Capítol IV

CARACTERITZACIÓ FÍSICA, QUÍMICA I MINERALÒGICA

IV. Caracterització física, química i mineralògica

IV.1 PROPIETATS FÍSIQUES DE LES ESCÒRIES

IV.1.1 CONSIDERACIONS GENERALS DEL MOSTREIG

Les escòries d'incineració de residus sòlids urbans es presenten com un material granular de mida de gra variable i heterogeni a causa de la quantitat de diferents constituents inclosos. El color és també variable, com es pot observar a la Figura IV-1.



Figura IV-1. Aspecte de les mostres d'escòries de Malla (esquerra), Sant Adrià (central) i Mataró (dreta).

El color predominant de les escòries és el gris clar, comú en la majoria de mostres. Les excepcions són el negre de les escòries de Vielha i Malla, relacionat amb una combustió incompleta, i el marró que presenten les de Mataró. Les mostres d'escòries d'una mateixa procedència sempre presenten el mateix color –tot i que amb matisos lleugerament diferents– per a tots els períodes de mostreig. En general no desprenen olor, però quan estan humides en algunes ocasions poden despendre una lleugera olor d'amoníac.

L'estat de les acumulacions sobre les quals s'ha mostrejat indica que a llarg termini es produeix un enduriment del material, que en el primer estadi és responsable de la formació d'una crosta exterior. L'evolució d'aquest fenomen es va poder observar en el mostreig de les

escòries envellides de Girona, ja que el període de maduració era del voltant d'un any. L'enduriment era molt intens i no es limitava a la capa més externa, sinó que s'havia transmès a tota la pila, cosa que va dificultar l'extracció de material. Aquest fenomen, com es demostrarà, és degut a canvis mineralògics i podria estar relacionat amb una intensa carbonatació. A la resta de mostreigs no es va detectar un enduriment tan important, perquè el període d'envelliment havia estat molt menor (però sempre superior als tres mesos).

L'aspecte de l'interior de les piles revela una activitat que desmenteix el caràcter "inert" que en principi s'atribueix a les escòries, ja que s'hi desenvolupen diverses reaccions. Algunes d'aquestes reaccions són exotèrmiques i produeixen un augment de la temperatura que es tradueix en l'aparició d'algunes petites fumaroles puntuals quan es remou el material i la temperatura exterior és baixa, tal com s'ha pogut constatar a les instal·lacions de les Pedreres Rusc.

En principi la mida màxima de les escòries i la presència de ferralla (que pot arribar a tenir mides considerables) depenen de si se'ls ha aplicat un processament. A la pràctica s'ha observat que les partícules més grans de 200 mm són poc abundants i en molts dels casos són de naturalesa fèrrica. Aquest fet fa pensar en una fragmentació deguda a la combinació del moviment de les graelles al forn i el contrast tèrmic entre l'entrada al forn i el posterior temperament amb aigua.

Durant el mostreig de les escòries de Vielha es va poder observar que estan molt enriquides amb restes orgàniques a causa d'una combustió poc eficient. Es va agafar mostra acabada de sortir del forn, així com escòries de l'abocador habilitat per emmagatzemar-les, però la forta olor, l'elevat contingut en matèria orgànica en descomposició i la presència d'organismes que s'alimenten de les restes durant l'envelliment a l'abocador van fer descartar-les de l'estudi immediatament. No obstant això, se'n va reservar una petita part únicament per determinarne la composició química i sotmetre-la al test de lixiviació DIN 38414-S4.

IV.1.2 GRANULOMETRIA

Les escòries es presenten com un material granular de granulometria variable. L'existència i el tipus d'acondicionament aplicat condicionen en gran mesura aquesta propietat, especialment la mida màxima de les partícules. Com ja s'ha comentat al capítol I, pel que fa a les plantes incineradores de Catalunya hi ha tres possibilitats: cap mesura de processament, simple extracció de ferralla i acondicionament complet per produir escograva.

De fet, una pràctica habitual en molts països és processar les escòries, amb vista a la seva valorització. El processament inclou com a mínim una extracció magnètica de la ferralla i un subsegüent garbellament per extraure'n les partícules molt grans. La mida de tall és variable, generalment de 40 mm (Born, 1994; Chandler et al., 1997), però depèn de l'aplicació

concreta que se li atorgarà. Els desclassificats superiors consisteixen en material inert i són triturats i tornats a garbellar.

Òbviament, les característiques del processament condicionen les mides màximes nominals de les escòries, enteses com l'obertura del primer tamís que reté >10 % en pes de material. Oscil·len entre 12.5 mm i 20 mm, i 16 mm són el valor més habitual. En un cas puntual s'ha determinat un valor de 8 mm (escòria de Sant Adrià mostrejada el juliol del 2001). Els valors d'escòries de la mateixa planta són variables, però s'observa que les escòries de Mataró tendeixen als 12.5 mm, fet coherent amb l'existència del garbellament amb un tall pels 20 mm aplicat per les Pedreres Rusc. Les de Girona i Malla s'aproximen més als 20 mm, fet que posa de manifest l'absència de tractament posterior. També s'ha detectat una disminució de la mida màxima nominal de les escòries de Tarragona del mostreig del març, coincidint amb l'entrada en funcionament de la planta d'acondicionament.

Les corbes granulomètriques de les escòries posen de manifest que es tracta d'un material amb una distribució contínua de mida de partícula, ben graduat. Per avaluar la idoneïtat de la granulometria de les escòries i determinar si són susceptibles de ser utilitzades com a tot-u, s'ha seguit la classificació establerta pel PG-3/2004 en l'article 510, sobre tot-u.

La Figura IV-2 mostra les corbes granulomètriques corresponents a totes les escòries recollides durant l'any 2000 i 2001, així com els fusos ZN20 i ZA20, del tot-u natural i artificial respectivament. S'ha observat que aquests fusos són els que més s'adapten a la granulometria de les escòries, atès que la seva mida màxima nominal no supera els 20 mm. La resta de fusos, representats anteriorment a la Figura I-12, tenen mides màximes de 25 i 40 mm i no s'ajusten a les corbes de les escòries per falta de partícules grosses. Finalment, hi ha un altre fus de mida màxima 20 mm, el ZAD20, però correspon a un tot-u artificial drenant amb una granulometria molt més oberta.



Figura IV-2. Distribucions granulomètriques de totes les escòries mostrejades i fusos ZA20 i ZN20 corresponents al tot-u natural i tot-u artificial. La designació dels fusos es fa amb la mida màxima nominal.

Sobta especialment que el resultat d'un procés de combustió –el residu més abundant, de fet– sigui un material amb una distribució granulomètrica òptima per a la seva reutilització sense que aquest fos l'objectiu. Sense cap mena d'intervenció sobre l'escòria per millorar-ne les característiques, s'obté directament del forn un material granular ben graduat, amb una distribució granulomètrica contínua. Per tant, sembla que la granulometria és una característica inherent al procés d'incineració i posterior refredament.

De les vint corbes representades només dues no s'ajusten al fus granulomètric ZN20, fet que indica una certa constància en aquesta característica independentment de la procedència. Es detecta una gran similitud de les escòries (excepte tres mostres) en el rang de 6 mm a 16 mm, així com un lleuger dèficit de partícules d'aquestes mides, com ho indica el desplaçament de les corbes al límit superior del fus. Per sota del rang de mides esmentat, les corbes divergeixen però es mantenen dins el fus, fins i tot en les mides de partícula més fines.

Aquesta característica és molt important per qüestions econòmiques amb vista a l'aplicació considerada, ja que no esdevé estrictament necessària cap modificació del procés per obtenir la granulometria òptima ni la introducció d'un processament específicament per a aquesta finalitat. Tanmateix, les corbes indiquen algunes mancances que podrien ser fàcilment corregides via acondicionament –tot i que no hauria de ser prescriptiu– per millorar les prestacions del producte. Considerant que el fus del tot-u artificial es pot assimilar a la distribució granulomètrica més adequada per atènyer la màxima compacitat possible, i com a conseqüència la desitjable, les escòries presentarien un petit dèficit d'àrid gruixut. Tot i que aquest fus és més restrictiu que el del tot-u natural, les escòries estarien molt properes al límit superior, motiu pel qual no es pot descartar la seva utilització emmarcades en aquesta categoria.

Les dues corbes que no s'adapten als fusos corresponen a escòries envellides de Montcada i de Sant Adrià. Una tercera corba sobresurt lleugerament del límit inferior del fus; correspon a una altra mostra envellida de Sant Adrià. Aquestes anomalies respecte a la resta de mostres es podrien atribuir a deficiències en el mostreig, atès que en aquestes dues plantes no s'emmagatzema tota l'escòria produïda, sinó només una petita part, com ja s'ha exposat a la metodologia.

Pel que fa a les mides més grans, les corbes tallen el límit inferior dels fusos, però això no les descarta perquè creuen el fus per sobre de la línia del 90 % que passa; com a conseqüència, el traç de corba que sobresurt del fus són desclassificats superiors. La denominació del tipus de tot-u es fa en funció de la mida màxima nominal.

La Taula IV-1 i la Figura IV-3 mostren les distribucions granulomètriques només de les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià. Les escòries de Sant Adrià presenten més variabilitat quant a distribució granulomètrica, i destaca la mostra recollida el juliol del 2001 pel seu considerable dèficit de partícules grosses (a causa probablement de deficiències en el

mostreig). Tret d'aquesta mostra amb una granulometria anòmala, la resta d'escòries representades encaixen perfectament dins el fus ZN20. Les escòries de Tarragona, a més, tenen una granulometria tal que es poden adaptar al fus ZA20, tot i ser més restrictiu. Les de Mataró i Sant Adrià necessitarien més partícules de mides intermèdies, entre 1 mm i 6 mm. La Figura IV-3 il·lustra també els efectes que té el processament aplicat a les Pedreres Rusc i VECSA sobre la granulometria de les escòries i, més concretament, els desclassificats superiors. Les escòries de Sant Adrià tenen mides màximes més grans, així com la mostra de gener del 2001 de Tarragona. Posteriorment a la recollida d'aquesta mostra es va posar en marxa la planta d'acondicionament, motiu pel qual les escòries de Tarragona mostrejades el març i el juliol presenten mides màximes més petites, juntament amb totes les escòries de Mataró.

Deixant al marge alguns casos extrems puntuals, les corbes són força similars i indiquen una distribució uniforme de la mida de gra, amb presència tant de partícules fines com de partícules grosses. Les escòries són, doncs, un material amb una granulometria contínua i garantida, atesa la similitud entre corbes de material de la mateixa planta.



Figura IV-3. Distribucions granulomètriques de les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià recollides l'any 2001 i fusos corresponents al tot-u natural i tot-u artificial segons el PG-3/2004.

És curiós observar que en la majoria de les escòries, tant les de Catalunya com les de la resta de països, les partícules amb mides superiors als 200 mm són pràcticament inexistents. Això respon a la pràctica molt estesa de garbellar les escòries tal com surten del forn per extreure'n les partícules grosses i posteriorment triturar-les. Malgrat aquest fet, aquesta no sembla l'única causa, ja que podria ser una particularitat inherent a les característiques de les escòries i del tipus de forn i el seu sistema de transport, especialment en aquells forns no estàtics (per exemple, de graelles mòbils), que sacsegen el material i exerceixen una trituració mecànica més gran, juntament amb els possibles efectes del brusc contrast tèrmic a les basses de temperament.

Una eina per avaluar la graduació és la determinació del coeficient d'uniformitat i el coeficient de concavitat. Per a l'anàlisi quantitativa de les corbes granulomètriques i el càlcul d'aquests

paràmetres s'utilitzen tres diàmetres característics, D10 o diàmetre eficaç de la mostra, D30 i D60. Es tracta dels diàmetres corresponents al passa 10 %, 30 % i 60 %, respectivament.

El coeficient d'uniformitat es defineix com a D60/D10; a mesura que D60 s'allunya més de D10 augmenta el coeficient d'uniformitat, cosa que significa que millora la graduació del material. Si, en canvi, són molt semblants, es tracta d'un material mal graduat amb una corba granulomètrica que tendeix a ser una línia vertical. A grans trets, un valor <2 correspon a un sòl uniforme, mentre que coeficients >10 corresponen a un sòl de granulometria contínua (Jiménez et al., 1975). Els valors determinats en les vint mostres d'escòries són molt variables i oscil·len entre 10 i 72, però els més habituals estan entre 25 i 50, aproximadament. En tot cas, són coeficients d'uniformitat força elevats, fet que indica que es tracta d'un material ben graduat.

D'altra banda, és possible que entre els punts D60 i D10 de la corba existeixin algunes sinuositats, motiu pel qual convé tenir una mesura intermèdia com el coeficient de curvatura, denominat així perquè controla la curvatura o la rectitud de la distribució granulomètrica en aquell interval. Materials ben graduats tenen un coeficient de curvatura que oscil·la entre 1 i 3, mentre que valors molt propers a 1 indiquen que es tracta de sòls mal graduats (Jiménez et al., 1975). En les escòries s'han determinat valors d'entre 1.0 i 3.4, resultats satisfactoris que també apunten a una granulometria contínua.

Una distribució òptima de les mides de partícula permet –si la compactació és l'adequada– obtenir sistemes densos amb la capacitat de suportar i transmetre les càrregues del trànsit de manera satisfactòria. La importància de la granulometria és cabdal per garantir capes estables, ja que una distribució òptima de les mides afavoreix la resistència a l'erosió i proporciona altes capacitats portants. Alhora, en els materials ben graduats s'evita la segregació per mides, que provoca irregularitats en la distribució de les partícules amb l'espai, amb la consegüent anisotropia en certes propietats.

ESTUDI DELS FINS

La definició de *fins* que figura a la PNE-EN 13242 indica que és aquella fracció que passa pel tamís de 63 µm. Aquesta mida de separació és la que plantegen les normes europees, però en altres països, com per exemple als EUA, el tamís de separació és de 75 µm. Val a dir que a Espanya en alguns àmbits també es continua utilitzant un tall de 80 µm, seguint les normes NLT. El contingut de fins és una consideració important de cara a l'aplicació de les escòries pels problemes de durabilitat que aquesta fracció, susceptible a la presència d'aigua, pot comportar. Per aquest motiu les especificacions d'alguns països en matèria de carreteres limiten el contingut en fins. Aquest és el cas de Dinamarca, on es tolera fins a un 9 % en pes de partícules <75 µm (Chandler et al., 1994), o Holanda, on s'accepta com a màxim un 8 % de fins <63 µm en materials que es col·locaran en capes no lligades del ferm o en terraplens (Born, 1994).

La proporció de partícules <80 μ m i <63 μ m observada a les escòries només supera el 10 % en el cas de la mostra de Sant Adrià del juliol del 2001; la resta de corbes, com es pot veure a la Figura IV-2, en cap cas no sobresurten dels límits superiors dels fusos, fet que indica que la proporció de fins <63 μ m és inferior al 9 %. Els valors més habituals oscil·len entre el 5 % i el 8 % de fins. Cal esperar, doncs, que aquests fins no desencadenaran cap inestabilitat de tipus mecànic (a causa, per exemple, de la plasticitat o susceptibilitat gel-desgel).

L'anàlisi granulomètrica d'aquesta fracció <80 μ m permet establir que les mides predominants estan entre 20 μ m i 80 μ m, com indica el pendent més pronunciat de les distribucions granulomètriques en aquest rang de mides (Figura IV-4).



Figura IV-4. Distribucions granulomètriques dels fins de les escòries mostrejades l'any 2000.

IV.1.3 IDENTIFICACIÓ I QUANTIFICACIÓ DELS CONSTITUENTS (MATERIALOGIA)

Les escòries d'incineració de residus sòlids urbans són un material conformat per diversos materials de naturalesa diferent. Aquesta és una de les particularitats que confereixen a aquest subproducte una gran heterogeneïtat, ja que cada un dels constituents té composicions químiques, mineralogies, morfologies i propietats físiques i mecàniques molt diferents. La petrografia també pot donar claus sobre les causes de certes característiques, com per exemple la fragilitat. Per aquest motiu cal conèixer la naturalesa de cada tipologia de material i la proporció en què es presenta. Les característiques i quantitats dels constituents permeten, a més, avaluar l'impacte de les campanyes de recollida selectiva, l'eficiència de la combustió o de l'extracció de la fracció fèrrica, i esdevenen una eina per estimar la qualitat del producte. D'altra banda, la morfologia de les partícules és un paràmetre rellevant atès que exerceix una certa influència en les propietats físiques i mecàniques de les escòries, així com en la lixiviació; no en va la textura rugosa desenvolupa un paper molt important en el funcionament mecànic del material, i l'elevada porositat influencia la humitat òptima de compactació o el comportament davant la lixiviació.

Segons el seu origen, els diferents components es poden classificar en tres grans categories:

<u>Material refractari</u>: són aquells residus que gairebé no han experimentat cap modificació durant el procés d'incineració perquè no s'ha arribat a la seva temperatura de fusió, i per tant no s'han involucrat en els processos de generació d'una fosa a la cambra de combustió. Poden romandre intactes o haver sofert alguns canvis en la morfologia a causa de diversos factors: una fragmentació per impacte mecànic a les graelles o pel xoc tèrmic, o bé una fusió parcial molt incipient, però en general han experimentat poques variacions de la composició original. Dins aquesta categoria s'hi poden emmarcar tres tipologies de materials ben diferenciades: vidre residual d'origen domèstic, fragments ceràmics i àrids i components metàl·lics.

<u>Productes de fusió</u>: inclouen materials de naturalesa vítria, així com fases cristal·lines, tots generats a partir dels processos de fusió dels residus a la cambra de combustió i la posterior cristal·lització o refredament. Aquest tipus de material és l'escòria pròpiament dita.

<u>Material combustible</u>: es tracta de materials com matèria orgànica o plàstics que han resistit al procés d'incineració a causa de la combustió incompleta en alguns punts de la graella. Les zones de combustió incompleta són molt puntuals i estan associades a acumulacions compactades de residu sòlid urbà en forma d'aglomerats, al nucli dels quals pot restar material no incinerat. També poden estar relacionades amb zones on predominen residus rics en aigua.

La quantitat de cada un dels constituents depèn de la composició de l'alimentació del forn (és a dir, del residu sòlid urbà incinerat), del sistema i l'efectivitat de la combustió i de l'existència d'un subsegüent acondicionament del material previ al seu emmagatzematge i/o disposició. La proporció que s'estableix entre els constituents està condicionada, a més, per la mida de partícula considerada. Així, es poden traçar corbes de distribució de cada material en funció de la mida de gra per a cada planta incineradora. Tot i que el perfil de les corbes de distribució de cada tipologia és diferent en cada incineradora, sí que s'observen tendències generals en comú.

IV.1.3.1 Vidre d'origen domèstic

Entès com a vidre residual d'origen domèstic, utilitzat en finestres o recipients. S'anomena vidre pla i és del tipus sodiocàlcic (72 % de SiO₂, 12-14 % de Na₂O i 9-11 % de CaO). Es presenta sota l'aspecte de dues morfologies diferents (vegeu la Figura IV-5):

 Partícules planes relativament grans amb fractura concoide i les vores anguloses, tot i que estan lleugerament erosionades de manera que no tallen.

- Partícules de mida variable i morfologia irregular però clarament subarrodonides.

Les condicions d'incineració, més concretament el temps de residència a la cambra, no permeten arribar al punt de fusió de tot el vidre present al residu, de manera que algunes partícules romanen inalterades, altres adquireixen una viscositat tal que modifiquen la morfologia original i ocasionalment mostren vesícules que indiquen una fusió parcial. Un tercer grup experimentaria una fusió total i s'incorporaria al líquid generat per donar lloc als productes de fusió, tot i que alguns autors afirmen que formarien dos líquids immiscibles (Eusden et al., 1999; Krzanowski, 1998).



Figura IV-5. Aspecte de les partícules de vidre. La imatge de l'esquerra correspon al vidre de la fracció 10-12.5 mm de la mostra de Mataró del gener del 2001. Al centre i la dreta es presenten algunes partícules corresponents a la fracció 12.5-16 mm de les escòries de Tarragona del gener del 2001, que mostren les dues morfologies que adopta el vidre.

La coexistència de les dues morfologies de vidre és el símptoma d'una distribució heterogènia de les temperatures del residu sobre les graelles durant la combustió. Segons Eusden et al. (1999), la distribució de temperatures no és regular, sinó que es poden formar punts calents localitzats preferentment en les zones d'injecció d'aire i/o en altes punts localitzats a causa de l'heterogeneïtat en la composició del residu sòlid urbà. Les temperatures en aquests punts poden atènyer els 1600 °C, fet que afavoreix la fusió total del vidre domèstic. En zones de temperatures relativament més baixes, el vidre experimenta el canvi de morfologia, i als punts més freds es comporta com un material refractari.

Els dos tipus de vidre observats són presents a totes les fraccions granulomètriques però val a dir que en general el vidre arrodonit és més abundant en les fraccions fines, mentre que les plaques tendeixen a ser més grans. El predomini d'una morfologia o l'altra condicionarà en gran mesura algunes propietats físiques i mecàniques, com l'índex de plaques o la resistència a la fragmentació, com es discutirà més endavant (capítol V).

Al voltant del 75 % del vidre és transparent, gran part de la resta és verd i, en menor proporció, marró. La Figura IV-6 mostra la distribució del vidre en funció de la fracció granulomètrica, expressada com l'obertura de tamís que la reté. Al gràfic s'hi representen les escòries mostrejades durant l'any 2000, és a dir, material de totes les plantes incineradores.



Figura IV-6. Distribució del vidre segons la mida de partícula a les escòries de totes les plantes incineradores mostrejades l'any 2000.

Les diferents corbes, al marge de particularitats puntuals, posen de manifest que el vidre és un dels constituents majoritaris de les escòries. De fet, el vidre esdevé el material predominant en el rang de 5 mm a 15 mm, en detriment dels productes de fusió, excepte en les escòries de Sant Adrià i, en menor mesura, de Tarragona. La baixa proporció de vidre a les fraccions més fines es podria atribuir al comportament vers la fragmentació, generalment es trenca en trossos de mides variables però predominen les de mides intermèdies (5-16 mm).

Els paral·lelismes entre les mostres de la mateixa incineradora indiquen un cert patró constant en la distribució, com es pot veure a la Figura IV-7. En aquesta figura s'hi inclouen les dades de totes les escòries mostrejades a les incineradores de Tarragona, Mataró i Sant Adrià. Les escòries de Tarragona contenen elevades quantitats de vidre en tot el rang de mides, especialment entre els 5 mm a 12 mm de mida de partícula i en els quals la proporció de vidre està al voltant del 60 % en pes i rarament supera el 65 %. La quantitat de vidre disminueix progressivament a mesura que augmenta la mida de partícula, de manera que en partícules del voltant de 15 mm el vidre no supera el 40 % en pes. També les quantitats de vidre vidre disminueixen progressivament en les fraccions granulomètriques més fines.



Figura IV-7. Evolució temporal de la distribució del vidre segons la mida de partícula a les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià.

En les escòries de Mataró el rang de predomini del vidre s'estén fins als 15 mm i s'arriba clarament a més del 70 % en pes de vidre. La distribució és molt similar a les escòries de Tarragona, però estan més enriquides en aquest material. Cal destacar que les escòries de Mataró, de manera sistemàtica, presenten el vidre majoritàriament amb la morfologia de plaques. Aquesta particularitat no ha estat detectada a les escòries de Tarragona i Sant Adrià, en les quals totes dues morfologies tenen abundàncies més similars. Totes les corbes de distribució granulomètrica del vidre en les escòries de Sant Adrià segueixen la mateixa tendència, amb un màxim al voltant dels 5 mm i decreixent a mesura que augmenta la mida de gra. Els gràfics difereixen clarament dels corresponents a les plantes de Tarragona i Mataró, no només pel que fa a distribució del vidre (el màxim està desplaçat cap a mides més fines i comprèn rangs menors), sinó també a quantitats, ja que rarament se supera el 60 % en cap fracció granulomètrica. Ara com ara, el vidre és el constituent majoritari en moltes escòries, però s'espera que la progressiva implantació del reciclatge en origen comporti una disminució de la contribució del vidre domèstic en les escòries a llarg termini.

