



Máster Universitario en
Química Sostenible
Universidad Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Estudio Del Proceso De Precipitación De Etringita Para La Eliminación De Sulfatos En Los Efluentes Generados En Industrias Químicas Del Ebro



Nuria Moreno Monge
Máster en Química Sostenible
2013/2014

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2. ANTECEDENTES	2
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	4
i) Reactivos e instrumentación	4
(a) En laboratorio	4
(b) En planta piloto	4
ii) Caracterización de las materias primas	4
iii) Procedimiento de precipitación de Etringita	5
iv) Experimentos en Laboratorio.....	7
(a) Con aguas de Filtrado y de Rechazo	7
(b) Con Aporte Extra de Calcio	8
(c) Sin la primera etapa de precipitación de CaCO ₃	11
iv) Experimentos en Planta Piloto	12
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
i) Experimentos en Laboratorio.....	13
(a) Con aguas de Filtrado y de Rechazo	13
(b) Con Aporte Extra de Calcio	15
(c) Sin la primera etapa de precipitación de CaCO ₃	19
ii) Experimentos en Planta Piloto	21
(a) Con aguas de Filtración de Geloxal	21
(b) Con aguas de Filtración de Sílice	22
iii) Caracterización de Etringita	23
5. CONCLUSIONES.....	24
6. BIBLIOGRAFÍA	25
7. ANEXOS	26

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Industrias Químicas del Ebro es un grupo industrial del sector químico integrado por dos fábricas, IQE e IQESIL ambas ubicadas en Zaragoza, y especializadas en la fabricación y comercialización de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos con múltiples aplicaciones en sectores como el de la detergencia, cerámica y construcción, entre otros. Entre sus productos comerciales se encuentran Silicato de Aluminio (SAL), Hidróxido de aluminio (Geloxal), Sílice (Ebrosil e Ibersil), Aluminato sódico (ALNA)... De todos estos procesos de fabricación, así como de las plantas de tratamiento de aguas de proceso (plantas descalcificadoras y de ósmosis inversa), se generan aguas contaminadas con iones sulfatos y calcio principalmente. El vertido conjunto de estos efluentes (el cual aporta concentraciones elevadas de iones sulfato y calcio) a la red de alcantarillado, puede generar problemas en las infraestructuras de los sistemas de saneamiento y depuración (precipitación de sólidos que obstruyen cañerías) y medioambientales (acidificación de los suelos). El Decreto 38/2004 del Gobierno de Aragón regula los vertidos de las aguas residuales a las redes municipales de alcantarillado y fija los valores máximos de sustancias potencialmente contaminantes que pueden verterse diariamente, además de prohibir el vertido directo o indirecto de sólidos que puedan obstruir la red municipal de alcantarillado [1].

La empresa, consciente de los problemas medioambientales que pueden ocasionar estos vertidos, inicia en el año 2008 un proyecto de investigación, en colaboración con la Universidad de Zaragoza, “Optimización del Proceso de Gestión de Vertidos en una Planta de Producción de Sílice Precipitada”, para poner en funcionamiento una planta de tratamiento de vertidos dentro de la empresa, y así controlar y disminuir los vertidos generados [2]. Los procesos llevados a cabo en la planta de tratamiento de vertidos fueron validados y mejorados en 2011, con un nuevo proyecto de investigación, “Validación y mejora de la técnicas utilizadas en la planta de tratamiento de efluentes en Industrias Químicas del Ebro”, en colaboración con la Universidad de Zaragoza [3]. Con los procesos que actualmente se llevan a cabo en la planta de tratamiento de vertidos de IQE se eliminan calcio, en un alto porcentaje y, en un porcentaje muy inferior, sulfatos.

El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el proceso de precipitación de etringita, compuesto que contiene calcio y sulfato en su estructura, para aumentar el porcentaje de sulfatos que se elimina actualmente en la planta de tratamiento de vertidos en Industrias Químicas del Ebro. Para ello se han analizado los efluentes de origen empleados en los procesos de fabricación industrial (los generados en los procesos de pretratamiento del agua

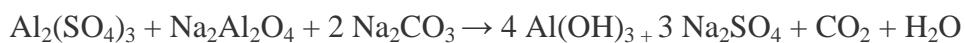
bruta, que consisten en procesos de descalcificación y de ósmosis inversa), y los efluentes resultantes de los procesos de fabricación de la planta de IQESIL (las aguas resultantes de los procesos de filtración de los productos Geloxal, Sílice y Silicato de aluminio). Este proyecto tiene un gran interés medioambiental puesto que, se van a reutilizar las aguas de vertido generadas en los procesos de fabricación de la planta y las de rechazo de las plantas descalcificadoras y de ósmosis inversa para precipitar etringita, disminuyendo a su vez la concentración de sulfatos en los vertidos finales de Industrias Químicas del Ebro. El producto final de este proceso posee varias aplicaciones, lo que hace que la etringita pueda ser valorizable.

2. ANTECEDENTES

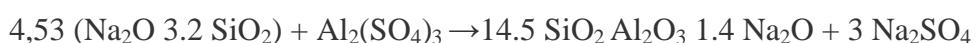
Las materias primas de las que partimos en este proyecto son las aguas de rechazo resultantes de los procesos de descalcificación y de ósmosis inversa llevados a cabo en IQE, que contienen principalmente calcio. Y por otro lado, las aguas resultantes de los procesos de filtración generadas en la fabricación de los productos en IQESIL, Hidróxido de aluminio (Geloxal), Silicato de aluminio (SAL) y Sílice (SIL), cuyos productos y subproductos se muestran en las ecuaciones 1-3. Se observa que en todos los casos se obtiene sulfato sódico como subproducto. En la tabla 1 podemos ver las concentraciones de sulfato que contienen las aguas de filtración de cada uno de estos procesos de fabricación, entre 25.000 y 70.000 ppm, y las concentraciones de calcio que aportan las plantas descalcificadoras y de ósmosis inversa, entre 1.100 y 2.400 ppm. El Gobierno de Aragón establece, en la Autorización Ambiental Integrada de Industrias Químicas del Ebro, que la concentración instantánea máxima de vertido de sulfatos no puede superar la cantidad de 1,7 Tn de sulfatos/Tn de producto fabricado por IQE. Respecto al calcio, no aparece en la normativa (Decreto 38/2004 y AAI) ningún límite de concentración máxima que restrinja su vertido.

El proceso de fabricación que genera una mayor concentración de sulfatos en las aguas de vertido es el Geloxal, seguido del Silicato de Aluminio y la Sílice precipitada (tabla 1).

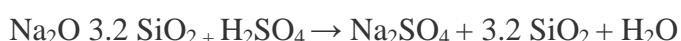
Ecuación 1 Geloxal



Ecuación 2 Silicato de Aluminio



Ecuación 3 Sílice precipitada



En la planta de tratamiento de vertidos implantada en IQE en el año 2012 se lleva a cabo, a partir de las aguas de rechazo de los tratamientos de descalcificación y de ósmosis, y de los procesos de filtración de la planta de IQESIL, un proceso de precipitación de sulfato cálcico, con el fin de reducir la concentración de calcio y de sulfatos de los efluentes de vertido. Actualmente, mediante este proceso, se consigue reducir un 40% de calcio y sólo un 2% de la concentración total de sulfatos. El bajo porcentaje de eliminación de sulfatos hace necesario estudiar otro proceso, mediante el cual, se consiga una reducción de la concentración de sulfatos de forma eficiente. Con la precipitación de etringita se pretende reducir más la concentración de sulfatos del vertido.

La etringita $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}\}$ es un sulfoaluminato de calcio mineral que se forma en la naturaleza en medios alcalinos. Es un componente principal de los cementos Portland y la matriz principal de los cementos de sulfato de aluminio. En este aspecto, la etringita muestra características como el endurecimiento rápido y resistencia temprana a fuerzas de compresión y expansión. Debido a la estructura que presenta la etringita, en la que se pueden diferenciar dos componentes principales: columnas compuestas por $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$, y canales compuestos por $\{(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{6-}$, la etringita es capaz de intercambiar y absorber en su estructura cationes y aniones de tamaños similares a los iones que la componen. Los iones disponibles en la etringita para el intercambio son Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} y OH^- . Esta propiedad hace que la etringita tenga aplicaciones muy interesantes, como son, el tratamiento y remediación de aguas contaminadas con iones metálicos [4], [5] y [6], y la eliminación de los gases SO_2 , generados en los procesos de combustión en lecho fluidizado, empleados en centrales térmicas [7], [8]. Respecto a su morfología, la etringita forma prismas hexagonales con aspecto de alfileres [4].

Existen otros casos en la bibliografía en los que se consigue reducir la concentración de sulfatos de los vertidos mediante la precipitación de etringita. Las industrias minera y del anodizado de aluminio generan efluentes ácidos con una elevada concentración de sulfatos. En el primer caso, emplean los métodos SAVMIN y CESR (Cost Effective Sulphate Removal), con los que consiguen reducir la concentración de sulfatos en las aguas a niveles aceptables para el consumo humano [4], [9].

3. PARTE EXPERIMENTAL

i) Reactivos e instrumentación

(a) En laboratorio

Reactivos: NaOH 1N (Panreac), HCl 1N, (VWR Chemicals), Ca(OH)₂ 73% en CaO (Adiego), Ácido metanosulfónico 99% (Acros Organics), ALN530 13.2% en Al₂O₃ (IQE), EDTA 0.1M (VWR Chemicals), Etanol 96° con indicador (S.A.E.Q.S.A), Tampón AcH/Ac⁻, Agua destilada millipore, ZnSO₄ 0.01M (Panreac), ditizona (Panreac), fenolftaleína (Panreac) y rojo de metilo 0.1% RV (Panreac).

Instrumentación: Cromatógrafo Iónico (Dionex ICS 3000), Difractómetro de Rayos X (Diffraktometer D5000 Siemens), pH-metro (Orion Star A111), balanza (Mettler Toledo PB8001-S), balanza analítica (Mettler Toledo AB204-S) bomba de vacío. Microscopio electrónico de barrido (SEM), Universidad de Zaragoza.

(b) En planta piloto

Reactivos: NaOH 50% (Panreac), HCl 32% (Adiego), Ca(OH)₂ 73% en CaO (Adiego), ALN530 19.4% en Al₂O₃ (IQE).

Instrumentación: Los citados anteriormente como instrumentación de laboratorio.

Equipos de planta piloto a escala 1:1000: Reactores con agitación, pH-metro, filtro prensa (PAM-95125-AM), Filtro de bujías (N-275-MT), bomba dosificadora.

ii) Caracterización de las materias primas

Para llevar a cabo el estudio del proceso de precipitación de etringita se comienza analizando el contenido en calcio, sulfatos, bicarbonatos y aluminio, de las materias primas a utilizar en los experimentos. Con el agua de rechazo, generada en las plantas de producción de agua descalcificada y osmotizada, y el agua de filtración de Geloxal, Sílice y Silicato de aluminio se analiza el contenido en calcio, sulfatos y bicarbonatos. Es importante conocer la concentración de bicarbonatos que contienen las materias primas, ya que éstos pueden formar CaCO₃, interfiriendo en la formación de la etringita. El calcio y los sulfatos se han analizado mediante Cromatografía Iónica. Para ello, se pesa 1 gramo de muestra en un matraz de 100 mL y se enrasa con agua millipore. La concentración de bicarbonatos se mide mediante valoración. Se toman 100 mL de muestra y se añaden a un Erlenmeyer de 250 mL. Se añaden dos gotas de fenolftaleína, 4 gotas del indicador rojo de metilo y se valora con ácido clorhídrico 1N. Los resultados, en valores promedio, se presentan en la tabla 1.

