó una prueba aumentando el pH del medio progresivamente desde su valor en la solución de separación (aproximadamente 1,0) hasta un pH de 12 usando una solución concentrada de NaOH. Las muestras se han medido a cada valor de pH para determinar la cantidad precipitada de V y Zn por ICP-MS. A medida que aumenta el pH, hay una mayor precipitación de Zn, alcanzando un valor de 64% a pH 12. Sin embargo, el V comienza a precipitar ligeramente a un pH > 4 alcanzando un valor de porcentaje de precipitación máximo de 8,2% a pH 5 que permanece constante a medida que aumenta el pH. Aunque se produce una importante precipitación del Zn, en este caso, la separación por precipitación con NaOH no es muy efectiva, por lo que sería necesario realizar más ensayos para optimizar el proceso.

Con los resultados obtenidos en este trabajo, se ha propuesto un modelo de separación que puede ser aplicado para este tipo de lixiviados.

## 4. Conclusiones

En este trabajo se estudió la extracción con solvente de metales del lixiviado resultante del tratamiento de mezcla de desechos sólidos procedentes del desmantelamiento de una central eléctrica a carbón. Se encontraron claras diferencias de comportamiento entre lixiviados reales y sintéticos usando DEHPA como agente de extracción. El diseño factorial mostró mejores resultados al trabajar con tiempos largos (60 min), la relación O/W más alta (4) y la concentración más alta de DEHPA (0.5 M) alcanzando valores de porcentaje extraído de 93.4%, 94.6% y 89.8% para Ti, V y Zn, respectivamente. La solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una concentración de 1 M fue el mejor agente de separación alcanzándose eficiencias de extracción del 82% para Zn y 31% para V. Finalmente, la etapa de precipitación mostró que se podía llevar a cabo una separación efectiva de Mn y Ni de la fase acuosa. Además, la prueba de precipitación para separar V y Zn de la fase ácida de la prueba de stripping mostró una mayor precipitación de Zn, alcanzando un valor de 64% a pH 12 y un valor de porcentaje de precipitación máxima de 8.2% a pH 5 para V.

## ANEXO: Diseño de experimentos

Después de los estudios previos, se utilizó un diseño factorial con 3 niveles para la proporción de fase orgánica y acuosa (O/W), concentración de DEHPA y tiempo con los datos experimentales obtenidos del % de extracción para tres metales. Este análisis requirió realizar 16 experimentos con el objetivo de dilucidar la influencia de las tres variables operativas sobre el % de extracción. Las condiciones de operación fueron:

- Ratio O/W: 0.2, 2.1 y 4
- Concentración de DEHPA en la fase orgánica de 0.1, 0.3 y 0.5
- Tiempos de operación de 10, 35 y 60 minutos.

La relación entre la variable dependiente (% de extracción de metal) y las variables independientes (operativas) se estableció mediante el uso de un modelo neuro-borroso.

En la siguiente tabla se muestran los valores de las variables y su normalización.

Tabla A.6.1. Valores de variables de operación normalizados.

Experimento	Variable 1 O/W	Variable 2 [DEHPA]	Variable 3 tiempo	O/W	[DEHPA] mol/L	t (min)
1	0	0	0	2,1	0,3	35
2	1	1	1	4	0,5	60
3	1	1	-1	4	0,1	10
4	1	-1	1	4	0,5	60
5	-1	1	1	0,2	0,5	60
6	1	-1	-1	4	0,1	10
7	-1	1	-1	0,2	0,1	10
8	-1	-1	1	0,2	0,5	60
9	-1	-1	-1	0,2	0,1	10
10	1	0	0	4	0,3	35
11	-1	0	0	0,2	0,3	35
12	0	1	0	2,1	0,3	35
13	0	-1	0	2,1	0,3	35
14	0	0	1	2,1	0,5	60
15	0	0	-1	2,1	0,1	10
16	0	0	0	2,1	0,3	35

Una vez realizados los experimentos se procedió al análisis de las muestras extraídas y al cálculo de los porcentajes de recuperación para cada uno de los metales estudiados. Para ello, se tomaba una muestra de la fase acuosa al inicio y al final de cada experimento, obteniéndose el valor absorbido en la fase orgánica mediante un balance de materia.

En las tablas 2, 3 y 4 se muestran los resultados obtenidos tras el análisis de las muestras. Se puede ver que para el Ti se obtienen resultados de van desde el 23.3% de extracción hasta el 93.4 % en el experimento 2. Para el caso del V los resultados son algo peores en general que para el Ti, existiendo un experimento donde no se recupera nada, aunque el máximo de extracción (se consigue en el experimento 2) es de mayor magnitud, 94.6 %. Con respecto al Zn, el experimento 10 da un mínimo de extracción con el 2.2 % y un máximo, también en el experimento 2 de 89.8 %.

A continuación, los datos experimentales se ajustaron empleando un modelo neuroborroso. Este modelo constituye una poderosa herramienta de predicción por combinar las ventajas de lógica difusa y las redes neuronales. La expresión de ajuste utilizada en este modelo viene dada por la Ecuación 1:

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^m y^l \cdot [\prod_{i=1}^n \mu_{F_i}^l(x_i, \theta_i^l)]}{\sum_{l=1}^m [\prod_{i=1}^n \mu_{F_i}^l(x_i, \theta_i^l)]} \quad (1)$$

Donde:

- $y_e$  representa el valor estimado de la variable de respuesta.
- $y^l$  es un parámetro constante de lógica difusa.
- $x_i$  denota los valores de las variables independientes.
- $\mu$  representa una función de dependencia Gaussiana con tres niveles (bajo, medio y alto) para cada una de las variables independientes.

Teniendo en cuenta que, el numerador y el denominador contendrían 12 términos respectivamente.

Las funciones de dependencia Gaussiana se definen como:

$$\mu(bajo) = \exp\left(-0.5 \left(\frac{x - x_{bajo}}{L}\right)^2\right) \quad (2)$$

$$\mu(medio) = \exp\left(-0.5 \left(\frac{x - x_{medio}}{L}\right)^2\right) \quad (3)$$

$$\mu(alto) = \exp\left(-0.5 \left(\frac{x - x_{alto}}{L}\right)^2\right) \quad (4)$$

Donde  $x$  es el valor absoluto de la variable y  $L$  el ancho de campana de su distribución gaussiana.

Los valores de los parámetros que aparecen en las ecuaciones anteriores, necesarios para la posterior predicción de las variables de respuesta, fueron estimados haciendo uso de la herramienta ANFIS (Adaptive Neural Fuzzy Inference System o Sistema de Inferencia Neuronal Adaptativo) disponible en el software de Matlab.

*Tabla A.6.2. Comparación entre los datos reales de extracción de Ti obtenidos vs los proporcionados por el modelo neuro-borroso.*

O/W	[DEHPA] mol/L	t (min)	% extracción de Ti	% de extracción según modelo	Error	Error %
2,1	0,3	35	81,3	83,5	2,20	2,70
4	0,5	60	93,4	93,8	0,37	0,40
4	0,5	10	90,3	90,6	0,28	0,30
4	0,1	60	88,3	88,3	0,00	0,00
0,2	0,5	60	73,6	73,8	0,19	0,26
4	0,1	10	64,7	64,7	0,00	0,00
0,2	0,5	10	39,1	39,2	0,14	0,36
0,2	0,1	60	53,5	53,5	0,00	0,00
0,2	0,1	10	23,3	23,3	0,00	0,00
4	0,3	35	89,2	86,0	3,24	3,64
0,2	0,3	35	80,3	78,7	1,65	2,05
2,1	0,5	35	80,8	83,5	2,70	3,34
2,1	0,1	35	51,8	51,8	0,00	0,00
2,1	0,3	60	87,6	87,0	0,56	0,64
2,1	0,3	10	73,7	73,3	0,41	0,56

Tabla A.6.314. Comparación entre los datos reales de extracción de V obtenidos vs los proporcionados por el modelo neuro-borroso.