IV.1.3.2 Material ceràmic i àrids

Dins aquesta categoria s'hi inclouen materials d'origen divers: fragments ceràmics de rajoles o plats, porcellana, totxos, partícules arrodonides de guix, morter, formigó, roques i materials similars, d'origen domèstic (Figura IV-8). Es presenten en forma de fragments subangulosos i relativament grans, i predominen les partícules superiors a 15 mm. Generalment no han experimentat modificacions significatives durant la incineració.



Figura IV-8. Partícules incloses dins la denominació de material ceràmic i àrids. Esquerra: fracció 20-40 mm de la mostra de Tarragona (gener del 2001), es poden observar materials d'origen divers. Dreta: partícules corresponents a la fracció 16-20 mm de les escòries de Tarragona (març del 2001), separant àrids i fragments ceràmics.

Les divergències entre escòries de procedència diversa són poc significatives pel que fa a la distribució d'aquest tipus de material en funció de la mida de partícula (Figura IV-9). Totes les escòries mostren una mateixa pauta de distribució de ceràmica i àrids en funció de la granulometria: proporcions relativament constants i menors del 20 % en pes a les fraccions fines, mentre que a partir dels 10 mm les quantitats van augmentant progressivament a mesura que s'incrementa la mida de la partícula i acaben suposant un dels components

majoritaris a les fraccions més gruixudes. Aquest comportament s'atribueix a la major resistència mecànica i tèrmica del material (Chimenos et al., 1999).



Figura IV-9. Distribució del material ceràmic segons la mida de partícula a les escòries de totes les plantes incineradores mostrejades l'any 2000.

Com en el cas del vidre, tampoc no s'observa una gran variabilitat temporal d'aquesta tendència entre mostres de la mateixa procedència, especialment en el cas de les escòries de Sant Adrià, les més enriquides en material ceràmic i àrids. Les corbes de la Figura IV-10 demostren la similitud entre escòries de diferents períodes pel que fa a la distribució de ceràmica i àrids; les oscil·lacions al voltant dels 15 mm es podrien atribuir a la dificultat d'adjudicar algunes partícules a una categoria o una altra.



Figura IV-10. Evolució temporal de la distribució del material ceràmic segons la mida de partícula a les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià.

En efecte, en les fraccions més gruixudes es troben partícules mixtes, que resulten de la combinació d'un fragment ceràmic recobert parcialment o quasi totalment de material de fusió (Figura IV-11). En aquestes situacions la solució adoptada és adjudicar la partícula a la categoria corresponent al constituent majoritari.



Figura IV-11. Fragments ceràmics a l'esquerra, material de fusió a la dreta i, al centre, partícules mixtes de transició entre un tipus i l'altre. Les partícules tenen entre 25 mm i 40 mm i provenen de la mostra de Mataró recollida el novembre del 2001.

IV.1.3.3 Components metàl·lics

Els components metàl·lics es poden subdividir en dos grups diferents:

- <u>Metalls fèrrics</u>: peces d'acer i de ferro, generalment oxidades. La major part és material fèrric oxidat que conserva la seva forma preexistent. En molts casos es troben elements amb morfologies identificables com cargols, taps d'ampolles, piles o d'altres com els de la Figura IV-12 (esquerra).
- <u>Metalls no fèrrics</u>: alumini d'origen domèstic, que a nivell macroscòpic es presenta ocasionalment en forma de boles de paper d'alumini (com es veurà posteriorment, a nivell microscòpic forma gotes foses) i altres metalls com coure en forma de filaments, bronze o llautó. Altres peces metàl·liques, que generalment són petites, presenten formes arrodonides que indiquen una fusió (Figura IV-12 dreta). Aquestes peces són presumiblement de plom o zenc, els punts de fusió dels quals són relativament baixos en comparació amb la temperatura de la cambra de combustió.



Figura IV-12. Peces metàl·liques fèrriques (esquerra) i no fèrriques (dreta) corresponents a la fracció 16-20 mm de les escòries de Tarragona, mostrejades el gener del 2001.

La proporció de metalls en la majoria d'incineradores i de fraccions oscil·la entre el 3 % i el 12 % en pes, com es pot veure a la Figura IV-13, sense presentar cap correlació amb la mida de partícula. Hi ha, però, alguns casos que no s'inclouen en aquest rang de percentatges.



Figura IV-13. Distribució dels metalls segons la mida de partícula a les escòries de totes les plantes incineradores mostrejades l'any 2000.

Les escòries que presenten percentatges de partícules metàl·liques grans més elevats provenen d'aquelles plantes que no tenen electroimant per extreure la ferralla: Montcada, Girona i Malla. La mancança d'aquest dispositiu seria la responsable de la presència de grans peces metàl·liques fèrriques, que en constitueixen la major part. En general les partícules no fèrriques no adquireixen grans dimensions.

La utilització d'aquestes escòries que contenen elements amb formes molt irregulars, com moltes de les partícules metàl·liques, pot presentar algunes dificultats de compactació i dificultar l'assoliment d'una matriu densa i estable. A la planta de Girona solucionen aquesta qüestió, amb vista a l'aplicació, deixant envellir l'escòria juntament amb la ferralla durant un llarg període de temps durant el qual s'oxida i es reblaneix i així esdevé més mal·leable i compactable. El cas contrari és el material de Mataró, en el qual la presència de metalls és constant i al voltant de l'1 % en pes en totes les fraccions. Aquesta proporció extremadament baixa s'atribueix al fet que la mostra no s'ha recollit a la incineradora, sinó a la planta d'acondicionament, on s'ha fet una tria molt exhaustiva de la fase metàl·lica, no tan sols amb electroimant sinó també amb altres mètodes d'extracció de la fracció no fèrrica com corrents de Foucault (EDDY). Aquest seria un dels processos de depuració de l'escòria per transformar-la en escograva.

Les proporcions de metalls, juntament amb la matèria orgànica, han estat utilitzades com un indicatiu de la qualitat del material per descartar escòries per a la subsegüent fase de caracterització de detall. A la Figura IV-13 és palès que les escòries amb menys metalls i amb una distribució més regular d'aquests són les de Tarragona, Mataró i Sant Adrià. La resta presenten valors més elevats en algunes o totes les fraccions.

Al gràfic central de la Figura IV-14 es pot comprovar que, efectivament, les escòries de Mataró contenen proporcions molt baixes de metalls (excepte petits augments puntuals en alguna fracció que no superen el 7 % en pes de components metàl·lics, possiblement deguts a la mateixa heterogeneïtat del material). No es detecta cap tendència general vàlida per a

totes les mostres de Mataró; això fa pensar que els mecanismes d'extracció de metalls són força eficients per a totes les mides de partícula i no tan sols les més grosses, que serien *a priori* les més fàcils d'extreure.



Figura IV-14. Evolució temporal de la distribució dels metalls segons la mida de partícula a les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià.

En contraposició a les escòries de Mataró, les de Tarragona i Sant Adrià contenen més components metàl·lics. És important veure l'evolució de les escòries de Tarragona mitjançant les corbes de distribució granulomètrica dels metalls (Figura IV-14, esquerra), ja que es pot detectar l'entrada en funcionament de la planta d'acondicionament (VECSA). Les mostres anteriors a la construcció de la planta, T2000 i TG (gener del 2001), indiquen la presència de components metàl·lics en una o en diverses fraccions. La corba corresponent a la mostra del març del 2001 és clarament més baixa que les dues anteriors, i marca l'inici del processament de l'escòria. Juntament amb la mostra del juliol del 2001, amb valors d'entre l'1.0 % i el 4.4 %, avalen el bon funcionament de la planta d'acondicionament d'escòria per donar lloc a escograva. La planta de Sant Adrià, com que només disposa d'electroimant, genera escòries amb un contingut de components metàl·lics més elevat.

A grans trets, les fraccions més fines (<4 mm) i les més grosses (>16 mm) contenen més ferro i les mides intermèdies estan més enriquides en metalls no fèrrics. Els més abundants, plom i zenc, han experimentat una fusió que els subdivideix en forma de gotes; el coure té una temperatura de fusió molt més alta que la de la cambra de combustió, però per la seva morfologia en forma de feixos de filaments no assoleix grans dimensions, així com altres metalls que no han experimentat una fusió. Aquesta distribució s'ha observat a totes les mostres d'escòries de Tarragona i Mataró, mentre que a les de Sant Adrià la proporció de partícules fèrriques és superior en les mides intermèdies, ja que no han estat extretes.

IV.1.3.4 Material combustible

Dins aquesta tipologia s'hi inclouen materials diversos com per exemple fragments ossis, pinyols, closques, fusta, paper, fibres sintètiques, cotó i plàstic (Figura IV-15). Algunes peces

estan cremades (carbonissa), altres estan pràcticament intactes. Cal destacar la baixa proporció de plàstic i que tot el paper trobat és de diari.



Figura IV-15. Material combustible de la fracció 5-10 mm de la mostra de Mataró del novembre del 2001 (esquerra) i de la mateixa fracció però de Tarragona del gener del 2001 (dreta), separat en tres grups: ossos cremats, ossos sense cremar i paper.

En general, les quantitats de material combustible es mantenen estables a nivells baixos (Figura IV-16). Es detecta un clar enriquiment a la fracció més fina analitzada, la de 2 mm a 5 mm. S'observen nivells molt alts a les escòries fresques de Malla, superiors al 2.5 % en pes en totes les fraccions granulomètriques estudiades. La mostra envellida de Malla té menys quantitat de material combustible però encara és considerable, ja que és superior a l'1 % a totes les fraccions. També les mostres de Montcada en tenen continguts significatius, mentre la resta d'escòries en tenen continguts menors a l'1 %. Hi ha una certa variabilitat en la naturalesa dels materials que conformen aquesta tipologia: a les fraccions més fines hi predominen els fragments ossis, mentre que en mides de partícula més grosses són més habituals les boles de paper i plàstics. Cal destacar que al gràfic no s'hi inclouen les escòries de Vielha, tot i que de ben segur superarien amb escreix totes les corbes representades a la Figura IV-16.



Figura IV-16. Distribució del material combustible segons la mida de partícula a les escòries de totes les plantes incineradores mostrejades l'any 2000.

El contingut en material combustible també ha estat un criteri de selecció de les millors plantes incineradores quant a la qualitat dels seus subproductes. Com en el cas dels components metàl·lics, les corbes més baixes corresponen a les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià; la resta té continguts considerables de material combustible, especialment a les fraccions més fines, enriquides en fragments ossis.

L'estudi de la variabilitat de la quantitat de material combustible demostra que l'eficiència de la combustió és relativament variable, així com ho són les corbes corresponents a mostres pertanyents a la mateixa planta incineradora però de períodes de temps diferents (Figura IV-17).



Figura IV-17. Evolució temporal de la distribució de la matèria combustible segons la mida de partícula a les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià.

A Tarragona els valors són força baixos en les fraccions de mida intermèdia, especialment en les mostres del 2001, però augmenten en les fraccions més fines. També s'ha detectat un lleuger increment en les fraccions més grosses en dues mostres. Una tendència similar s'ha observat també a les mostres de Mataró, però aquestes estan més enriquides en partícules fines de matèria orgànica, que sobrepassen l'1 % en totes les escòries. Els continguts tendeixen a disminuir a mesura que augmenta la mida de partícula, però ocasionalment tornen a augmentar en les mides grosses. La mostra de Mataró corresponent al mes de març està particularment enriquida en matèria orgànica respecte a la resta.

Per la seva naturalesa, es tracta d'un material degradable i que pot experimentar variacions de volum importants. Cal dir que és un constituent molt minoritari en pes però no tant en volum, ja que es tracta de materials poc densos. Aquestes consideracions són importants de cara als aspectes de durabilitat i, per tant, cal mantenir les proporcions de matèria orgànica i similars en valors tan baixos com sigui possible.

IV.1.3.5 Productes de fusió

Aquest material té origen en la fusió de part del residu sòlid urbà a la cambra de combustió, que dóna lloc a un líquid a partir del qual cristal·litzen alguns minerals, tot i que el refredament ràpid a què se sotmet tendeix a produir material de naturalesa vítria i amorfa. El

procés de formació és anàleg al de les roques volcàniques, així com les textures resultants, de les quals destaca la textura vesicular. Es tracta de cavitats de dimensions mil·limètriques i de formes esfèriques o ovoides formades per l'expulsió dels gasos durant el refredament. Cal destacar que aquest vidre és totalment opac.

La Figura IV-18 mostra algunes partícules generades a partir de la fosa. La imatge de l'esquerra mostra l'aspecte general dels productes de fusió de la fracció granulomètrica 10-20 mm. El material acostuma a presentar-se amb colors foscos. La imatge del centre recull partícules fragmentades; s'observa que la coloració a l'interior és més intensa, arribant al negre; molts dels grans presenten textures de desgasificació (vesícules). Malgrat l'aparença de material de naturalesa completament vítria, algunes partícules mostren grans cristalls englobats en una matriu opaca (Figura IV-18, dreta), la qual cosa indica que s'ha produït una certa cristal·lització de fases a partir de la fosa i que els productes de fusió contenen espècies cristal·lines.



Figura IV-18. Productes de fusió: esquerra, partícules de la fracció 10-20 mm de Tarragona, març del 2001. Centre i dreta, partícules de Mataró, gener del 2001, de mida original >22.4 mm però fragmentades per observar l'aspecte interior.

De fet, es poden observar tant grans compactes sense cap cavitat com partícules extremadament poroses. Entre els dos casos oposats apareix tota la gradació de porositat. La imatge central és un exemple de productes de fusió amb poques vesícules i aïllades. La imatge de la dreta mostra molta més porositat fruit de la intersecció de moltes cavitats. Es manté, però, el color negre característic.

Aquest tipus de material és l'escòria pròpiament dita, molt diferent de la resta de constituents no tan sols des del punt de vista composicional i mineralògic, sinó també físic. Les textures de desgasificació confereixen al material escoriaci una baixa densitat de partícules, elevada porositat i grans capacitats d'absorció d'aigua, així com una major superfície específica, disponible per a reaccions químiques i per als fenòmens de lixiviació. Aquesta elevada rugositat pot desenvolupar una funció anàloga a la de les cares de fractura d'un àrid de matxuqueig en el comportament mecànic de les escòries compactades, com s'exposarà al capítol V.

En general, la morfologia de les partícules de material de fusió és arrodonida o subarrodonida i constitueixen partícules independents. Val a dir, però, que les fraccions granulomètriques superiors als 15 mm adopten morfologies més irregulars perquè engloben fragments d'altres constituents no assimilats. Així, es troben, per exemple, trossos de vidre, de ferralla o de ceràmica (aquest darrer cas és el més freqüent) incorporats a una massa de material fosc porós no diferenciable.

Els productes de fusió són més abundants a les fraccions inferiors a 10 mm (Figura IV-19), i constitueixen el component majoritari en la fracció de 2 a 5 mm en totes les mostres. A mesura que augmenta la mida de gra, es produeix una davallada en el pes de productes de fusió, més o menys significativa en funció de la procedència de les escòries. Així, a les escòries de Girona i, no tant, a les de Montcada i la mostra fresca de Malla, les quantitats disminueixen més d'un 20 %. Aquesta davallada es produeix associada a l'augment del vidre domèstic residual, excepte en el cas de Malla, en què es relaciona amb un augment del material combustible.



Figura IV-19. Distribució dels productes de fusió segons la mida de partícula a les escòries de totes les plantes incineradores mostrejades l'any 2000.

La Figura IV-20 mostra la poca variabilitat en el contingut de productes de fusió, especialment en el cas de les escòries de Tarragona i Mataró. A més d'un clar predomini a les fraccions fines, les proporcions es mantenen entre el 20 % i el 40% en mides intermèdies, excepte casos puntuals.



Figura IV-20. Evolució temporal de la distribució dels productes de fusió segons la mida de partícula a les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià.

Speiser et al. (2000) i Eusden et al. (1999) diferencien dues tipologies de productes de fusió de composició química diferent, generats a partir de foses totalment independents. Els productes d'aquestes foses s'haurien format a partir de líquids immiscibles a causa de les seves propietats físiques i químiques i són els següents:

- Vidres anomenats *isòtrops*, molt rics en sílice, transparents o lleugerament acolorits.
- Vidres anomenats opacs, molt rics en ferro i foscos.

A la pràctica és molt difícil discernir entre el vidre isòtrop i el vidre residual d'origen domèstic, ja que les composicions químiques i els colors són similars, de manera que tots dos elements s'han estudiat conjuntament. La separació del vidre opac, en canvi, és molt més senzilla a partir de la coloració fosca.

IV.1.3.6 Proporcions dels constituents a la fracció >2 mm

Un cop quantificades les proporcions de cada constituent en les diverses fraccions granulomètriques, convé integrar totes les dades amb l'objectiu de conèixer l'abundància relativa de cada material en el total d'escòria. Malgrat tot, com ja s'ha justificat anteriorment, la quantificació per sota dels 2 mm presenta moltes dificultats. Per aquest motiu només es té informació de les escòries compreses en el rang de 2 mm a 40 mm. La informació és, doncs, parcial, ja que correspon només a una proporció d'entre el 52 % i el 64 % del total.

La Figura IV-21 presenta les dades integrades de la granulometria i la distribució dels constituents a les escòries de les plantes de Girona, Malla i Montcada. El gràfic de l'esquerra mostra l'abundància relativa de cada tipus de material en les diverses fraccions granulomètriques >2.5 mm, que representen el 55 % en pes del total d'escòria (valor mitjà). El gràfic de la dreta indica com es reparteix aquest 55 % en els cinc constituents.



Figura IV-21. Valors mitjans d'abundància relativa dels cinc constituents a la fracció >2.5 mm de les escòries de les plantes incineradores de Montcada, Malla i Girona, mostrejades l'any 2000.

És palès el predomini del vidre, que en constitueix prop de la meitat, i l'altra meitat es distribueix de manera desigual en els altres quatre tipus de material. Els productes de fusió suposen el 15 % (del 55 % inicial) i són el següent material per ordre d'abundància, seguit pel material ceràmic, amb un 9 %, les partícules metàl·liques, amb un 5 %, i finalment el material combustible, amb un 1.2 %, tots els percentatges en pes.

Les dades d'aquestes plantes incineradores no difereixen significativament de les de Tarragona, Mataró i Sant Adrià, presentades separadament a la Figura IV-22. Un cop integrades les dades de la granulometria i els constituents, es pot confirmar el predomini del vidre, especialment en les escòries de Mataró, en les quals constitueix més de la meitat de la fracció >2 mm. En les escòries de Tarragona i Sant Adrià la proporció de vidre és també propera a la meitat. El següent constituent per ordre d'abundància són els productes de fusió, que en tots els casos suposen més del 25 % en pes de la fracció >2 mm de l'escòria; són particularment abundants a les escòries de Tarragona. El tercer material més important és el material ceràmic i àrids, que constitueixen al voltant d'una cinquena part de l'escòria >2 mm i predominen especialment a les fraccions més gruixudes de les escòries.

A continuació se situa el metall, en proporcions bastant més baixes. S'observa que les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià presenten continguts de metalls menors que el valor mitjà de les escòries de les plantes de Montcada, Girona i Malla, del 5 %. Aquesta diferència és particularment significativa en les escòries de Mataró, cosa que evidencia l'existència d'un acondicionament posterior. Les escòries de Sant Adrià tenen un percentatge lleugerament superior, però encara lluny del 5 % de les plantes de Montcada, Malla i Girona. Finalment, el constituent menys important des del punt de vista quantitatiu és el material combustible. A grans trets, el material de les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià conté menys material combustible, <1 % en tots els casos.



Figura IV-22. Valors mitjans d'abundància relativa dels 5 constituents a la fracció >2 mm de les escòries de les plantes incineradores de Tarragona, Mataró i Sant Adrià, mostrejades l'any 2001.

Tot i que les escòries són una mescla variable de materials de naturalesa diferent, el vidre domèstic, juntament amb els productes de fusió, conformen entre el 72 % i el 83 % en pes del total d'escòria >2 mm. Malgrat les procedències diverses, la variabilitat en les proporcions de cada constituent és relativament limitada i l'ordre d'abundància dels materials es manté.

IV.1.4 ESTUDI QUALITATIU DE LES FRACCIONS FINES

L'estudi de les fraccions inferiors als 0.32 mm al microscopi electrònic amb analitzador puntual EDS confirma l'existència dels constituents abans esmentats i alhora demostra que hi ha altres constituents no visibles a simple vista: es tracta essencialment de productes secundaris, alguns dels quals tampoc no han estat detectats mitjançant la difracció de raigs X. A continuació s'exposen les característiques de les partícules més abundants i els elements que les constitueixen a fi de proporcionar un recull dels tipus més importants, el seu aspecte i la seva composició. El carboni apareix en cursiva per indicar que la tècnica emprada no en permet la detecció, però se'n sospita la seva presència.

El vidre residual detectat, amb arestes definides, morfologia angulosa i fractura concoïdal (Figura IV-23), es troba en proporcions molt baixes.



Figura IV-23. Partícules de vidre domèstic (esquerra, escòria de Mataró; centre, Girona fresca; dreta, Sant Adrià fresca).

Els fragments ceràmics, amb l'aspecte de partícules anguloses i amb cares planes (Figura IV-24) i riques en Si, Al, K, Na, Fe i Mg, apareixen només de manera molt esporàdica. Aquesta observació, juntament amb la del vidre residual, és coherent amb les tendències generals establertes a partir del material superior als 2 mm.



Figura IV-24. Fragments ceràmics (esquerra, escòria de Montcada fresca; dreta, Girona fresca).

També és poc habitual la presència de matèria orgànica i material combustible en general. El material més freqüent dins aquesta tipologia són els fragments ossis (Figura IV-25, esquerra), identificables per una porositat característica, així com per la seva composició constituïda de Ca i P. De tota manera, també s'han detectat altres materials orgànics com algun tipus de plàstic (Figura IV-25, centre) o restes vegetals (dreta); la identificació es realitza bàsicament a partir de la morfologia i de l'absència de Si, Ca, Al, P, Cl, Na, K o Mg als espectres de la sonda EDS. L'eficiència de la combustió també es detecta per la quantitat de filaments, que són més abundants a les escòries de combustió més imperfecta com les de Malla.



Figura IV-25. Material combustible (esquerra, escòria de Montcada envellida; centre, Malla fresca; dreta, Girona fresca).

El ferro és el metall més abundant i es troba generalment constituint partícules independents. S'han localitzat diverses peces fèrriques poligonals amb un aspecte que no indica cap fusió, fet d'altra banda previsible ja que la temperatura de fusió del ferro està al voltant dels 1500 °C, però no es poden descartar punts calents localitzats a la cambra de combustió que arribin a aquestes temperatures. La imatge esquerra de la Figura IV-26 en mostra un exemple: es tracta d'una peça prismàtica que conserva l'estructura preexistent després de la combustió (s'observa el creixement de cristalls aciculars a la superfície). La imatge del centre presenta partícules amb un aspecte botrioïdal. Malgrat que l'espectre de la sonda només evidencia la presència del ferro, es podria tractar de goethita, que sovint forma aquest tipus d'estructures. La segona imatge començant per la dreta correspon a una partícula constituïda per ferro majoritàriament i vanadi, i la seva morfologia suggereix una fusió. Això també ho podria indicar la partícula de la dreta, que només conté ferro, tot i que l'aspecte també podria ser producte de l'alteració, ja que es tracta d'escòries envellides.



Figura IV-26. Partícules fèrriques. Les dues imatges de l'esquerra corresponen a partícules de les escòries de Tarragona, i les de la dreta provenen d'escòries envellides de Malla.

Pel que fa als altres metalls, la majoria conserven el seu aspecte original. Així, el tipus de partícula més abundant té formes geomètriques i cares planes, com les tres imatges de la Figura IV-27. Malgrat la mida de les peces mostrades, la major part de les partícules són menors de 15 µm. Les composicions determinades indiquen que els metalls predominants són –a més del ferro– zenc, plom i en menor mesura coure, estany, níquel i crom.



Figura IV-27. Diverses partícules metàl·liques; d'esquerra a dreta: níquel + crom (escòria de Mataró), plom (Montcada fresca) i zenc (Sant Adrià fresca).

Hi ha, però, alguns metalls que han experimentat una fusió a la cambra de combustió i romanen com a partícules independents en lloc d'incorporar-se a la fosa. Així, s'observen microtextures cristal·lines dendrítiques com les que es mostren a la Figura IV-28 i similars a les detectades en partícules de ferro.



Figura IV-28. D'esquerra a dreta: plom (escòria de Girona, fresca) i zinc (Malla envellida).