Tabla 1: Concentraciones promedio de calcio, sulfatos y carbonatos de las aguas empleadas en la precipitación de etringita

	Descalcificada	Osmotizada	SIL	SAL	Geloxal
Ca²⁺ (ppm)	2.400	1.150	0	0	0
SO₄²⁻ (ppm)	1.350	2.000	25.000	30.000	70.000
HCO₃⁻ (ppm)	360	2.100	60	400	3.000

Por otro lado, se determinará el porcentaje de Na₂O y Al₂O₃ que contiene el aluminato sódico (ALN530), ya que se va a emplear éste como fuente de aluminio, mediante el método de valoración por volumetría en dos pasos. En primer lugar se determina el porcentaje en Na₂O. En un Erlenmeyer de 250 mL se pesa 1 gramo de ALN530, se añaden 100 mL de agua destilada, dos gotas de fenolftaleína y se valora con HCl 1N hasta que la disolución vire de rosa a incoloro. En la segunda parte, a esa misma disolución, se le añade una gota del indicador naranja de metilo, y se vuelve a valorar con HCl 1N hasta virar de naranja a rosa. Con este volumen final se puede calcular el porcentaje de Al₂O₃ de la muestra [10]. Para los experimentos llevados a cabo en el laboratorio se utilizó ALN530 con un 10.3% en Al₂O₃, y en planta piloto el ALN530 empleado contenía un 19.4% en Al₂O₃ en los experimentos con aguas de Geloxal, y un 19.9% en los experimentos con aguas de SIL.

iii) Procedimiento de precipitación de Etringita

La síntesis de etringita consiste en aportar calcio, aluminio y sulfatos en la relación estequiométrica indicada en la ecuación 4, manteniendo el pH en valores próximos a 12,5. La precipitación de etringita es favorable en un rango de pH comprendido entre 12 y 13. De las distintas fuentes de calcio, sulfato y aluminio existentes, las más habituales son el hidróxido de calcio y el sulfato de aluminio. La mezcla se mantiene con agitación y a temperatura ambiente durante dos horas. La reacción es rápida y al cabo de ese tiempo la conversión de todos los reactivos iniciales a etringita es completa [11].



En este trabajo, los efluentes que se utilizan como materias primas para la precipitación de etringita provienen de procesos distintos. Por un lado se utiliza aguas de rechazo de las plantas descalcificadoras y de las plantas de ósmosis inversa, en las que se trata el agua bruta que entra en la planta, para eliminar calcio y otros iones que puedan interferir en los procesos de fabricación posteriores de la empresa. Por otro lado, se utilizan las aguas que se generan en los procesos de filtración que forman parte de la fabricación de los productos en IQESIL, que son Geloxal, Sílice y Silicato de aluminio. Como se puede observar en la tabla 1, los sulfatos son aportados por estas aguas de filtración, en mayor

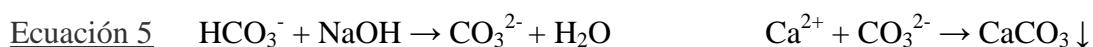
proporción y, por otro lado, por las aguas de rechazo de las plantas descalcificadoras y de las plantas de ósmosis inversa, en cantidad poco significativa. El calcio proviene únicamente de las aguas de rechazo de las plantas descalcificadora y plantas de ósmosis inversa.

Además en los experimentos realizados en este trabajo, se sustituye el producto sulfato de aluminio, reactivo ácido, por el producto aluminato sódico residual (ALN530), que se utiliza como materia prima para algunos procesos de fabricación de IQE. Este reactivo mejora las condiciones de reacción, debido a que aumenta la basicidad del medio de reacción y favorece la obtención del pH de precipitación de la etringita.

Los efluentes de las aguas de rechazo y el efluente de filtración de la fabricación de Geloxal, se almacenan en tanques separados, para posteriormente, mezclarlos en las cantidades adecuadas para obtener la precipitación de carbonato cálcico y sulfato de calcio que se explica a continuación. Sin embargo, los efluentes de los procesos de filtración de la fabricación de Sílice y Silicato de aluminio, al contener una menor concentración de sulfatos, no es necesario tratarlos. Al mezclarse con el resto de efluentes que se liberan al alcantarillado, la concentración de sulfatos se diluye, quedando en un valor aceptable según la normativa vigente que regula la emisión de vertidos.

Precipitación de CaCO₃

La primera etapa en la obtención de etringita, es la eliminación de los iones bicarbonatos/carbonatos presentes en las aguas mediante la reacción de éstos, con los iones calcio a un pH próximo a 9,6. A este valor de pH, los bicarbonatos pueden reaccionar con hidróxido sódico dando lugar a los carbonatos, los cuales, a su vez, reaccionan con el calcio de la disolución, produciendo la precipitación de carbonato cálcico (ecuación 5). El motivo por el que llevar a cabo esta primera etapa, es evitar que los bicarbonatos/carbonatos puedan interferir en la precipitación de etringita, ya que éstos, reaccionan preferentemente con el calcio presente en la disolución, disminuyendo los iones calcio necesarios para la precipitación de etringita. De esta forma, se obtendría un rendimiento menor en la precipitación de ésta, y por tanto, en la eliminación de sulfatos finales en el agua tratada. Para conseguir este objetivo y ese valor de pH, se añade NaOH a la disolución.



Se mantiene la disolución a temperatura ambiente, tapada y con agitación durante treinta minutos. Al finalizar este tiempo se filtra el sólido precipitado y se elimina de la disolución. Se analizan posteriormente por Difracción de Rayos X (DRX) el sólido, y por Cromatografía Iónica (CI) el líquido filtrado.

Precipitación de etringita

La siguiente etapa consiste en la obtención de etringita. Para ello, se añade a la disolución filtrada anteriormente, una disolución sobresaturada de hidróxido cálcico en agua destilada, y el aluminato sódico en las cantidades correspondientes a la estequiometría a ensayar. Es necesario añadir hidróxido cálcico a la disolución debido a que, el calcio inicial de las aguas ha sido retirado en la precipitación de carbonato cálcico. Al mezclar todos los reactivos en las proporciones adecuadas, el pH de la disolución debería aumentar hasta alcanzar valores comprendidos entre 12,5 y 13, en función de la cantidad de hidróxido de calcio y aluminato sódico añadidos a la disolución. En el caso de que el pH no aumentara todo lo necesario hasta obtener el pH objetivo en el que se favorece la precipitación de etringita (12,5), se añadiría NaOH hasta conseguir aumentarlo a esos valores. Una vez alcanzado dicho valor de pH, el recipiente de reacción se mantiene tapado y con agitación durante varias horas. Al finalizar el tiempo de reacción, se filtra el sólido que precipita en la disolución. Posteriormente se analizan las muestras de la misma forma que en la primera etapa, el sólido mediante DRX y el líquido mediante Cromatografía Iónica.

Ajuste de pH

La última etapa en el proceso de precipitación de etringita consiste en disminuir el pH de las aguas tratadas. La disolución obtenida se encuentra a pH cercano a 12,5. La normativa anteriormente citada [1], indica que los vertidos al alcantarillado no pueden superar un valor de pH igual a 9,5. Para ello, se añade lentamente ácido clorhídrico, hasta conseguir un valor de pH aceptable (entre 5,5 y 9,5 según la normativa). Este ajuste se ha realizado en los experimentos llevados a cabo en planta piloto.

iv) Experimentos en Laboratorio

En laboratorio se llevaron a cabo varios experimentos para estudiar el proceso de precipitación de etringita y conseguir optimizar el tiempo y los recursos empleados en su síntesis. Todos los experimentos se realizaron con cada una de las aguas de los procesos de filtración de Geloxal, SIL y SAL.

(a) Con aguas de Filtrado y de Rechazo

Como se ha comentado anteriormente, la etringita requiere la presencia de calcio, aluminio y sulfatos para su precipitación. Debido a que las aguas empleadas como materias primas contienen calcio y sulfatos, únicamente haría falta aportar aluminio a la mezcla de reacción para llevar a cabo la síntesis. La relación estequiométrica 6/2/3 del calcio, aluminio

y sulfato no se puede conseguir empleando únicamente estas aguas como materias primas, debido a la limitación existente en la cantidad de agua de rechazos disponible. La concentración de sulfatos de las aguas es mucho mayor que la concentración de calcio. Respecto al aluminio, se añadirá siempre, en función de la concentración de calcio que tengamos, obteniendo una relación calcio/aluminio igual a 3/1.

Se realiza un experimento con cada una de las aguas de filtración. Los volúmenes empleados de cada tipo de agua, son proporcionales a los que se emplearían realmente en la planta de tratamiento de vertidos industrial. De esta forma los experimentos pueden ser escalados a nivel industrial fácilmente. Se añaden los siguientes volúmenes de agua de rechazo descalcificada y osmotizada, 0.155 l, y de las aguas de filtración, 0.27 l, aproximadamente. Una vez mezcladas dichas cantidades de aguas, se ajusta el pH con NaOH (1N) hasta 9,6, y se mantiene con agitación durante treinta minutos para precipitar el carbonato cálcico. El sólido resultante se filtra y se analiza. El líquido se analiza por cromatografía iónica para comprobar las concentraciones de calcio y sulfato restantes. A continuación, al filtrado se le añade el aluminio, en forma de aluminato sódico (ALN530), y de forma que la relación entre el calcio y el aluminio sea 3:1. El pH en este punto de la reacción no alcanza el valor de 12,5, por lo que se añade, de nuevo, NaOH (1N) hasta alcanzar este valor. Se deja en agitación durante una hora y media. La tabla 2 muestra las cantidades empleadas de cada reactivo en los experimentos realizados.

Tabla 2- Reactivos consumidos y estequiometría obtenida

	Aguas (l)	ALN530 (g)	Estequiometría $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$
Geloxal	0.55	3.75	3/1/38
SIL	0.60	1.71	3/1/21
SAL	0.58	1.56	3/1/22.5

Las estequiometrías obtenidas difieren bastante de la relación 6/2/3 teórica para la obtención de etringita. Se debe a la elevada concentración de sulfatos que poseen las aguas de los procesos de filtración, siendo mucho mayor en las aguas de filtración de Geloxal. La relación $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ no puede aumentarse debido a la limitación existente en la cantidad de agua de rechazos disponible. Por todo ello, el porcentaje teórico de sulfatos que puede ser eliminado en estos experimentos, se encuentra próximo al 4%, en el caso del Geloxal, y al 7% para los experimentos de SIL y SAL.

(b) Con Aporte Extra de Calcio

A continuación se realizaron tres nuevos experimentos, en las mismas condiciones de reacción que los anteriores, con la única diferencia, de que en la etapa de precipitación de

etringita se le añade un aporte de calcio extra a la mezcla de aguas. Esta fuente de calcio puede proceder de las aguas de los rechazos generadas en los procesos de descalcificación y de ósmosis inversa. Las aguas resultantes de los procesos de filtración no contienen calcio. Otra posible fuente de calcio es el hidróxido cálcico, que se añade a la mezcla de reacción en forma de disolución sobresaturada en agua destilada. En los apartados siguientes se describen los procedimientos seguidos en cada caso.

Con aguas de rechazo

En la primera etapa del proceso de precipitación se utilizan las aguas de rechazo, de las plantas descalcificadoras y de ósmosis inversa, y una de las aguas de los procesos de filtración de Geloxal, SIL o SAL. De esta forma se ensayarán tres experimentos con cada una de estas aguas de filtración.

En la segunda etapa del proceso se añade una parte de las aguas de rechazo, descalcificada y osmotizada, del volumen total que podemos emplear en cada experimento. Debido a que la cantidad de agua de rechazo osmotizada y descalcificada que podemos consumir de cada una y en cada reacción es de 0,31 l (cantidad proporcional al máximo que se genera a nivel industrial, 310 m³, en las plantas de tratamiento del agua bruta), tendremos que repartir este volumen entre las dos primeras etapas del proceso de síntesis.