O/W	[DEHPA] mol/L	t (min)	% extracción de V	% de extracción según modelo	Error	Error %
2,1	0,3	35	50,5	59,1	8,63	17,08
4	0,5	60	94,6	94,5	0,06	0,06
4	0,5	10	53,9	53,9	0,05	0,09
4	0,1	60	51,2	52,8	1,56	3,04
0,2	0,5	60	44,5	44,4	0,13	0,30
4	0,1	10	15,7	16,9	1,21	7,74
0,2	0,5	10	24,1	24,0	0,10	0,43
0,2	0,1	60	0,0	3,5	3,54	-
0,2	0,1	10	5,9	8,7	2,76	46,80
4	0,3	35	78,0	74,2	3,79	4,86
0,2	0,3	35	61,1	52,5	8,61	14,09
2,1	0,5	35	47,7	48,0	0,34	0,72
2,1	0,1	35	24,4	15,3	9,07	37,16
2,1	0,3	60	74,4	76,5	2,12	2,85
2,1	0,3	10	35,2	36,9	1,65	4,70

Tabla A.6.4. Comparación entre los datos reales de extracción de Zn obtenidos vs los proporcionados por el modelo neuro-borroso.

O/W	[DEHPA] mol/L	t (min)	Zn	Modelo	Error	Error %
2,1	0,3	35	69,4	72,5	3,12	4,49
4	0,5	60	89,8	88,9	0,89	0,99
4	0,5	10	69,0	66,2	2,82	4,09
4	0,1	60	40,0	40,0	0,00	0,00
0,2	0,5	60	18,7	18,5	0,22	1,16
4	0,1	10	23,9	23,9	0,00	0,00
0,2	0,5	10	59,4	58,7	0,69	1,16
0,2	0,1	60	2,2	2,2	0,00	0,01
0,2	0,1	10	8,0	8,0	0,00	0,01
4	0,3	35	81,4	70,9	10,48	12,87
0,2	0,3	35	81,6	79,0	2,56	3,13
2,1	0,5	35	62,6	72,5	9,92	15,84
2,1	0,1	35	24,7	24,7	0,00	0,00
2,1	0,3	60	74,0	75,1	1,10	1,49
2,1	0,3	10	61,2	64,7	3,51	5,74

Como se observa en las tablas anteriores, en general, los ajustes son muy buenos siendo los  $R^2$  de 0.9957, 0.9729 y 0.9789 para el Ti, V y Zn respectivamente.

Los errores relativos para los datos del Ti varían entre 3.64 % y 0 % lo que se traduce en una buena interpretación del modelo de los resultados experimentales. Para el caso del V los errores relativos son mayores y arrojan dos resultados por encima del 30% y otros dos que superan el 10%, siendo los demás menores del 5%. Para el Zn sólo hay dos valores que superan el 10%, siendo todos los demás menores del 5%. En las tablas A.6.5, A.6.6 y A.6.7 se puede observar los parámetros y las constantes para cada modelo.

Tabla A.6.5. Parámetros y coeficientes para el modelo de extracción de Titanio

y1	13.91
y2	21.36
y3	44.53
y4	30.67
y5	81.23
y6	71.01
y7	57.92
y8	48.58
y9	89.48
y10	91.48
y11	85.16
y12	94.53
O/W bajo	-0.0467
L	1.324
O/W alto	3.844
L	1.720
DEHPA bajo	0.0364
L	0.0501
DEHPA alto	0.4743
L	0.1865
Tiempo bajo	9.999
L	10.61
Tiempo medio	34.99
L	10.61
Tiempo alto	59.99
L	10.61

Tabla A.6.6. Parámetros y coeficientes para el modelo de extracción de Vanadio.

$\gamma^1$	7.652
$\gamma^2$	-3.024
$\gamma^3$	26.21
$\gamma^4$	74.52
$\gamma^5$	21.61
$\gamma^6$	42.38
$\gamma^7$	10.86
$\gamma^8$	56.83
$\gamma^9$	53.48
$\gamma^{10}$	94.24
$\gamma^{11}$	53.28
$\gamma^{12}$	102.3
O/W bajo	0.3651
L	1.724
O/W alto	4.276
L	1.276
DEHPA bajo	0.0949
L	0.0719
DEHPA medio	0.2990
L	0.0894
DEHPA alto	0.5011
L	0.0825
Tiempo bajo	8.514
L	19.76
Tiempo alto	58.82
L	22.10

Tabla A.6.7. Parámetros y coeficientes para el modelo de extracción de Zinc.

$y^1$	-10.17
$y^2$	0.9597
$y^3$	6.565
$y^4$	56.02
$y^5$	86.22
$y^6$	5.098
$y^7$	11.16
$y^8$	11.75
$y^9$	26.15
$y^{10}$	65.94
$y^{11}$	70.02
$y^{12}$	90.18
O/W bajo	-0.1608
L	1.121
O/W alto	3.810
L	1.739
DEHPA bajo	0.0365
L	0.0495
DEHPA alto	0.4744
L	0.1862
Tiempo bajo	9.999
L	10.61
Tiempo medio	34.99
L	10.61
Tiempo alto	60.00
L	10.61

Los modelos para el Ti y para el Zn requieren tres niveles para el tiempo de extracción, mientras que el mejor modelo para el V se consigue cuando usamos tres niveles para la concentración de DEHPA. Podemos representar los modelos obtenidos por medio de superficies de respuesta trazando dos variables de operación frente a la variable respuesta manteniendo constante la tercera variable de operación. Estas gráficas aportan mucha

información del comportamiento del sistema indicando cual es la variable de operación que más afecta y mostrando el entorno óptimo de operación.

Las figuras A.6.1 (a), A.6.1 (b) y A.6.1 (c) representan el modelo de extracción para el titanio, se puede observar como la concentración de DEHPA es la variable más influyente, ya que a concentraciones bajas las extracciones se hacen mínimas, tanto si las comparamos con el tiempo como si las comparamos con la relación O/W. Los tiempos largos mejoran sustancialmente la extracción y la relación O/W es la variable que menos afecta, aunque a tiempos largos y concentraciones de DEHPA medias o altas se favorece la extracción con relaciones de O/W de 4.

Las figuras A.6.1 (d), A.6.1 (e) y A.6.1 (f) representan el modelo de extracción para el vanadio, se puede ver como la concentración de DEHPA es la variable más influyente, ya que a concentraciones bajas las extracciones se hacen mínimas, tanto si las comparamos con el tiempo como si las comparamos con la relación O/W. Los tiempos largos mejoran sustancialmente la extracción y la relación O/W de 4 es importante ya que afecta a la extracción en todos los casos, aumentándola a tiempos largos y concentraciones de DEHPA medias o altas.

Las figuras A.6.1 (g), A.6.1 (h) y A.6.1 (i) representan el modelo de extracción para el zinc. Se puede ver, al igual que en los casos anteriores, como la concentración de DEHPA es la variable más influyente, ya que a concentraciones bajas las extracciones se hacen mínimas, tanto si las comparamos con el tiempo como si las comparamos con la relación O/W. Los tiempos largos mejoran sustancialmente la extracción y la relación O/W de 4 es importante ya que afecta a la extracción en todos los casos, aumentándola a tiempos largos y concentraciones de DEHPA medias o altas.

Después de los ajustes, los mejores resultados se han obtenido usando las siguientes condiciones: concentración de DEHPA 0,5 mol/L, relación O/W 4, tiempo 60 min. Con estas condiciones se han hecho ensayos de extracción-stripping.