Cal remarcar una certa abundància d'alumini formant partícules independents, recobriments d'altres partícules o bé gotes foses, com es pot observar a la Figura IV-29, que il·lustra els diferents hàbits en què es troba. A escala macroscòpica, però, es troba en forma de boles de paper d'alumini arrugat, com ja s'ha vist anteriorment.



Figura IV-29. D'esquerra a dreta: làmina d'alumini recobrint un fragment de vidre residual (escòria de Tarragona); gotes d'alumini fos de l'escòria envellida de Malla; partícules d'alumini de les escòries de Sant Adrià fresques.

S'han detectat partícules que a primera vista tenen aspecte de productes de fusió, amb una microtextura porosa amb vesícules arrodonides, però la seva composició indica que són molt riques en silici, pròximes a la composició química del vidre domèstic. Constitueixen un exemple del material que Eusden et al. (1999) identifiquen com a *vidre isòtrop* (Figura IV-30).



Figura IV-30. Partícules riques en sílice (esquerra, escòria de Tarragona; centre, Montcada envellida; dreta, Sant Adrià fresca).

Les fraccions més fines de les escòries, com es veurà a l'apartat de la composició química, estan molt enriquides en calci. El predomini d'aquest element respecte als altres es reflecteix en la composició de moltes partícules en les quals és el principal element. Alguns exemples es recullen a la Figura IV-31. Totes les imatges corresponen a partícules que es caracteritzen pel fet de tenir molt Ca, ocasionalment amb quantitats menors de Si, Al, S, K, Cl, Fe, Mg i Ti. Aquestes fases càlciques poden ser calç, portlandita o calcita. Les textures són molt variables: les de la part superior són molt més rugoses i amb una porositat més elevada; les inferiors tenen una aparença més compacta.



Figura IV-31. Partícules molt riques en calci. Part superior i d'esquerra a dreta: escòria de Montcada fresca; Montcada envellida al centre i dreta. Part inferior: escòries de Tarragona, Malla fresca i Girona envellida.

L'estudi a escala microscòpica permet diferenciar una altra tipologia de constituent de les escòries que en la separació dels materials a escala macroscòpica no s'havia detectat: espècies d'alteració o neoformació durant l'emmagatzematge de les escòries o, fins i tot, d'aparició tot just s'ha realitzat el refredament. Les escòries fresques són molt reactives i ràpidament es generen fases minerals secundàries.

Una de les noves espècies més importants des del punt de vista de l'aplicació és l'ettringita. El seu hàbit cristal·lí són cristalls aciculars gruixuts i curts (Figura IV-32), sovint adherits a la superfície d'altres partícules sense cap orientació preferent i ocasionalment formant agregats cristal·lins exclusivament d'agulles. La identificació s'ha realitzat a partir de l'hàbit cristal·lí, així com per la composició proporcionada per la sonda EDS, que indica un alt contingut de Ca seguit de S i Al, i rarament poden contenir petites impureses de Si. Els aspectes mineralògics i les conseqüències que la seva formació pot tenir s'exposen més endavant.



Figura IV-32. Exemples d'ettringita. Esquerra, escòria envellida de Sant Adrià; les altres són de Tarragona.

Però l'ettringita no és l'única fase d'alteració de les escòries, ja que hi ha altres productes, petits cristalls que han precipitat sobre la superfície d'altres partícules més grans i poden arribar a entapissar-les completament; algunes vegades són recobriments heterogenis, on coexisteixen espècies diferents amb hàbits diversos, com agulles o làmines (Figura IV-33). El tipus més habitual són làmines, algunes amb les vores arrodonides i d'altres poligonals, disposades aïllades o en feixos. Aquestes espècies tenen composicions químiques variables, estan molt enriquides en calci i han estat identificades via microscopi electrònic com a "fases hidratades de calci" per Speiser et al. (2000), que tampoc no n'han pogut constatar l'existència mitjançant la difracció de raigs X. En general la composició química global conté molt Ca, juntament amb quantitats inferiors de Si i Al. En menor quantitat hi ha S i Cl, i eventualment traces d'altres elements com Na, K, Mg o Fe. Sembla que aquestes fases contenen traces d'altres elements en funció de la composició química de la partícula sobre la qual es desenvolupen, és a dir, de la qual constitueixen el producte d'alteració. Al marge dels exemples exposats a la figura, s'observa el desenvolupament d'aquest tipus de cristalls sobre la superfície d'una gran proporció de les partícules presents, com es pot veure a les figures anteriors.



Figura IV-33. Diversos tipus de "fases hidratades de calci". Esquerra: Malla fresca; centre: Tarragona; dreta: Montcada envellida.

L'observació d'aquestes fases d'alteració tant en escòries fresques com en envellides indica una gran reactivitat d'escòries fresques, la qual cosa desencadena la generació de noves fases amb rapidesa. Tanmateix, hi ha espècies exclusives de les escòries fresques com les que es presenten a la Figura IV-34. La fotografia de l'esquerra mostra un cristall d'halita d'uns 30 µm juntament amb d'altres de més petits; cristalls d'aquesta magnitud només s'han observat a les escòries de Sant Adrià, on el temperament es realitza amb aigua de mar. La gran solubilitat de l'halita fa que durant l'envelliment de les escòries, sotmeses al rentat de les aigües de pluja, sigui ràpidament mobilitzada. D'altra banda, s'han detectat petits glòbuls (imatges del centre) adherits a la superfície d'algunes partícules d'escòries fresques: possiblement es tracta de calç. També la portlandita (dreta) és un producte exclusiu de les mostres no madurades, tot i que és una fase neomòrfica, ja que es forma per la hidratació de la calç. S'han observat alguns cristalls hexagonals a les escòries fresques que desapareixen a les envellides.



Figura IV-34. Espècies característiques d'escòries no madurades. Totes les imatges corresponen a les escòries fresques de Sant Adrià, excepte la segona començant per l'esquerra, de Montcada.

Durant el procés de maduració tenen lloc diverses reaccions, algunes de les quals eliminen les espècies de la Figura IV-34 i les reemplacen per noves espècies. La calç s'hidrata ràpidament per donar lloc a portlandita, que al llarg del temps experimenta un procés de carbonatació per donar lloc a calcita (Figura IV-35, esquerra). Els sulfats càlcics són també un producte comú a les fraccions fines, i són un dels reactius que donen lloc a l'ettringita; alguns cristalls es poden veure a la foto central de la Figura IV-35. La imatge de la dreta mostra cristalls de ZnCl₂, que possiblement provenen de cendres volants.



Figura IV-35. Exemples d'algunes sals. D'esquerra a dreta, escòries envellides de Sant Adrià, escòries fresques de Sant Adrià i escòries envellides de Montcada.

IV.1.5 DENSITATS DE LES ESCÒRIES

La determinació de les densitats de les partícules es duu a terme –per duplicat– sobre la fracció <5 mm (sorra) i la fracció >5 mm (grava) de manera independent, per qüestions metodològiques i de procediment d'assaig. Gràcies a aquesta separació s'ha pogut constatar les grans diferències que hi ha entre ambdues fraccions granulomètriques pel que fa a densitats, capacitats d'absorció d'aigua i porositat connectada a l'exterior.

Com ja s'ha exposat al capítol III, la nomenclatura utilitzada arreu per als diferents paràmetres que avaluen la densitat és variada i pot donar lloc a confusions entre els termes *densitat real* i *densitat aparent*. Aquest fet no té excessiva transcendència en els àrids més comuns, ja que les divergències entre ambdues densitats són poc importants, però en el cas de les escòries (i altres subproductes com els àrids reciclats) les diferències poden ser molt significatives, com es veurà més endavant. Per aquest motiu cal diferenciar clarament els tres paràmetres de densitat. La nomenclatura proposada a la nova norma UNE-EN 1097-6 té l'avantatge de ser més precisa, motiu pel qual s'ha decidit utilitzar-la.

La Figura IV-36 és un esquema d'una partícula d'escòria molt porosa, de color fosc i delimitada per una línia negra contínua. Aquesta línia inclou la part sòlida de la partícula, de manera que es pot definir la seva massa, M_S , i el volum que ocupa el sòlid, V_S . En blanc es representen porus interiors aïllats i en color gris els buits accessibles a l'exterior. El volum total de la partícula, V_T , és la suma del volum que ocupa el sòlid (V_S) que a més engloba els buits aïllats, i el volum que ocupen els buits connectats a l'exterior, V_H . V_T és, doncs, la circumferència dibuixada en traç puntejat. La massa total de la partícula és la massa del sòlid, M_S .

L'assaig de densitats permet quantificar la massa del sòlid, el volum del sòlid, el volum total i el volum dels buits connectats a l'exterior, però no es contemplen els buits interiors. Per a quantificar el volum dels buits interiors hi ha altres procediments específics més complexes.



Figura IV-36. Esquema d'una partícula (color fosc) amb porositat.

<u>La densitat de partícules assecades a l'estufa</u> (ρ_s) és la relació entre la massa d'una mostra d'àrid assecada a l'estufa i el volum que ocupa en aigua, incloent-hi els buits interiors estancs i els buits accessibles a l'aigua (UNE-EN 1097-6). Es tracta, doncs, de la relació entre la massa de les partícules i el volum total, expressat amb la circumferència discontínua a la Figura IV-34. Generalment és la que s'utilitza per dosificar àrids per a formigó o mescles bituminoses.

<u>La densitat de partícules amb saturació i assecat de la superfície</u> (ρ_{ssd}) es defineix com la relació entre la massa combinada de la partícula i la massa de l'aigua continguda als porus accessibles, i el volum que ocupa la mostra en aigua, incloent-hi els buits interiors estancs i els buits accessibles a l'aigua. S'utilitza aquesta densitat quan el material està humit.

<u>La densitat de partícules aparent</u> (ρ_{ap}) és la relació entre la massa de l'àrid seca a l'estufa i el volum que ocupa en aigua, incloent-hi els buits interiors estancs i excloent-ne els buits accessibles a l'aigua.

Cal esmentar que després de la saturació reglamentària durant 24 hores s'ha extret de la mostra aquelles partícules que suren en aigua per no pertorbar els resultats, atès que aquestes partícules (generalment de naturalesa orgànica) pesen en sec i absorbeixen aigua, però no pesen un cop submergides.

IV.1.5.1 Densitats de les fraccions sorra i grava de les escòries

Els valors obtinguts a partir de les deu mostres d'escòries de què es disposa (tres de Tarragona, quatre de Mataró, tres de Sant Adrià, mostrejades l'any 2001) per a cada tipus de densitat es presenten resumits a la Taula IV-2.

	FRACCIÓ <5 mm			FRACCIÓ >5 mm		
	ρ _s	ρ _{ssd}	ρ _{ap}	ρ _s	ρ _{ssd}	ρ _{ap}
rang	1.82-2.18	2.09-2.35	2.50-2.69	2.16-2.34	2.29-2.41	2.39-2.52
mitjana	1.97	2.22	2.61	2.25	2.34	2.47
σ	0.12	0.08	0.06	0.05	0.04	0.04

Taula IV-2. Densitats de les escòries (Mg/m³). ρ_s : densitat de partícules assecades a l'estufa; ρ_{ssd} : densitat de partícules amb saturació i assecat de la superfície; ρ_{ap} : densitat de partícules aparent; σ : desviació estàndard.

Addicionalment s'han representat les dades en forma de diagrames de caixa (Figura IV-37). Aquest tipus de representació gràfica permet obtenir informació sobre la distribució de les dades, determinar si hi ha simetria, veure el grau de variabilitat existent i, finalment, detectar mostres que surten del rang (els anomenats *outliers*). Els límits inferiors i superiors de la caixa corresponen al primer i tercer quartil, respectivament. La línia central expressa la mediana (segon quartil). Les línies de l'exterior de la caixa assenyalen el valor màxim i el mínim, excepte quan hi ha *outliers*; en aquests casos les línies arriben als valors adjacents a les fronteres interiors, que es calculen com a Q1 - 1.5 RIQ i Q3 + 1.5 RIQ, on Q1 i Q3 són el primer i tercer quartils i RIQ és el rang interquartílic. Les fronteres exteriors es defineixen com a Q1 - 3 RIQ i Q3 + 3 RIQ. Quan un valor està més enllà de les fronteres exteriors es denomina *extrem*, altrament és un valor atípic.



Figura IV-37. Distribució de les densitats de partícules assecades a l'estufa (esquerra), densitat de partícules amb saturació i assecat de la superfície (centre) i densitat de partícules aparent de les escòries (dreta).

La Figura IV-37 demostra que les densitats de la fracció >5 mm són molt semblants malgrat incloure escòries d'incineradores i períodes de temps diferents, ja que els valors tenen una dispersió molt baixa. Quant a la fracció fina, la variabilitat és superior, especialment en el cas de la densitat de les partícules assecades a l'estufa. En tot cas, per a les dues fraccions considerades s'observa una mateixa tendència: la dispersió de les dades experimenta una disminució, des de ρ_s , en la qual és màxima, fins a ρ_{ap} , en la qual és mínima. Aquest comportament indica que la variabilitat rau en oscil·lacions de la proporció de buits connectats a l'exterior, més que no pas en la composició del material.

La ρ_s de les escòries és força diferent segons si es tracta de la fracció sorra o la fracció grava, com es pot veure a l'esquerra del diagrama de la Figura IV-37. S'observa que la fracció >5 mm, amb valors de 2.16 a 2.34 Mg/m³, és més densa que la fracció fina (amb densitats d'1.82 a 2.18 Mg/m³), com indica el desplaçament de 0.20 d'una mediana respecte a l'altra. Aquesta major densitat es pot atribuir a una menor porositat dels materials que constitueixen aquesta fracció. També cal destacar l'amplitud de la densitat de la fracció fina. Aquesta característica indica que la fracció sorra de les escòries té graus de porositat variables, és a dir, que el material d'aquesta fracció és força heterogeni quant a porositat en comparació amb el material >5 mm. Destaquen alguns valors alts anòmals, com es pot deduir a partir de l'asimetria del rang interquartílic, el màxim, el mínim i la mediana.

Aquesta dispersió no s'observa a les caixes corresponents a la ρ_{ssd} , ja que la dispersió dels valors de les densitats és més petita. Els valors augmenten respecte als de la ρ_s i es redueix la separació entre la fracció sorra i la fracció grava, malgrat que els d'aquesta darrera continuen sent superiors.

En el cas de la ρ_{ap} , s'intercanvien les tendències i la grava, amb densitats de 2.45-2.52 Mg/m³, és mes lleugera que la sorra, amb un rang d'entre 2.50 Mg/m³ i 2.69 Mg/m³. Aquesta variació es pot atribuir a dos factors: principalment, la diferent naturalesa del sòlid (composicions químiques i mineralògiques més denses), i possiblement menor quantitat de buits interiors estancs en comparació amb el material >5 mm.

En vista de la magnitud del desplaçament de les caixes corresponents a ρ_s i ρ_{ap} (la mediana s'arriba a desplaçar fins a 0.60 Mg/m³), es pot deduir que la fracció fina té molts més buits accessibles que la grava. Es tracta, per tant, d'un material amb un elevat nivell de porositat i per tant amb una gran superfície específica. La diferència de valors en el cas de la fracció >5 mm és més ajustada, cosa que deixa entreveure una porositat més baixa.

Aquestes dades posen de manifest una gran similitud amb els àrids reciclats, tant pel que fa als valors de les densitats com a les divergències entre les dues fraccions granulomètriques, segons els valors recollits per l'ITEC (1995). Les dades de la fracció <5 mm són d'1.4-1.9 Mg/m³ per a ρ_s i de 2.6 Mg/m³ per a ρ_{ap} , i per a la fracció > 5 mm els valors són de 2.2-2.3 Mg/m³ per a ρ_s i 2.5-2.65 Mg/m³ per a ρ_{ap} . No obstant això, no són equiparables a l'àrid siderúrgic, que té densitats clarament superiors a 3.00 Mg/m³ (Amaral, 1999; Antomil, 2000).

IV.1.5.2 Densitat dels productes de fusió

Tot i que no s'ha dut a terme l'assaig de densitats per a cada un dels constituents de les escòries de manera independent, s'ha pogut avaluar qualitativament la densitat dels

productes de fusió. A primera vista tenen l'aparença de materials força lleugers gràcies a una textura vesicular que els confereix una gran porositat, i en definitiva, una ρ_s baixa.

Per a l'estudi de la composició química i mineralògica d'aquesta tipologia de material, s'ha extret del total de l'escòria per analitzar-la separadament. La preparació de la mostra requereix una trituració del material per polvoritzar-lo i reduir-lo a mides de partícula <100 µm. Ha estat en aquest estat pulverulent en el qual s'ha pogut constatar que els productes de fusió són bastant més densos que l'escòria tot-u, per comparació de volums iguals de mostra triturada. En un recipient de volum conegut s'ha introduït mostra de productes de fusió i mostra d'escòries tot-u finament triturades, i se n'ha determinat la densitat sense compactar. Els valors obtinguts no tenen cap sentit de manera independent, però la relació entre si dóna una informació valuosa i és en certa manera una mesura comparativa de la densitat absoluta de dues substàncies que ocupen el mateix volum, atès que la mòlta ha eliminat tant els buits accessibles com els buits estancs. L'experiment ha demostrat que els productes de fusió són d'1.2 a 1.3 cops més densos que l'escòria (que també conté productes de fusió, barrejats amb altres constituents).

Tot i que aquesta informació no és precisa, justificaria que la fracció fina presenti densitats aparents més elevades que la fracció grossa. Segons s'ha determinat en l'estudi de la distribució de constituents en funció de la mida de partícula, els productes de fusió són un dels components majoritaris; d'això es dedueix que és el material que confereix ρ_s baixes i ρ_{ap} altes a la fracció <5 mm. D'altra banda, la seva composició química molt enriquida en ferro també confirma que es tracta d'un component més pesant que la resta de constituents majoritaris, el vidre residual i els fragments ceràmics. En la grava també hi ha metalls, però no són en una matriu porosa sinó en partícules metàl·liques, en forma elemental i sense porus (i per tant amb una ρ_s més elevada).

IV.1.5.3 Variabilitat temporal de les densitats de les escòries

La Figura IV-38 mostra l'evolució temporal de les tres densitats en escòries de les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià. Malgrat que el registre de dades no és gaire extens, sí que s'observa que els rangs de variació entre mostres de la mateixa planta i períodes diferents són més amplis en la fracció fina, fet que confirma la dispersió detectada a la Figura IV-37 i exposada anteriorment. La grava, en canvi, presenta valors molt similars, tan sols petites oscil·lacions pròpies de l'heterogeneïtat d'un residu. També es confirma la major dispersió en les dades corresponents a la ρ_s que disminueixen en les altres dues densitats.

No es pot establir cap tendència general en l'evolució dels valors de les densitats. En molts casos les línies d'evolució de les densitats en les dues fraccions són paral·leles, cosa que indica canvis globals d'aquesta característica en tota l'escòria associats a algun esdeveniment en el procés d'incineració. Altres vegades en què les oscil·lacions de la densitat d'una fracció



no tenen la mateixa resposta a l'altra fracció es poden atribuir a heterogeneïtats més puntuals.



Segons es pot veure a la Figura IV-38, a primera vista la fracció fina de les escòries de Sant Adrià sembla més densa, la de Tarragona és la menys densa i la de Mataró és un cas intermedi. Aquesta afirmació és vàlida, però cal tenir en compte que la separació entre línies, de fet, està reflectint diferents graus de porositat, més que no pas materials de naturalesa diferent, ja que les tres línies s'ajunten al gràfic de la densitat aparent. Per tant, aquest comportament respon al fet de tractar-se de materials amb composicions molt semblants, amb la consegüent similitud entre les línies de ρ_{ap} (especialment les mostres de març i juliol), però amb quantitats de buits accessibles diferents, i per tant amb ρ_s clarament diferents.

La porositat de les partícules és diferent segons la fracció considerada; oscil·la entre el 18 % i el 32 % en la fracció <5 mm, valors força elevats. En la fracció >5 mm oscil·la entre el 6 % i el 13 %; els valors més baixos corresponen a les escòries de Mataró possiblement perquè són les que contenen més vidre, un material de baixa porositat.

IV.1.5.4 Comparació amb altres escòries d'incineració i altres àrids

La Figura IV-39 mostra la comparació dels valors de densitats de les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià i les escòries de la planta incineradora Concord (EUA), amb valors recollits per Eighmy et al. (1992). Les barres cobreixen el rang que va del valor mínim al valor màxim registrat, així com la mediana de totes les dades. La mida mostral de l'estudi recollit per Eighmy és de 72 mostres, més gran que la de les escòries d'aquest estudi, que és de 10 mostres. Això explicaria que les dades estiguin més concentrades, mentre que el rang proporcionat per Eighmy és molt més ampli. No obstant això, cal destacar la proximitat de les medianes a les corresponents a les escòries de Catalunya, per tant hi ha moltes similituds en les densitats malgrat les procedències molt dispars. Les densitats de les escòries de Catalunya tendeixen a estar a la banda alta del rang de dades presentat per Eighmy et al. (1992).



Figura IV-39. Diagrames de barres que representen el rang de valors de cada densitat de la fracció <5 mm (esquerra) i la fracció >5 mm (dreta). Les barres de color gris fosc corresponen a les de les escòries de les plantes seleccionades i les de color clar són les dades de la incineradora Concord (Eighmy et al., 1992).

A partir de les densitats de les dues fraccions i la proporció que representa cada una en la granulometria, s'han calculat les densitats corresponents a l'escòria tot-u. La distribució dels valors, el rang i la mitjana es detallen a la Figura IV-40 i la Taula IV-3.



Taula IV-3. Densitats de les escòries (Mg/m ³).							
	Mínim	Màxim	Mitjana	σ			
ρs	2.00	2.18	2.09	0.07			
ρssd	2.20	2.33	2.27	0.05			
ρ _{ap}	2.46	2.60	2.56	0.05			

Figura IV-40. Densitats de l'escòria tot-u, calculades a partir dels valors de les dues fraccions i l'abundància relativa de cada una (granulometria).

El projecte de norma PNE-EN 13242 estableix en la definició d'àrid lleuger que, perquè un àrid es pugui classificar com a tal, ha de tenir una densitat de partícula que no excedeixi els 2.00 Mg/m³. Comparant aquest valor límit amb les dades de la Taula IV-3, es pot arribar a la conclusió que les escòries són al llindar de la definició.

La comparació de les densitats de les escòries amb materials naturals també posa de manifest que són un àrid relativament lleuger en relació amb els àrids més comuns (Figura IV-41). Fins i tot prenent com a referència la seva densitat aparent, els valors són inferiors als dels materials convencionals. Aquest fet és degut no només a la mateixa naturalesa mineral, sinó al fet que les partícules al seu interior engloben buits estancs, els quals en rebaixen la densitat.


Figura IV-41. Rangs de densitat de les escòries (gris fosc), àrids reciclats (gris intermedi) i altres àrids (gris clar). Dades de Morilla (1988) i CoURAgE (1999).

IV.1.6 CAPACITAT D'ABSORCIÓ D'AIGUA

Es defineix com a *absorció d'un àrid* la variació de massa deguda a la penetració d'aigua que queda retinguda als seus buits accessibles, però sense incloure l'aigua adherida a la superfície exterior de les partícules.

IV.1.6.1 Fraccions sorra i grava de les escòries

Els valors de capacitat d'absorció d'aigua obtinguts es representen a la Figura IV-42. Destaca l'absorció de la fracció <5 mm, molt superior a la de la fracció >5 mm; la mediana és del 12 % en pes, tres cops més gran que la corresponent a la grava. Aquesta divergència entre fraccions coincideix amb les observacions fetes sobre la porositat en l'apartat de les densitats i confirma que les dues fraccions granulomètriques són morfològicament molt diferents. Com en els gràfics presentats anteriorment, la Figura IV-42 també posa de manifest una major dispersió de les dades corresponents a la fracció fina.



Figura IV-42. Distribució de les capacitats d'absorció d'aigua de les fraccions sorra i grava i les dades calculades de l'escòria tot-u.

Les capacitats d'absorció de l'escòria tot-u oscil·len entre el 6.8 % i l'11.5 % en pes. Aquestes dades confirmen que les escòries són un àrid molt porós i amb una gran capacitat d'absorbir aigua. Aquest comportament té repercussions en moltes propietats físiques, així com en la lixiviació, atesa la gran superfície específica en què pot entrar en contacte amb l'aigua.