Tabla 3- Reactivos consumidos y estequiometría obtenida

	Agua inicial (l)	Aqua 2^a etapa (l)	ALN530 (g)	Estequiometría Ca²⁺/Al³⁺/SO₄²⁻
Geloxal	0.50	0.30	1.71	3/1/36
SIL	0.50	0.32	1.71	3/1/17
SAL	0.48	0.31	1.50	3/1/16

Al aportar calcio en la segunda etapa de la reacción, se observa que la relación Ca²⁺ / SO₄²⁻ mejora, es decir, aumenta. Estos resultados se obtienen sólo en los casos en los que se emplean aguas de filtración de SIL y SAL, ya que contienen menos sulfatos que el agua de filtración de Geloxal. Si se requiere conseguir esta estequiometría con las aguas de Geloxal, es necesario aportar aún más calcio a la mezcla de reacción. Las relaciones estequiométricas obtenidas indican que el porcentaje máximo de sulfatos eliminados que se puede obtener en estas condiciones de operación es un 9% para las aguas de SIL y SAL, y un 4% para el ensayo con las aguas de filtración de Geloxal.

Con hidróxido de calcio

En esta ocasión, se prepara una disolución de hidróxido de calcio en agua destilada. La cantidad de hidróxido de calcio a añadir depende de la relación estequiométrica elegida.

Para comenzar con estos ensayos se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en el proyecto “Validación y mejora de la técnicas utilizadas en la planta de tratamiento de efluentes en Industrias Químicas del Ebro”, citado anteriormente, y en el cual, se obtuvo etringita pura empleando aguas de filtración de Geloxal y ALN530 con una estequiometría 6/2/6 [3]. Con esta estequiometría se espera que en los resultados obtenidos se reduzca la concentración de sulfatos un 50%. Se repite, por tanto, el mismo experimento, y se ensaya además, con las aguas de filtración de SIL y SAL (tabla 4).

Tabla 4- Reactivos consumidos en experimentos con estequiometría 6/2/6.

	Agua (l)	Ca(OH) ₂ (g)	Agua disolución de calcio(l)	ALN530 (g)
Geloxal	0.72	14.5	0.25	24.4
SIL	0.57	5.6	0.10	9.7
SAL	0.58	6.6	0.05	11.5

Los siguientes experimentos se realizaron con el objetivo de estudiar cómo afecta en la síntesis de etringita la reducción de las cantidades de los reactivos empleados. La primera serie de experimentos se realizó con la estequiometría 6/2/12. De esta forma, el consumo de calcio y aluminio se redujo a la mitad (tabla 5). Con esta estequiometría se espera que en los resultados obtenidos se reduzca la concentración de sulfatos un 25%.

Tabla 5- Reactivos consumidos en experimentos con estequiometría 6/2/12.

	Agua (l)	Ca(OH) ₂ (g)	Agua disolución de calcio(l)	ALN530 (g)
Geloxal	0.57	7.1	0.10	12.2
SIL	0.56	3.3	0.05	5.8
SAL	0.58	3.3	0.05	5.7

A partir de los experimentos realizados con la estequiometría 6/2/12, se prepararon cuatro experimentos con aguas de filtración de Geloxal, en los que se redujo el consumo de aluminio (ALN530), manteniendo constantes el resto de reactivos (tabla 6). En todos ellos, en la segunda etapa del proceso, se añade una disolución sobresaturada de hidróxido cálcico (7.2 g de Ca(OH)₂, en 0.1 l de agua) a la mezcla de aguas, (~0.58 l). La mezcla de reacción alcanza un valor de pH de 12,7 en todos los casos. Se mantiene en agitación durante hora y media y después se filtra, midiendo el sólido por DRX, y la disolución resultante por cromatografía iónica para conocer el contenido final de calcio y sulfatos.

Tabla 6- Experimentos con aguas de filtración de Geloxal, cambiando la concentración de Al^{3+} .

Estequiometría $Ca^{2+}/Al^{3+}/SO_4^{2-}$	ALN530 (g)
6/0/12	0.00
6/0.25/12	1.65
6/0.5/12	3.22
6/1/12	6.24

A continuación, se ensayaron otros tres experimentos, reduciendo en este caso, la cantidad de hidróxido cálcico que se añade a la mezcla de reacción. Debido a los resultados obtenidos, se partió de la relación estequiométrica 6/0.25/12, y se ensayó la estequiometría 3/0.25/12, con lo que se reduce el consumo de hidróxido cálcico a la mitad. Se volvió a realizar un experimento con cada una de las aguas de filtración (tabla 7). En este caso, el porcentaje de reducción de sulfatos esperado es bajo, próximo al 3%.

Tabla 7- Reactivos consumidos en experimentos con estequiometría 3/0.25/12.

	Agua (l)	$Ca(OH)_2$ (g)	Agua disolución de calcio(l)	ALN530 (g)
Geloxal	0.59	3.9	0.10	1.73
SIL	0.59	1.8	0.03	0.78
SAL	0.57	1.7	0.03	0.71

(c) Sin la primera etapa de precipitación de $CaCO_3$

En este apartado se estudia la influencia que tiene la presencia de iones bicarbonato/carbonato en la mezcla de reactivos para la reacción de precipitación de etringita. Es sabido que si la concentración de carbonatos en las aguas de rechazo y de filtración es elevada, el calcio tenderá a reaccionar con los carbonatos, disminuyendo la cantidad de calcio disponible para la formación de etringita.

El procedimiento en este caso cambia ligeramente. A la mezcla inicial de aguas, de aguas de filtración junto con las aguas de los rechazos, se le añade la disolución de calcio y la cantidad de ALN530 necesaria para obtener la relación estequiométrica deseada. Se mantiene en agitación durante una hora y media, y después se filtra el sólido obtenido. Se realizan ensayos con las relaciones estequiométricas 6/2/12 y 3/0.25/12 para cada tipo de agua de filtración. Se decide qué relación estequiométrica ensayar por los resultados obtenidos en experimentos anteriores, teniendo en cuenta que se pretende obtener etringita, y por tanto, reducir la concentración de sulfatos, con el menor consumo posible de reactivos.

Los porcentajes teóricos de reducción de sulfatos son el 25% para los tres primeros experimentos (6/2/12) y el 3% para los tres últimos (3/0.25/12). Las tablas 8 y 9 muestran los reactivos consumidos en cada ensayo.

Tabla 8- Reactivos consumidos en experimentos con estequiometría 6/2/12.

	Agua (l)	Ca(OH) ₂ (g)	Agua disolución de calcio(l)	ALN530 (g)
Geloxal	0.56	7.2	0.10	12.6
SIL	0.58	2.5	0.05	5.9
SAL	0.57	2.3	0.05	5.5

Tabla 9- Reactivos consumidos en experimentos con estequiometría 3/0.25/12.

	Agua (l)	Ca(OH) ₂ (g)	Agua de disolución (l)	ALN530 (g)
Geloxal	0.57	3.0	0.05	1.7
SIL	0.56	0.7	0.03	0.7
SAL	0.57	0.8	0.03	0.7

iv) Experimentos en Planta Piloto

Se realizan dos experimentos con las aguas de filtración de Geloxal y Sílice. Con cada una de ellas se ensayan las estequiométrías 6/2/12 y 3/0.25/12, ya que, como hemos comentado anteriormente, son las relaciones estequiométricas que mejores resultados ofrecen en laboratorio, debido a que presentan un buen balance entre el rendimiento conseguido en la síntesis de etringita, reducción de sulfatos de las aguas, y el bajo consumo de reactivos.

Los experimentos se llevan a cabo siguiendo el procedimiento en tres etapas descrito en apartados anteriores. Se prepara la mezcla de las aguas de los rechazos y las de filtración en un tanque con 180 l de capacidad (T-201), equipado con un sistema de agitación. Se añaden, manteniendo las proporciones de cada tipo de agua que se emplean en el laboratorio, 74.6 l de aguas de filtración de Geloxal, y 42.7 l de aguas de rechazo descalcificada y osmotizada. En los experimentos en los que se utilizó agua de filtración de Sílice, se redujeron estas cantidades a la mitad, puesto que eran cantidades suficientes para su empleo en planta piloto. Para aumentar el pH a 9,6 se añade NaOH (50%) mediante una bomba dosificadora. Una vez alcanzado ese pH, se mantiene la mezcla en agitación durante 30 minutos. El tanque de agitación se mantiene cerrado durante este tiempo. Al terminar el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se trasvaza, con el precipitado blanco, al filtro de bujías. El sólido se dejará secar y se cuantificará, y el líquido se almacena en otro tanque, igual que el anterior (T-211), para la siguiente etapa de precipitación de etringita. Se toman muestras del sólido obtenido y del líquido para analizarlos en laboratorio.

A continuación, se añaden los siguientes reactivos: ALN530 (19.4% en Al₂O₃ para los experimentos con agua de filtración de Geloxal, y 19.9% en Al₂O₃ para los experimentos con agua de filtración de Sílice), y la disolución sobresaturada de Ca(OH)₂ en agua osmotizada. Se controla que el pH de la mezcla alcance el valor de 12,5, en caso contrario, se ajusta el pH

con NaOH (50%), y se mantiene reaccionando durante hora y media. En los experimentos realizados con aguas de filtración de Sílice, es necesario añadir más cantidad de NaOH, ya que la concentración de sulfatos en estas aguas es inferior a la del Geloxal, y por tanto, las cantidades de Ca(OH)₂ y ALN530 empleadas serán inferiores también, obteniendo un valor de pH de 12.2, aproximadamente.

Finalmente se filtra el sólido, en este caso, con un filtro prensa. El sólido se seca en estufa a 60 °C y se cuantifica. El líquido se almacena de nuevo en el tanque T-201, para el posterior ajuste de pH. Se toman muestras del líquido para cuantificar su contenido en Ca²⁺ y SO₄²⁻ por Cromatografía Iónica. El sólido se analiza por DRX.

La última etapa consiste en ajustar el pH del agua tratada, que alcanza el valor final de 13, hasta reducirlo a 9,5. Para ello se añade HCl (32%) empleando una bomba dosificadora. Las cantidades de reactivos empleados en estos experimentos se detallan en la siguiente tabla.

Tabla 10- Reactivos consumidos en planta piloto.

	Estequiometría Ca ²⁺ /Al ³⁺ /SO ₄ ²⁻	NaOH (Kg)	ALN530 (Kg)	Ca(OH) ₂ (Kg)/ Agua (Kg)	HCl (Kg)
Geloxal	6/2/12	0.19	1.33	1.13/5.6	1.9
	3/0.25/12	0.34	0.61	1/10	3.7
SIL	6/2/12	0.28	0.25	0.22/3	0.7
	3/0.25/12	0.05	0.05	0.1/1.5	0.6

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

i) Experimentos en Laboratorio

(a) Con aguas de Filtrado y de Rechazo

Los primeros experimentos realizados, se llevaron cabo con las aguas de filtración de los productos Geloxal, SIL y SAL, y aportando aluminio en forma de aluminato sódico en la segunda etapa. Se ensayaron las relaciones estequiométricas 3/1/38, 3/1/21 y 3/1/22,5 (tabla 2). Como resultado de la primera etapa, se obtuvo la precipitación de carbonato cálcico, se redujo la concentración de calcio un 30% aproximadamente y, la concentración de sulfatos no se vio afectada. Respecto a la segunda etapa de precipitación de etringita, los resultados obtenidos fueron, en los tres casos, la precipitación de carbonato cálcico y, una reducción de sulfatos del 4%, 6% y 0.5%, para Geloxal, SIL y SAL respectivamente. Estos porcentajes coinciden con los porcentajes teóricos calculados en los casos de Geloxal (4% teórico) y de SIL (7% teórico), mientras que en el caso de SAL, no se consigue reducir prácticamente nada la concentración de sulfatos.

En el análisis del sólido mediante DRX, no aparece ninguna señal característica de alguna sustancia que puedan formar los sulfatos para justificar la reducción de los mismos de las aguas de vertido, por lo que éstos deben eliminarse de las aguas mediante la precipitación de una especie amorfa, (anexo 1).