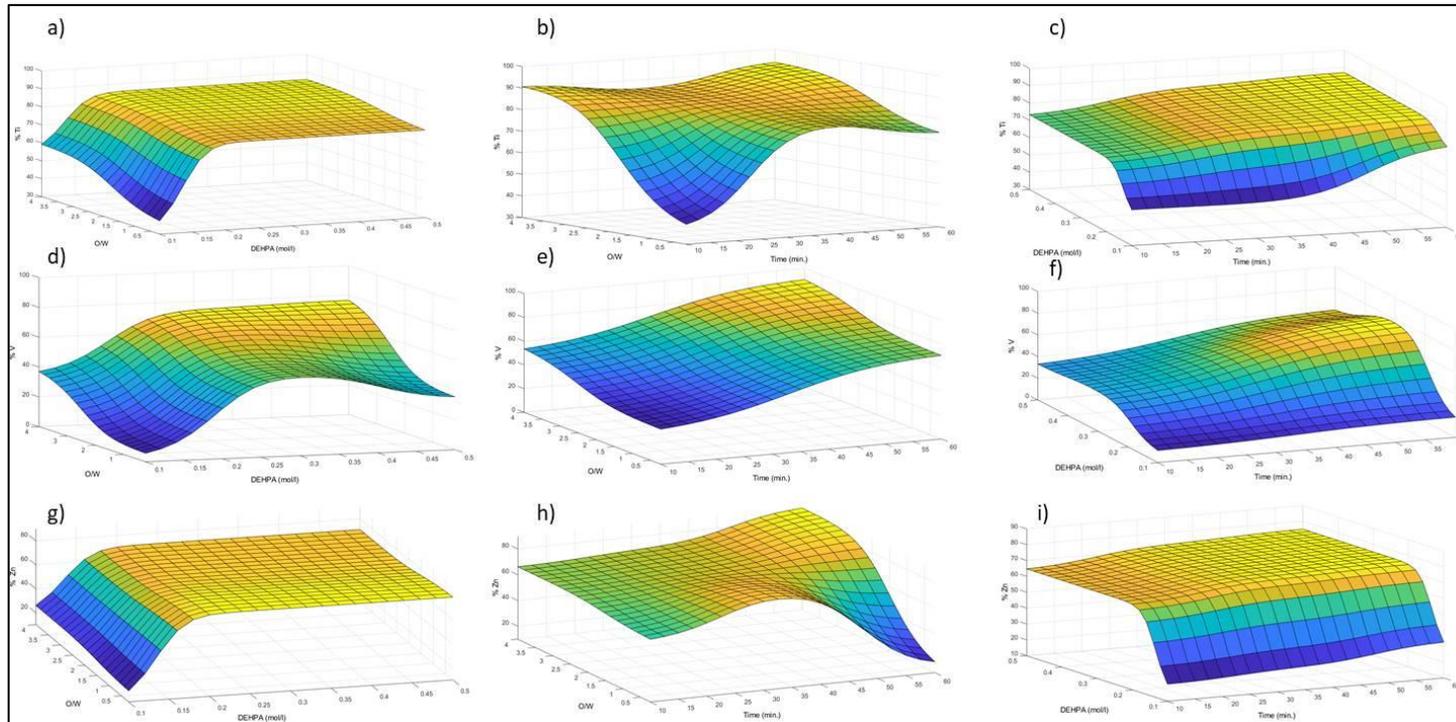


Figura A.6.2.

- a) Porcentaje de Ti extraído frente a la concentración de DEHPA y la relación O/W;
- b) Porcentaje de Ti extraído frente al tiempo y la relación O/W;
- c) Porcentaje de Ti extraído frente a la concentración de DEHPA y al tiempo;
- d) Porcentaje de V extraído frente a la concentración de DEHPA y la relación O/W;
- e) Porcentaje de V extraído frente al tiempo y la relación O/W;
- f) Porcentaje de V extraído frente a la concentración de DEHPA y al tiempo;
- g) Porcentaje de Zn extraído frente a la concentración de DEHPA y la relación O/W;
- h) Porcentaje de Zn extraído frente al tiempo y la relación O/W;
- i) Porcentaje de Zn extraído frente a la concentración de DEHPA y al tiempo.

## Publicación derivada del capítulo IV:

‘Toward an efficient multi-step separation protocol to recover metallic components from waste leachates’



### INDICIOS DE CALIDAD

REVISTA: Process Safety and Environmental Protection, ISSN: 0957-5820, eISSN: 0957-5820

Año: 2018.

Categoría: Engineering, Chemical. Factor de Impacto: 4.384. Ranking de la Categoría: 21/138 (Q1).

Categoría: Engineering, Environmental. Factor de Impacto: 4.384. Ranking de la Categoría: 16/52 (Q2).



## TOWARD AN EFFICIENT MULTI-STEP SEPARATION PROTOCOL TO RECOVER METALLIC COMPONENTS FROM WASTE LEACHATES.

**Authors:** E. Rivas, M.A. Martín-Lara, G. Blázquez, M.J. Muñoz-Batista, A. Pérez\* and M. Calero

\*Corresponding author

Ernesto Rivas

Chemical Engineering Department; University of Granada; ernestorivas@hotmail.es

M<sup>a</sup> Ángeles Martín-Lara

Chemical Engineering Department; University of Granada; marianml@ugr.es

Gabriel Blázquez

Chemical Engineering Department; University of Granada; gblazque@ugr.es

Mario J. Muñoz-Batista

Chemical Engineering Department; University of Granada; mariomunoz@ugr.es

\*Antonio Pérez

Chemical Engineering Department; University of Granada; aperezm@ugr.es

Mónica Calero

Chemical Engineering Department; University of Granada; mcaleroh@ugr.es

### ABSTRACT

This work presents a study of the separation and recovery of metal elements, through a multi-step protocol based on solvent extraction, stripping and chemical precipitation processes. The waste leachate was produced during the treatment of the mixed solid waste from the decommissioning of a coal-fired power plant. The organophosphorus acid, di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) was investigated as organic extracting agent during the solvent extraction (Step 1). A factorial design with three levels for the organic phase/aqueous phase ratio (O/W), DEHPA concentration and contact time were carried out and a prediction model obtained using a neural-fuzzy approach. Optimized extraction values for Ti (93.4 %), (V) 94.6 % and (Zn) 89.8 % were obtained using 60 min of contact time, a DEHPA concentration of 0.5 M and O/W ratio of 4. Stripping tests were performed using HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH and KOH as stripping agents. The stripping step (step 2) showed optimum results (82% of Zn and 31% of V) using 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution as stripping agent. A selective precipitation step (step 3) allowed the final separation of metals in aqueous solutions produced in Step 1 and 2. The results showed that an effective separation of Mn and Ni could be carried out at pH 9, while the best separation results for the solution obtained during the stripping step, which contains V and Ti, was obtained at pH 12.

**Keywords:** leachates; solvent extraction; stripping, chemical precipitation, metal recovery

## 1. INTRODUCTION

Unfortunately, in spite of its environmental problem, carbon remains the world's leading source of energy. In the last years, the amount of residual char and ashes of a coal-fired power plant has increased (Sánchez-Hervás et al., 2019). In addition, in the next years, coal-fired power units will be closed due to the competition of natural gas and renewable energy. During the decommissioning process of coal-fired plants, unused coal and other hazardous waste as ashes associated with the generation process will be removed. The disposal of these hazardous residues results in significant environmental problems since if they are in contact with water, can release toxic metals and produce an important episode of contamination. Remediation of coal combustion residues is the primary focus in a coal-fired plant decommissioning because they are the largest industrial waste streams.

To prevent the contaminants contained in residual coal and ashes enter into the environment and to recover valuable metals, these wastes have to be collected and treated. For example, these solid residues can be leached and then, the metal can be separated and recovery. However, the separation and recovery of metals from solid waste leachates are relatively complicated processes due to the relatively low concentration of these elements and its complex composition. Over the last decades, separation and recovery of metals have heavily relied on solvent extraction, also known as liquid-liquid extraction and numerous investigations have been carried out to obtain effective extractants (Murcia Santanilla et al., 2014; Devi et al., 1998; Cheng et al., 2010; Xie et al., 2014; Nguyen and Lee, 2019; Kursunoglu and Kayab, 2019). For example, Murcia Santanilla et al., (2014) showed the synergistic outcome of Cyanex 272 and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid DEHPA on cobalt and nickel extraction from synthetic solutions, which also contain calcium, copper, manganese and magnesium. Also, Xie et al., (2014) published an interesting review on solvent extraction of rare earths for their separation of aqueous solutions. Shamsi and Farahbakhsh (2014) analysed the recovery of zinc by solvent extraction from effluent of mines industries. They showed recoveries higher than 90% using chemicals as DEHPA and tributyl phosphate (TBP). Lee et al., (2011) reported the effects of extraction variables on the separation of cobalt from nickel and magnesium using DEHPA, PC88A (2-ethylexyl hydrogen 2-ethylhexyl phosphonate), Cyanex272 and Alamine336. Ola et al., (2017) researched the use of Aliquat 336 solvent to recover Fe and Mn from aqueous solutions. Then, the authors investigated the stripping of Fe and Mn from the metal-loaded organic solution after the extraction. Sodium thiosulfate was the only one that provided a notable recovery of Fe from Aliquat 336 solution. The recent study of Kamaruddin et al., (2019) studied solvent extraction technique by DEHPA, TBP and soybean-

based oil to separate Cu and Cd from aqueous solution. The results indicated maximum values of 91.8 and 87.4% for Cu and Cd, respectively.