IV.1.6.2 Variabilitat temporal de les capacitats d'absorció de les escòries

L'estudi de la variabilitat temporal d'aquest paràmetre i de les possibles diferències entre plantes incineradores es representa a la Figura IV-43, on destaquen les oscil·lacions de l'absorció en la fracció fina en les diverses mostres. L'absorció de la fracció grossa de cada planta segueix les mateixes tendències que les corresponents de la fracció fina, però amb oscil·lacions molt menors. Aquest paral·lelisme indica petits canvis que poden modificar algunes característiques de les partícules de totes les mides.



Figura IV-43. Evolució temporal de la capacitat d'absorció d'aigua de les escòries de les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià.

IV.1.6.3 Comparació amb altres escòries d'incineració i altres àrids

La Figura IV-44 presenta la comparació entre els rangs de valors de les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià i els rangs reportats per Eighmy et al. (1992) a la planta incineradora Concord (EUA). Com en el cas de les densitats, les medianes estan molt properes; es dóna la particularitat que la mediana de l'absorció de la fracció <5 mm és també de l'ordre de tres vegades més alta que la de la fracció >5 mm, i coincideix alhora amb dades presentades de tres incineradores nord-americanes més (LIRPB, 1992). La coincidència fa pensar que és un tret característic inherent al procés d'incineració i que no queda alterat malgrat les diferències entre les condicions de combustió o la composició dels residus que alimenten el forn.



Figura IV-44. Rang de valors de capacitat d'absorció d'aigua de les escòries anteriors (negre) comparades amb el rang d'absorcions de les escòries de la incineradora Concord (en blanc; dades d'Eighmy et al., 1992).

Les escòries tenen absorcions molt elevades en relació amb les que presenten habitualment els àrids naturals, com es pot veure a la Figura IV-45; només la fracció >5 mm seria equiparable. En general, els àrids naturals de qualitat rarament superen el 5 %; la variabilitat de les dades d'alguns dels àrids és deguda a l'estat de meteorització en què es poden presentar.



Figura IV-45. Capacitat d'absorció d'aigua de les escòries d'incineradora comparades amb escòries d'alt forn i diversos àrids naturals. Dades d'Smith i Collis (1994).

És molt important tenir en compte que l'absorció es calcula a partir de la relació entre la massa d'aigua als porus accessibles i la massa seca de l'àrid. Es tracta, per tant, d'una relació de masses i no de volums, motiu pel qual per a un mateix volum d'aigua absorbida el valor de l'absorció serà més gran en àrids lleugers i més petit en cas de tenir àrids més pesants. Aquest fet explicaria per què l'àrid siderúrgic, tot i tenir morfologies i porositats similars a les de les escòries d'incineradora, presenten en canvi absorcions molt baixes, al voltant de l'1 % per a la grava (Amaral, 1999) i del 3 % per a la sorra (Antomil, 2000). Els àrids reciclats, en canvi, tenen absorcions més properes a les de les escòries d'incineradora, amb rangs del

5.2 % al 5.6 % per a la fracció >5 mm i del 14 % al 32 % per a la fracció <5 mm (ITEC, 1995).

Es considera que la capacitat d'absorció d'un àrid està en certa manera relacionada amb altres característiques físiques com la resistència mecànica, la contracció, l'estabilitat i la durabilitat. Aquestes relacions són imprecises, tot i que en general els àrids menys absorbents tendeixen a ser més resistents a les forces mecàniques i a la meteorització. De tota manera, no hi ha establerta cap classificació dels valors de l'absorció; els rangs d'acceptació serien diferents en funció de l'aplicació de l'àrid en qüestió. A falta de prescripcions d'aquest paràmetre per a materials granulars, a títol comparatiu es poden comparar amb els màxims fixats en l'àmbit del formigó, en el qual sí que hi ha limitacions per a l'absorció d'àrids. Els valors màxims permesos són diversos: l'EHE-98 admet absorcions de \leq 5 %, mentre que les normes britàniques recomanen que no se superi el 3 % (Smith i Collis, 1994); en tot cas, hi hauria certes limitacions en cas que es volgués emprar les escòries com a àrid per a formigó. De fet, la utilització d'àrids amb absorcions elevades pot plantejar alguns inconvenients en totes aquelles aplicacions en què es requereix un conglomerant o lligant com en el cas del formigó o de les mescles bituminoses, ja que absorbeixen una certa quantitat d'aigua o de betum i per tant disminueix la treballabilitat del sistema. La posada en obra de les escòries en forma de tot-u, en canvi, no ha de suposar cap problema atès que l'assaig de Proctor previ ja posa en relleu la necessitat d'utilitzar una quantitat d'aigua de pastament superior a la pròpia d'àrids convencionals. Tenint en compte aquesta particularitat, les capacitats d'absorció comparativament elevades en relació amb altres àrids convencionals no són cap impediment en la utilització d'escòries com a material granular no lligat, perquè no porten cap problemàtica associada, si més no en indrets amb clima poc propici a les glaçades intenses.

A la norma PNE-EN 13242 l'absorció d'aigua apareix com un assaig indicatiu de la resistència al gel-desgel. S'ha estipulat que si l'absorció d'aigua no supera el 2 %, si s'ha determinat seguint el procediment especificat a EN 1096-6, apartat 7, o el 0.5 % en cas d'haver seguit el procediment d'EN 1096-6, annex B, s'assumeix que l'àrid és resistent al gel-desgel i per tant no cal estudiar aquesta propietat via EN 1367-1 (gel-desgel) o EN 1367-2 (sulfat de magnesi). Els valors obtinguts en les escòries són clarament superiors, motiu pel qual s'ha realitzat l'assaig del sulfat de magnesi. La relació entre la capacitat d'absorció i l'efecte gel-desgel, així com els resultats d'aquest assaig, es discuteixen al capítol V.

IV.2 CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

Com ja s'ha exposat al capítol I, la composició química de cada un dels subproductes generats al llarg del procés d'incineració és el resultat de la partició dels elements originaris al residu segons el seu comportament sota les condicions d'incineració. Per aquest motiu, les concentracions dels elements presents a les escòries depenen de l'alimentació del forn (el residu sòlid urbà originari), les característiques tècniques de la cambra de combustió i del caràcter volàtil o refractari dels elements.

La informació sobre la composició química d'un material és important per caracteritzar-lo. Els elements majoritaris determinen les propietats químiques i controlen les condicions de lixiviació quan el material entra en contacte amb l'aigua. D'altra banda, és important detectar i identificar quins són els components potencialment perillosos que es poden alliberar al medi, encara que estiguin en concentracions traça. Però, des del punt de vista de la gestió del risc, la composició química té un interès relativament limitat perquè els materials utilitzats en la construcció de carreteres no són generalment accessibles al contacte directe amb l'home, excepte durant la posada en obra en cas d'haver-hi inhalació o ingestió (ALTMAT, 2001). Tanmateix, sí que cal tenir en compte la composició química de les escòries i prendre les precaucions adequades en cas d'haver de desmantellar l'obra –parcialment o totalment– i conduir el material a l'abocador adequat a aquest efecte, ja que les escòries no són un residu inert sinó no especial.

IV.2.1 CONSIDERACIONS RESPECTE A LA METODOLOGIA

A la primera fase de l'estudi s'ha determinat la composició química de les escòries mostrejades a les set plantes incineradores de Catalunya durant l'any 2000, en cinc de les quals l'anàlisi s'ha dut a terme sobre escòries fresques i escòries envellides. Addicionalment, per estudiar les variacions de la composició química segons la mida de gra considerada, s'ha dividit una porció del material en diverses fraccions granulomètriques que s'han analitzat separadament. Les esmentades fraccions són: <0.08 mm, 0.08-0.32 mm, 0.32-0.63 mm, 0.63-2.5 mm, 2.5-5 mm, 5-10 mm, 10-16 mm, 16-20 mm i >20 mm.

A la segona fase del mostreig l'estudi s'ha centrat en tres plantes incineradores i s'ha avaluat la variabilitat de la composició química de les escòries en tres períodes de mostreig diferents. S'ha analitzat l'escòria per duplicat per obtenir resultats més representatius. Com a la fase prèvia, s'ha fet també un estudi de la influència de la mida de gra en la composició química. Amb vista a la seva valorització com a àrid, s'ha separat en tres fraccions granulomètriques: la fracció <0.08 mm, anomenada *fins*; la fracció sorra, de 0.08 a 5 mm, i la fracció grava, >5 mm, i se n'ha determinat la composició química separadament.

La preparació de la mostra per a la seva digestió consisteix en la trituració i mòlta fins que totes les partícules passen pel tamís de 100 μ m (excepte en el cas de les escòries que també s'han utilitzat per al test de lixiviació NEN 7341, en les quals la mida màxima ha estat de 125 μ m). D'aquesta manera s'assegura la trituració homogènia de tots els constituents de l'escòria. La importància d'aquesta homogeneïtat és cabdal i rau en el fet que l'escòria inclou components amb duresa molt dispar: mentre que el vidre i la ceràmica són fàcilment

polvoritzables, els fragments metàl·lics ofereixen una gran resistència a la reducció a causa del seu comportament dúctil, de manera que l'efecte que exerceix el molí d'anelles és un esforç de cisallament que simplement els deforma. Aquest esforç, a més, comporta un escalfament excessiu del metall i de les peces del molí que es transmet a la mostra, fet que cal evitar perquè pot produir petites transformacions de la mostra original. Esdevé necessària una reducció manual de la mida de les partícules (Figura IV-46, dreta). S'ha observat també la fusió parcial d'alguns fragments metàl·lics de baix punt de fusió que, a causa de les altes temperatures que s'ateny, s'adhereixen al molí (esquerra).

Cal destacar la dificultat que suposa la reducció de la mida de partícula en mostres d'escòries amb elevats continguts metàl·lics, especialment en el cas de les fraccions granulomètriques superiors als 16 mm. Davant la impossibilitat de polvoritzar elements metàl·lics com alguns dels que s'observen a la imatge central de la Figura IV-46, algunes fraccions granulomètriques s'han hagut de descartar de l'estudi. Afortunadament gran part del ferro està oxidat, l'alteració fragilitza el material i en facilita la reducció amb eines convencionals.



Figura IV-46. Esquerra, partícules metàl·liques adherides a la superfície d'una de les peces del molí d'anelles a causa de l'escalfament per a la trituració. Centre, fracció 16/20 de Girona, tamís 10 mm UNE. Dreta, reducció manual de la mida de partícula de partícules metàl·liques de les escòries de Sant Adrià, tamís 4 mm UNE.

El procés de digestió seguit requereix únicament 0.1 g de mostra, i per tant és imprescindible que la mostra sigui homogènia i representativa. La realització del procés de digestió i subsegüent anàlisi química de les escòries per duplicat ha posat de manifest la dificultat d'obtenir mostres representatives en materials tan heterogenis. Les rèpliques indiquen una homogeneïtat pel que fa a majoritaris, minoritaris i gran part dels traça, però es detecten irregularitats en els continguts d'alguns metalls traça com Cr, Mo, Sn i Ni. Aquestes anomalies es poden associar a la presència de fragments metàl·lics (com per exemple acer; alguns acers especials estan enriquits amb metalls que n'afavoreixen algunes propietats, com la resistència a la corrosió, contenen níquel i crom en proporcions que poden ser significatives, i en menor quantitat poden incloure molibdè, vanadi, titani i manganès) a la mostra destinada a l'anàlisi, la duresa dels quals dificulta la trituració i fa que tingui una dimensió molt més propera a la mida màxima tolerada que la resta de partícules. Es produeix, doncs, un efecte *pebble*, alguns exemples del qual es recullen a la Taula IV-4. Es mostren les concentracions de Cr, Mo, Ni i Sn de cada rèplica de tres escòries diferents; en cursiva s'indiquen els valors anòmals.

	Mataró març		Matar	ó juliol	Sant Adrià juliol		
Cr	223	588	237	229	329	252	
Мо	4	47	6	6	11	9	
Ni	96	365	207	125	195	186	
Sn	132	115	140	153	1047	438	

Taula IV-4. Concentracions de diversos elements a les dues rèpliques d'una mateixa escòria (mg/kg).

A l'efecte d'establir un valor únic de cada element per comparar-lo amb altres escòries, s'ha descartat la possibilitat de presentar el valor mitjà, perquè no s'ajusta a la realitat. Així, finalment s'ha pres el valor que presentava més similituds amb la resta d'escòries de la mateixa procedència.

IV.2.2 COMPOSICIÓ QUÍMICA DE LES ESCÒRIES

Seguint la classificació proposada per Chandler et al. (1997), alguns elements estan presents com a majoritaris (>10000 mg/kg), alguns més com a minoritaris (1000-10000 mg/kg) i molts més com a traça (<1000 mg/kg). L'anàlisi duta a terme ha permès caracteritzar la concentració de més de 40 elements, fet que comporta una gran complexitat a l'hora de presentar els resultats. La Taula IV-5 recull les concentracions de tots aquests elements i està estructurada en tres parts. La primera part conté els elements majoritaris i minoritaris expressats en òxids i en % en pes. S'hi inclou també la pèrdua al foc a 1075 ºC. La segona part detalla les concentracions dels elements traça en mg/kg; també els elements del grup de les Terres Rares estan expressats en mg/kg a la tercera part. Quant a les mostres, el fet de disposar de quatre o més mostreigs d'escòries de les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià ha permès establir els valors mitjans i la desviació estàndard de les concentracions de cada element; dissortadament, la validesa d'aquest paràmetre és discutible quan la mida mostral és només de 2, com en les plantes incineradores de Girona, Malla, Montcada i Vielha, motiu pel qual només s'ha presentat el valor mitjà de la concentració de cada element. Finalment, la columna de la dreta recull la concentració mitjana i la desviació estàndard de cada element calculades a partir de totes les dades de què es disposa per obtenir la composició química mitjana d'una escòria produïda a Catalunya.

Com en el cas de les densitats, les dades s'han presentat addicionalment en forma de diagrames de caixa, per avaluar-ne la variabilitat i la distribució. Els límits inferiors i superiors de la caixa corresponen al primer i tercer quartils, respectivament. La línia central expressa la mediana (segon quartil). Les línies de l'exterior de la caixa assenyalen el valor màxim i el mínim excepte quan hi ha *outliers*; en aquests casos les línies arriben als valors adjacents a les fronteres interiors, que es calculen com a Q1 - 1.5 RIQ i Q3 + 1.5 RIQ, on Q1 i Q3 són el primer i tercer quartils i RIQ és el rang interquartílic. Les fronteres exteriors es defineixen com a Q1 - 3 RIQ i Q3 + 3 RIQ. Quan un valor està més enllà de les fronteres exteriors es denomina *extrem*, altrament és un valor atípic.

	Tarra	igona	Mat	aró	Sant	Adrià	Girona	Montc.	Malla	Vielha	ESCÒ	RIES
%	С	σ	с	σ	с	σ	с	С	С	с	С	σ
SiO ₂	44.39	2.14	48.21	0.62	41.16	1.07	42.51	47.67	35.37	47.87	44.2	4.7
CaO	16.73	0.33	14.27	0.56	15.28	1.77	15.05	14.78	14.90	14.46	15.1	1.3
Fe_2O_3	8.70	0.34	6.98	1.25	10.32	1.51	6.63	6.88	8.08	3.82	7.8	2.2
Al ₂ O ₃	8.68	1.07	9.05	0.52	10.24	1.07	9.77	7.38	6.30	6.29	8.7	1.6
Na₂O	6.54	0.49	5.89	0.36	5.91	0.60	6.05	4.87	4.41	7.07	5.9	0.9
MgO	2.28	0.13	1.80	0.13	2.30	0.29	1.78	1.97	1.54	1.54	2.0	0.3
K ₂ O	1.43	0.13	1.50	0.02	1.19	0.11	1.18	1.40	1.61	1.12	1.4	0.2
SO₃	1.21	0.16	1.07	0.24	1.59	0.43	1.23	1.19	1.21	0.67	1.2	0.2
P ₂ O ₅	1.03	0.09	1.17	0.15	1.15	0.24	1.39	1.27	1.29	1.48	1.2	0.4
TiO₂	0.44	0.07	0.44	0.06	0.50	0.06	0.49	0.57	0.52	0.37	0.5	0.1
CuO	0.24	0.10	0.31	0.08	0.65	0.27	0.24	0.23	0.24	0.07	0.3	0.2
ZnO	0.33	0.05	0.28	0.07	0.45	0.18	0.41	0.31	0.14	0.06	0.3	0.2
PbO	0.22	0.10	0.25	0.14	0.28	0.07	0.15	0.13	0.13	0.04	0.2	0.1
BaO	0.10	0.02	0.11	0.01	0.13	0.01	0.09	0.09	0.08	0.07	0.10	0.02
MnO	0.10	0.01	0.11	0.03	0.11	0.03	0.08	0.15	0.09	0.06	0.10	0.03
CO ₂	7.37	-	7.79	-	5.88	-	9.84	7.02	21.51	19.29	10.9	6,3
ΣCO ₂	100	-	99	-	97	-	97	96	97	104	99	4
LOI	8.47	0.75	8.50	0.54	7.71	0.87	10.74	6.99	14.52	11.09	9	3
ΣL01	100		99		97		97	95	89	95	97	4
traça	mg/kg										~ ~ ~	
Sr	346	55	312	84	349	22	246	2/3	266	225	305	65
Cr	302	33	250	23	309	24	238	303	303	405	296	55
Sn	180	18	120	208	2/3	98	204	205	269	122	218	114 52
NI 7	110	24	126	39	165	69	89	/9 11F	107	41	115	52
	85	21		13	83	30	/4 50	115	65	100	84 62	22
W Ch	84 46	67	00 50	37	/4 65	20	52 74	19	39	70	63 EE	38 16
50	40 25	- 7	20	-	20	0 20	/4 51	55 65	100	59	55 57	10
V D	2J 57	7 21	20	11	50	20	40	52 52	190	26	52 40	10
D D h	37	5	11	3	36	5	49 26	35	49	20	49 36	7
	18	2	16	1	22	8	20	24	16	20	10	5
	22	6	18	4	22	3	20	17	13	12	19	5
Δς	13	5	14	5	17	1	13	18	11	10	14	4
Sc	13	6	13	4	17	6	5	6	5	5	10	5
Se	11	8	11	2	11	1	5	13	7	-	11	4
Ga	9	2	10	2	10	4	5	7	5	5	8	.3
Мо	9	2	7	2	8	2	6	5	8	3	7	2
Та	10	7	8	5	8	8	0.2	0.3	< 0.1	1	6	6
Th	3	1	3	2	4	3	6	8	6	7	5	3
Nb	4	1	4	2	5	2	5	8	6	6	5	2
Cd	5	1	2	1	4	4	12	5	2	2	4	4
TI	5	3	6	5	5	5	2	0.3	2	0.2	4	4
Bi	5	3	4	2	4	1	4	3	3	3	4	2
Hf	2	1	2	1	3	2	2	5	2	3	3	1
U	3	3	4	3	3	4	4	3	4	4	3	2
Ge	1	1	1	0,2	1	1	1	1	1	0,5	1.0	0.5
Hg	0.02	0.01	0.04	0.01	0.06	0.05	0.05	0.13	0.02	0.02	0.05	0.06
TR-lan	tànids n	ng/kg										_
La	14	2	20	12	14	2	11	12	11	10	14	6
Ce	36	4	44	19	36	3	21	27	25	23	34	12
Pr	3	1	5	3	3	1	2	2	2	2	3	2
Nd	14	2	14	3	14	3	9	11	10	8	12	3
Sm	1	1	1	0.4	2	0.5	1	2	2	2	2	1
Eu	1	0.5		0.4	1	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1	1
Gđ	ک ۱	2	5	2	4	2	1	۲ ۲	<u>ک</u>		3	2
I D		0.3		U.3		U.1	1 1		1		U.D 7	0.2
Dy L	∠ م	1	2	U S T		1	T T	1	1	1 1	2 0 1	1
ПŬ Е.		0.1	0.4	0.3	1.5	0.2	0.4	1	1	0.4	10	0.2
Tm	0.5	0.2		0.4	0 3 T	0.2	U 3 T	0 3 T	υs T	0.2 T	0.3	0.5
Vh	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2 0.2	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5 N 4	0.1
Lu	0.5	0.2	1	0.3	0.5	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2	0.4	0.3
		5.5		5.5					5.5			2.2

Taula IV-5. Composició química de les escòries. c: concentració mitjana; σ : desviació estàndard; LOI: pèrdua al foc a 1075 °C; Σ : suma dels òxids dels majoritaris i minoritaris; Σ LOI: suma majoritaris i minoritaris excepte S i C.

IV.2.2.1 Elements majoritaris

La Figura IV-47 mostra els rangs de concentració dels elements majoritaris de les escòries, els valors de la mitjana i els percentils s'han calculat a partir de les dades de totes les mostres disponibles, 22 en total. Les diferències en les morfologies de les caixes indiquen diferents variabilitats dels elements.



Figura IV-47. Diagrames de caixa de les concentracions dels elements majoritaris de totes les escòries.

D'entre els elements analitzats a les escòries, el més abundant és el silici; les concentracions de sílice (SiO₂) oscil·len entre el 32.02 % i el 52.52 %. Presenta una certa dispersió en els seus valors, no tan sols per l'amplitud del rang de concentracions, sinó per l'asimetria de la mediana, cosa que suggereix la presència de diversos valors més aviat baixos. La variabilitat podria ser atribuïda a diferents proporcions de vidre d'origen domèstic al residu sòlid urbà incinerat, influenciades pels hàbits de la població i per l'efectivitat dels programes de reciclatge de cada zona. El cas contrari d'aquesta variabilitat és el Ca, com es pot deduir pel rang de concentracions més estret. El calci és el segon element més abundant a les escòries, amb concentracions de CaO d'entre el 13.34 % i el 17.61 %. Aquest rang és força estret, la qual cosa indica una gran uniformitat en el contingut de calci a les escòries de totes les procedències.

Els quatre elements següents són el ferro, el carboni, l'alumini i el sodi. Es presenten en concentracions intermèdies dins la categoria de majoritaris i amb dispersions variables. El ferro mostra valors molt diversos, com es pot veure per l'ampli rang de concentracions de la Figura IV-47, que oscil·la entre el 28.72 % i el 12.51% de Fe_2O_3 . Una de les causes d'aquestes diferències pot ser l'eventual existència d'un dispositiu d'extracció de ferralla i la seva eficàcia. També el carboni mostra una gran variabilitat de concentracions, entre l'1.06 % i el 6.36 %; en aquest cas cal buscar la causa en la diferent qualitat de la combustió i el contingut en material combustible romanent a l'escòria, així com en el diferent grau de maduració: les escòries envellides presenten continguts de carboni més alts que les seves

corresponents fresques a causa de la incorporació i la fixació de CO₂ extern durant el procés de carbonatació. De fet, la calcita és l'espècie on es localitza gran part del carboni; és per això que en la suma de components la seva contribució s'ha introduït en forma d'òxid. Malgrat tot, en escòries amb una combustió poc adequada és molt possible que una fracció d'aquest carboni provingui de matèria orgànica semipirolitzada i grafititzada. Aquesta possibilitat justificaria que la suma dels òxids de les escòries de Vielha superi el 100 %.

L'alumini i el sodi es presenten en concentracions similars i molt menys disperses (5.81-11.29 % de Al_2O_3 i 4.03-7.52 % de Na_2O). Les variabilitats són baixes també en els dos elements restants, potassi i magnesi, presents en continguts molt similars, 1.35-2.58 % de MgO i 1.06-1.71 % de K₂O.

Des del punt de vista de les concentracions dels elements majoritaris, no s'han detectat diferències significatives directament atribuïbles a un envelliment, excepte l'esmentada tendència del carboni i un lleuger enriquiment en sodi d'algunes escòries fresques, especialment les de Sant Adrià i Vielha. Malgrat les diverses procedències de les 22 mostres d'escòries analitzades, les composicions químiques són molt similars, almenys quant als elements més abundants. En termes d'òxids, SiO₂ i CaO predominen clarament i juntament amb Fe₂O₃, Al₂O₃ i Na₂O conformen les fases principals. Les proporcions que s'estableixen entre aquests òxids s'observen a la Figura IV-48, on un diagrama representa les proporcions entre el silici, el calci i l'alumini juntament amb el ferro, tots expressats en el seu òxid corresponent. Prenent en consideració aquests quatre òxids, a totes les escòries la sílice supera el 50 % de la suma total. La part restant es reparteix de manera més o menys equilibrada entre el CaO i la suma Fe₂O₃ + Al₂O₃.