La reducción de la concentración de calcio fue prácticamente completa, con porcentajes entre el 84% y el 100%. El hecho de que el sólido obtenido en todos los casos fuera CaCO_3 , hace pensar que durante la primera etapa, no se consiguió eliminar todos los carbonatos por completo, en especial, en el experimento realizado con aguas de filtración de Geloxal, cuyo contenido en carbonatos es mucho mayor que el del resto de aguas de filtración. En la figura 1 se puede apreciar que la calcita (CaCO_3) forma esferas.

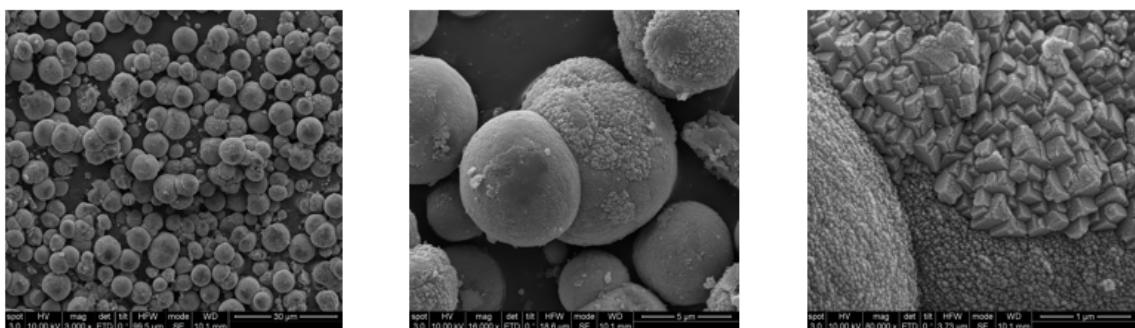


Figura 1: Fotografías de SEM de CaCO_3

Con estos resultados confirmamos que la relación estequiométrica obtenida no es la apropiada para la precipitación de etringita. La concentración de sulfatos es tan alta con respecto a la concentración de aluminio y calcio, que la formación de etringita no es favorable. En su lugar, se obtiene carbonato cálcico debido a que el calcio presente en la disolución reacciona con los carbonatos que no fueron eliminados en la primera etapa. Sería necesario aportar calcio en la primera etapa, para eliminar todos los carbonatos de las aguas de partida, y también en la segunda etapa, puesto que se necesita para la precipitación de etringita.

En el trabajo citado anteriormente [3], se realizó el experimento de precipitación de etringita con un aporte de calcio en la primera etapa de eliminación de carbonatos. De esta forma, se consiguieron eliminar por completo los carbonatos presentes en la disolución. En este trabajo, se pretende realizar la precipitación de etringita con el menor consumo posible de reactivos, por lo que este procedimiento, es decir, añadir calcio en la primera etapa, no se ha llevado a cabo.

(b) Con Aporte Extra de Calcio

Debido a la precipitación de carbonato cálcico en la primera etapa de reacción, la concentración de calcio restante para llevar a cabo la segunda etapa es baja, y al no eliminarse los carbonatos en su totalidad, se obtiene también en esta segunda etapa como sólido final CaCO_3 , sin formarse etringita. La concentración de sulfatos en la disolución después de la primera etapa, sigue siendo elevada con respecto a la concentración de calcio y carbonatos, con lo que no se consigue que la proporción entre las concentraciones de calcio y sulfato sea adecuada para la formación de etringita. A su vez, el calcio y los carbonatos, que se encuentran en concentraciones similares, se encuentran en unas condiciones favorables para reaccionar, formando el CaCO_3 .

Por este motivo, y asumiendo que la eliminación de los carbonatos de la primera etapa no va a ser completa, se decide aumentar el contenido de calcio de la disolución en la segunda etapa de reacción, para poder conseguir una relación estequiométrica, entre el calcio y los sulfatos, próxima a la necesaria para la obtención de etringita. Las fuentes de calcio empleadas fueron, en primer lugar, las aguas de los rechazos y después, una disolución de hidróxido cálcico en agua destilada.

Con aguas de rechazo

Para conseguir una mayor concentración de calcio en la mezcla de reacción, se añade, en la segunda etapa del proceso, agua de rechazo descalcificada y osmotizada (0.15 l de cada una). De esta forma, se consigue aumentar la concentración de calcio presente en la disolución y, aproximar las concentraciones de calcio y sulfatos a las necesarias para la precipitación de etringita (tabla 3). Se obtienen las relaciones estequiométricas 3/1/36, 3/1/17 y 3/1/16 para los experimentos con aguas de filtración de Geloxal, SIL y SAL, respectivamente. Los resultados obtenidos son muy parecidos a los de experimentos anteriores. En la primera etapa de reacción se obtiene CaCO_3 como sólido precipitado, y se reduce la concentración de calcio entre el 50% y el 90%. La concentración de sulfatos no se ve afectada.

Respecto a la segunda etapa de la reacción, se obtiene, de nuevo, CaCO_3 en los tres experimentos. Los porcentajes de reducción de sulfatos obtenidos en este caso son: 3.4%, 0.3% y 3.6% para Geloxal, SIL y SAL, respectivamente. De los tres resultados, el que más se aproxima a los porcentajes calculados de eliminación de sulfatos es el experimento realizado con Geloxal (4% teórico). De los experimentos realizados con SIL y SAL se esperaba reducir la concentración de sulfatos un 9%. El análisis del sólido mediante DRX no determina la

presencia de ninguna especie que contenga sulfatos. En cuanto a la reducción de iones calcio, los porcentajes son inferiores respecto a los experimentos anteriores, estando comprendidos entre el 60 y 70%.

Añadir agua de rechazos como aporte de calcio no hace posible la precipitación de etringita, ya que a la vez que se aporta calcio a la mezcla de reacción, también se añaden más sulfatos y carbonatos, lo que hace que interfieran en la formación de la etringita y, en los porcentajes de reducción de sulfatos y de calcio.

Con hidróxido de calcio

Se realizaron varios experimentos cambiando la concentración de calcio que se añade a la mezcla de reacción. Empleamos una disolución sobresaturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua destilada.

En primer lugar se llevaron a cabo tres experimentos con relación estequiométrica 6/2/6, (tabla 4). La relación estequiométrica 6/2/3, no se ensaya puesto que supondría un coste económico elevado en utilización de reactivos. En los tres experimentos realizados se obtiene CaCO_3 como producto en la primera etapa, y se reduce la concentración de calcio entre un 50% y un 90%.

Para la segunda etapa, se tiene en cuenta la concentración de calcio restante en la mezcla para preparar la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El producto obtenido es etringita en los tres casos, aunque en el ensayo con aguas de filtración de Geloxal aparecen otras sustancias, CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (anexos 2 y 3). La obtención de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el producto final se debe a que se añadió disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en exceso. Por otro lado, la formación de CaCO_3 se debe a que parte del calcio que se añade en exceso, reacciona con los carbonatos presentes en el agua de filtración de Geloxal.

Como hemos visto en el apartado de caracterización de materias primas, las aguas de filtración de Geloxal contienen una concentración aproximada de carbonatos de 3.000 ppm (tabla 1). Esa concentración de carbonatos hace que no sea posible eliminarlos por completo en la primera etapa de precipitación de CaCO_3 . Sería necesario añadir, como hemos comentado anteriormente, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la primera etapa, para eliminar todos los carbonatos que contiene el agua de filtración de Geloxal.

Respecto a los porcentajes obtenidos de eliminación de sulfatos y de calcio, se observa que, en ambos casos, el calcio se elimina prácticamente por completo en los tres experimentos. En cuanto a los sulfatos, se eliminan un 32% para las aguas de Geloxal y más

del 40 % para las de SIL y SAL (tabla 11). El porcentaje máximo teórico de reducción de sulfatos para estos experimentos es del 50%.

Tabla 11- Resultados de los experimentos con relación estequiométrica 6/2/6.

6/2/6	Sólido Final	%SO ₄ ²⁻ retirado	%Ca ²⁺ retirado
Geloxal	Etringita + CaCO ₃ + Ca(OH) ₂	32	100
SIL	Etringita	43	97
SAL	Etringita	41	100

Para reducir el consumo de reactivos, y evitar que éstos se añadan en exceso, se realizan a continuación, tres experimentos con relación estequiométrica 6/2/12. De esta forma, se reduce el consumo de Ca(OH)₂ y de ALN530 (tabla 5). En los tres experimentos realizados, se obtiene como producto de la primera etapa CaCO₃ y, se reducen las concentraciones de calcio un 85% aproximadamente.

Como resultado de la segunda etapa, se obtiene etringita en todos los experimentos. Los porcentajes de reducción de sulfatos son 26%, 21% y 23% para las aguas de Geloxal, SIL y SAL, respectivamente. Estos valores se encuentran muy próximos al valor teórico previsto (25%), para la estequiometría 6/2/12. La eliminación de calcio es prácticamente completa, entre el 91% y el 99%, en los tres casos.

En los experimentos siguientes, se analiza la concentración mínima de aluminio necesaria para la obtención de etringita. Para ello, se ensayan cuatro experimentos con aguas de filtración de Geloxal, disminuyendo en cada uno la concentración de aluminio empleada. Las relaciones estequiométricas ensayadas fueron 6/1/12, 6/0.5/12, 6/0.25/12 y 6/0/12 (tabla 12).

Tabla 12- Resultados experimentos con concentración de ALN530 variable.

Estequiometría Ca ²⁺ /Al ³⁺ /SO ₄ ²⁻	Sólido Final	%SO ₄ ²⁻ retirado	%Ca ²⁺ retirado
6/0/12	CaSO ₄ + Ca(OH) ₂	20	80
6/0.25/12	CaSO ₄ + Ca(OH) ₂ + Etringita	12	90
6/0.5/12	Etringita + CaCO ₃ + Ca(OH) ₂	5	85
6/1/12	Etringita + CaCO ₃ + Ca(OH) ₂	11	94

Los resultados de la primera etapa, en los tres experimentos, fueron la precipitación de carbonato cálcico y la eliminación del 99% del calcio presente en la disolución. Con la estequiometría 6/0/12 se obtiene CaSO₄ y Ca(OH)₂ como producto de la segunda etapa. Para que se forme sulfato cálcico es necesario que exista sobresaturación de la concentración de sulfatos en la disolución. En cuanto al porcentaje de eliminación de sulfatos, éste es el más

alto de los cuatro experimentos. Es un buen método de reducción de sulfatos, siempre que exista sobresaturación, y no importe que el sólido obtenido sea CaSO₄.

A medida que se añade aluminio, aparece etringita entre los productos obtenidos. La reducción del 12% de sulfatos en el experimento con estequiometría 6/0.25/12, se debe a la formación de CaSO₄ en su mayor parte, junto con una pequeña cantidad de etringita. Aumentando aún más la cantidad de aluminio se observa que, ya no se forma CaSO₄ siendo etringita el sólido obtenido mayoritariamente. En estos casos, el porcentaje de reducción de sulfatos aumenta, del 5% al 11%. Para la estequiometría 6/1/12, se esperaba disminuir la concentración de sulfatos un 12%, por lo que los resultados experimentales obtenidos son similares a los calculados teóricamente. Los porcentajes de reducción de calcio que se obtienen son elevados, entre el 80% y 90%.

En los últimos experimentos mencionados se obtuvo etringita añadiendo una pequeña cantidad de aluminio (experimento con estequiometría 6/0.25/12). Por este motivo, se parte de esa estequiometría para realizar los siguientes experimentos. En ellos, se redujo la cantidad de calcio a aportar a la mitad, manteniendo las cantidades anteriores de aluminio y de sulfato, obteniendo la relación estequiométrica 3/0.25/12, con el objetivo de no obtener hidróxido de calcio en el sólido final. De esta forma se podría optimizar el consumo de calcio a utilizar para la obtención de etringita. Los resultados de los tres últimos experimentos de este apartado, con las tres corrientes de filtración estudiadas, se muestran en la tabla 13.

Tabla 13- Resultados experimentos con relación estequiométrica 3/0.25/12.