The aim of this study was to design and optimize a multi-step separation protocol via solvent extraction, stripping and chemical precipitation processes to recover the metallic components from leachate obtained from the treatment of a solid waste (char and ashes derived from the decommissioning of a coal-fired power plant). In such way, the results provide relevant information for the optimization and scaling in the context of separation of metals from solid waste leachates.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Material

Two metal-containing aqueous solutions were studied. A real metal-containing aqueous solution recovered from previously optimized inertization treatment of the mixed solid from the decommissioning of the coal-fired power plant located in Puertollano, Ciudad Real, Spain (Rivas et al., 2019) and a model solution prepared using the same metal concentration of major components. The concentration of relevant metals in term of content ( $\geq 2000$  ppb) and toxicity in the liquid was analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and are summarized in Table 1. The model solution (synthetic solution) was prepared using the corresponding nitrate salts (Aldrich) and distilled water. A complete characterization of the fresh mixed solid waste has been previously described in Rivas et al., (2019).

Table 1. Concentration of major elements in the leachate.

<b>Element</b>	<b>Concentration, ppb</b>	<b>Element</b>	<b>Concentration, ppb</b>
V	42537	Sn	2158
Zn	37000	Sb	2117
Ni	19740	Pb	2097
Mn	10023	As	2013
Ti	6316	Cu	1999
Sr	2788		

## 2.2. Solvent extraction step. Real leachate and synthetic solutions

The solvent extraction experiments were carried out using a 200 ml glass reactor at room temperature (22-24 °C) and under adequate stirring. Both real and model solutions were tested using a DEHPA/toluene solution (0.3M) with the organic phase/aqueous phase of two and a fixed pH of 2.4. This pH value corresponds to the measured data of the real leachate since the pH of the media for the model solution was set by the addition of some drops of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (reagent utilized during the inertization treatment). The kinetic of the extraction process was evaluated taken samples (0.5 mL) at different contact times (5, 10, 15, 30 and 60 min). The metal concentration in the aqueous phase was determined by ICP-MS and the efficiency of the extraction defined by the following equation.

$$\% \text{ Extracted} = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100$$

Where  $C_i$  and  $C_f$  are the initial and final concentrations of the metal in the aqueous solution expressed in mg/L.

Concentration of the elements in the organic phase (DEHPA/toluene) was calculated by difference between initial and final concentration of metal in aqueous phase.

## 2.3. Solvent extraction step. Optimization of operating conditions.

A factorial design, with three levels of the organic phase/aqueous phase ratio (O/W), DEHPA concentration and contact time (t) was performed as is described in Table 2. The levels were defined as: O/W (0.2, 2.1 and 4), DEHPA concentration in toluene (0.1, 0.3, and 0.5 M) and contact times (10, 35 and 60 min. The relationship between the dependent variable (% metal extraction) and the independent (operational) variables was established by using a neural-fuzzy model (Douglas C. Montgomery, 2004). This type of model combines the advantages of fuzzy logic system and neural networks and providing a powerful prediction tool (Ronda et al., 2015; Rodríguez et al., 2008; Zadeh, 1965; Zamudio et al., 2011). The equations used in this mathematical model was described in (Pérez et al., 2018). The parameters and constants were estimated using the ANFIS (Adaptive Neural Fuzzy Inference System) a subroutine of Matlab software. ANFIS is a fuzzy inference system implemented in the framework of adaptive networks which allow optimizing and predicting the system behavior under specific operating conditions (Calero et al., 2018).

Table 2. Values of variables used in each test with the normalized values and the results obtained from the experimental design.

Test	O/W	DEHPA mol/L	t, min	O/W	DEHPA mol/L	t, min	Ti			V			Zn		
							% Extracted		% Error	% Extracted		% Error	% Extracted		% Error
							Exp.	Cal.		Exp.	Cal.		Exp.	Cal.	
1	0	0	0	2.1	0.3	35	81.3	83.5	2.70	50.5	59.1	17.08	69.4	72.5	4.49
2	1	1	1	4.0	0.5	60	93.4	93.8	0.40	94.6	94.5	0.06	89.8	88.9	0.99
3	1	1	-1	4.0	0.5	10	90.3	90.6	0.30	53.9	53.9	0.09	69.0	66.2	4.09
4	1	-1	1	4.0	0.1	60	88.3	88.3	0.00	51.2	52.8	3.04	40.0	40.0	0.00
5	-1	1	1	0.2	0.5	60	73.6	73.8	0.26	44.5	44.4	0.30	18.7	18.5	1.16
6	1	-1	-1	4.0	0.1	10	64.7	64.7	0.00	15.7	16.9	7.74	23.9	23.9	0.00
7	-1	1	-1	0.2	0.5	10	39.1	39.2	0.36	24.1	24.0	0.43	59.4	58.7	1.16
8	-1	-1	1	0.2	0.1	60	53.5	53.5	0.00	0.0	3.5	4.56	2.2	2.2	0.01
9	-1	-1	-1	0.2	0.1	10	23.3	23.3	0.00	5.9	8.7	4.68	8.0	8.0	0.01
10	1	0	0	4.0	0.3	35	89.2	86.0	3.64	78.0	74.2	4.86	81.4	70.9	12.87
11	-1	0	0	0.2	0.3	35	80.3	78.7	2.05	61.1	52.5	14.09	81.6	79.0	3.13
12	0	1	0	2.1	0.5	35	80.8	83.5	3.34	47.7	48.0	0.72	62.6	72.5	15.84
13	0	-1	0	2.1	0.1	35	51.8	51.8	0.00	24.4	15.3	37.16	24.7	24.7	0.00
14	0	0	1	2.1	0.3	60	87.6	87.0	0.64	74.4	76.5	2.85	74.0	75.1	1.49
15	0	0	-1	2.1	0.3	10	73.7	73.3	0.56	35.2	36.9	4.70	61.2	64.7	5.74

## 2.4. Stripping step

Stripping method was used to separate the metallic elements of the organic phase (DEHPA/toluene) obtained in the previous optimized extraction step. The experiments were carried out using the same experimental setup described in section 2.2. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH and KOH were studied as stripping agents with 1 M of concentration and a stripping agent/organic solutions ratio of 1:1 and 2:1. The difference between initial and final metal concentration in the aqueous phase, measured by ICP-MS, was used to calculate the concentration of the organic phase.

## 2.5. Precipitation step

Metals containing in aqueous solutions were finally separated by chemical precipitation. The pH of the media was progressively increased from its initial value (2.5 and 1, in the solution obtained in the first extraction step and the stripping step, respectively) to 12 using 1M NaOH solution. A sample of the solution was measured at each pH value by ICP-MS in order to determine by difference the precipitate amount of the metals.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Extraction experiment for both, model aqueous solution and real leachate are shown in Figures 1a and 1b, respectively. The results obtained in the extraction process for all the metals analyzed and the synthetic solution are shown in Figure 1a. There are clear differences in the behavior of each metal. Two well-defined groups can be identified. The metals Ti, Zn, Sb and Sn, were almost completely extracted to the organic phase, while Sr, As, Mn and Ni remained in the aqueous phase. In addition, V, Pb and Cu were partially extracted. The extraction of metals showed also different kinetic behavior. Zn and Ti components described, fast extraction rates, which drove to full extraction after five minutes, while the extraction rate for V, Sn or Pb was lower and required at least 30 minutes to reach the maximum value.