Figura IV-48. Diagrames ternaris que mostren les proporcions entre els òxids majoritaris de totes les escòries.

Les 22 escòries representades, si més no quant als elements més abundants, són composicionalment properes pel que fa a les proporcions entre els diversos elements. Cal destacar especialment la poca variabilitat del contingut de CaO, com indica la localització de

tots els punts seguint aproximadament la línia del 20 %; aquesta observació és coherent amb la del diagrama de caixa presentat a l'anterior Figura IV-47. Les diferències més destacades són degudes a variacions de la quantitat de SiO₂ en relació amb la quantitat de Al₂O₃ + Fe₂O₃. Totes les escòries de Mataró presenten concentracions dels tres òxids molt similars, com indica la mínima dispersió d'aquest grup de punts, en què destaca una proporció lleugerament inferior de CaO que la resta. Les concentracions a les escòries de Sant Adrià són també molt similars, i mostren un empobriment en SiO₂ respecte a la resta de mostres, que seria degut a que conté menys vidre domèstic. També les mostres de Tarragona i Girona tenen posicions molt properes al diagrama. La resta d'escòries presenten diferències entre mostres de la mateixa planta lleugerament superiors, però en tot cas poc significatives i atribuïbles a la dispersió característica d'un material de naturalesa tan heterogènia. A grans trets les escòries de Mataró, Montcada i Vielha contenen més SiO₂. Aquestes darreres apareixen al diagrama desplaçades del núvol principal de punts.

Pel que fa als alcalins, Na₂O, K₂O, així com MgO, les proporcions que s'estableixen entre si són també similars, independentment de la procedència de les escòries, com s'observa a la Figura IV-48 (dreta). El diagrama mostra una sola població des del punt de vista composicional, fortament enriquida en Na₂O en contraposició amb K₂O i MgO. Dels tres òxids, el Na₂O suposa en tots els casos més del 50 %, i predominen les escòries en què el Na₂O està entre el 60 % i el 70 %. Les escòries de Mataró presenten continguts molt similars, com indica la proximitat dels punts al gràfic, però la resta d'escòries també tenen els punts corresponents força propers. Les diferències entre el material de cada planta incineradora són poc significatives; només és destacable un major contingut de Na₂O a les escòries de Vielha i de K₂O a Malla, així com la mostra fresca de Sant Adrià, desplaçada cap a majors proporcions de Na₂O (a causa de l'aportació de NaCl en el refredament amb aigua de mar).

Variabilitat temporal

Tal com ja s'ha pogut observar a les Figures IV-47 i 48, les composicions de les escòries pel que fa als elements majoritaris presenten similituds malgrat les procedències diverses. Aquest fet podria indicar una certa homogeneïtat en la matèria primera, és a dir, el residu sòlid urbà, especialment en la seva fracció no combustible. La Figura IV-49 mostra les variacions temporals de les concentracions dels elements majoritaris de les escòries de les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià. El contingut en silici és bastant constant, i tot i que no es pot establir una correlació directa amb la quantitat de vidre domèstic, sí que s'observa que hi ha una certa relació, atès que les escòries de Mataró són les que tenen més silici i alhora contenen quantitats significatives de vidre domèstic. El cas contrari són les escòries de Sant Adrià, en les quals també hi ha una coincidència entre menor contingut de silici i menor proporció de vidre. Altres elements com calci, sodi, magnesi i potassi tampoc no experimenten variacions temporals significatives. La uniformitat en els continguts de Ca ja s'havia detectat al diagrama de caixa de la Figura IV-47; la mostra de Sant Adrià amb la concentració més elevada correspon a l'escòria del juliol del 2001, amb una granulometria

anòmala per un elevat contingut en fins, rics en sals càlciques. Del gràfic del Na, la columna que destaca de les escòries de Sant Adrià correspon a la mostra fresca, l'enriquiment en sodi de la qual s'ha observat en altres escòries fresques. Les majors oscil·lacions les registren elements com el ferro i l'alumini i es localitzen a les escòries de Sant Adrià, que a més presenten els valors més elevats. Aquesta particularitat està directament relacionada amb l'absència de processament posterior del material. D'altra banda, s'observa que les escòries de Mataró són les que mantenen les concentracions dels elements més constants, possiblement l'acondicionament posterior al qual són sotmeses afavoreix que es mantinguin les propietats del producte.



Figura IV-49. Variabilitat temporal de les concentracions dels elements majoritaris a les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià mostrejades l'any 2001.

IV.2.2.2 Elements minoritaris

Quant als minoritaris, les concentracions en què apareixen a les escòries es representen a la Figura IV-50. A diferència dels majoritaris, representats a la Figura IV-47, la majoria dels elements minoritaris mostren rangs de variació molt més amplis, així com valors atípics.

D'entre els minoritaris predomina el sofre, les concentracions del qual estan entre el 0.52 % i el 2.19 % de SO₃, juntament amb el fòsfor, del 0.86 % a l'1.85 % de P₂O₅. Ambdós elements registren valors atípics per la banda alta. En el cas del sofre, la mostra que presenta l'anomalia és la recollida a la incineradora de Sant Adrià el juliol del 2001, amb una granulometria sorrenca que conté molts fins rics en sals. Aquesta anomalia es correlaciona amb la del Ca exposada a l'apartat dels elements majoritaris. D'altra banda, la mostra envellida de Vielha, amb una combustió deficient, registra valors molt alts en fòsfor a causa del contingut elevat en fragments ossis.



Figura IV-50. Diagrames de caixa de les concentracions dels elements minoritaris de totes les escòries, en mg/kg. Els cercles indiquen valors atípics. (SG, SM, SJ, Sant Adrià; MJ, Mataró; VIE_V, Vielha).

Els elements següents són coure, zenc i plom, amb uns valors molt diversos. Les escòries de Sant Adrià mostrejades l'any 2001 tenen concentracions particularment altes de coure, de 7645-8870 mg/kg de CuO, de manera que resten fora del rang obtingut per a les altres escòries. El zenc i el plom no atenyen valors tan elevats i estan per sota dels 6500 mg/kg, però la dispersió de valors és també considerable. Els continguts inicials d'aquests metalls del residu sòlid urbà incinerat i l'existència d'un acondicionament de l'escòria són els principals condicionants de la variabilitat de les dades; aquests elements estan en gran part en forma metàl·lica. En canvi, el titani (3089-6410 mg/kg de TiO₂) i amb continguts més baixos el bari (504-1440 mg/kg de BaO) es presenten en rangs de variació més estrets, fet que suggereix que es troben majoritàriament en forma no metàl·lica i inclosos en la matriu. Finalment, el manganès (545-1936 mg/kg de MnO) té dos valors atípics, que, en cas de prescindir-ne, farien que el manganès es classifiqués com a traça.

Les proporcions que s'estableixen entre aquests elements es representen a la Figura IV-51, expressats en els seus òxids corresponents. El diagrama de l'esquerra posa de manifest que algunes escòries, les de Vielha i la fresca de Montcada, contenen proporcions significatives de restes òssies riques en P. La major quantitat de P va en detriment del S, ja que el Ti roman constant. Les escòries de Sant Adrià semblen les més enriquides en S, a causa de l'aportació addicional del temperament amb aigua de mar, però en general constitueix al voltant del 50 % dels tres òxids. El diagrama de la dreta de la Figura IV-51 mostra que les abundàncies relatives entre Cu, Pb i Zn són molt variables en vista de la dispersió del núvol de punts. A grans trets, el Pb és el que presenta concentracions més baixes dels tres. No s'observen grups definits ni tendències preferents en funció de la planta incineradora, a causa probablement del fet que les proporcions estan més influenciades per les concentracions inicials del residu que alimenta el forn. De tota manera, sembla que les escòries de Girona i Tarragona tenen més Zn, mentre que les de Malla, Sant Adrià i Montcada tendeixen a contenir més Cu. Les escòries de Mataró i Vielha no mostren cap tendència preferent.



Figura IV-51. Diagrames ternaris que mostren les proporcions entre alguns òxids d'elements minoritaris de totes les escòries.

Cal destacar les diferències entre el diagrama CuO-PbO-ZnO de la Figura IV-51 i els altres diagrames ternaris presentats prèviament quant a la localització dels punts. Les concentracions dels elements que es presenten en estat metàl·lic a les escòries tenen majors variabilitats.

Variabilitat temporal

L'estudi de la variabilitat temporal de les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià posa en relleu que gran part dels elements minoritaris es presenten en concentracions diverses, com es pot observar als gràfics dels metalls de la Figura IV-52.



Figura IV-52. Variabilitat temporal de les concentracions dels elements majoritaris a les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià mostrejades l'any 2001.

En general, S i P es presenten en concentracions similars a les escòries de Tarragona i Mataró, mentre que a les escòries de Sant Adrià se'n detecta un augment significatiu en la mostra recollida el juliol del 2001, coincidint amb un augment de Ca. Aquesta escòria té una granulometria més fina com ja s'ha vist anteriorment. Com s'exposarà més endavant, aquests elements es concentren principalment a les fraccions més fines. Al marge dels elements esmentats, les oscil·lacions temporals més significatives es localitzen a les dades relatives als metalls (Cu, Pb, Zn i Mn), mentre que la resta d'elements manifesten variacions menys importants. En canvi, els valors relativament constants del Ti i Ba (excepte unes escòries de Tarragona excepcionalment altes en contrast amb les altres mostres) indiquen que no estan en forma de peces metàl·liques.

IV.2.2.3 Elements traça

Aquesta categoria és la més nombrosa, ja que inclou molts més elements que les anteriors. Per aquest motiu s'han representat els diagrames de caixa en dues gràfiques per ordre d'abundància, les Figures IV-53 i 54.

Com ja s'ha observat anteriorment, els metalls tendeixen a tenir valors atípics i/o extrems, cosa que reflecteix una dispersió de les concentracions més important que els altres elements. Aquest comportament és especialment palès en el cas de Sn, W i Co (metalls). La variabilitat de valors pot ser tan accentuada que en alguns elements la desviació estàndard és superior a la mitjana de les concentracions. En canvi, altres elements com Sr o Rb tenen rangs de valors més estrets i sense valors que despuntin. Dins els traça es localitzen alguns dels elements més volàtils, com Cd, As i Hg en concentracions molt baixes, ja que la partició a la cambra de combustió tendeix a concentrar-los a les cendres volants. Les dades referents als dos primers s'exposen a la Figura IV-54, però el mercuri es presenta en concentracions massa baixes per poder ser representat convenientment: els seus continguts són variables, les concentracions més comunes estan entre 0.01 mg/kg i 0.05 mg/kg i en tots els casos són inferiors a <0.2 mg/kg.



Figura IV-53. Diagrames de caixa de les concentracions dels elements traça més abundants a totes les escòries, en mg/kg. Els cercles són valors atípics i els asteriscs indiquen valors extrems (SG, SJ, SV, SF, Sant Adrià; M00 i Mtram, Mataró; VIEF, Vielha; T00 i TM, Tarragona; VV, Malla).



Figura IV-54. Diagrames de caixa de les concentracions dels elements traça amb menors concentracions a totes les escòries, en mg/kg. Els cercles indiquen valors atípics (GV, Girona; MJ, Mataró; VieF i VieV, Vielha; T00 i TM, Tarragona; SM, Sant Adrià).

Els rangs de concentració d'algunes terres rares presents a totes les escòries es recullen a la Figura IV-55. D'entre els lantànids, destaquen el lantà, el ceri i el neodimi, amb concentracions superiors als 10 mg/kg, mentre que la resta es presenten en continguts més baixos. Pel que fa a actínids, s'ha determinat tori i urani en concentracions que rarament superen els 10 mg/kg.



Figura IV-55. Diagrames de caixa de les concentracions de les terres rares més abundants a totes les escòries, en mg/kg. L'asterisc indica un valor extrem, corresponent a una mostra de Mataró. Els cercles i asteriscos indiquen valors atípics i extrems, respectivament (M, M00, Mtram: Mataró; T, T00 i TJ, Tarragona; SM, Sant Adrià, MTF: Montcada; VF: Malla).

Variabilitat temporal

Les variacions temporals d'alguns dels elements traça més abundants s'exposen a continuació (Figura IV-56), juntament amb altres elements que, tot i trobar-se en concentracions baixes, poden comportar implicacions ambientals que cal tenir en compte si són lixiviats, com As o Cd. Les dades corresponents al Ni, Sn, Cd i Mo experimenten oscil·lacions al llarg del temps, mentre que les dels altres elements són força uniformes, especialment en el cas del Cr.



Figura IV-56. Variabilitat temporal de les concentracions d'alguns elements traça a les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià mostrejades l'any 2001.

En general, els elements traça tenen rangs de concentració amplis però rarament superen un ordre de magnitud. Més de la meitat dels traça presenten concentracions <100 mg/kg i esdevé difícil establir-ne l'especiació amb la metodologia emprada en aquest estudi.

IV.2.3 DISTRIBUCIÓ DELS ELEMENTS EN FUNCIÓ DE LA MIDA DE PARTÍCULA

IV.2.3.1 Consideracions sobre la metodologia

Inicialment es va estudiar la distribució d'alguns elements a les escòries de totes les plantes incineradores mostrejades durant l'any 2000 i en mostres tant envellides com fresques. Es va fer una subdivisió en les nou fraccions granulomètriques ja esmentades a l'apartat IV.2.1. Aquesta subdivisió permet tenir una visió detallada de les mides de partícula més enriquides en un element en concret, comparar corbes de distribució entre escòries diferents i detectar similituds entre materials de diverses procedències. L'eix d'abscisses expressa la mida de partícula en forma d'obertura de tamís que reté cada fracció per poder representar les dades de forma lineal, ja que la linealitat es perd als eixos de categories.

Posteriorment, la variabilitat de les distribucions de les concentracions de tots els elements de l'escòria al llarg del temps s'ha avaluat mitjançant la comparació de les mostres recollides durant l'any 2001 a les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià. Per simplificar l'estudi es va considerar oportú reduir les fraccions granulomètriques. A la vista dels resultats obtinguts en l'estudi previ de les escòries de l'any 2000, es va observar que els 5 mm d'obertura de tamís eren un punt d'inflexió en el comportament de gran part dels elements, motiu pel qual

es va decidir separar les escòries per aquest tamís. L'altre punt d'inflexió es localitza a la fracció <80 μ m, i com a conseqüència també es va decidir estudiar aquesta fracció separadament. El fet de dividir tot el rang de mides en tres simplifica en gran mesura l'observació de la distribució dels elements. Els límits de la subdivisió en tres fraccions granulomètriques segueixen criteris *petrogràfics*. La fracció més fina és la <80 μ m, els fins; se sospita que estan enriquits en metalls en formes relativament mòbils, motiu pel qual s'han estudiat de manera independent en vista dels beneficis de la possible extracció. La resta de mostra s'ha separat pels 5 mm, de manera que en resulta una fracció de mida sorra i una altra de mida grava.

La subdivisió en aquestes dues fraccions, sorra i grava, permet alhora establir un paral·lelisme amb altres paràmetres avaluats també sobre els dos rangs separadament, com per exemple les densitats i l'absorció. L'anàlisi d'aquestes dades ha posat de manifest que hi ha profundes diferències morfològiques entre ambdues mides, i per tant sembla lògic seguir amb la mateixa separació. Els 5 mm també comporten un punt d'inflexió en la proporció de vidre residual, com es pot veure a la Figura IV-6; per tant, cal suposar que aquesta variació implicarà un canvi en la composició química.

IV.2.3.2 Escòries de totes les plantes incineradores (any 2000)

Les distribucions de diversos elements a les escòries de Tarragona, Mataró, Sant Adrià, Montcada, Girona i Malla (material fresc i envellit excepte les dues primeres, de les quals només es disposa d'escòria envellida) es representen a la Figura IV-57. En aquesta figura es poden diferenciar dos tipus de gràfics en funció de la similitud entre les corbes corresponents a les diferents mostres. Aquelles en què les distribucions de l'element a cada planta incineradora tenen perfils similars coincideixen amb els elements més abundants, concretament els majoritaris i els minoritaris amb concentracions més elevades i no metàl·lics; aquests elements són el Ca, Fe, Al, Mg, Na, K, S, P i Ti, i les seves distribucions en funció de la mida de gran es representen a les tres fileres superiors de la Figura IV-57. Les distribucions de les concentracions d'aquests elements presenten tendències definides que responen comportaments ben diferents.

Ca, P i S es troben en elevades concentracions a la fracció <80 µm i experimenten una disminució molt brusca a mesura que augmenta la mida de partícula (amb pendents molt pronunciats) fins als 5 mm, a partir dels quals els valors s'estabilitzen i romanen constants. La caiguda és especialment significativa en el Ca i el S, extremadament enriquits a la fracció <80 µm, de manera que la concentració de Ca es duplica i la de S arriba a ser fins i tot cinc cops més gran que el valor observat a la resta de mides de partícula (és el cas de la mostra fresca de Sant Adrià; el refredament amb aigua de mar suposa una contribució addicional de sulfats). Aquesta particularitat fa pensar que gran part del S es concentra a les partícules <0.32 mm i que les partícules més fines de l'escòria contenen molts sulfats càlcics, així com altres fases càlciques.



Figura IV-57. Distribució de la concentració d'alguns elements en funció de la mida de partícula, expressada com a obertura de tamís que reté la fracció. Valors en mg de l'element per kg de mostra i eixos lineals excepte en el plom (gràfic semilogarítmic).

Aquestes fases càlciques són productes d'alteració a partir de la calç polvoritzada obtinguda durant la combustió (calcinació) de materials càlcics amb calcita, guix o anhidrita. De fet, a les fraccions >20 mm d'algunes mostres es detecta un lleuger augment de Ca que estaria relacionat amb una major proporció de materials de construcció classificats com a "material ceràmic i àrids" relictes i rics en calci, com fragments de formigó o morter.

El comportament del P presenta lleugeres divergències; la davallada paral·lela a la mida de partícula és més gradual i els valors màxims observats estan distribuïts en un rang de mides més ampli, de fins a 0.32 mm, tal vegada perquè la font són fonamentalment les restes òssies i la seva fragmentació dóna lloc a partícules de mides més variades. Com ja s'ha exposat anteriorment, a les fraccions <80 µm observades al microscopi electrònic s'han detectat alguns ossos, però alhora la fracció de 2.5 mm a 5 mm n'està molt enriquida.

En el cas del Fe, Al, K i Ti (i Mg), tots aquests elements manifesten una mateixa tendència a distribuir-se força uniformement al llarg de tot el rang de mides, però presentant un màxim molt clar al voltant dels 0.08 mm a 0.63 mm; a partir dels 5 mm de mida de partícula les concentracions presenten valors més baixos que es mantenen sense poques variacions. Finalment, les concentracions d'aquests elements (excepte el Mg) en moltes plantes incineradores experimenten a partir dels 16 mm un altre augment molt més lleuger i de magnitud variable, que es manifesta especialment en el K. Aquest segon augment gradual estaria relacionat amb la distribució del material ceràmic. En el cas del Mg, s'hi afegeix un enriquiment significatiu del material <80 µm.

Al contrari que els elements anteriors, el sodi predomina especialment a les mides intermèdies. La fracció <80 µm està relativament empobrida en Na, mentre que la concentració augmenta a partir dels 0.63 mm. El perfil de les corbes presenta moltes similituds amb el de la distribució del vidre domèstic, que en constituiria la font principal. Tot i que no es disposa dels valors de concentració del Si, la seva distribució seria presumiblement similar a la del Na, però amb concentracions més elevades i sense experimentar una important disminució en les mides més grosses, ja que el material ceràmic també és ric en sílice.

Pel que fa a la resta d'elements representats a la Figura IV-57, les corbes no estan disposades en feixos de línies paral·leles com en els gràfics anteriors, sinó que manifesten una dispersió de dades i heterogeneïtat en el comportament de les diferents mostres d'escòries. Per aquest motiu s'ha considerat necessari presentar alguns gràfics en forma semilogarítmica. D'entre tots els metalls, els més abundants a les escòries són el coure, el plom i el zenc. La seva distribució segons la mida de partícula no permet traçar un perfil comú, ni tan sols un patró vàlid per a mostres de la mateixa incineradora. L'únic tret en comú és el rang relativament limitat de concentracions per a la fracció més fina, que oscil·la entre 1200 mg/kg i 2300 mg/kg per al Cu, 2000 mg/kg a 5000 mg/kg el Zn i 800-2700 mg/kg el Pb. Aquesta variabilitat relativament baixa en els fins indica que són concentracions inherents al procés de combustió. En mides de partícula superiors, els rangs de valors s'amplien i arriben a ser d'un ordre de magnitud. Destaquen les oscil·lacions entre fraccions granulomètriques contínues, cosa que reflecteix la presència de peces metàl·liques de mides variables (efecte *pebble*). El màxim de plom de la mostra envellida de Girona també ha estat observat a la difracció de raigs X corresponent a aquesta fracció, com es veurà més endavant (Figura IV-66).

El gràfic corresponent al Sr il·lustra una altra tendència observada també en el cas de Mo i Cd, que consisteix en concentracions més importants als fins que, a grans trets, disminueixen progressivament a mesura que augmenta la mida de partícula, malgrat brusques oscil·lacions d'alguna fracció granulomètrica puntual que trencaria aquesta pauta de distribució. Altres elements, com Ni, Sn i Sb, mostren un cert enriquiment a les fraccions <0.32 mm de les escòries. En el cas del V també s'observa un altre augment en les partícules >16 mm. Amb una tendència inversa, les concentracions de Zr i As augmenten amb la mida de partícula. Finalment, altres elements com B, W i U es presenten sense cap influència de la mida de partícula.

No s'observen diferències significatives entre els continguts dels elements estudiats en mostres envellides i mostres fresques imputables al procés d'envelliment, llevat de concentracions lleugerament superiors de S, Mg, Ca i Na a la fracció <80 µm de les mostres fresques. Aquests elements estarien constituint sals relativament solubles que són mobilitzades per les aigües de pluja durant la maduració, i la seva concentració disminueix a la mostra sòlida.

D'altra banda, les distribucions dels elements majoritaris no deixen entreveure gaires diferències entre escòries de diverses procedències. *A priori* podria semblar que les corbes del ferro serien un bon indicador de l'existència i efectivitat dels electroimants, però en realitat el ferro no es localitza únicament en aquesta tipologia de material; també els productes de fusió forneixen molt ferro, com es veurà més endavant. Les oscil·lacions brusques de les corbes de distribució de metalls com Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, Co i Cr (també en W i U, tot i no estar representats a la Figura IV-57) denoten i són pròpies de l'existència de partícules metàl·liques. Les escòries de Girona i Montcada i no tant les de Sant Adrià i Malla són les que registren les variacions de major amplitud. Les corbes de Mataró, en canvi, tendeixen a situar-se més baixes i a mostrar més regularitat, de manera similar als casos del Fe i el Al (corbes baixes en les fraccions >5 mm). Aquest comportament es pot atribuir a l'acondicionament de l'escòria, però no es manté en altres elements com Sr, Ba o B. El temperament de les escòries de Sant Adrià amb aigua de mar també es reflecteix als gràfics amb més S i més Mg a la fracció <80 µm.

Els elements amb les mateixes tendències a totes les plantes incineradores són els que conformen les espècies més abundants que caracteritzen les escòries, mentre que les distribucions irregulars i oscil·lacions d'altres elements com Cu, Pb o Zn indicarien que una part està en forma de peces metàl·liques, per la qual cosa només presenten similituds en les

fraccions més fines: es pensa que les distribucions més constants podrien indicar un canvi en l'especiació, els metalls estan en minerals no propis (reemplaçant altres elements) o bé en partícules no metàl·liques.

IV.2.3.3 Escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià (any 2001)

La variació del contingut de 30 elements en funció de la mida de gra considerada es recull a la Figura IV-58, i inclou escòries de les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià de tres mostreigs (quatre en el cas de Mataró), entre els quals hi ha dos mesos de diferència. Tot i que el registre de dades és relativament limitat, a grans trets s'observa que les distribucions de les corbes de les mostres de tres mesos diferents coincideixen en els perfils, malgrat que els valors de les concentracions poden ser lleugerament diferents.