3/0.25/12	Sólido Final	%SO ₄ ²⁻ retirado	%Ca ²⁺ retirado
Geloxal	CaSO ₄ + Etringita	7	70
SIL	CaSO ₄ + Etringita	16	72
SAL	CaSO ₄ + Etringita	11	56

Se observa que, en los tres experimentos se obtiene CaSO₄ como producto principal de la segunda etapa, junto con etringita, aunque la intensidad de los picos característicos de etringita es muy baja, y casi inapreciable. Los porcentajes de reducción de sulfatos de estos tres ensayos superan el 3% teórico, debido a la formación de CaSO₄ (anexo 4). Se comprueba que no aparece Ca(OH)₂ entre los productos obtenidos, es decir, no queda Ca(OH)₂ sin reaccionar en la disolución.

El porcentaje de calcio retirado en estos experimentos es inferior a los experimentos anteriores porque se añade menos calcio a la disolución. El calcio, una vez que reacciona con el aluminio para formar etringita, puede reaccionar con los sulfatos restantes en la disolución. La formación de CaSO₄, el cual aumenta el porcentaje de eliminación de sulfatos y calcio de

la disolución, requiere unas condiciones determinadas de sobresaturación, que dependen de las concentraciones de sulfato y calcio presentes en la disolución. Al añadir menos calcio a la disolución, las condiciones de sobresaturación ya no son las mismas que en los experimentos anteriores y, se obtendrá menor cantidad de sulfato cálcico, disminuyendo así los rendimientos de eliminación de calcio y sulfatos de la disolución.

(c) Sin la primera etapa de precipitación de CaCO_3

En este apartado se repiten los experimentos de relaciones estequiométricas 6/2/12 y 3/0.25/12, utilizando cada una de las aguas de filtración. La única diferencia con los realizados anteriormente, es la eliminación de la primera etapa. De esta forma, se comprobará si la presencia de carbonatos en la mezcla de aguas inicial influye en la obtención de etringita. Se ha estudiado cada relación estequiométrica por separado.

Con la relación estequiométrica 6/2/12, se obtienen resultados similares a los conseguidos en los experimentos realizados con la primera etapa de precipitación de carbonato cálcico. En estos experimentos se conseguía etringita sin impurezas, y reducir un 26%, 21% y 23% para Geloxal, SIL y SAL, respectivamente. Sin la precipitación de carbonato cálcico, estos porcentajes se reducen hasta un 21% para los experimentos con Geloxal y SIL, y un 16% para SAL (tabla 14). Al caracterizar los sólidos obtenidos, se observa la presencia de etringita junto con CaCO_3 en todos los casos (anexo 5). En la Figura 2 se observan las agujas de etringita junto con el carbonato cálcico.

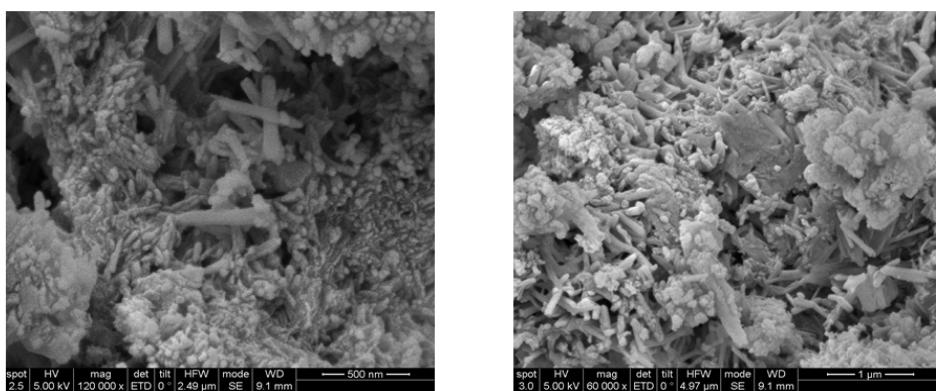


Figura 2: Fotografías de SEM de Etringita con CaCO_3

Al no eliminar los carbonatos en la primera etapa, éstos consumen iones calcio de la disolución, necesarios para la formación de etringita, lo que explica la disminución de los porcentajes de SO_4^{2-} eliminado, con respecto a los experimentos realizados precipitando CaCO_3 en la primera etapa.

En el experimento realizado con aguas de filtración de SIL, el porcentaje de sulfatos eliminado de la disolución permanece constante. La concentración de carbonatos que presentan estas aguas de filtración, con respecto al resto de aguas es muy inferior, 60 ppm de SIL frente a 3000 ppm y 400 ppm de Geloxal y SAL, respectivamente. Esto hace, que a los experimentos realizados con SIL no les afecte la eliminación de los carbonatos en la primera etapa de reacción, puesto que aunque éstos permanezcan en disolución, la cantidad de CaCO_3 a la que dan lugar es mínima, y no afecta al porcentaje de sulfatos eliminados. Respecto a los porcentajes de Ca^{2+} , se mantienen en valores próximos al 100% en todos los casos.

Tabla 14- Resultados experimentos con relación estequiométrica 6/2/12.

6/2/12	Sólido Final	% SO_4^{2-} retirado	% Ca^{2+} retirado
Geloxal	Etringita + CaCO_3	21	99
SIL	Etringita + CaCO_3	21	99
SAL	Etringita + CaCO_3	16	100

Al suprimir la primera etapa de eliminación de carbonatos, se obtienen peores resultados en aquellos casos en los que se utilizan aguas de filtración con altas concentraciones de carbonatos, como son, las aguas de filtración de Geloxal (3000 ppm) y SAL (400 ppm), ya que consumen iones calcio de la disolución, interfiriendo en el rendimiento de obtención de etringita, y por tanto, en la reducción de SO_4^{2-} de las aguas de vertido. Los resultados de los experimentos con aguas de filtración de SIL no se ven alterados si se elimina la primera etapa de eliminación de carbonatos.

Los experimentos realizados con la relación estequiométrica 3/0.25/12, dan como resultado la aparición de CaCO_3 como producto principal (tabla 15). La concentración de sulfatos en las aguas de Geloxal (70.000 ppm), es muy superior al resto de aguas de filtración (30.000 ppm y 25.000 ppm para SAL y SIL, respectivamente), por lo que se produce la precipitación conjunta de CaSO_4 y CaCO_3 .

Tabla 15- Resultados experimentos con relación estequiométrica 3/0.25/12.

3/0.25/12	Sólido Final	% SO_4^{2-} retirado	% Ca^{2+} retirado
Geloxal	$\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4$	6	80
SIL	CaCO_3	2.5	65
SAL	CaCO_3	0.5	62

La formación de CaSO_4 contribuye a la reducción de los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} de las aguas de vertido. En los casos en los que sólo se obtiene CaCO_3 , los porcentajes de eliminación de estos iones disminuyen. Se consigue reducir el 0.5% y el 2.5% de los sulfatos, valores que se encuentran por debajo del teórico esperado, 3%. En los experimentos

anteriores, realizados con la primera etapa de eliminación de carbonatos, se obtenía como resultado CaSO_4 con una pequeña parte de etringita (tabla 13).

De los resultados obtenidos, se deduce que la primera etapa de eliminación de carbonatos, influye en el sólido final que se obtiene, ya que si no se eliminan los carbonatos, el sólido principal será CaCO_3 , con un porcentaje de reducción de sulfatos bajo. Por otro lado, si se eliminan los carbonatos de la mezcla inicial de reacción, el sólido principal precipitado es CaSO_4 junto con una pequeña cantidad de etringita, y un porcentaje de sulfatos eliminado que supera al porcentaje teórico. Los porcentajes de calcio retirado de las aguas se encuentran en el rango de los primeros experimentos, en los que se eliminan los carbonatos en la primera etapa, entre el 60% y el 80%.

ii) Experimentos en Planta Piloto

(a) Con aguas de Filtración de Geloxal

Se realizan dos experimentos con las aguas de filtración de Geloxal con las cantidades indicadas en la tabla 10. En ambos casos, se observa que los resultados obtenidos son reproducibles con respecto a los obtenidos en las mismas condiciones en laboratorio. El experimento con la relación estequiométrica 6/2/12 da como resultado, en la segunda etapa de la reacción, 7.2 Kg de etringita (98% de rendimiento), y la eliminación del 21% de concentración de sulfatos en las aguas de vertido, que corresponde a un porcentaje muy próximo al teórico para esa relación estequiométrica (25%). En laboratorio, se obtuvo también etringita y se redujo la concentración de sulfatos un 26%. En el anexo 6 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de la etringita obtenida, y en el anexo 7 el difractograma correspondiente.

En el segundo experimento, con la relación estequiométrica 3/0.25/12, se obtuvo como producto final etringita con parte de calcita, (2 Kg, 135% de rendimiento), reduciéndose un 13% la concentración de sulfatos. Este porcentaje está por encima del porcentaje teórico esperado para esa estequiometría, 3%. En el apartado “Caracterización de etringita”, se realizará el análisis del porcentaje de aluminio del sólido final, para calcular qué proporciones de etringita y calcita se encuentran en el sólido obtenido. El mismo experimento realizado en laboratorio dio como resultado CaSO_4 con muy poca cantidad de etringita y se consiguió eliminar de las aguas un 7% del contenido en sulfatos.

Respecto al porcentaje de reducción de calcio, se puede observar que disminuye al emplear la estequiometría 3/0.25/12. Esto se debe a la relación de concentraciones entre

calcio y aluminio ($3 \text{ Ca}^{2+}/0.25 \text{ Al}^{3+}/12 \text{ SO}_4^{2-}$), que aumenta con respecto a la del experimento anterior, ($6 \text{ Ca}^{2+}/2 \text{ Al}^{3+}/3 \text{ SO}_4^{2-}$). De esta forma, cabe esperar, que reaccionen menos iones calcio para formar la etringita, ya que existe, en proporción, menos aluminio en el segundo experimento ($3/0.25/12$) que en el primero ($6/2/12$), disminuyendo el porcentaje de eliminación de los mismos, como se observa en la tabla 16.

Tabla 16- Resultados experimentos con aguas de filtración de Geloal

Estequiometría $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$	Sólido Final	% SO_4^{2-} retirado	% Ca^{2+} retirado
6/2/12	Etringita	21	99
3/0.25/12	Etringita + CaCO_3	13	83

La formación de carbonato cálcico, en lugar de sulfato cálcico puede deberse a carbonatación de las aguas en los tanques de reacción debido a la agitación. El análisis de los sólidos obtenidos se explica en el apartado de caracterización de etringita.

(b) Con aguas de Filtración de Sílice

Se realizan dos experimentos con las aguas de filtración de Sílice en las mismas condiciones que en los experimentos realizados con Geloal. En este caso se observa que los resultados obtenidos difieren con respecto a los obtenidos en las mismas condiciones en laboratorio. El experimento con la relación estequiométrica 6/2/12 da como resultado, en la segunda etapa de la reacción, 0.55 Kg de sólido (etricita y carbonato cálcico con un 90% de rendimiento), y la eliminación del 47% de sulfatos de las aguas de vertido. Este porcentaje es muy superior al teórico esperado para esta reacción, 25%. En el anexo 8 se muestra el difractograma del sólido obtenido. En el laboratorio, se obtuvo etringita con una reducción en la concentración de sulfatos del 21% y un porcentaje de calcio eliminado próximo al 100%.

Tabla 17- Resultados experimentos con aguas de filtración de Sílice

Estequiometría $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$	Sólido Final	% SO_4^{2-} retirado	% Ca^{2+} retirado
6/2/12	Etringita + CaCO_3	47	100
3/0.25/12	Etringita + CaCO_3	23	70

En el segundo experimento con la relación estequiométrica 3/0.25/12, se obtuvo de nuevo, etringita y calcita como producto final (0.15 Kg, 130% de rendimiento), y se redujo un 23% la concentración de sulfatos. Este porcentaje está por encima del porcentaje teórico esperado para esa estequiometría, 3%. En el apartado siguiente, el análisis del porcentaje de aluminio del sólido final, permitirá obtener el porcentaje de etringita formada respecto al sólido total precipitado, y con ello calcular el rendimiento de la formación de etringita en función de éste. El mismo experimento realizado en laboratorio dio como resultado CaSO_4

con muy poca cantidad de etringita y se consiguió eliminar de las aguas un 16% de sulfatos. El porcentaje de calcio eliminado es similar al obtenido con el mismo experimento en laboratorio, 72%.