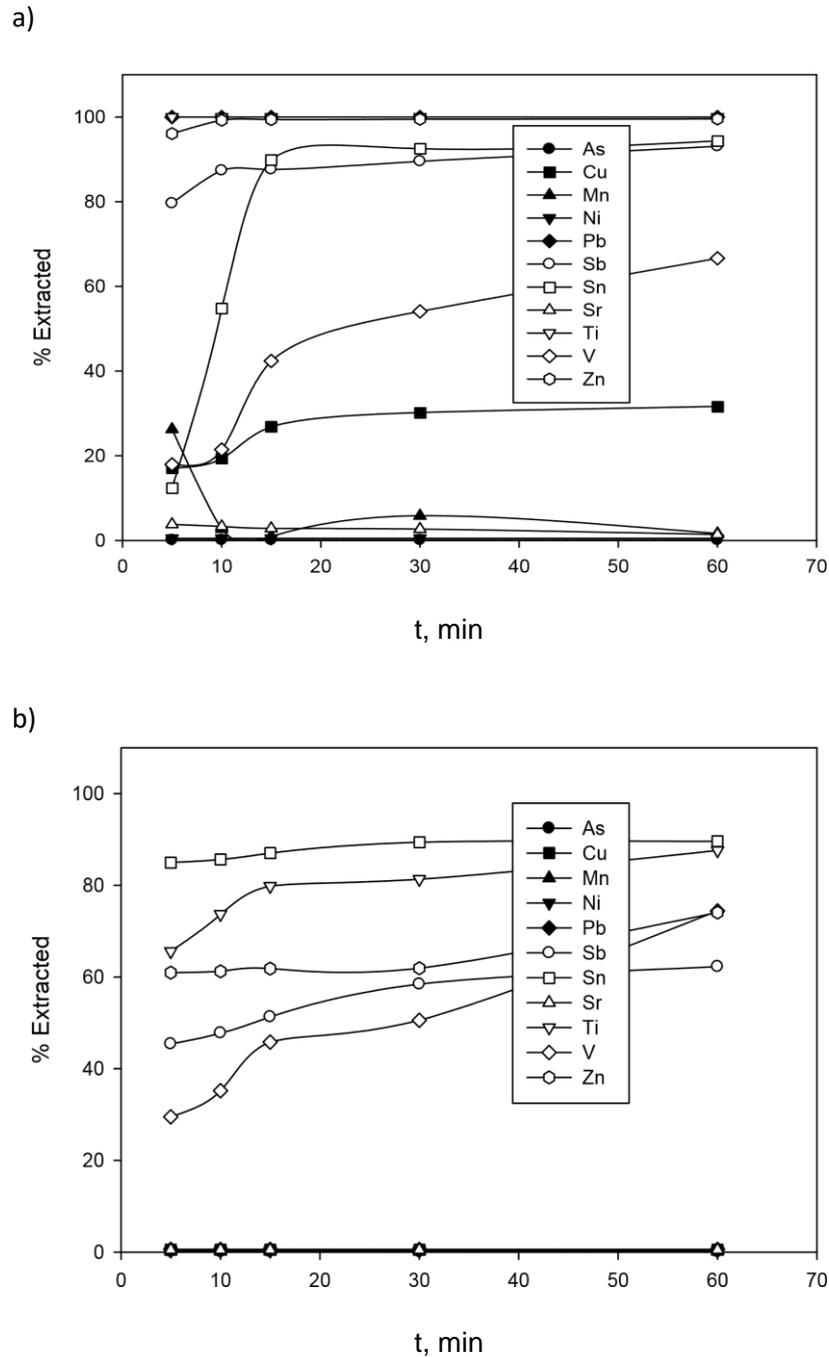


Figure 1. Percentage of metal extracted as a function of time in synthetic water (a) and real leachate (b).

Quantification of the efficiency in term of the distribution coefficient (K), is summarized in Table 3. The distribution coefficient is expressed as the ratio between the concentration of the metal in the organic phase and the concentration of the metal in the aqueous phase when equilibrium is reached at a constant temperature. A higher value of the coefficient indicates a greater affinity of the the organic phase for the component. Also, this

coefficient is related to the percentage of metal extracted, and it is used to define the separation factor of one metal with respect to another (Batchu et al., 2020).

The K values obtained (table 3) indicated that the extraction of each metal occurred from the organic phase following the order Zn>Ti>Sn>Sb>Pb>V.

Table 3. Values of the distribution coefficient for each metal extracted from synthetic water and real leachate.

Element	Distribution coefficient, K	
	Synthetic waste	Real leachate
Pb	2.559	0.001
Zn	217.5	2.854
Ni	0.002	0.003
Cu	0.5463	0.099
Mn	0.016	0.002
As	0.081	0.001
V	1.997	2.908
Sr	0.028	0.005
Sn	16.69	8.597
Sb	13.45	1.651
Ti	199.5	7.065

The experiments that use the real leachate solutions obtained from the inertization process described a similar train in term of kinetic and metal extraction. The main detected differences were related to the components Cu and Pb, which, unlike the experiment with the synthetic solution (maximum extraction values of 25 % and 100 %, respectively), showed null-extraction. Besides, Zn and Ti components were slowly extracted and the maximum percentage after 60 minutes of contact time reached were 74.0% and 87.6%, respectively. On the contrary, Sn was extracted almost complete after five minutes (84.98%), while in synthetic solution it took 15 minutes. Ni, Mn and As were not extracted and data for V showed very similar value using both model and real solutions. Table 3 shows the distribution coefficient

values obtained. In this case, the extraction of metals follows the order Sn>Ti>V>Zn>Sb. As aforementioned, the extraction of Cu and Pb was almost negligible.

Analysis of afore-described differences is relatively complex, but will be associated with higher interaction of metallic components in the real solution. Such strong interactions between major metallic components and also with a minor counterpart and traces which are only in the real water waste make more difficult the extraction process.

Now, a detailed analysis using bi-metallic solutions was carried out. A very different behavior has been found for Pb and Cu, which were partially extracted in the synthetic solution and not extracted in the real leachate experiments. Pb or Cu with the other extracted elements (Zn, V, Ti, Sb and Sn) as well as single metal solution were prepared and analyzed. The results obtained using the same setup and experimental conditions are shown in Figures 2a and 2b. Very slight variations were detected using Zn-Ti bimetallic solution (slightly decreases the extraction of Pb in presence of Zn and slightly increases the extraction of Pb in presence of Ti). However, the presence of V drove to a significant enhancement of Pb extraction and a reduction of the separation efficiency of the V element. On the other hand, the presence of Sb and Sn provoked a reduction of Pb from 71.9% to 43% in both cases. A similar situation was found in the presence of Sb and Sn in which their extraction efficiency was negatively affected due to the presence of Pb. The extraction of Cu was improved in Cu-Zn, Cu-V and Cu-Sn solutions and was significantly reduced in the presence of Sb. Only in the presence of Ti, the Cu extraction remained relatively constant. The extraction efficiency of the metal Zn, Ti, Sb and Sn showed no substantial change, while a reduction was measured for V.

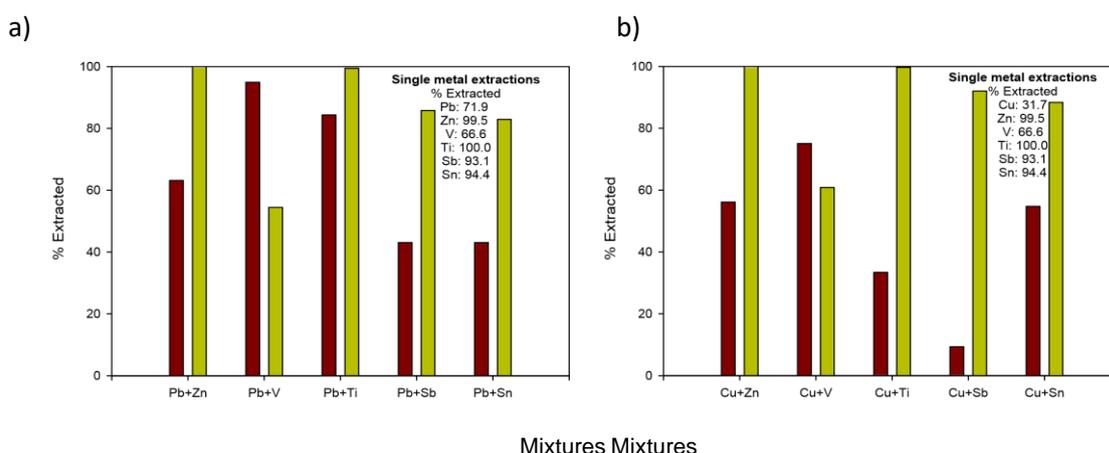
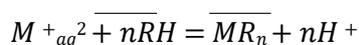


Figure 2. Percentage of metal extracted in synthetic water for different Pb-metal mixtures (a) and different Cu-metal mixtures (b).