Les escòries de Tarragona i Mataró presenten més similituds entre si i les de Sant Adrià tenen distribucions en alguns casos diferents. Les escòries de Sant Adrià, a més, sembla que contenen més metalls (com Ni, Sn, Zn o Cu), com es podia esperar per l'absència de processament postincineració. Cal tenir en compte en la lectura de la Figura IV-58 que l'escala de l'eix d'abscisses no és lineal, i que la fracció >5 mm està dominada –en més o menys mesura– pel vidre domèstic com a component majoritari.

El Ca es presenta com en la Figura IV-57, amb una correlació amb la mida de partícula, dominant als fins, disminuint a la fracció sorra i encara més a la fracció grava. Així mateix, aquest comportament comú a totes les mostres és palès als gràfics del S, P, Zn, Ti, Mn, Sr, Sb i Cd. Les excepcions de la disminució en partícules més grosses són molt puntuals i consisteixen fonamentalment en valors excepcionals de metalls a la grava d'una sola mostra. En general, llevat del S, les disminucions són relativament progressives. Es pensa que gran part del sofre està en forma de sulfats càlcics diversos.

Tot i no tenir registre de dades sobre les concentracions de clor, es pot fer una extrapolació qualitativa a partir dels clorurs solubles analitzats als lixiviats (capítol VI), partint de dues consideracions prèvies: pràcticament tots els clorurs són solubles (excepte els de plom, plata i mercuri (I)), i amb els tests de lixiviació que operen a relacions L/S més altes s'eviten les limitacions de solubilitat. A partir d'aquestes consideracions, es pot arribar a la conclusió que la fracció <80 μ m és rica en clorurs, i la seva concentració disminueix ràpidament a mesura que augmenta la mida de gra. D'altra banda, les elevadíssimes concentracions de Ca a la fracció <80 μ m no s'arriben a equilibrar amb les de S i Cl, cosa que suggereix que una proporció considerable està en forma de calcita.



Figura IV-58. Distribució de la concentració de diversos elements en tres fraccions granulomètriques: <0.08 mm, 0.08-5 mm i >5 mm.



Figura IV-58. (Continuació).

Com ja s'havia detectat a les escòries mostrejades l'any 2000, la màxima quantitat de ferro es localitza a la fracció sorra, perquè la morfologia més habitual de les partícules fèrriques és petita (per exemple són nombrosos els cargols i claus). Les concentracions a les escòries de Sant Adrià són sensiblement més elevades, la qual cosa posa de manifest la mancança d'un acondicionament posterior, però no tot el ferro està en forma de partícules metàl·liques. Les diferents mostres de cada una de les tres plantes apareixen agrupades entre si i mostren moltes similituds. Altres metalls, com el ferro, presenten distribucions en forma d'augments a la fracció intermèdia, a causa de la particular morfologia de les partícules metàl·liques, com en el cas dels filaments de coure.

El Mg presenta poca variabilitat pel que fa a la seva distribució. Les mostres estan agrupades per procedències. Les escòries de Tarragona i Mataró tenen valors molt constants a les tres fraccions granulomètriques, lleugerament superiors a la fracció sorra, mentre que la fracció <80 µm de Sant Adrià està més enriquida. La causa d'aquesta diferència podria ser la contribució de l'aigua de mar durant el refredament de les escòries. També el K de les escòries de Sant Adrià presenta certes diferències en comparació amb les de Tarragona i Mataró. Les d'aquestes dues plantes tenen una distribució de K molt similar a la del Mg, mentre que a les escòries de Sant Adrià el K té una distribució diferent, creixent amb la mida de partícula. Quant al Al, a Tarragona i Mataró experimenta una disminució de la concentració cap a mides de gra superiors; els fins de les escòries de Mataró registren els valors més elevats, però les concentracions de la grava són pràcticament iguals que les de les escòries de Tarragona, a excepció de la mostra del gener del 2001, probablement perquè la planta d'acondicionament encara no havia entrat en funcionament. En canvi, les escòries de Sant Adrià tenen una distribució de Al inversa.</p>

Al marge dels majoritaris i constatant les observacions realitzades amb les mostres de l'any 2000, elements com Se, W, Cr o V experimenten un augment progressiu de les seves concentracions paral·lelament a la mida de gra, mentre que Mn, Ba, Sr, Sb, B, Sc, Mo, Ga i Cd tenen una tendència inversa a la mida de partícula.

IV.2.4 COMPOSICIÓ QUÍMICA DELS PRODUCTES DE FUSIÓ

Els productes de fusió tenen una composició química lleugerament diferent del total de l'escòria. La Figura IV-59 mostra la relació entre les concentracions del total d'escòria d'una mostra i dels productes de fusió de la mostra corresponent. La major part dels elements presenten comportaments similars en les cinc mostres de què es disposa. Gran part dels majoritaris, juntament amb W i Sr, romanen sobre la línia 1:1. S'observa un enriquiment molt important en Fe als productes de fusió (cal tenir present que l'escala és logarítmica) i menys significatiu en Ti, B, Co, Cr i Mn; els tres darrers són incorporats en substitució del Fe. En canvi, Na, Pb i Zn, i en algunes mostres Cu i Ni, estan empobrits als productes de fusió.

Durant la trituració de la mostra es va poder observar que apareixien petites partícules metàl·liques que havien quedat englobades per una matriu opaca de material de fusió però que tanmateix no havien estat assimilades; per aquest motiu aquestes peces es van descartar. Els tres metalls minoritaris més abundants, doncs, no han estat totalment incorporats a la fosa, sinó que han romàs preferentment com a partícules independents. Aquest comportament està molt marcat en el cas del plom; la seva incompatibilitat amb la química de la fosa s'ha detectat també en productes de fusió d'altres plantes incineradores, com les recollides per Eusden et al. (1999). En canvi, sembla que el zenc té més afinitat per la fosa, tot i que la incorporació és molt parcial.

Tot i que no es tenen dades sobre el contingut en sílice, se'n pot fer una estimació a partir dels elements presents i partint de la base que la pèrdua al foc d'aquest material és nul·la, hipòtesi d'altra banda plausible tractant-se d'un producte d'alta temperatura. L'estimació de

les concentracions de SiO₂ indica uns valors del 38%, 39%, 41%, 43% i 49%, amb una mitjana del 42%. Aquestes dades s'acosten molt a les d'Eusden et al. (1999), amb valors d'entre el 37% i el 42% de SiO₂.



Figura IV-59. Correlació de les concentracions d'elements majoritaris, minoritaris i traça en cinc mostres de productes de fusió i les cinc escòries (mostrejades l'any 2001) a les quals pertanyen.

Amb aquesta aproximació es pot concloure que gran part dels productes de fusió es poden equiparar petrològicament a una roca ultrabàsica, ja que conté menys del 45% de sílice en pes, segons el diagrama TAS (*total alkalis versus silica*) de Le Bas et al. (1986) de la Figura IV-60. La mineralogia característica de les roques ultrabàsiques, amb minerals ferromagnèsics, manca absoluta de quars i pocs feldspats (IEC, 1997), ha estat també observada als productes de fusió. El diagrama TAS recull alhora les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià i les cinc mostres de productes de fusió. Els punts corresponents als productes de fusió ocupen posicions més baixes, cosa que indica que contenen menys àlcalis que l'escòria total. Segons l'anterior Figura IV-59, la diferència més important és en el Na, que es redueix a la meitat en el material de fusió.

Dels diversos constituents que comprenen les escòries, tres contenen sílice: els productes de fusió, la ceràmica i el vidre. És aquest darrer component el que constitueix la font principal de sílice, i com a tal la seva abundància relativa a cada escòria es pot correlacionar amb la posició que ocupa al diagrama TAS. Les escòries de Mataró són les més riques en vidre domèstic i per tant els seus punts –molt propers entre si, cosa que indica una homogeneïtat en el material– se situen en posicions més riques en sílice. En posicions intermèdies i amb valors més variables se situen les escòries de Tarragona, i a l'esquerra es localitzen les escòries amb menys vidre, les de Sant Adrià.



Figura IV-60. Diagrama TAS (total alkalis versus silica) de Le Bas et al. (1986), amb la classificació química i la nomenclatura de les roques volcàniques. Els productes de fusió estan representats en forma de triangles i les escòries són cercles.

La poca quantitat de dades disponibles fa difícil treure conclusions representatives, però s'observa una certa tendència que les escòries amb més sílice continguin productes de fusió més rics en sílice. Es podria considerar probable que augmentant la quantitat de sílice s'incrementés també la seva assimilació a la fosa. La incorporació de més sílice al sistema desplaçaria els punts cap a roques riolítiques més àcides (Eusden et al., 1999), possiblement més resistents a la meteorització que les ultrabàsiques.

IV.2.5 COMPARACIÓ ENTRE LES ESCÒRIES I ALTRES MATERIALS NATURALS

Com ja s'ha vist, les escòries presenten una complexitat quant a composició química que a primera vista dista molt dels materials naturals. De fet, les escòries són el producte d'un procés de concentració dels elements presents al residu sòlid urbà inicial -preferentment els litòfils, que són la gran majoria- motiu pel qual cal suposar que estan enriquides en elements poc habituals a la natura.

Tanmateix, cal relativitzar aquest gran enriquiment mitjançant la comparació amb valors reals de materials presents a la natura. A efectes comparatius s'ha pres com a composició química de les escòries la mitjana de les dades de les mostres recollides durant l'any 2001 a les plantes de Tarragona, Mataró i Sant Adrià, considerant que aquestes plantes són les que produeixen el material de qualitat més òptima per a la seva utilització.

La Figura IV-61 mostra la correlació entre les concentracions de més de 30 elements a les escòries *versus* les concentracions d'aquests mateixos elements en un àrid convencional.

L'àrid natural utilitzat per a la comparació és el tot-u calcari que s'ha emprat en la construcció del tram experimental de carretera (vegeu l'anterior Figura III-9). Abans d'estendre'l es va reservar una petita part per caracteritzar-la. Un cop triturada a <100 μ m, es va sotmetre al mateix procés de digestió que les escòries, se'n va determinar la mineralogia i, a més, se'n van realitzar dos tests de lixiviació, com es veurà al capítol VI. El tractament ha estat, doncs, el mateix que el de les escòries.



Figura IV-61. Correlació entre la concentració de diversos elements a la calcària dolomítica utilitzada com a totu en la construcció del tram experimental i el valor mitjà de les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià.

Mineralògicament aquest àrid es pot classificar com una calcària dolomítica (inclou algunes impureses d'altres minerals com el quars i traces d'argiles), amb el consegüent enriquiment relatiu en Mg i Ca respecte a les escòries. La major part dels elements, però, estan clarament enriquits a les escòries, especialment Na, S, P i els tres metalls minoritaris més abundants: Cu, Zn i Pb, amb un factor d'enriquiment de dos ordres de magnitud.

La resta d'elements mostren enriquiments menors però alhora concentracions menors. Cal destacar les dades referents al mercuri tot i no estar incloses al diagrama: aquest element mostra un enriquiment relatiu d'un sol ordre de magnitud respecte a la calcària (0.005 mg/kg). D'altra banda, alguns elements com Sr, Co o Mn estan relativament propers a la línia 1:1 perquè són incorporats en petites quantitats dins els carbonats, en substitució de calci i/o magnesi.

La Figura IV-62 mostra la comparació de les concentracions de diversos elements a les escòries en relació amb els valors mitjans determinats per a les roques bàsiques. El motiu pel qual s'ha triat aquest material com a referència és la gran similitud que presenta composicionalment (com s'ha vist anteriorment) i mineralògicament. Les semblances són especialment significatives quant als elements majoritaris, però altres minoritaris i molts traça ocupen també posicions properes a la línia 1:1 (mateixa concentració). Mn, Cr, Ni, Zr, Ga, Th,

Sc i especialment Co i V presenten concentracions lleugerament més elevades a les roques bàsiques que a les escòries. Altres elements tenen majoritàriament un factor d'enriquiment a les escòries inferior a un ordre de magnitud. Finalment, els elements més propers a la línia de dos ordres de magnitud d'enriquiment es poden dividir en dos tipus atès l'origen d'aquest desplaçament. Hi ha elements que a la natura són incompatibles en roques bàsiques i es concentren de manera selectiva en granitoides àcids; és el cas de Sn, W, Ta i Ba. D'altra banda, Cu, Pb i Zn sí que tenen afinitat per roques bàsiques, però les concentracions d'aquests elements a les escòries són molt superiors perquè les quantitats introduïdes via residu sòlid urbà, en forma de peces metàl·liques, són molt més importants.



Figura IV-62. Correlació entre la concentració mitjana de diversos elements a les roques bàsiques (dades d'IEC, 1997) i el valor mitjà de les escòries.

La importància de la comparació de la Figura IV-62 radica en el fet que moltes roques bàsiques contenen també metalls i són molt valorades en l'àmbit de les carreretes per les seves bones prestacions mecàniques, però mai no s'ha plantejat la possibilitat que puguin suposar un problema ambiental.

IV.3 CARACTERITZACIÓ MINERALÒGICA

IV.3.1 CONSIDERACIONS SOBRE LA METODOLOGIA

Es disposa dels espectres de difracció de 22 mostres d'escòries, obtingudes el 2000 i el 2001. Tot i que es poden detectar diverses espècies, la identificació de totes les fases presents queda dificultada a causa essencialment de dos factors: el límit de detecció dels minerals amb aquesta tècnica és del voltant del 0.5-1 %, de manera que la identificació amb garanties es limita, doncs, a les espècies majoritàries, mentre que aquelles amb baixos continguts presenten incerteses en la determinació. Cal afegir que el predomini a les escòries del vidre residual d'origen domèstic amb naturalesa vítria pot exercir un cert efecte de *dilució* i emmascarar altres fases. Com a conseqüència, s'ha decidit realitzar un estudi de la mineralogia des de diverses perspectives.

La separació de les escòries en diferents fraccions granulomètriques i el subsegüent estudi de les espècies en funció de la mida de gra han facilitat la identificació de fases presents en baixes quantitats que altrament no serien detectades. Les fraccions en què s'ha subdividit el material són les mateixes que les de l'estudi de la distribució dels elements segons la mida de partícula. D'aquesta manera s'obté una valuosa informació sobre les associacions d'espècies segons la mida de partícula, i es pot confirmar la presència d'una sisena tipologia de constituents de les escòries que en l'estudi macroscòpic s'havia passat per alt perquè es presenta amb una mida de gra molt fina (no així al microscopi electrònic).

Finalment s'ha aplicat un altre mètode de separació que consisteix a analitzar la contribució dels diversos tipus de constituents al total d'escòria. Per les baixes proporcions en què es presenta el material combustible i els metalls, s'ha descartat estudiar-los separadament. D'altra banda, el vidre residual d'origen domèstic és de naturalesa amorfa, motiu pel qual s'ha desestimat també la realització dels espectres. Així, s'ha estudiat el material ceràmic i els productes de fusió. D'aquest darrer material se n'han preparat sis mostres, cada una constituïda per uns 300-500 g de partícules de fusió triturades a <100 μ m.

IV.3.2 ESPECIACIÓ DELS ELEMENTS: MINERALOGIA DE LES ESCÒRIES

Una de les principals complicacions que planteja l'estudi mineralògic de les escòries és la seva complexitat pel que fa al gran nombre de fases presents als espectres. Aquesta diversitat dificulta no tan sols la identificació sinó la interpretació de les associacions i la determinació de la seva potencial influència sobre la lixiviació o sobre altres propietats. La complexitat és deguda al fet que a les escòries hi coexisteixen espècies tant de naturalesa cristal·lina com amorfa i amb tres orígens diferents, és a dir, corresponents a tres paragènesis diferenciades:

 <u>Espècies relictes</u>: fases refractàries i preexistents al residu sòlid urbà original i que gairebé no han experimentat transformacions mineralògiques perquè no s'ha arribat a la seva temperatura de fusió. Es tracta de fases preincineració.

– <u>Productes d'alta temperatura</u>: aquelles fases originades durant el procés de combustió (són, per tant, sinincineració), incloent-hi productes de fusió com a producte majoritari, així com altres materials que no han fos però que han estat generats per processos que han transformat profundament la seva estructura cristal·lina anterior a la incineració.

 <u>Productes d'alteració</u>: productes secundaris originats per la meteorització química que tenen les escòries durant la seva maduració (postincineració) per formar fases més estables en condicions atmosfèriques. Els espectres de difracció de què es disposa posen de manifest una gran constància en la naturalesa mineralògica d'aquests subproductes malgrat provenir de residus sòlids urbans de procedències diverses, sistemes de combustió i tractaments postincineració diferents. Aquesta poca variabilitat permet traçar un perfil mineralògic més o menys comú a totes les escòries, i que seria encapçalat pel predomini d'una fase vítria. La resta d'espècies identificades classificades segons la freqüència amb què es presenten es recullen a les Taules IV-6 i 7. També s'hi inclouen aquelles espècies que han estat determinades mitjançant els mètodes de separació prèviament exposats, sigui en alguna de les fraccions granulomètriques o als dos constituents estudiats. Tenint en compte que en total es disposa de 90 fraccions granulomètriques analitzades, la variabilitat observada és molt baixa, ja que el nombre d'espècies identificades es limita al de les Taules IV-6 i 7, que alhora recullen les fases dels productes de fusió i del material ceràmic. També s'hi han afegit aquelles fases de les quals se sospita l'existència però no es pot confirmar perquè s'han observat en poques mostres i presenten reflexions de DRX d'intensitat molt baixa.

Taula IV-6. Esp	ècies identificades a	totes les esc	òries mitjança	ant DRX.						
		MAJOR	ITÀRIES							
	semp	re presents, q	uantitats imp	portants						
mat	riu vítria	qu	ars	calcita						
		MINOR	ITÀRIES							
	sempre presents, quantitats mitjanes									
gehlenita o akermanita	gehlenita o akermanita feldspat potàssic		magnetita	un sulfat càlcic con (ettringita/anhidrita/gu	n a mínim Jix/bassanita)					
FREQÜÈNCIA MITJANA										
	presents molt sovint									
larnita	hematites	halita	il·lita	paraalumohidro	aalumohidrocalcita					
Taula IV-7. Esp	Taula IV-7. Espècies identificades en algunes mostres d'escòries mitjançant DRX									
	presents er	n algunes mos	tres i en baix	kes quantitats						
wol·lastonit	a talc	do	olomita	monticel·lita						
diòpsid	diòpsid wüstita		lumini	nefelina						
clinoclor	clinoclor perovskita		ferro	olivina						
ilmenita	ilmenita cristobalita		tlandita	calç						
augita	augita goethita		plom	hercinita						
		POSS	SIBLES							
		identifica	ció dubtosa							
ana	alcima	tob	ermorita	rútil	mul·lita					

IV.3.2.1 Fracció vítria

Es tracta d'una matriu amorfa sempre present, tot i que en proporció variable en funció de diversos paràmetres, com per exemple la mida de gra considerada. La seva presència es dedueix per la magnitud del fons i la curvatura que mostren els espectres de difracció, ja que la seva estructura cristal·lina desordenada provoca reflexions múltiples i desordenades en lloc

dels pics clarament definits. Aquesta matriu vítria està constituïda per dos tipus de vidres composicionalment i petrogràficament diferents, que, segons la classificació exposada a l'apartat IV.1.3, són dues tipologies de materials independents que només tenen en comú el desordre de l'estructura cristal·lina:

- El vidre residual domèstic, que pot estar acolorit però sempre és transparent, molt enriquit en sílice. Es tracta de material refractari.
- El vidre originat per la fusió i el posterior refredament ràpid a les basses de temperament, sempre fosc i completament opac, relativament empobrit en sílice i molt ric en ferro respecte a l'anterior.

Tots dos vidres contribueixen a la típica curvatura central del fons de difracció dels espectres produïda per material amorf en proporcions diferents segons la mida de partícula o la planta incineradora considerada. Tot i que la difracció de raigs X és una tècnica essencialment semiqualitativa, es pot estimar que la fracció vítria de les escòries, sense fer distincions del seu origen, supera àmpliament el 50-60 % en tots els casos.

IV.3.2.2 Fracció cristal lina

Les principals espècies identificades, organitzades segons l'origen, són les següents:

Espècies relictes

Són aquelles preexistents al residu sòlid urbà originari i que a la cambra de combustió es comporten de manera anàloga a un xenòlit, és a dir, com a fragments de material refractari dins una fosa i que no han estat assimilats.

El quars (SiO₂) és la fase més abundant, juntament amb la calcita, malgrat que està en una proporció molt inferior a la del vidre. El seu origen és el residu sòlid urbà; gran part prové del material ceràmic ja que, com es veurà més endavant, l'augment del quars està relacionat amb l'augment de la mida de partícula. Els feldspats potàssics del tipus microclina (KAlSi₃O₈) també provenen del residu originari, es consideren també un aportament del material ceràmic i àrids. En canvi, quant a les plagiòclasis (NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈), n'hi ha una contribució addicional per part dels productes de fusió.

Tot i que a la cambra de combustió se supera la temperatura de fusió de diversos metalls, hi romanen partícules metàl·liques no foses, generalment superiors als 10 mm i amb morfologies relictes. Hi predomina clarament el ferro, seguit per l'alumini, aquest darrer en forma de boles arrugades de paper d'aquest material. Tot i que la seva temperatura de fusió és baixa en relació amb les condicions d'incineració, les partícules relativament grans que resten protegides per grans volums de residus sòlids urbans semicompactats poden haver resistit la combustió.

Altres espècies que poden considerar-se com a preexistents al residu sòlid urbà són la il·lita $(K_xAl_2[Si_{(4-x)}Al_xO_{10}](OH)_2)$, el talc $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ i el clinoclor $(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8)$ i possiblement també la dolomita $(CaMg(CO_3)_2)$, el guix $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ i l'anhidrita $(CaSO_4)$, que es presenten en forma de partícules relativament grosses.

Productes d'alta temperatura

Dins aquesta categoria s'hi inclouen dues tipologies de materials:

Els productes d'alteració tèrmica, que no han experimentat una fusió sinó que són productes d'espècies que han reaccionat a causa de les altes temperatures. N'és un exemple la cristobalita, un polimorf del quars d'alta temperatura. En principi la cristobalita apareix a temperatures més altes respecte a les que s'assoleixen a la cambra de combustió, però es dóna la particularitat que la seva formació no prové de la reordenació dels tetràedres de sílice del quars, sinó del vidre domèstic residual. A partir d'aquesta sílice amorfa sotmesa a un escalfament significatiu, es produeix una certa recristal·lització i la configuració que requereix menys energia per formar-se és l'estructura de la cristobalita. El polimorf cristal·lí estable en el rang de 870 °C a 1470 °C és la tridimita, però generalment a totes les temperatures per sota dels 1710 °C es forma cristobalita com a fase cristal·lina estable o metastable (Dana, 1944). Mitjançant un procés similar, la possible presència de mul·lita (Al₆[Si₂O₁₃]) (no confirmada perquè només s'ha detectat en quantitats molt baixes i en dues mostres) estaria relacionada amb l'alteració tèrmica d'altres aluminosilicats.

Una reacció característica és la descomposició tèrmica de les sals com carbonats i sulfats per donar lloc a l'òxid corresponent. En aquest àmbit destaca la calç (CaO), fruit de la descomposició tèrmica del CaCO₃. Es localitza només a les escòries fresques, ja que és una fase molt reactiva que ràpidament s'hidrata per formar portlandita (Ca(OH)₂). No s'han detectat altres òxids similars, però això no descarta que n'hi hagi, en quantitats per sota del límit de detecció de la tècnica i prou baixes per no haver estat observades al SEM.

Dins aquest grup s'emmarquen també els metalls que, malgrat haver experimentat una fusió i per tant caldria incloure'ls a l'altre grup, no han estat assimilats per la fosa generada a la cambra i romanen com a partícules independents. Se'ls troba amb morfologies que indiquen una fusió, però durant el refredament romanen com a partícules independents, sense experimentar cap mescla amb altres constituents fosos. Aquesta diferenciació de metalls segons els dos orígens ja s'ha realitzat prèviament a l'apartat de constituents; des del punt de vista de la composició química, tots dos tipus són similars, però les diferències són morfològiques; les partícules són més arrodonides.