Los porcentajes obtenidos en los dos experimentos, muy superiores a los esperados teóricamente, puede deberse a una falta de homogeneización de las aguas de filtración de SIL, tomadas en distintos puntos de recogida de muestras y durante varios minutos. Sería necesario repetir este experimento de planta piloto, prestando especial atención a dicha homogeneización, con el fin de confirmar los resultados obtenidos en laboratorio. La repetición de este ensayo no se ha podido llevar a cabo debido a la limitación de tiempo existente por la finalización del proyecto.

iii) Caracterización de Etringita

Los productos finales de los experimentos que dieron lugar a etringita fueron analizados para determinar su composición en Aluminio y así determinar el porcentaje de etringita que contiene el sólido precipitado.

Porcentaje en aluminio

El porcentaje de Al_2O_3 que contiene la etringita obtenida en los experimentos anteriores, se determinará mediante el método de valoración por retroceso. En un Erlenmeyer de 250 ml pesamos 0.5 gramos de sólido, añadimos varios ml de HCl (1N) y calentamos para disolver completamente el sólido. A continuación, se añaden 50 ml de agua destilada, 10 ml de EDTA y 40 ml de tampón AcH/Ac^- . Se lleva a ebullición 5 minutos. Transcurrido ese tiempo, se enfriá y se añade a la disolución 50 ml de etanol y unas gotas del indicador ditizona. Por último, se valora con ZnSO_4 0.01M el exceso de EDTA añadido [12].

La etringita sin impurezas tiene un 8.3% en Al_2O_3 . A continuación se muestran los porcentajes en Al_2O_3 que tienen los sólidos obtenidos en los experimentos realizados en planta piloto y en cuyos análisis se obtiene como resultado etringita.

Tabla 18- Porcentaje de Aluminio en los productos obtenidos en los experimentos realizados en planta piloto

	Estequiometría $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$	Sólido	$\text{Al}_2\text{O}_3 \%$	Etringita %
Geloxal	6/2/12	Etringita	7.4	90
	3/0.25/12	Etringita + CaCO_3	6.8	82
SIL	6/2/12	Etringita + CaCO_3	8.0	96
	3/0.25/12	Etringita + CaCO_3	7.8	94

Todos los sólidos obtenidos en los experimentos realizados en planta piloto, contienen un porcentaje en Al_2O_3 inferior al que se obtendría si el sólido fuera sólo etringita. Los

experimentos con los que se obtiene un sólido con menos impurezas, son los realizados con aguas de filtración de Sílice. Resulta un 8.0% en Al_2O_3 y un 96% de etringita en el sólido en el experimento realizado con la relación estequiométrica 6/2/12 y, 7.8% en Al_2O_3 y un 94 % de etringita en el sólido precipitado para la relación estequiométrica 3/0.25/12. Estos resultados concuerdan con que, se obtengan etringita y calcita en el sólido final, además de que se forme otra especie que contenga sulfatos y ayude a aumentar el porcentaje de eliminación de los mismos. No es posible cuantificar en ese 6% de impurezas, la proporción que le corresponde a cada sólido.

Los sólidos obtenidos en los experimentos realizados con aguas de filtración de Geloxal contienen un menor porcentaje en etringita, un 90% de etringita para el primer experimento y, un 82% para el segundo experimento. En el primer experimento con la relación estequiométrica 6/2/12, sólo se identifica mediante DRX el compuesto etringita, pero, al analizar el contenido en aluminio del sólido precipitado, se determina la obtención de otra especie, que supone un 10% del sólido obtenido. Dicha especie, no se puede identificar mediante DRX, y parece ser la que aumenta el porcentaje de sulfatos eliminados de las aguas, así como los rendimientos de reacción obtenidos en planta piloto que superan el 100%.

5. CONCLUSIONES

Tras estudiar el proceso de precipitación de etringita mediante la reutilización de los vertidos generados en Industrias Químicas del Ebro, con el objetivo de aumentar el porcentaje de sulfatos que se eliminan de los vertidos actualmente (2%), mediante la precipitación de sulfato cálcico, se obtienen las siguientes conclusiones:

- ❖ Mediante la precipitación de etringita es posible reducir la concentración de sulfatos de las aguas de vertido en porcentajes superiores al 2%.
- ❖ Para favorecer la precipitación de etringita es necesario aportar a la mezcla de reacción una fuente de calcio extra, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a la que aportan los efluentes generados por las plantas de tratamiento, descalcificadora y de ósmosis inversa.
- ❖ Al disminuir el uso de calcio y/o aluminio en las aguas el porcentaje de reducción de sulfatos del vertido disminuye.
- ❖ La presencia de carbonatos en la mezcla de reacción influye en el producto final obtenido.

- ❖ Con la precipitación de etringita se consigue reducir, también un porcentaje elevado de la concentración de calcio presente en las aguas de vertido. Entre un 80% y un 100%.
- ❖ Es posible conseguir un porcentaje alto en la reducción de sulfatos si se produce la co-precipitación de sulfato cálcico junto con etringita.
- ❖ Respecto a las aguas de filtración empleadas, las que se generan de la fabricación de Geloxal, son las que más problemas presentan a la hora de precipitar etringita debido a las altas concentraciones de sulfatos y carbonatos que contienen.

Sería interesante continuar estudiando aspectos como: el ajuste de pH mediante el burbujeo de la disolución con una corriente de CO₂, reactivo abundante, seguro y limpio. La etringita podría tener aplicaciones interesantes como acelerante de fraguado o para la fabricación de cementos.

Este proyecto se fundamenta en los principios de la química sostenible puesto que se someten a tratamiento las aguas de vertido para evitar la formación de residuos en el alcantarillado, obteniendo un producto que debido a sus propiedades de intercambio iónico tiene aplicaciones que están relacionadas con el tratamiento de aguas y gases peligrosos para el medioambiente. Además, su síntesis se realiza en condiciones de seguridad, a presión y temperatura normales, lo que también reduce el consumo de energía.

Quisiera por último agradecer a Jorge Pérez y David Leiton, así como al resto de compañeros del laboratorio de IQE, todo el tiempo y apoyo que dedicaron en mí y en el proyecto que aquí presento y, que me ha aportado tanto a nivel profesional y personal. Agradecer también a Industrias Químicas del Ebro la oportunidad de poder realizar las prácticas en su laboratorio y conocer su empresa que, aún en constante crecimiento, tiene muy presente la importancia que tiene el cuidado del medioambiente.

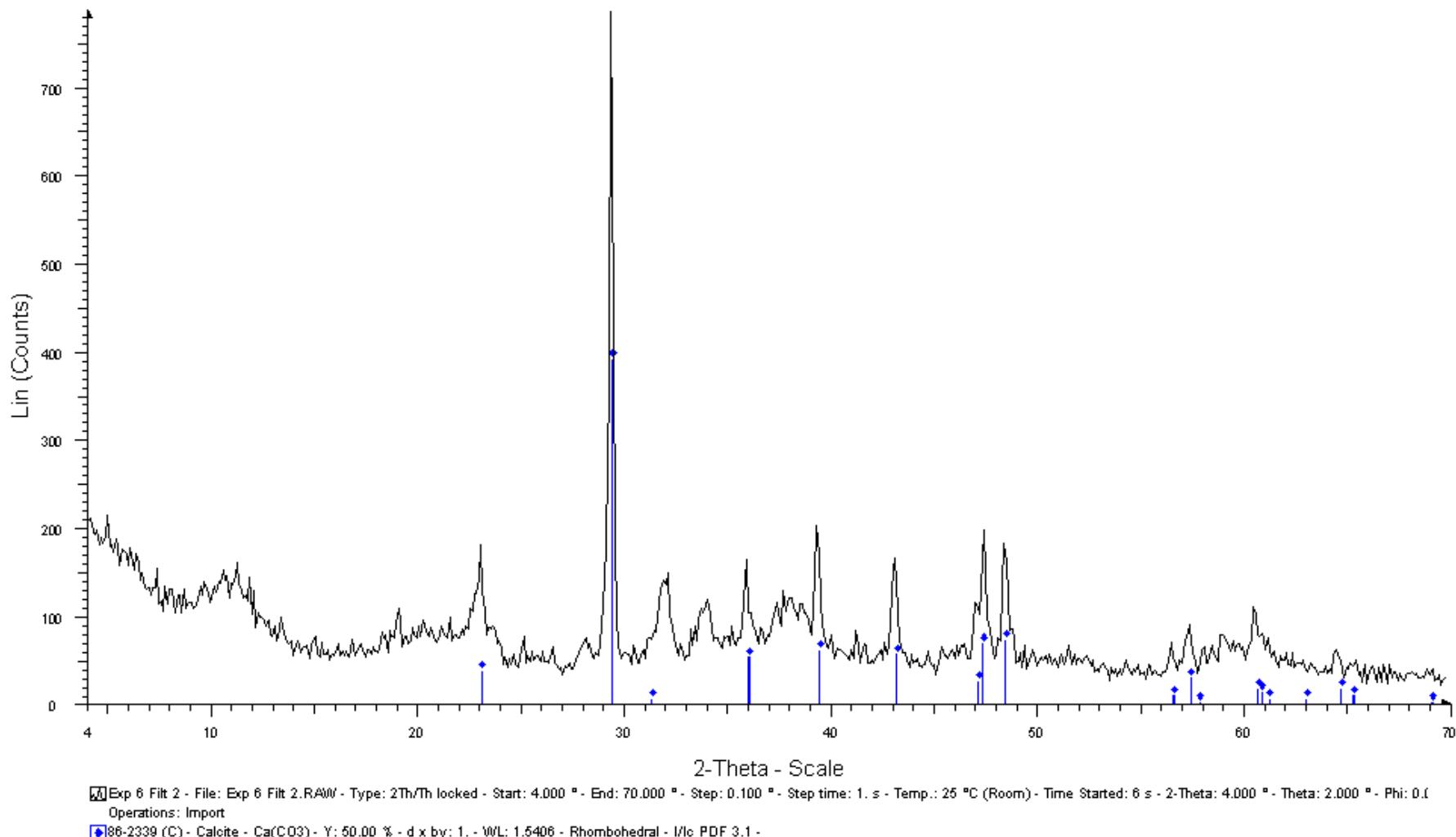
6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] 10 Marzo 2004 BOA N° 30, “Real Decreto 38/2004 del Gobierno de Aragón por el que se aprueba el reglamento de los vertidos de aguas residuales a las redes municipales de alcantarillado.” 2004.
- [2] Javier Remón Núñez, “Optimización del Proceso de Gestión de Vertidos en una Planta de Producción de Sílice Precipitada.” Informe IQE. 2010.
- [3] Dune Indra Prat Barberán, “Validación y mejora de la técnicas utilizadas en la planta de tratamiento de efluentes en Industrias Químicas del Ebro.” Trabajo Fin de Master. Universidad de Zaragoza. 2012.