Several reports have shown the influence of factors such as pH of the medium, concentration of metallic components, extracting agent and its concentration, organic phase/aqueous phase ratio (O/W), or contact time on the extraction efficiency. Murcia Santanilla et al., 2014 describe significant differences in the extraction of several ions with DEHPA as a function of the pH. The results indicated that the Mn percentage extracted was improved from 20% to 80% when the pH was improved from 1 to 3. The Cu extraction showed also a positive train (from 17% to 76%) in this pH range, while the Ca extracted going from 6% to 25%. Kamaruddin et al., 2019 conducted a comprehensive study to optimize the separation of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions using DEHPA as a carrying agent. Significant differences in term of extracting percentages of Cu and Cd were reported by variation of contact time, concentration of DEHPA, concentration of the diluting agent and O/W ratio. Lee et al., 2019 also carried out a study to optimize the extraction of Cd, Cu and Ni with DEHPA/TBP and describe a remarkable influence on the extraction percentage of different variables such as concentration of DEHPA, O/W ratio and interaction of DEHPA with TBP. The efficiency of the extraction agent DEHPA has shown a remarkable dependence with the pH of the media which can be understood taken into account the following equation (Talebi et al., 2012):



Where  $M^{+2}$  is the divalent cation and RH the DEHPA.

The pH effect has been highlighted in an extraction process of Zn, Cu and Cd with DEHPA (Mondrogan et al., 2015). The results showed 90.1%, 29.9% and 89.1% for Zn, Cu and Cd at pH 2.5, while was enhanced using a pH of 6.5 until 99.1%, 96.1% and 97.7%, respectively. These authors also concluded that it was not possible to perform the selective extraction of Cd in solutions which have similar Cd and Zn concentration.

### 3.2. Optimal extraction conditions. Design of experiments

Main metals (V, Ti, Zn) in term of concentration and extraction efficiency were selected as response variables for the optimization of the operating conditions (Table 2). Maximum extraction values were equal or greater than 90 % for all analyzed metals, which indicate a higher separation efficiency of the solvent extraction step of the proposed protocol.

In order to study the influence of the operating variables, the results were adjusted using a neuro-fuzzy model as described in section 2.3. The surface plot from neural-fuzzy fittings of extraction for Ti, V and Zn are shown in Figures 3a to 3i. Good agreement was

obtained between experimental data and the neuro-fuzzy model predictions with  $R^2$  equal to 0.9957, 0.9729 and 0.9789 for Ti, V and Zn, respectively. The analysis indicated optimum extraction results using the highest O/W ratio (4), the highest DEHPA concentration (0.5 M) and 60 minutes of contact time. The analyses of the behavior throughout of the series of experiments also indicated that concentration of DEHPA has a relevant role during the extraction process, while the O/W ratio parameter has relatively low importance in the overall results.

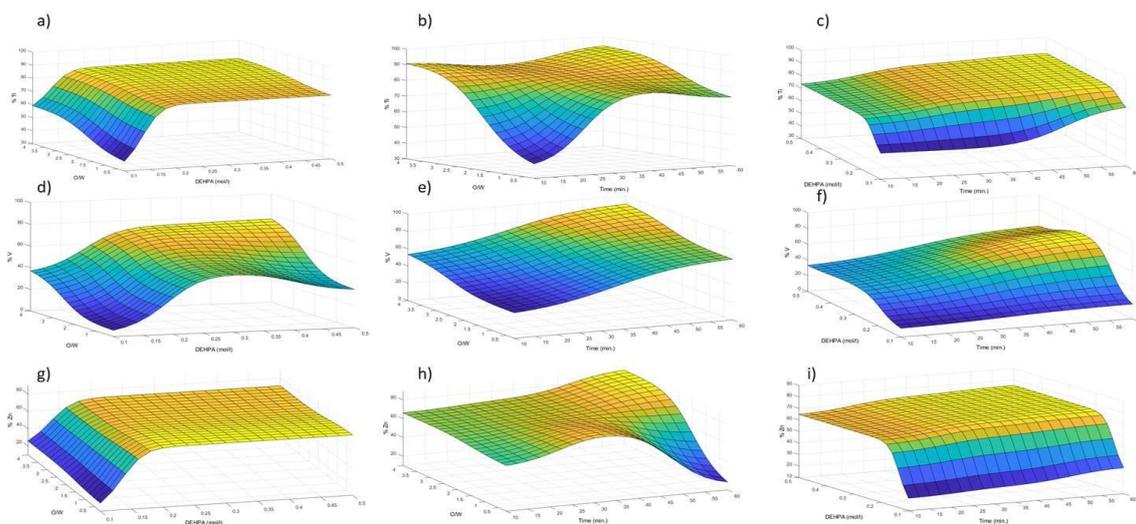


Figure 3.

- a) Percentage of Ti extracted vs. DEHPA concentration and O/W ratio;
- b) Percentage of Ti extracted vs. time and O/W ratio
- c) Percentage of Ti extracted vs. DEHPA concentration and time
- d) Percentage of V extracted vs. DEHPA concentration and O/W ratio
- e) Percentage of V extracted vs. time and O/W ratio
- f) Percentage of Ti extracted vs. DEHPA concentration and time
- g) Percentage of Zn extracted vs. DEHPA concentration and O/W ratio
- h) Percentage of Zn extracted vs. time and O/W ratio
- i) Percentage of Ti extracted vs. DEHPA concentration and time.

At this point, the major elements that can be extracted in the organic phase are V, Ti and Zn, while would remain in the aqueous phase a high concentration of Ni and Mn components. Therefore, a stripping step was considered to separate the metals from the organic phase while a simple selective precipitation process to separate the metals from the aqueous phase.

### 3.3. Stripping step

Stripping tests were performed using HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH and KOH as stripping agents according to the operating conditions described in section 2.3. The objective of this separation step was to recover the metal ions presented in the organic phase after the first extraction process. Several extraction tests were performed in order to obtain enough organic sample amounts for the study using the afore-described optimized operation conditions. These extraction experiments showed extraction results for V, Ti and Zn of 81.0, 93.1 and 99.5 %, respectively, which also confirmed the accuracy of the neuro-fuzzy model predictions. The results of the stripping test using the inorganic acids (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and inorganic bases (NaOH and KOH) with concentration of 1 M and different stripping agent (SA)/organic solution (O) ratios are reported in Table 4. Inorganic acids provided a higher separation efficiency in comparison to basic solutions for V and Zn while Ti counterpart was mainly extracted under basic conditions. In fact, stripping efficiency values for Ti was lower than 2 % for both HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. On the other hand, the extraction of Ti was increased using NaOH and KOH providing values between 5 and 9 %. The study also analyzed the influence of the SA/O ratio. The enhancement of the SA/O ratio of 1:1 to 2:1 provided, in general, a relatively low influence on the stripping efficiency of the metals. However, a strong increase of the Zn stripping efficiency was detected for SA/O ratio of 2:1 with an incremental factor of 2. To analyze the influence of stripping agent concentration and, as the 2:1 ratio seems to provide better results, the stripping tests were repeated using 2:1 SA/O ratio, but using higher concentrations of stripping agents (2 M). The results are shown in Table 5. For HCl, the separation efficiencies were not improved, but also feel greatly compared to previous tests (using a 1 M concentration). In the case of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the stripping efficiency of Ti (which was not previously extracted) was increased, while the stripping of V and Zn decreased. The basic agents did not provide relevant modification of the process efficiency and only using KOH as stripping agent, the extraction of Zn was slightly improved. The best stripping agents (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were also tested using lower concentration (0.5 M). The results are also shown in Table 5 (see two last rows). Data showed that, when the concentration of acid was decreased, the stripping efficiencies of all metals decreased and the selectivity was not increased. According to the stripping process analysis, a solution containing 1 M of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was confirmed as the better stripping solution since it showed a relatively good separation efficiency (82% of Zn and 31% of V).

Table 4. Metal concentration in the stripping solution and percentage extracted (stripping efficiency) using 1.0 M concentration of stripping agents.

Stripping agent, SA/O ratio	Element	C <sub>f</sub> in the stripping solution, mg/L	Stripping efficiency, %
HCl, 1:1	V	9.99	33.84
	Ti	0.082	0.51
	Zn	9.05	32.51
HCl, 2:1	V	10.62	35.97
	Ti	0.037	0.23
	Zn	8.15	48.82
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1:1	V	13.81	39.19
	Ti	0.12	0.72
	Zn	12.82	40.72
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2:1	V	10.94	31.05
	Ti	0.28	1.67
	Zn	25.77	81.85
NaOH, 1:1	V	3.73	10.59
	Ti	1.25	7.48
	Zn	2.43	7.72
NaOH, 2:1	V	3.95	11.20
	Ti	1.36	8.13
	Zn	2.55	8.10
KOH, 1:1	V	5.47	15.52
	Ti	0.99	5.92
	Zn	0.099	0.32
KOH, 2:1	V	6.55	18.59
	Ti	1.13	6.74
	Zn	1.10	3.51

Table 5. Metal concentration in the stripping solution and percentage extracted (stripping efficiency) using 2.0 M concentration of stripping agents.