Els productes de fusió, en canvi, s'han format a partir de la fosa que es genera a la cambra de combustió, de manera anàloga a una roca efusiva a partir d'un magma, i les microestructures resultants són molt similars. El refredament sobtat també té lloc a les escòries, tot i que és més brusc ja que es realitza en basses de temperament amb aigua

freda. El contrast tèrmic a escala microscòpica inhibeix la nucleació i el creixement cristal·lí, mentre que a escala macroscòpica podria desencadenar una fragmentació del material roent, la qual cosa explicaria l'aspecte de disgregació que mostren les escòries. Malgrat els paral·lelismes que es poden establir entre la formació de les roques volcàniques i el procés d'incineració, la gran diferència rau en l'escala de temps i la consegüent falta d'equilibri termodinàmic.

Des del punt de vista mineralògic, la varietat d'espècies és relativament limitada i es pot sistematitzar en uns pocs grups: òxids, olivines i similars, piroxens i similars, feldspats i fedspatoides, melilites i quars (Taula IV-8).

Taula IV-8. Espècies identificades als productes de fusió mitjançant DRX.								
	MAJORITÀRIES		MINORITÀRIES					
sempre pre	sents, quantitats	importants	sempre presents, menor quantitat					
gehlenita- akermanita	magnetita	wüstita	olivina	quars	nefelina	wol·lastonita		
FRE	QÜÈNCIA MITJA	NA	FREQÜÈNCIA BAIXA/POSSIBLES					
prese	nts a diverses mo	ostres	esporàdiques					
monticel·lita	plagiòclasi	hercinita	diòpsid	augita	analcin	na rútil		

D'entre els òxids, el més abundant és la magnetita $Fe^{2+}Fe_{2}^{3+}O_{4}$, detectada a totes les escòries (a excepció de Vielha) i la fase cristal·lina principal dels productes de fusió, juntament amb la sèrie gehlenita-akermanita. Pot contenir una considerable substitució de Mg, Mn i Cu pel Fe²⁺ i Al, Cr, Mn i Ti pel Fe³⁺ (Dana, 1944; IEC, 1997). Dins el mateix grup de les espinel·les també s'ha identificat altres espècies accessòries com l'hercinita, FeAl₂O₄.

La wüstita és un mineral rar a la naturalesa però molt habitual en escòries siderúrgiques. La seva composició, Fe_{0.925}O, està lleugerament desequilibrada. S'ha detectat només en algunes mostres d'escòries però apareix a totes les mostres de productes de fusió analitzades. Altres òxids minoritaris detectats de forma puntual i en quantitats molt baixes tenen la particularitat de contenir titani; es tracta de la perovskita (CaTiO₃), la ilmenita (FeTiO₃) i el rútil (TiO₂).

Quant als silicats, val a dir que en alguns productes de fusió s'ha detectat quars, però, al contrari que a les mostres globals d'escòries, és accessori i es presenta en quantitats molt baixes. Les característiques petrològiques dels productes de fusió indiquen trets de roques bàsiques i subsaturades, incompatibles amb la presència de quars. Aquesta incompatibilitat es pot atribuir a la falta d'equilibri exposada anteriorment, però també és molt possible que aquest quars siguin grans que han quedat englobats a la matriu de material fos talment com enclavaments. Es tractaria, doncs, d'una contaminació de la fase cristal·lina majoritària al total d'escòria.

S'ha identificat espècies intermèdies de l'olivina (nesosilicat), la sèrie isomorfa entre la forsterita i la faialita $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$. Amb la mateixa estructura que l'olivina, també apareix monticel·lita $Ca_2[SiO_4]$. En general aquestes fases són habituals en productes volcànics i estables en foses subsaturades en sílice, ja que en presència de sílice cristal·litzarien altres fases com piroxens. Als productes de fusió, efectivament, només s'ha pogut determinar la possible presència d'augita (Ca,Mg,Fe²⁺,Fe³⁺,Ti,Al)₂[(Si,Al)₂O₆] i diòpsid (CaMgSi₂O₆), que no es pot confirmar a causa de la manca de més espectres en què aparegui.

Cal destacar l'existència de wol·lastonita (piroxenoide) a totes les mostres. Amb la composició teòrica CaSiO₃, la seva estructura admet ferro i manganès reemplaçant al calci fins a un 10 % de substitució (IEC, 1997). La wol·lastonita observada als espectres és fèrrica, amb un 4 % de substitució de calci per ferro com es dedueix de la comparació amb les fitxes estàndard.

Però la principal sèrie isomorfa present als productes de fusió i que caracteritza les escòries és la del grup de les melilites (sorosilicats). Els membres extrems més importants de la solució sòlida són la gehlenita, $Ca_2[Al_2SiO_7]$, i l'akermanita, $Ca_2[MgSi_2O_7]$. Moltes melilites, però, contenen quantitats apreciables de sodi i ferro, motiu pel qual s'han descrit els següents membres finals/extrems: akermanita ($Ca_2MgSi_2O_7$), ferriakermanita ($Ca_2Fe^{2+}Si_2O_7$), gehlenita ($Ca_2Al_2SiO_7$), ferrigehlenita ($Ca_2Fe_2^{3+}SiO_7$) i melilita sòdica ($CaNaAlSi_2O_7$). La composició química general de les melilites és, doncs, (Ca,Na,K)₂ (Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al,Si)₃ O_7 , on (Mg,Fe^{2+}) és $\leq 1,0$ i Si $\leq 2,0$ (Deer, 1986). Cristal·litzen a partir de magmes bàsics deficients en SiO₂, alcalins i rics en calci, formant part de roques com basalts amb melilita, leucites, melilites o lampròfirs (Deer, 1986; Melgarejo, 1997). Aquestes roques són molt poc freqüents; tanmateix, les melilites són components molt habituals d'escòries siderúrgiques o ceràmiques (Deer, 1986). Efectivament, l'espectre del material ceràmic analitzat indica que conté gehlenita; en constitueix una altra font però en aquest cas d'origen refractari.

Dues mostres de productes de fusió indiquen la cristal·lització de plagiòclasis, tot i que en baixes proporcions. El fet que a partir de la fosa es formin plagiòclasis però no feldspats potàssics (del tipus sanidina (K,Na)[Si,Al)₄O₈], per exemple) indicaria que aquest material té un cert caràcter bàsic. D'altra banda, es considera que els minerals del grup de la melilita i les plagiòclasis són incompatibles, ja que les melilites són característiques de roques subsaturades. La fase equivalent que estaria en equilibri és la nefelina; aquesta sí que ha estat observada a tots els espectres tot i que en quantitats baixes. La nefelina, amb composició (Na,K)AlSiO₄, és un feldspatoide característic de roques bàsiques o deficitàries en sílice, incompatible amb el quars.

Productes d'alteració

Aquest tercer grup no s'havia identificat en l'estudi de la distribució de materials en funció de la mida de partícula perquè es presenta amb una mida de gra molt fina.

La calcita (CaCO₃) és un producte d'alteració que comença a formar-se tot just després del temperament a les basses i la seva precipitació s'allarga durant el període de maduració fins que s'ateny l'equilibri amb el medi. És el principal producte que es genera durant l'envelliment, fruit del procés de carbonatació que consumeix la calç i la portlandita presents a les escòries just després del refredament, i a llarg termini també consumeix l'ettringita (Taylor, 1978). La seva formació té molta importància en el comportament durant la lixiviació perquè provoca una davallada relativa del pH del sistema. Tanmateix, no es descarten traces de calcita relicta (Speiser et al., 2000).

A continuació de la calcita, i seguint un ordre segons la quantitat, s'hi situen els sulfats càlcics. Tot i que no es descarta l'existència d'altres sulfats, només s'ha pogut detectar sulfats de calci, sigui en forma hidratada (guix, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), hemihidratada (bassanita, $2CaSO_4 \cdot H_2O$) o anhidra (anhidrita, $CaSO_4$). En pràcticament totes les mostres s'hi detecta la presència d'un sulfat càlcic. També s'ha observat ettringita, un trisulfoaluminat càlcic hidratat de composició $Ca_6AI_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$. Es forma ràpidament amb gran quantitat d'aigua (Taylor, 1978) i cristal·litza en agulles (Figura IV-30). Finalment l'altra sal present a les escòries és l'halita (NaCl).

La larnita (β -Ca₂[SiO₃]) és un mineral que es troba rarament a la natura en skarns, com a producte de metamorfisme de contacte d'alta temperatura o de magmes alcalins ultrabàsics i rics en calci (Panina et al., 2001), però és una espècie habitual en el ciment pòrtland, escòries siderúrgiques i materials ceràmics com els maons (Deer, 1986). No s'han detectat traces de larnita als productes de fusió, per tant la seva formació té un origen secundari, es forma com a producte inicial de les reaccions en estat sòlid entre CaO i SiO₂ (Taylor, 1978). Amb mecanismes de formació similars, les tobermorites són un grup d'espècies amb graus de cristal·linitat variables que apareixen com a productes intermedis en les reaccions en què es posen en contacte els ions Ca i silicat, en una solució aquosa (Taylor, 1978). La precursora d'aquestes espècies és la portlandita Ca(OH)₂; es forma com a producte d'hidratació de la calç mitjançant una reacció exotèrmica.

La paraalumohidrocalcita, amb composició $CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \cdot 6H_2O$, pot ser producte d'alteració de l'al·lòfana ($Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$) i molt rarament es troba a la natura. Aparentment es produeix per l'acció d'aigües carbonatades sobre l'al·lòfana (Dana, 1944), i es troba associada a altres minerals com el guix i la calcita (Fleischer et al., 1978), també detectats a les escòries.

Tant l'hematites (Fe_2O_3) com la goethita (α - $Fe\cdotO\cdotOH$) serien productes d'oxidació del ferro metàl·lic. Finalment, la possible existència d'analcima estaria relacionada amb processos de degradació de certs silicats com la gehlenita-akermanita o bé la nefelina.
IV.3.3 DISTRIBUCIÓ DE LES FASES EN FUNCIÓ DE LA MIDA DE PARTÍCULA

L'estudi de la mineralogia en funció de la mida de partícula revela una gran heterogeneïtat en la distribució de les espècies. La seva naturalesa condiciona en gran mesura la mida de gra: a grans trets les espècies relictes i els productes de fusió tendeixen a presentar-se en mides de partícula d'ordre mil·limètric, mentre que les fases d'alteració són productes de granulometria molt més fina, ja que la reactivitat es concentra en les mides menors. La subdivisió de les escòries en fraccions granulomètriques permet detectar fases que en l'espectre d'escòries totu estan per sota del límit de detecció. D'altra banda, l'estudi del material <0.32 mm s'ha complementat amb observacions realitzades mitjançant SEM.

FASE AMORFA

En totes les mostres d'escòries de què es disposa s'observa que les fraccions més fines són les que tenen majors nivells de cristal·linitat, mentre que a mesura que augmenta la mida de gra les fraccions es van enriquint en material vitri. Un exemple d'aquesta diferència es pot observar a la Figura IV-63, on apareixen representats tres espectres de difracció corresponents a les fraccions granulomètriques <0.08 mm, 0.08-5 mm i 5-20 mm de les escòries de Tarragona. La diferent curvatura del fons de difracció a la part central dels espectres de DRX, entre els 15 i 38 de 2 θ , és un reflex de les proporcions variables de material amorf a cada fracció.



Figura IV-63. Espectres de DRX de les fraccions <0.08 mm, 0.08-5 mm i >5 mm de les escòries de Tarragona del gener del 2001. Els espectres s'han desplaçat verticalment 100 comptes per facilitar-ne l'observació. L'alçada del pic més alt (calcita) és de 1200 comptes.

Més detalladament, l'aparició d'una curvatura del fons de difracció tan desenvolupada es produeix entre els 2.5 mm i els 5 mm i es manté en totes les mides grosses, però és a partir dels 5 mm de mida de partícula que els espectres se simplifiquen molt, i es redueix en gran mesura la quantitat de fases detectades.

Es pot establir una correlació entre la magnitud de la intensitat del fons de difracció d'una fracció granulomètrica (en altres paraules, la fracció vítria), la complexitat de l'espectre –entesa com el nombre de fases cristal·lines presents– i la proporció de vidre domèstic present en aquella fracció; els productes de fusió constitueixen un aportament de material vitri de segon ordre, perquè alhora contenen espècies cristal·lines. La Figura IV-64 mostra la distribució del vidre residual en funció de la fracció granulomètrica considerada, ja comentada a l'apartat IV.1.3., juntament amb els espectres d'algunes de les fraccions a tall d'exemple per il·lustrar aquesta relació.



Figura IV-64. Distribució del vidre domèstic segons la mida de partícula i exemples d'espectres de DRX corresponents a algunes fraccions granulomètriques. (G: Girona; S: Sant Adrià; MT: Montcada; V: Malla. Q: quars; cc: calcita; ha: halita; mt: magnetita; il: il·lita; dol: dolomita; ge: gehlenita; wu: wüstita; F, PI: feldspats).

Els espectres de totes les fraccions de Girona no mostren pràcticament fases cristal·lines, mentre que els espectres de les escòries de Sant Adrià, Malla i Montcada, amb continguts de vidre més baixos, tenen una major cristal·linitat i es detecten més espècies cristal·lines. En general, a la fracció >20 mm es torna a incrementar el nombre de fases cristal·lines dels espectres; aquesta aparició de fases està relacionada amb l'augment de material ceràmic en detriment del vidre domèstic (Figures IV-9 i IV-10).

FASES CRISTAL·LINES

Les fraccions més fines són les que mostren una major complexitat pel que fa al nombre de fases detectades; s'han pogut determinar fins a 16 fases cristal·lines en una mateixa mostra. Les fases d'alteració es concentren a les fraccions més fines, fet d'altra banda obvi si es té en compte que les partícules més fines tenen més superfície específica disponible per reaccionar i

per tant els processos de meteorització comencen per les partícules més petites. D'altra banda, les baixes quantitats de vidre domèstic en faciliten la detecció.

Es caracteritzen per continguts de vidre força baixos, predomini clar de la calcita i presència d'halita i sulfats càlcics. Així, les fraccions inferiors a 0.63 mm contenen molt guix, bassanita, anhidrita i/o ettringita. Aquesta observació és coherent amb la composició química d'aquestes fraccions, clarament enriquida en Ca i S. També destaca la presència d'halita, en proporcions superiors respecte a les de mides de partícula més grans. En general els carbonats, clorurs i sulfats són les espècies més importants a les partícules <80 µm, que disminueixen progressivament a mesura que augmenta la mida de gra fins als 0.63 mm; a partir d'aquesta mida la quantitat disminueix bruscament, i finalment no són identificables als espectres corresponents a les mides de partícula superiors als 5 mm. Paral·lelament, el predomini de la calcita cau ràpidament a mesura que augmenta la mida de partícula, en mides d'entre 0.63 mm i 2.5 mm es redueix a la meitat i a partir dels 5 mm es troba en quantitats molt baixes que poden arribar a ser indetectables (Figura IV-65).



Figura IV-65. Espectres de DRX de les fraccions <0.08, 0.08-0.32, 0.32-0.63, 0.63-2.5 i 2.5-5 mm de les escòries de Tarragona del 2000. Els espectres s'han desplaçat verticalment 100 comptes per facilitar-ne l'observació. L'alçada del pic més alt de quars és de 1700 comptes. il: il·lita; pahc: paraalumohidrocalcita; cl: clinoclor; Q: quars; cr: cristobalita; anh: anhidrita; F: feldspats sense diferenciar; cc: calcita; dol: dolomita; ge: gehlenita; ha: halita; la: larnita; mt: magnetita).

A les escòries fresques, i de manera exclusiva a les fraccions fines, s'hi localitzen la calç i la portlandita, sempre per sota dels <2.5 mm. El fet que aquestes fases predominin a les mides de gra més petites explica que les mostres envellides corresponents estiguin intensament carbonatades. També hi pot contribuir la carbonatació de l'ettringita. Altres fases secundàries com la larnita, la paraalumohidrocalcita, l'hematites i la goethita també experimenten una distribució segons la mida de partícula similar, i es presenten en forma de gra fi. La il·lita és present a totes les mides de partícules però tendeix a ser més abundant en fraccions <5 mm. També el talc, en cas d'aparèixer, ho fa amb aquestes mides.

D'altra banda, la quantitat de quars segueix la tendència inversa que la calcita i augmenta paral·lelament a la mida de gra fins als 2.5 mm, en què disminueix possiblement a causa de la gran quantitat de vidre, i es manté constant a les fraccions riques en vidre. Sobtadament experimenta un augment significatiu en les mides >16 mm (Figura IV-66). Aquesta tendència es pot correlacionar amb la distribució del material ceràmic i àrids en funció de la granulometria, ja que aquest component n'és la font principal. Amb menors continguts, els feldspats (microclina i plagiòclasis) segueixen la mateixa tendència.

Quant als productes de fusió, la gehlenita-akermanita és present a totes les escòries independentment de la granulometria, cosa que indica que aquest constituent es presenta en totes les mides de gra. La magnetita hi està també generalment present però en quantitats més baixes i a les mides >5 mm de les escòries especialment riques en vidre residual pot no ser detectada. Eventualment, en escòries amb més productes de fusió i en aquelles fraccions granulomètriques amb poc vidre com la de 2.5-5 mm s'ha pogut detectar wüstita.



Figura IV-66. Espectres de DRX de les fraccions >5 mm de les escòries envellides de Malla (esquerra) i Girona. Els espectres s'han desplaçat verticalment 100 comptes per facilitar-ne l'observació. L'alçada del pic més alt de quars és de 1000 comptes per als espectres de Malla i 1600 comptes per als de Girona (noteu que aquestes contenen més material ceràmic, segons l'anterior Figura IV-9). il: il·lita; gy: guix; q: quars; cl: clinoclor; q: quars; anh: anhidrita; F: feldspats sense diferenciar (plagiòclasi + microclina); cc: calcita; dol: dolomita; ge: gehlenita; ha: halita; hem: hematites; mt: magnetita; wü: wüstita. Al, Fe, Pb: metalls natius.

La mancança de dispositiu d'extracció de metalls a moltes plantes incineradores es reflecteix als espectres de les escòries de les mides de partícula més grans. L'alumini i el ferro són metalls particularment abundants i sovint se'ls troba alhora. La importància de trobar alumini en forma elemental i en petites acumulacions en lloc d'estar disseminat rau en les conseqüències que els seus productes d'alteració poden comportar. El procés d'alteració que té lloc a pH elevats i en presència d'aigua com és característic de les escòries acabades de temperar és el següent, segons Alkemade et al. (1994):

$$4\text{Al}^{\circ} + 4\text{OH}^{-} + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{AlO}_2^{-} + 6\text{H}_2\uparrow$$

La conversió d'alumini en aluminat implica el despreniment de H₂, que pot formar acumulacions. Els ions aluminats tenen la capacitat de difondre's per l'escòria, òbviament segons els nivells d'humitat del material i el període de temps en qüestió. A llarg termini, quan els processos de carbonatació han desencadenat una davallada de l'alcalinitat fins a pH per sota de 9-10, l'aluminat esdevé hidròxid d'alumini, que a aquests pH no és mòbil; aquest producte de la reacció suposa un increment de volum.

 $AIO_2 + 2H_2O \Rightarrow AI(OH)_3 + OH^2$

En un escenari com el ferm d'una carretera de certa entitat, amb una o diverses capes de mescles bituminoses que exerceixen una impermeabilització, les condicions d'humitat són similars a les de les piles d'emmagatzematge, i difícilment s'arriba a un estat de saturació. La difusió dels aluminats queda restringida i per tant es concentren els possibles fenòmens expansius que tindrien lloc tan bon punt els òxids i hidròxids de calci s'haguessin consumit en la carbonatació i disminuís el pH. Per aquest motiu és molt recomanable no utilitzar les escòries fresques fins que no ha transcorregut un període de temps suficientment llarg perquè totes aquestes reaccions hagin tingut lloc: el desenvolupament de bosses d'hidrogen i la precipitació d'una nova espècie amb un volum tres cops superior podria desencadenar desestabilitzacions a l'interior del ferm que n'afectarien el funcionament. Es planteja la hipòtesi que aquest tipus de reaccions també puguin ser experimentades per altres components amb valències zero com Cu o Zn (Chandler et al., 1997).

IV.3.4 INFLUÈNCIA DE LA MADURACIÓ

Com ja s'ha exposat al capítol I, durant el procés de maduració a les piles, les escòries experimenten profundes transformacions de fases per ajustar-se a les noves condicions. Les modificacions suposen la desaparició d'algunes fases per donar lloc a espècies d'alteració en equilibri amb les condicions ambientals. La mineralogia no és, doncs, una característica estàtica, sinó que evoluciona amb l'envelliment.

Com que es tracta d'un producte d'un procés tèrmic d'alta temperatura, les espècies que s'han generat durant la combustió es troben en condicions metastables, i per tant tendeixen a meteoritzar-se en condicions atmosfèriques. La intensitat, efectivitat i velocitat dels processos d'alteració depenen de la reactivitat de cada espècie. Així, alguns productes de fusió com la gehlenita o la magnetita romanen inalterats com a mínim durant un any (que és el període d'envelliment més llarg de totes les escòries mostrejades). En canvi, hi ha espècies que només es detecten a les escòries acabades de sortir del forn, mentre que a les corresponents escòries madurades durant tres mesos ja han desaparegut. En general les fases secundàries es concentren preferentment a les fraccions fines.

Una de les espècies més reactives que s'ha pogut detectar als espectres a les escòries fresques és la calç. El seu origen es troba en la descomposició tèrmica de sals inorgàniques com carbonats o sulfats. Els compostos d'alcalins tenen una gran estabilitat tèrmica, però la resta són més sensibles a la descomposició tèrmica. En el cas dels carbonats alcalinoterris, l'estabilitat tèrmica s'incrementa amb el nombre atòmic, i es forma l'òxid corresponent i CO₂. Els sulfats també poden ser descompostos i formar SO₂ i l'òxid corresponent, els més sensibles a les temperatures de la incineració són els sulfats de trivalents, com l'alumini o el ferro (Chandler et al., 1997). Això suggereix l'existència d'òxids de magnesi, calci, ferro i alumini, malgrat que, a excepció de la calç, no se n'ha pogut determinar la presència als espectres de difracció a causa del límit de detecció d'aquesta tècnica.

Una de les reaccions més ràpides és la hidratació de la calç immediatament després del contacte amb l'aigua de temperament, de manera que a les escòries fresques coexisteix amb la portlandita, detectada també pel SEM en forma de plaques hexagonals. La presència d'aquests dos compostos – amb predomini de la portlandita– es concentra a les fraccions més fines de les escòries fresques (Figura IV-67), en les quals, a més, la proporció de vidre domèstic és molt baixa i no emmascara la resta de fases. Tot i que no s'han trobat evidències, és molt possible que també es produeixin reaccions d'hidratació d'altres òxids, però la de la calç és la més important des del punt de vista quantitatiu.



Figura IV-67. Espectres de difracció de raigs X de les mostres de les fraccions <0.08 mm de les escòries fresques (espectre fosc) i envellides (espectre clar) de Sant Adrià. CH: portlandita.

Però no només la calç és una espècie molt reactiva en condicions atmosfèriques, en presència d'aigua i CO₂, ja que també la portlandita és inestable en aquestes condicions i reacciona amb diversos compostos, de manera que en les mostres envellides durant tres mesos ja ha desaparegut o, si més no, disminuït la quantitat fins a valors per sota del límit de detecció de la DRX. Aquest fet és palès a la Figura IV-67, en la qual a l'espectre de la mostra envellida amb un període de maduració de tres mesos la calç i la portlandita han desaparegut.

Les reaccions en què la portlandita està implicada són la carbonatació, la formació de guix, d'ettringita i de larnita. De totes les reaccions que tenen lloc, la carbonatació és una de les més importants no tan sols quantitativament, sinó alhora des del punt de vista de la lixiviació

i, en definitiva, per les implicacions ambientals que comporta. Les quantitats rellevants de portlandita en contacte amb l'aigua li confereixen una alcalinitat molt elevada, particularitat que atorga a les escòries una gran capacitat de neutralització àcida. Aquestes condicions augmenten en gran mesura la mobilització de certs elements, especialment els que mostren un comportament amfòter, la solubilitat dels quals és fortament dependent del pH, com es discutirà més endavant. La carbonatació suposa la conversió de la portlandita a CaCO₃, amb la consegüent davallada de l'alcalinitat del residu.