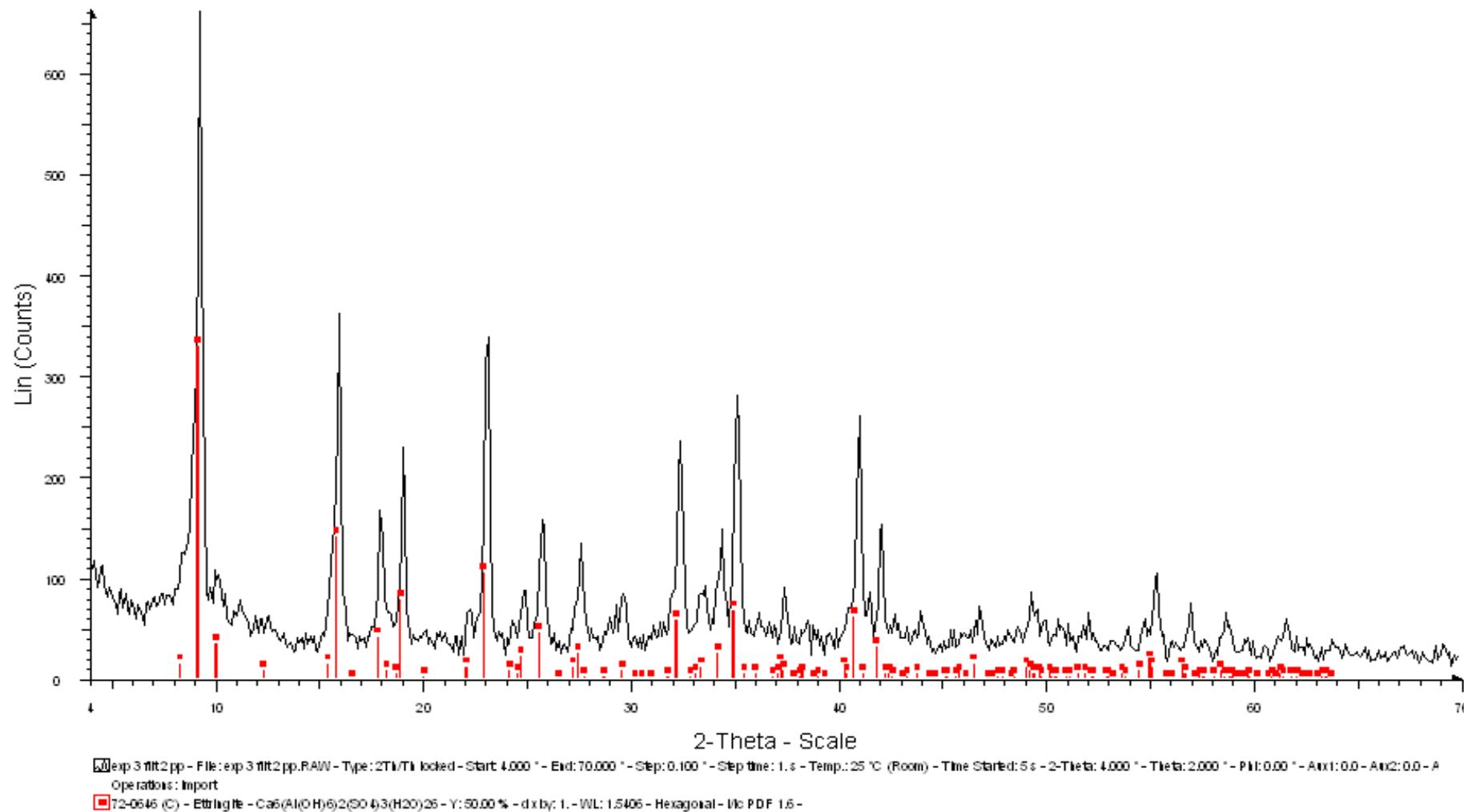
- [4] E. Alvarez-Ayuso and H. W. Nugteren, “Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry.,” *Water Res.*, vol. 39, no. 1, pp. 65–72, Jan. 2005.
- [5] M. Chrysochoou and D. Dermatas, “Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, pp. 20–33, 2006.
- [6] Y. Tsunashima, A. Iizuka, and J. Akimoto, “Preparation of sorbents containing ettringite phase from concrete sludge and their performance in removing borate and fluoride ions from waste water,” *Chem. Eng. J.*, vol. 200–202, pp. 338–343, 2012.
- [7] I. Prieto, “Centrales Térmicas. Sistemas de combustión en lecho fluido.” . http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/1011/mod_resource/content/1/1C_C12757_0910/04_GT13_Centrales_termicas_de_lecho_fluido.pdf
- [8] F. Montagnaro, M. Nobili, P. Salatino, A. Telesca, and G. L. Valenti, “Hydration products of FBC wastes as SO₂ sorbents: comparison between ettringite and calcium hydroxide,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, pp. 47–54, 2008.
- [9] INAP, “Treatment of sulphates in mine effluents.” 2003. http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf
- [10] F. Pino and M. Valcárcel, *Equilibrios iónicos en disolución. Análisis volumétrico*. 1978.
- [11] C. M. Vladu, C. Hall, and G. C. Maitland, “Flow properties of freshly prepared ettringite suspensions in water at 25 degrees C.,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 294, no. 2, pp. 466–72, Feb. 2006.
- [12] Merck, “Complexometric Assay Methods with Titriplex.” 1982.

7. ANEXOS

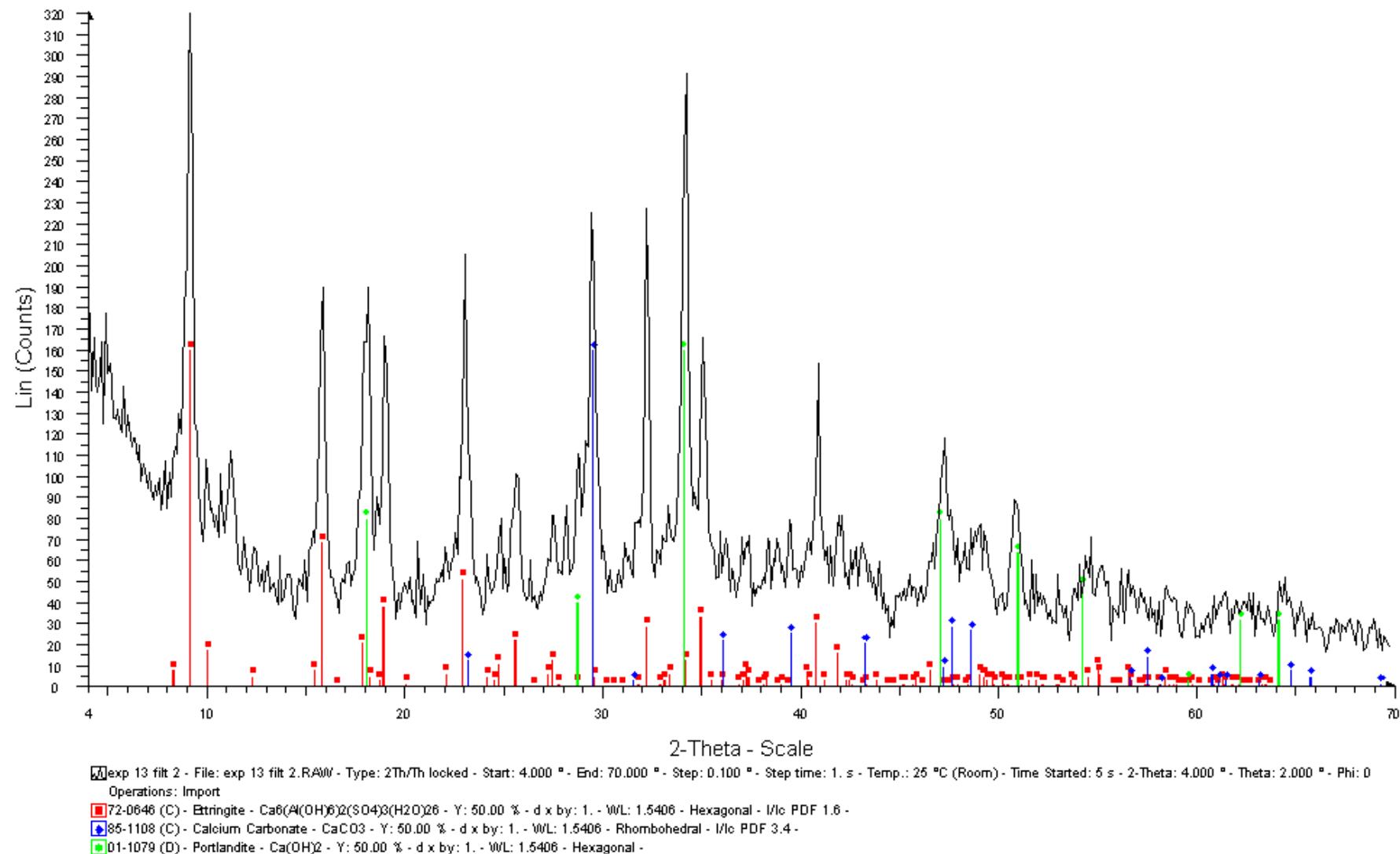
Anexo 1. DRX CaCO₃



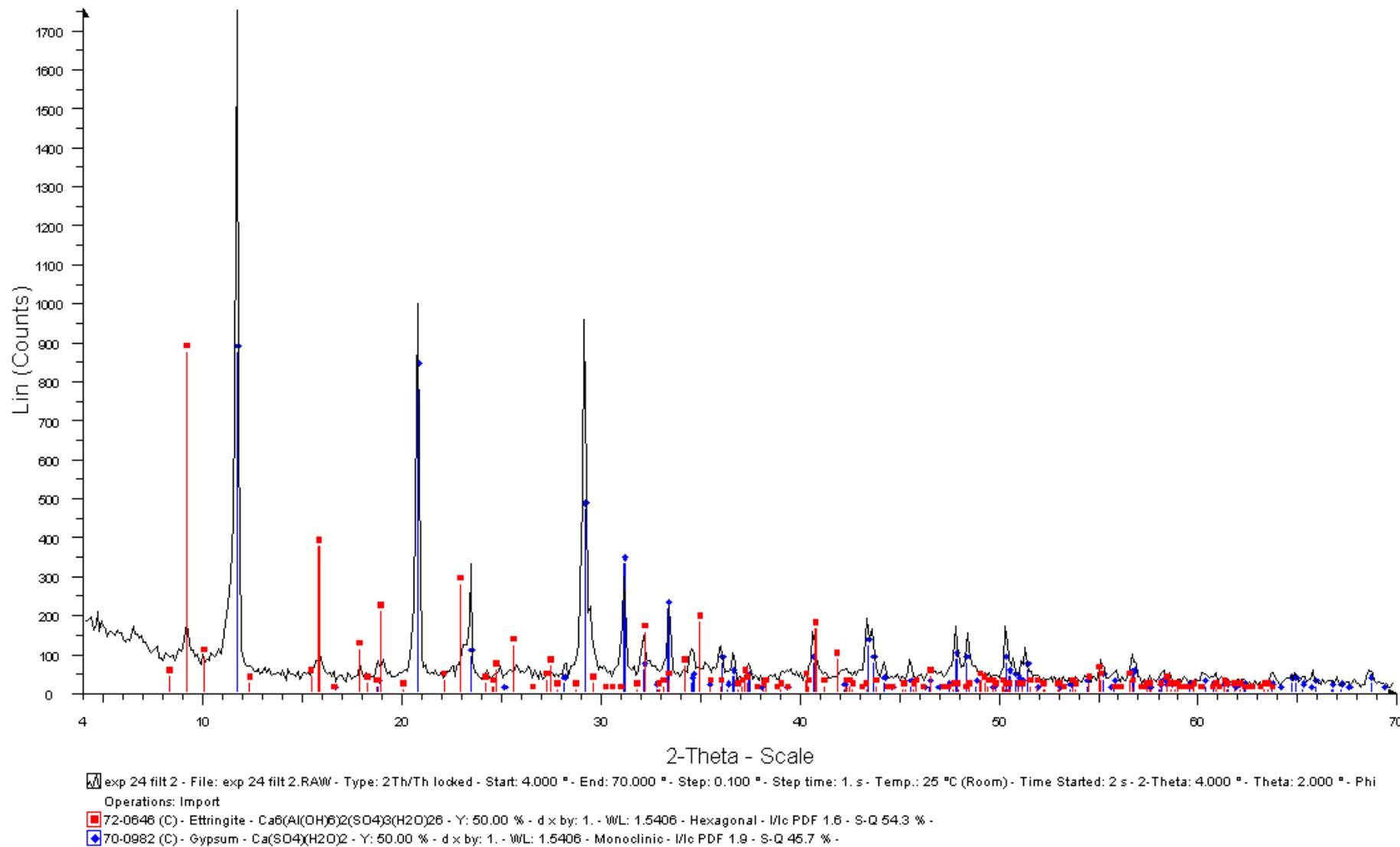
Anexo 2. DRX Etringita $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$