<b>Stripping agent, SA/O ratio</b>	<b>Element</b>	<b>C<sub>f</sub> in the stripping solution, mg/L</b>	<b>Stripping efficiency, %</b>
HCl, 2:1	V	7.13	21.15
	Ti	0.15	0.97
	Zn	5.24	15.55
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2:1	V	5.41	16.06
	Ti	8.27	52.75
	Zn	16.96	50.37
NaOH, 2:1	V	4.65	13.99
	Ti	1.45	9.21
	Zn	2.67	7.98
KOH, 2:1	V	4.79	14.42
	Ti	0.73	4.66
	Zn	3.74	11.12
HCl, 2:1 0.5 M	V	7.55	19.11
	Ti	0.14	1.11
	Zn	7.15	22.32
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2:1 0.5 M	V	3.30	8.37
	Ti	0.080	0.65
	Zn	7.90	24.64

Stripping studies have been previously reported using acid and basic agents to recovery metallic elements from organic solutions. As well-described by the experimental data, the final efficiency of the process is strongly associated with several parameters such as the used stripping agents and its concentration. Batchu et al., (2020) analyzed three acid agents, hydrochloric acid (HCl), methanesulfonic acid (MSA) and oxalic acid, for the recovering of yttrium and europium. Abreu and Morais (2014) studied the separation of heavy rare earth elements by extraction with organophosphorus acids (including DEHPA) and amine reagents and analyzed hydrochloric acid solutions as stripping agents. These authors reported that using DEHPA, the best HCl concentration for the stripping step was 1.0 M. At this concentration the stripping efficiencies were 50% for Tb, 30% of Dy and less than 20% of the other elements. Ola et al., (2017) studied the stripping of Fe and Mn from organic Aliquat 336 solutions using water, 0.3 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1 M solution of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sodium ascorbate, HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. They found that Mn could be effectively stripped by water and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Bae et al., (2020) investigated the stripping efficiency of five basic agents, sodium hydroxide (NaOH), thiourea (SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), sodium thiosulfate (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), sodium thiocyanate (NaSCN) and ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH), for Au recovery. The results showed a remarkable stripping efficiency (99.6%) using a sodium thiosulfate solution. On the other hand, relatively low (5-40%) extraction efficiencies were obtained using sodium hydroxide, thiourea and sodium thiocyanate as stripping agents. Finally, Mubeena and Muthuraman (2015) studied the effect of various inorganic acids (HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) to separate the Ni from trimethyl amine. Optimum values were reported using a 2 M HCl solution.

Finally, Step 1 (solvent extraction) and Step 2 (stripping) were carried out using the real waste leachates. The solvent extraction was performed under previously optimized operation conditions; concentration of DEHPA 0.5 M, O/W ratio of 4 and contact time of 60 min and the stripping test using 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and SA/O ratio of 2:1. The analysis of the process is even more complicated to use the real solution in which, as described below, presents higher interactions between metals and several minor components. However, as it is summarized in Table 6, the results were similar to the obtained with the model solution, which confirms that the proposed protocol, schematically represented in Figure 4, could be employed for the treatment of real leachate and recovery of containing metallic elements.

Table 6. Metal concentration and extracted percentage in organic phase (after organic solvent extraction) and acid phase (after stripping) for real leachate.

	<b>Element</b>	<b>C<sub>i</sub>, mg/L</b>	<b>C<sub>f</sub>, mg/L</b>	<b>% Extracted</b>
Organic phase	V	40.02	29.66	74.10
	Ti	16.11	14.03	87.09
	Zn	34.07	25.20	73.95
Acid phase (stripping agent, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2:1)	V	29.66	7.82	26.35
	Ti	14.03	1.33	0.95
	Zn	25.20	21.99	87.25

### 3.4. Precipitation step

A final precipitation step allowed to separate the metals containing aqueous phases obtained from the previous separation steps (Figure 4, step 3). Precipitation methods have shown remarkable separation efficiency of metals towards the precipitation of metallic components as hydroxide, sulfide, carbonate or phosphate. Utilization of alkaline agents has been extensively described (Macingova and Luptakova, 2011, 2012; Gunatilake, 2015; Seo et al., 2017) and, in addition to the pH of the solutions, kind of metal and its concentration have been identified as critical factors. The interaction of the metals in a multicomponent medium has also shown influence on the final separation efficiency (Abdullah et al., 1999). As aforementioned, two aqueous solutions were subjected to a final separation step. The solution obtained from the first separation step (solvent extraction step) contained as major components Ni and Mn. Precipitation tests were carried out to separate both metals as indicated in section 2.5. A progressive enhancement of Mn precipitation was detected when the pH of the solution was increased. A 52 % of the Mn was extracted at pH 7 and it is improved up to 90% at pH values higher than 9. However, Ni remains almost completely in the solution in the tested pH range. Therefore, at pH 9 the effective separation of both metals could be carried out.

The second aqueous solution was obtained from the stripping and presented as major components Zn and V. Maximum precipitation of Zn (64%) was reached at pH 12. In addition, V begins to precipitate slightly at pH>4, reaching a maximum separation of 8.2% at pH 5. Such value remained constant while the pH was increased. The results described a more complicated situation in term of separation by a simple precipitation method of the solution

generated during the stripping step, with an optimum pH value of 12. Although a relatively higher amount of Zn was obtained, this separation step presented the lower efficiency in the extraction protocol. However, as it is the final step, could be further optimized or replaced by a more efficient separation method of Zn and V.

As the main result, a simple and relatively cheap separation protocol is proposed. Figure 4 presents the multi-step scheme which allows the separation of the major components of the leachate solution (V, Zn, Ni, Mn, Ti). The scheme also summarizes the optimized operating conditions, metal components separated at each step and recovery data (in percentage) which provide relevant information for the optimization and/or scaling separation processes of metals from leachates. With regards global recovery data of the three-stage separation proposal, the results showed that 28.5% of the total V would be separated in the aqueous phase, the 91.5% of the Ti would remain in the organic phase, the 52.1% of the Zn would precipitate, the 98.9% of the Ni would remain in the aqueous phase and 88.5% of the Mn would be precipitated (numbers calculated from information of Figure 4).

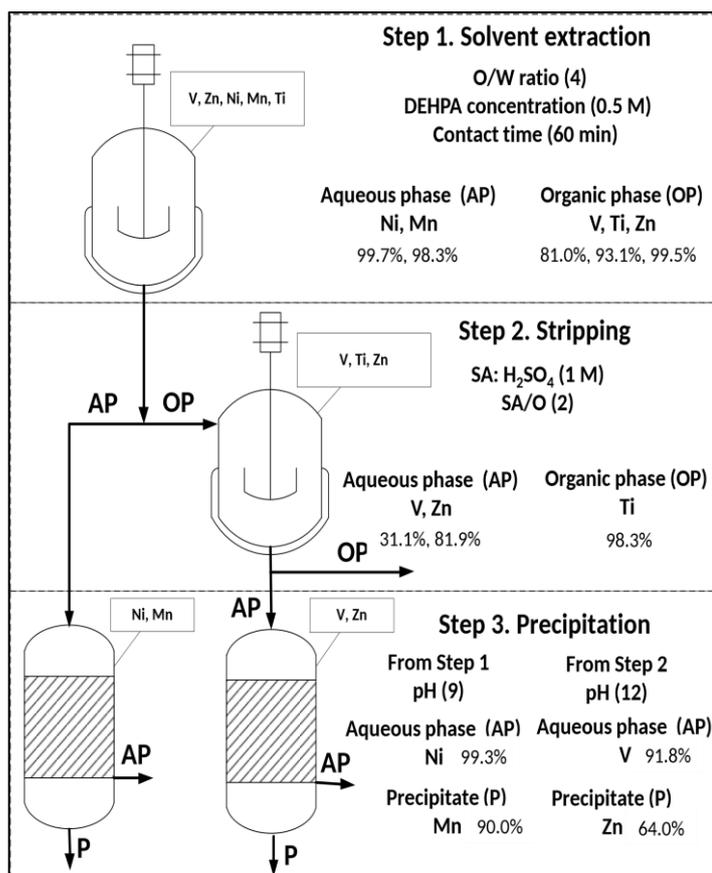


Figure 4. Schematic representation of the optimized multi-step separation protocol of the leachate treatment for the separation of the metals. The description includes optimized operating conditions and separated metal for each step.