El procés s'inicia relativament ràpid, les mostres fresques ja presenten calcita, tot i que sempre en quantitats bastant més baixes que les escòries envellides. La Figura IV-68 mostra com a exemple les fraccions <80 µm fresques i envellides de les escòries de Sant Adrià i Girona. La intensitat de DRX de les reflexions de la calcita és més gran en les mostres envellides; aquest fet es reprodueix a totes les escòries estudiades i és particularment significatiu a les fraccions més fines. També les mostres de la Figura IV-67 manifesten aquest comportament.





La carbonatació comporta una cimentació dels espais entre partícules a llarg termini; l'enduriment resultant s'ha pogut observar a les escòries envellides de la planta de Girona. La reacció necessita CO_2 , que pot ser d'origen atmosfèric però també fruit de l'oxidació de la petita fracció de matèria orgànica que sempre resta sense incinerar. Així, la carbonatació no es limita a un sol front que avança des de l'exterior de les acumulacions d'escòries. La precipitació de calcita comença ràpidament però s'allarga un període de temps fins que el residu està en equilibri amb el CO_2 atmosfèric. Tot i que no se'n pot precisar la quantitat, el contingut de calcita a les escòries envellides és superior al de les escòries fresques i arriba a ser el doble en el cas del material de Girona, on l'escòria ha madurat durant un any i per tant la carbonatació ha estat més intensa.

D'altra banda, la portlandita també pot reaccionar amb alúmina i sulfat càlcic (anhidrita) per formar ettringita. La reacció és la següent (Taylor, 1978):

$$Al_2O_3+3CaSO_4+3Ca(OH)_2+28H_2O \Rightarrow (CaO)_2(Al_2O_3)(CaSO4)_3 \cdot 32H_2O$$

El producte de la reacció suposa un augment de volum molt important a causa de la gran quantitat de molècules d'aigua que conté la nova espècie, i això desemboca en possibles fenòmens expansius (Alkemade et al., 1994). Aquest fenomen condiciona moltes de les aplicacions i suggereix que cal prendre precaucions especialment en cas que l'escenari d'aplicació sigui una matriu rígida que se sotmeti a tensions; en principi un material granular pot absorbir millor les variacions de volum puntuals perquè és més flexible.

La precipitació d'ettringita és un fenomen característic de l'àmbit del formigó, de manera que els reactius inicials són el C₃A (3CaO·Al₂O₃) i el sulfat càlcic. Partint inicialment d'aquests compostos, si hi ha suficient sulfat càlcic, l'aluminat càlcic hidratat que es forma és del tipus ettringita, $3CaO·Al_2O_3·3CaSO_4·32H_2O$, i cristal·litza en forma d'agulles. En cas contrari es formaria monosulfoaluminat, $3CaO·Al_2O_3·CaSO_4·12H_2O$, amb un hàbit en forma de fines làmines hexagonals (Taylor, 1978).

S'ha pogut determinar que la velocitat de transformació de l'alúmina + portlandita + sulfat càlcic (sigui guix, anhidrita o bassanita) en ettringita és molt ràpida, ja que les mostres fresques en contenen en quantitats molt importants. Així mateix, també s'ha pogut constatar que és un producte amb una vida limitada i que a llarg termini tendeix a descompondre's i donar lloc a guix. Efectivament, amb el CO_2 atmosfèric esdevé més potent el procés de carbonatació i l'ettringita es descompon en gel d'alúmina, guix i calcita (Taylor, 1978):

$$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \Rightarrow 3\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O} + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{nH}_2\text{O}$$

Es produeix, doncs, un canvi en l'especiació del sulfat càlcic a mesura que l'escòria evoluciona: primer es consumeix l'anhidrita per formar ettringita, que alhora es descompondrà i donarà lloc a guix. Per aquest motiu a les mostres fresques hi predominen l'anhidrita i l'ettringita, i a les envellides hi ha molt més guix. No obstant això, aquest fet no es compleix totalment a les escòries de Sant Adrià, en les quals l'ettringita és una espècie important encara que estiguin envellides (vegeu a la Figura IV-67 la reflexió de DRX als valors de 20 més baixos dels espectres de Sant Adrià); probablement el refredament de les escòries amb aigua de mar afavoreix que precipitin sulfats en excés, dels quals la carbonatació només consumeix una part.

La larnita sempre està en quantitats molt baixes i es restringeix a les fraccions més fines, aquelles en les quals una granulometria fina afavoreix la reactivitat. La reacció que origina larnita és la següent (Selinger, 1997):

$$Ca(OH)_2 + nSiO_2 \Rightarrow CaO \cdot nSiO_2 + H_2O$$

La paraalumohidrocalcita (CaAl₂(CO₃)₂(OH)₄·6H₂O) és una espècie rara de la qual es tenen poques dades, especialment respecte als seus mecanismes de formació. Amb tot, l'associació mineral de paraalumohidrocalcita, guix i calcita en condicions naturals és similar a la de les escòries. Es concentra especialment a les escòries fresques, fet que indica que es tracta, doncs, d'una fase secundària de formació molt ràpida com la portlandita i l'ettringita. Durant la maduració tendeix a desaparèixer (Figura IV-69), de manera que no se n'observen traces a les mostres envellides a excepció de les fraccions més fines de les escòries envellides de Sant Adrià i Tarragona.



Figura IV-69. Espectres de DRX de les mostres corresponents a la fracció 0.32-0.63 mm de les escòries fresques (espectre clar) i envellides (espectre fosc) de Montcada; pahc: paraalumohidrocalcita.

De les escòries de Mataró, pel fet de tenir només mostra envellida i no haver detectat paraalumohidrocalcita en cap de les cinc mostres de què es disposa, es desconeix si originàriament en el material fresc n'hi havia o bé si les condicions de formació no hi són òptimes.

IV.3.5 DIFERÈNCIES ENTRE ESCÒRIES SEGONS LA PROCEDÈNCIA

Com ja s'ha exposat anteriorment, la diversitat d'espècies cristal·lines i amorfes és relativament limitada malgrat la procedència variada de les mostres. Els increments del fons de DRX que reflecteixen la presència de material amorf com a fase majoritària són una constant a tots espectres, així com el quars, calcita, gehlenita, magnetita i feldspats, les similituds són també d'àmbit quantitatiu.

Les poques diferències es poden relacionar amb les observacions realitzades a l'apartat IV.1.3. sobre els constituents de les escòries. És evident que les diferents proporcions de cada component de les escòries es reflecteixen als espectres corresponents. Per exemple, el ferro i l'alumini en forma metàl·lica (Figura IV-70, esquerra) són detectats als espectres de difracció (dreta) i esdevenen indicatius de l'existència i el bon funcionament o abast dels dispositius d'extracció de metalls de les escòries. Mitjançant la difracció de raigs X també s'ha detectat

plom metàl·lic. Els metalls s'han trobat al material procedent de Tarragona, Sant Adrià, Montcada, Girona, Malla i Vielha.



Figura IV-70. A l'esquerra, aspecte de la fracció >20 mm de les escòries de Malla, i al centre, paper d'alumini a les escòries de Tarragona del març. A la dreta, espectre de DRX corresponent a la fracció de 16 mm a 20 mm de Girona.

L'espectre de la Figura IV-70 il·lustra, alhora, les conseqüències del predomini del vidre residual sobre els altres constituents. La quantitat de vidre domèstic, com s'ha mostrat a la Figura IV-64, condiciona en gran mesura la curvatura dels espectres resultants. Les escòries amb més vidre, com les de Girona, tenen una mineralogia molt simplificada en contrast amb aquelles escòries menys enriquides en vidre, molt més complexes. D'altra banda, els productes de fusió de les escòries de Sant Adrià contenen majors proporcions de wüstita, i com a conseqüència als espectres de la mostra global apareix aquesta espècie.

Però les diferències no són només a escala macroscòpica. El refredament de les escòries amb aigua de mar a la planta incineradora de Sant Adrià comporta un enriquiment molt important en sals a la mostra, especialment halita, ettringita, anhidrita. De fet, el predomini d'un sulfat càlcic o un altre sembla un dels pocs trets diferencials entre escòries de diferents plantes; a les escòries de Tarragona, Sant Adrià, Montcada i Malla predominen l'ettringita i, excepte les de Tarragona, el guix. Sovint hi ha traces d'anhidrita i molt més puntualment bassanita. En general les mostres envellides contenen més guix i menys ettringita i anhidrita. En canvi, les escòries de Mataró i de Girona estan més empobrides en sulfats, que generalment estan en forma de guix i rarament en ettringita. Aquesta diferència pot ser símptoma d'unes condicions de maduració diferents.

IV.3.6 MINERALOGIA DELS PRODUCTES DE FUSIÓ

El ràpid temperament de les escòries dificulta la cristal·lització i el creixement d'espècies, de manera que els productes de fusió estan constituïts en gran part per una matriu vítria i unes poques espècies cristal·lines, detallades a la Figura IV-71. Quant a aquesta fracció cristal·lina, les espècies més abundants estan constituïdes pels tres òxids majoritaris dels productes de fusió: SiO₂, FeO, CaO i Al₂O₃. Destaca especialment, com a tret distintiu dels productes de fusió, el fet que hi ha diverses fases ferroses. Sembla que per escalfament de l'aire es produeix una certa pèrdua d'oxigen, de manera que es formen compostos com la magnetita, en els quals el ferro està parcialment o totalment reduït a Fe(II). Aquest efecte té lloc



principalment per composicions d'alt contingut en ferro (Taylor, 1978). L'enriquiment en ferro és, d'altra banda, coherent amb la composició química d'aquest material.

Figura IV-71. Espectre de DRX d'una mostra de productes de fusió de Sant Adrià del març del 2001, partícules >20 mm. Q: quars; ne: nefelina; wo: wol·lastonita; ge: gehlenita-akermanita; ol: olivina; mo: monticel·lita; mt: magnetita; wü: wüstita.

L'associació mineral dels productes de fusió es pot assimilar a la de les roques del tipus melitita, roques extrusives porfíriques que contenen melilita, feldspatoides (com nefelina) clinopiroxè i/o poca olivina i biotita, i com a minerals accessoris contenen opacs, monticel·lita, diòpsid, apatites, perovskita i wol·lastonita (Melgarejo, 1997). A partir de diagrames de fases, Eusden et al. (1999) estimen les temperatures de fusió d'aquests materials entre els 1100 °C i 1400 °C, però es pensa que l'existència de components addicionals podria rebaixar les temperatures de fusió del sistema.

IV.4 CONCLUSIONS

IV.4.1 PROPIETATS FÍSIQUES

Les escòries d'incineració de residus sòlids urbans són un material granular ben graduat amb unes mides màximes condicionades per la possible aplicació d'un processament. Les granulometries són poc variables, la quantitat de fins (sigui <63 µm o <80 µm, sense entrar en detall) és òptima ja que rarament supera el 10 % en pes. En general sense cap tipus d'intervenció sobre el producte s'adapten als fusos prescrits per a capes granulars del ferm, concretament a les corresponents al tot-u natural. Aquesta particularitat suggereix que la granulometria de les escòries és una propietat en certa manera inherent al procés de combustió. En aquest sentit, també sembla una característica pròpia de les escòries un cert dèficit de partícules d'uns 10 mm si es comparen les dades amb l'esmentat fus. En tot cas, la distribució de mides de partícula és contínua i la relació entre les proporcions de material <5 mm (sorra) i >5 mm (grava) és bastant equitativa (en general la fracció fina es presenta en proporcions lleugerament superiors al 50 %). Tot i haver-hi altres factors que hi influeixen, es pot assegurar que amb les granulometries contínues el procés de compactació d'un material és més efectiu (no es produeixen segregacions) i s'assoleix la màxima compacitat del conjunt, i així millora l'estabilitat del sistema davant les càrregues aplicades.

D'altra banda, s'ha pogut constatar que l'acondicionament de l'escòria elimina aquelles partícules excessivament grans (>50 mm), sovint amb formes estranyes. D'aquesta manera s'afavoreix l'obtenció d'un àrid amb la granulometria més uniforme –uniformitat entesa com a qualitat constant al llarg del temps, no com a granulometria discontínua– amb millor treballabilitat, i s'eviten dificultats durant el procés de compactació de la capa, com poden ser segregacions. Cal tenir en compte també les limitacions imposades per les característiques geomètriques de la capa (en altres paraules, el gruix de la capa que s'ha d'estendre). Així, la valoració de la tasca realitzada per les plantes d'acondicionament que actualment processen escograva és, si més no pel que fa a granulometria, satisfactòria.

L'heterogeneïtat de les escòries i les consegüents dificultats del seu estudi tenen l'origen en els constituents de naturalesa diferent que les componen. Cada tipologia de material té composicions químiques, mineralògiques i propietats físiques ben diferents. Les proporcions que s'estableixen entre els constituents són variables entre plantes incineradores, però en mostres de la mateixa planta són similars i la seva distribució granulomètrica segueix un patró comú. Es tracta, doncs, de característiques inherents a cada planta, sobre les quals influeix la relativa uniformitat de la composició del residu sòlid urbà provinent de la zona assignada a la planta, així com les característiques pròpies del procés i les instal·lacions de combustió.

Al marge de les proporcions de materials característiques de cada planta, s'observa un clar predomini del vidre d'origen domèstic en l'escòria 2 mm respecte als altres materials (Figura IV-72), ja que en suposa prop del 50 % en pes (és especialment abundant en el rang de mides comprès entre els 5 mm i 15 mm). El 50 % restant es reparteix entre els altres constituents però de manera desigual; més de la meitat correspon als productes de fusió i la fracció restant es divideix entre material combustible, material ceràmic i components metàl·lics.

Els productes de fusió es generen a la cambra de combustió a partir de material fos i presenten característiques pròpies d'un refredament ràpid: aspecte vitri i textures de desgasificació, amb la consegüent porositat elevada; el color fosc suggereix composicions riques en ferro i són presents en totes les mides de partícula però experimenten un lleuger augment en mides <5 mm. El material ceràmic (que inclou àrids) és el següent constituent per ordre d'abundància després dels productes de fusió i la seva abundància tendeix a seguir una correlació directa amb la mida de gra a causa de la seva major resistència a la fragmentació en comparació amb el vidre. Els dos darrers constituents, material combustible i components metàl·lics, són, de fet, materials no desitjables des del punt de vista de l'obtenció d'un àrid net per diversos motius: acostumen a presentar formes estranyes (en el sentit de poc equidimensionals) poc favorables per a la compactació, en contacte amb aigua poden

alliberar substàncies potencialment perilloses i tenen problemes de durabilitat (degradació per oxidació de metalls i descomposició de matèria orgànica) que es poden transmetre a tota la capa. A les escòries estudiades les proporcions en què es presenten aquests materials són molt baixes, però amb certes diferències entre plantes. S'observa que les escòries de les plantes de Malla, Girona i Montcada contenen més material combustible, especialment de mides <5 mm (hi predominen els fragments ossis). Les escòries de Tarragona, Mataró i Sant Adrià són producte d'una combustió més eficient, a jutjar per la baixa proporció de material combustible fins i tot en fraccions granulomètriques fines. El producte d'aquestes plantes també registra quantitats de metalls més baixes, molt especialment les escòries de Mataró, la qual cosa posa de manifest els beneficis de l'aplicació d'un processament.



Figura IV-72. Valors mitjans d'abundància relativa dels cinc constituents a la fracció >2 mm de les escòries de totes les plantes incineradores de Catalunya, mostrejades durant els anys 2000 i 2001.

L'eliminació total dels metalls és pràcticament impossible però les característiques del producte de les Pedreres Rusc –escograva, de fet– evidencien que es pot minimitzar en gran mesura la quantitat de metalls. Per a aquest efecte, la pràctica de deixar airejar l'escòria durant un breu període de temps fa que les extraccions selectives siguin molt més efectives que en estat saturat, amb la qual cosa s'optimitzen els sistemes d'extracció de metalls tant fèrrics com no fèrrics, així com de material combustible (per corrents d'aire).

A banda dels productes de fusió, a escala macroscòpica la resta de constituents –vidre domèstic, material ceràmic i àrids, material combustible i components metàl·lics– són materials relictes. Tanmateix, s'ha pogut detectar una sisena tipologia de materials, els productes d'alteració o neoformació. Es tracta d'espècies amb una mida de gra molt fina, productes de la reactivitat de les escòries; per aquest motiu la seva identificació només ha estat possible via DRX i SEM. A les fraccions <0.32 mm de les escòries hi predominen les sals, fonamentalment càlciques. Les escòries fresques contenen, com a tret diferencial, calç i portlandita.

La distribució granulomètrica dels diversos materials condiciona en gran mesura les propietats de les escòries, com per exemple les densitats. La fracció sorra (<5 mm) és molt porosa, té una densitat de partícules assecades a l'estufa molt baixa (mitjana del voltant de 2.10 Mg/m³), mentre que la densitat de partícules aparent és superior a 2.50 Mg/m³, fet que suggereix que la naturalesa mineral del sòlid és comparable a la de materials naturals, que tenen una densitat propera però són molt menys porosos. La gran contribució dels productes de fusió a aquesta fracció és la responsable d'aquesta particularitat. La fracció grossa, en canvi, és molt menys porosa, ja que el component majoritari -el vidre domèstic- no és porós. Per aquest motiu les tres densitats tenen valors molt més propers. Les densitats de les escòries són menors a les dels àrids naturals (la responsable seria la morfologia dels productes de fusió) però semblants a les dels àrids reciclats; les similituds entre ambdós subproductes són també paleses en les capacitats d'absorció d'aigua. Els valors de la fracció fina tendeixen a ser >10 % en pes -molt alts, coherents amb les porositats- però estan contrarestats per capacitats d'absorcions tres cops més baixes de la fracció grava. La capacitat d'absorció mitjana de les escòries s'ha fixat en un 9 %, bastant més alta que la d'un àrid convencional poc o gens meteoritzat. Aquesta característica seria un desavantatge en aplicacions en què es requereix l'ús d'un lligant, però en l'aplicació que aquí es proposa no suposa cap limitació. En tot cas, tal capacitat d'absorció d'aigua òbviament té repercussions en paràmetres com la humitat òptima o la gran capacitat de retenció de l'aigua de pluja en el tram experimental, amb les consegüents dificultats d'obtenir aigües de drenatge de l'interior de la capa (capítol VII).

IV.4.2 CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

La composició química de les escòries es pot estructurar en tres categories d'elements en funció de les seves concentracions: majoritaris, minoritaris i traça. Els elements que pertanyen a cada grup són vàlids per a totes les mostres, fet que dóna una primera idea que des del punt de vista composicional les escòries no difereixen excessivament entre si. Els elements majoritaris són Si, Ca, Fe, Al, Na i C, elements molt comuns que també són majoritaris en els sòls o l'escorça, així com en materials naturals (a la Figura IV-62 aquests elements s'alineen sobre la recta 1:1) i, en general, els materials de construcció. Les seves tendències de distribució granulomètrica exposades anteriorment de manera independent s'han integrat a la Figura IV-73 (excepte Si i C, dels quals no es tenen dades). Mentre que el Ca és més abundant a les fraccions més fines, el Fe augmenta a les mides intermèdies i el Na a les més gruixudes. Tot i la manca de dades, es considera que el Si seguiria una distribució paral·lela al Na (coherent amb la distribució de vidre d'origen domèstic) i el C seguiria la del S.



Figura IV-73. Resum de les dades referents a composició química mitjana de les escòries.

Pel que fa als elements minoritaris, S, P, Cu, Zn, Pb, Ti, Ba i Mn, les escòries estan molt enriquides en Cu, Zn i Pb respecte a materials naturals, mentre que en la resta l'enriquiment és molt més moderat o fins i tot inexistent. Els elements Cu, Pb, Zn i Mn s'han representat conjuntament a la Figura IV-72 com a "metalls"; dins el grup s'hi ha inclòs altres metalls en concentracions traça (Co, Ni, Cr, V, Mo, Sn i W). Les concentracions d'aquest grup experimenten poques oscil·lacions, cosa que indica la presència de metalls en tot el rang de mides. Com el Ca, S i P tenen una correlació inversa a la mida de partícula. La resta d'elements no esmentats s'han agrupat en la categoria "altres"; s'observa que la suma de tots no supera el 0.01%.

El considerable enriquiment en ferro justificaria les majors densitats dels productes de fusió. S'ha observat que els productes de fusió tenen la capacitat d'assimilar elements com Ti, Co, Cr, B, Mn. Un estudi més detallat i amb un major registre de dades permetria veure si també incorporen i retenen altres elements d'interès ambiental com Cd, As, Sb o Se, tot i que el comportament geoquímic dels tres darrers sovint s'aproxima al del S. La fixació dels elements en la matriu vítria o en xarxes cristal·lines en retardaria l'alliberament.

Es detecta una certa homogeneïtat en la composició química d'escòries de diferents plantes, així com entre escòries d'una mateixa planta però de diferents períodes de temps. La variabilitat en minoritaris i traça rarament no és més gran d'un ordre de magnitud, tot i que les característiques dels estocs d'alimentació poden variar. La presència de metalls a les escòries és al capdavall previsible partint del fet que es tracta del producte d'un procés de concentració de les substàncies no combustibles i no volàtils dels residus sòlids urbans. S'ha detectat una certa tendència de diversos metalls a mostrar enriquiments en la fracció <80 µm, amb valors molt similars en escòries de diferents plantes. Aquesta observació pot ser el símptoma d'una especiació en forma de sals, de manera que cal veure les possibles repercussions en la lixiviació. Per altra banda, les diferències composicionals observades entre escòries fresques i envellides són molt poc significatives, fet que indica que el procés de maduració no ha d'introduir modificacions substancials en el contingut químic de l'escòria. Finalment convé remarcar les concentracions molt baixes de Hg a les escòries.

IV.4.3 CARACTERITZACIÓ MINERALÒGICA

L'especiació dels elements desenvolupa un paper molt important en el comportament de les escòries davant la lixiviació, ja que les fases que contenen els elements majoritaris determinen el pH dels lixiviats. Des del punt de vista petrològic a les escòries hi coexisteixen espècies cristal·lines i amorfes que pertanyen a tres estadis diferents:

- Les espècies d'origen <u>preincineració</u> són aquelles preexistents al residu sòlid urbà i allotjades als constituents refractaris. Es tracta principalment de vidre sodiocàlcic (domèstic), quars i feldspats continguts al material ceràmic, i alumini i ferro metàl·lics. Aquests darrers són més habituals en les fraccions >5 mm de les escòries de les plantes sense sistemes d'extracció de metalls. La presència d'alumini metàl·lic pot desencadenar fenòmens d'expansió, de manera que és recomanable extreure'l amb sistemes que en minimitzin el contingut.
- Les espècies <u>sinincineració</u> o d'alta temperatura es formen durant el procés de combustió. Se'n diferencien dues categories diferents: els productes de descomposició tèrmica i els de fusió. Dels primers destaca especialment la calç, per la seva alta reactivitat i per la influència que exerceix sobre el pH global del sistema; en definitiva, la capacitat reguladora del pH de l'escòria. D'altra banda, els productes de fusió són el material generat a partir de la fosa. Des del punt de vista petrològic, presenta molts paral·lelismes amb sistemes naturals com les roques melilítiques. El ràpid refredament de les escòries afavoreix que el producte final sigui pobrament cristal·lí; la fase predominant és una matriu vítria totalment opaca i presumiblement molt rica en ferro, amb les característiques morfològiques exposades prèviament a l'estudi macroscòpic dels productes de fusió. Les espècies cristal·lines estarien encapçalades per la sèrie gehlenita-akermanita i la magnetita, seguides d'altres fases com wüstita, wol·lastonita, olivina o hercinita. Algunes d'aquestes espècies són susceptibles d'incorporar a les seves xarxes alguns metalls en substitució parcial del

ferro, especialment aquells que hi tenen molta afinitat (càrregues i radis iònics compatibles), com Mn, Cr o Co.

Finalment, les espècies <u>postincineració</u> són productes d'alteració durant l'emmagatzematge, a causa de l'elevada reactivitat d'un material d'alta temperatura. Involucren essencialment la calç produïda per descomposició tèrmica, que es va consumint al llarg del temps per donar lloc a espècies més estables, de mida de gra molt fina. Tot i que es formen diverses fases càlciques, la calcita és el producte de neoformació principal. La formació d'ettringita és una reacció ràpida que pot comportar certes expansions, motiu pel qual cal avaluar la potencial expansivitat de les escòries a escala macroscòpica. En tot cas, els productes d'alteració confirmen que les característiques mineralògiques de les escòries evolucionen amb el temps i, consegüentment, també el seu comportament davant la lixiviació.