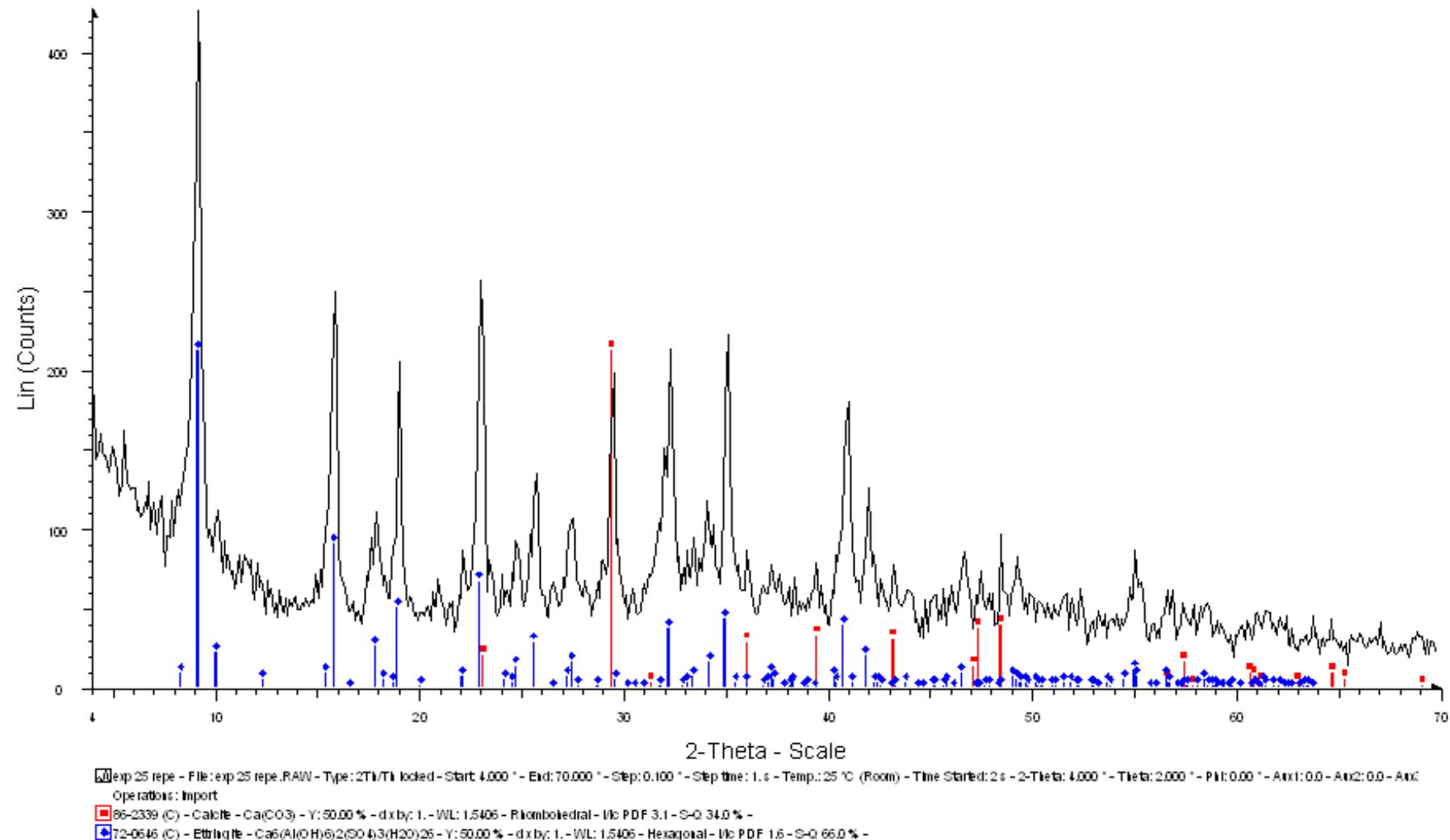
Anexo 3. Etringita, CaCO₃ y Ca(OH)₂



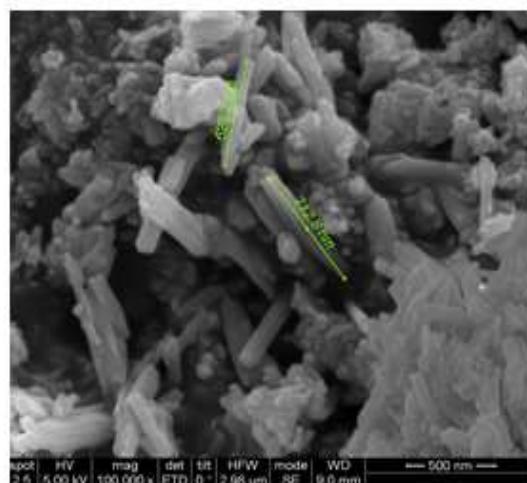
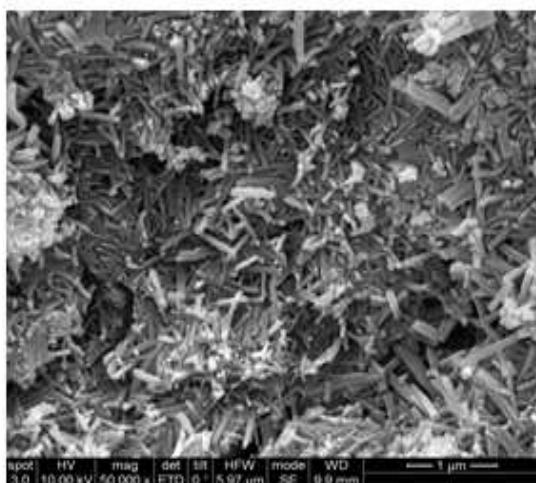
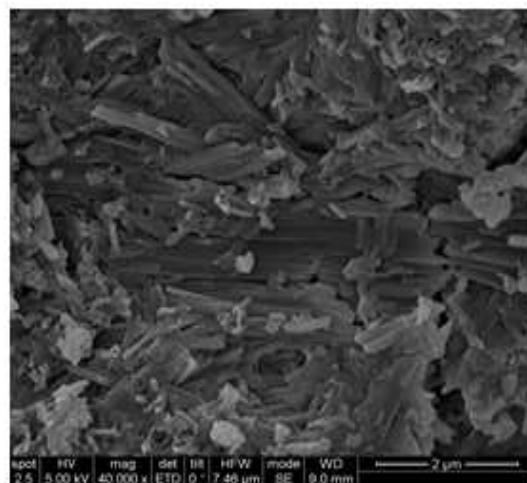
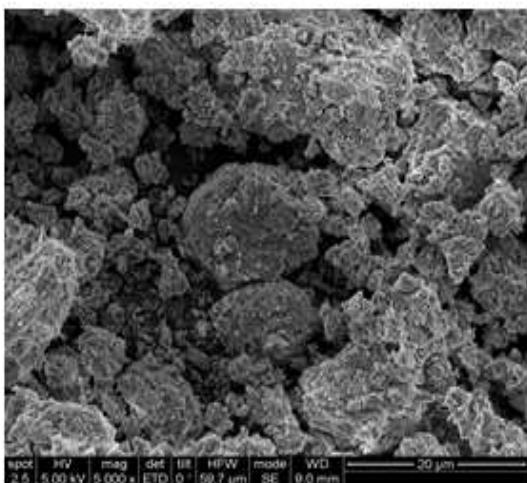
Anexo 4. DRX CaSO₄ y Etringita



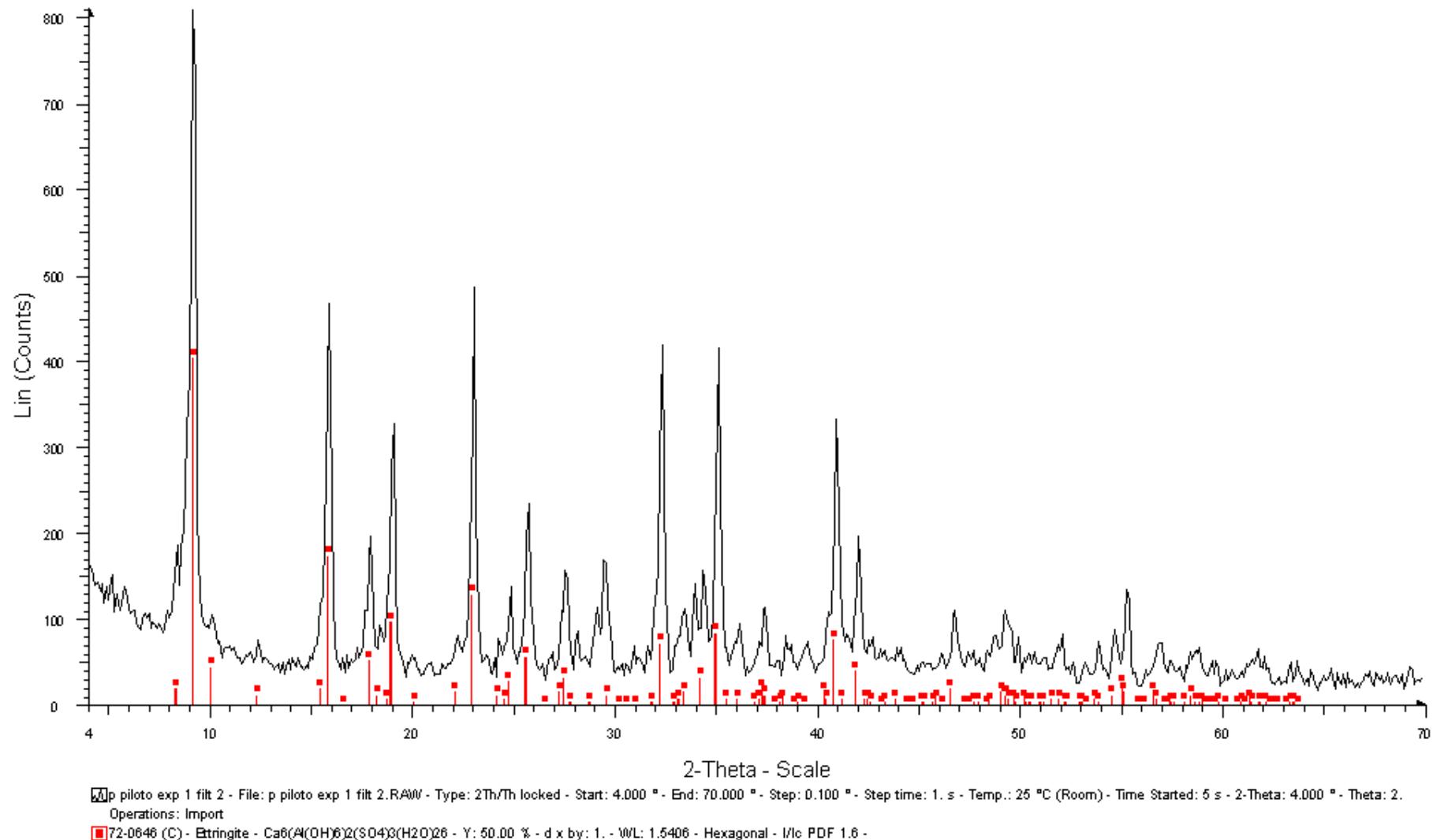
Anexo 5. DRX Etringita y CaCO₃



Anexo 6. Imágenes de SEM de Etringita



Anexo 7. DRX Etringita obtenida en planta piloto con aguas de filtración de Geloxal



Anexo 8. DRX Etringita con CaCO₃, obtenida en planta piloto con aguas de filtración de Sílice