## 4. CONCLUSIONS

A separation scheme for the recovery of metals from the leachate resulting from the treatment of the mixed solid waste from the decommissioning of a coal-fired power plant was presented. The proposed scheme is based on three simple steps named solvent extraction (step 1), stripping (step 2) and selective precipitation (step 3). The solvent extraction step was optimized using a neural-fuzzy model and provide maximum extraction values using long contact times (60 min), the highest O/W ratio (4) and the highest DEHPA concentration (0.5 M). Under these conditions, extracted values were 93.4 %, 94.6 % and 89.8 % for Ti, V and Zn, respectively. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with a concentration of 1 M was identified as the better stripping agent, reaching 82% of Zn and 31% of V extraction efficiencies. Finally, the precipitation step for both aqueous solutions from step 1 and 2 showed that an effective separation of the metals could be carried out. Optimum separation values were obtained at pH 9 (90 % of Mn) and 12 (64% of Zn), respectively.

## REFERENCES

- Abdullah, S.R.S., Ranman, R.A., Mahamad, A.B., Mustafa, M.M., Khadum, A.A.H., 1999. Removal of Mixed Heavy Metals by Hydroxide Precipitation. *Jurnal Kejuruteraan* 11, 85-101.
- Abreu, R.D., Morais, A., 2014. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents. *Miner. Eng.* 61, 82-87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.03.015>.
- Bae, M. Lee, J.Lee, H., Kima, S., 2020 Recovery of nitric acid and gold from gold-bearing aqua regia by tributyl-phosphate. *Sep. Purif. Technol.* 235, 116-154. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116154>.
- Balintova M., Petrilkova A., 2011. Study of pH Influence of Selective Precipitation of Heavy Metals from Acid Mine Drainage. *Chem Eng. Trans.* 25,1-6. <https://doi.org/10.3303/CET1125058>.
- Batchu, N.K., Dewu, B., Riaño, S., Binnemans, K., 2020. Development of a solvometallurgical process for the separation of yttrium and europium by Cyanex 923 from ethyleneglycol solutions. *Sep. Purif. Technol.* 235, 116193. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116193>.
- Calero, M., Iáñez-Rodríguez, I., Pérez, A., Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., 2018. Neural fuzzy modelization of copper removal from water by biosorption in fixed-bed columns using olive stone and pinion shell. *Biores. Technol.* 252, 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.074>.
- Cheng, C.Y., Boddy, G., Zhang, W., Godfrey, M. Robinson, D.J., Pranolo, Y., Zhu, Z., Wang, W., 2010. Recovery of Nickel and Cobalt from laterite Leach Solution Using Direct Solvent Extraction: Part 1- Selection of a Synergistic SX system. *Hidrometallurgy* 104, 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.009>.
- Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravortty, V., 1998. Separation and Recovery of Cobalt (II) and Nickel (II) from Sulphate Solutions Using Sodium Salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 49, 47-61.

- Gunatilake, S.K., 2015. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial. J. Multidis. Eng. Sci. Studies 1, 12-18.
- Kamaruddin, M.A., Ismail, N., Osman, U.N., Alrozi, R., 2019. Sustainable separation of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by using solvent extraction technique with di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA) as carrier: optimization study. App. Water Sci. 9, 141-153. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1008-7>.
- Kursunoglua, S., Kayab, M., 2019. Hydrometallurgical processing of nickel laterites-a brief overview on the use of solvent extraction and nickel/cobalt project for the separation and purification of nickel and cobalt. Mining 58, 131-144.
- Lee, M., Kim, S., Choi, Y., Chae, J., 2011. Solvent Extraction Separation of Co(II) from Synthetic Leaching Sulfate Solution of Nickel Laterite Ore with High Magnesium Content. Mater. Trans. 52, 1211-1215. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2011027>.
- Macingova, E., Luptakova, A., 2012. Recovery of Metals from Acid Mine Drainage. Chem. Eng. Trans. 28, 109-114. <https://doi.org/10.3303/CET122819>.
- Mondrogan, C., Miron, A.R., Pinchovschi, I. Costache, C., Kamar, F.H., 2015. Zinc, Cooper and Cadmium Solvent Extraction at Equilibrium in Liquid-liquid Systems. Revista de Chimie 66, 1257-1260.
- Montgomery D.C. Design and analysis of experiments (Second edi, Vol. 65). Limusa Wiley, (2004). [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00005-2).
- Mubeena, K., Muthuraman, G., 2015. Solvent extraction technique for removal and recovery of nickel from effluent by Tri methyl amine as a carrier. Int. J. Sci., Eng. Technol. Res. 4, 128-137.
- Murcia Santanilla, A.J., Soares Tenorio, J.A., Romano Espinosa, D.C. Synergistic effect on extraction of nickel and cobalt from synthetic sulfate solution using DEHPA and CYANEX 272 as extractants. TMS2014 Annual Meeting Supplemental Proceedings TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2014.
- Nguyen, T.H., Lee, M.S., 2019. A Review on Separation of Gallium and Indium from Leach Liquors by Solvent Extraction and Ion Exchange. Miner. Proc. Ext. Met. Rev. 40, 278-291. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1538987>.
- Ola, P.D., Kurobe, Y., Matsumoto, M., 2017. Solvent Extraction and Stripping of Fe and Mn from Aqueous Solution Using Ionic Liquids as Extractants. Chem. Eng. Trans. 57, 1135-1140. <https://doi.org/10.3303/CET1757190>.
- Pérez, A., Blázquez, G., Iáñez-Rodríguez, I., Osegueda, O., Calero, M., 2018. Optimization of the sugar hydrothermal extraction process from olive cake using neurofuzzy models. Biores. Technol. 268, 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.136>.
- Rivas, E., Calero, M., Amor, C., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A., Pérez, A., 2019. Mixed solid waste from the decommissioning of coal-fired power plants as a resource of high value metals. Process Saf. Environ. 125, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.02.027>.
- Rodríguez, A.; Pérez, A.; Torre, M.J.; Ramos, E.; Jiménez, L., 2008. Neural fuzzy model applied to ethylene-glycol pulping of non-wood raw materials. Biores. Technol. 99, 965– 974. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.007>.
- Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Almendros, A., Pérez, A., Blázquez, G., 2015. Comparison of two models for the biosorption of Pb(II) using untreated and chemically treated olive stone: Experimental design methodology and adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS). J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 54, 45-56. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.004>.

Sánchez-Hervás, J.M. Molina Moya, G., Ortíz-González, I. Current status of coal gasification. *New Trends in Coal Conversion. Combustion, Gasification, Emissions, and Coking*. Ed. Elsevier, 2019, pp. 175-202.

Seo, E.Y., Cheong, Y.W., Yim G.J., Min, W., Geroni, J.N., 2017. Recovery of Fe, Al and Mn in acid coal mine drainage by sequential selective precipitation with control of pH. *Catena* 148, 11-16. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.07.022>.

Shamsi, M., Farahbakhsh, E. Recovery of Zinc from Effluent of Plants and Mines. 2<sup>nd</sup> Intl' Conference on Advances in Engineering Sciences and Applied Mathematics (ICAESAM'2014) May 4-5, 2014 Istanbul (Turkey).

Talebi, A., Teng, T.T., Alkarkhi, A.F.M., Norli, I., Low L.W., 2012. Optimization of nickel removal using liquid-liquid extraction and response surface methodology. *Desalin. Water Treat.* 47, 334-340. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.696432>.

Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D. Doyle, F., 2014. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* 56, 10-28. <http://10.1016/j.mineng.2013.10.021>.

Zadeh, L. A., 1965. Fuzzy sets. *Information and Control*, 8, 338-353. <https://doi.org/10.2307/2272014>.

Zamudio, M. A. M., Pérez, A., López, F., García, J. C., Fera, M. J., Alfaro, A., 2011. Neural fuzzy model applied to autohydrolysis of Paulownia trihybrid. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42, 292-297. <https://doi:10.1016/j.jtice.2010.07.008>.