



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

Departamento de Ingeniería Química
y Química Inorgánica

Control de fluoruros con recuperación de producto

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de
Doctor por la Universidad de Cantabria

Rubén Aldaco García

Director de Tesis: Prof. Dr. Ángel Irabien Gullás

Santander, julio de 2005

1. RESUMEN / ABSTRACT	1
1.1. Resumen	3
1.2. Abstract	7
2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. La industria del ácido fluorhídrico y derivados fluorados	11
2.1.1. Fabricación de ácido fluorhídrico y derivados fluorados	12
i. Fabricación de ácido fluorhídrico vía fluorita	12
ii. Fabricación de derivados fluorados	14
2.1.2. Niveles actuales de emisión y consumo	15
i. Consumo de materiales y servicios	15
ii. Generación de subproductos	15
iii. Emisiones	15
iv. Efluentes líquidos y residuos sólidos	16
2.1.3. La fluorita como recurso natural en la industria del flúor	16
i. Reservas naturales de fluorita	16
ii. Producción y consumo mundial de fluorita	17
iii. Alternativas tecnológicas a la fluorita natural	18
2.2. Gestión ambiental con criterios de sostenibilidad	20
2.2.1. Gestión ambiental en la industria del flúor	21
i. Minimización de corrientes residuales	22
ii. Mejores Técnicas Disponibles	23
2.2.2. Documentos BREF en relación con la Directiva IPPC	24
i. IPPC y Mejores Técnicas Disponibles	24
ii. Documentos BREF en la industria del flúor.	25
I. Documento BREF relativo a Grandes Volúmenes de Productos Químicos Inorgánicos (LVIC-AAF)	27
II. Documento BREF relativo a Sistemas de Gestión y Tratamiento Común de Aguas y Gases Residuales en la Industria Química (CWW)	29
2.3. Desarrollo de tecnologías sostenibles	29
2.3.1. Ingeniería química sostenible	29
i. Los retos de la industria química ante el desarrollo sostenible	30
ii. Los retos de la ingeniería química ante el desarrollo sostenible	31
2.3.2. Diseño de tecnologías sostenibles con criterios de sostenibilidad	33
2.3.3. Indicadores de sostenibilidad en los procesos industriales	35
2.3.4. Alternativas tecnológicas para el tratamiento de efluentes industriales fluorados	36
i. Procesos de precipitación	37
ii. Procesos de adsorción	38
iii. Procesos de flotación	39
iv. Procesos de lecho fijo y fluidizado de carbonato cálcico	40
v. Procesos de cristalización	41

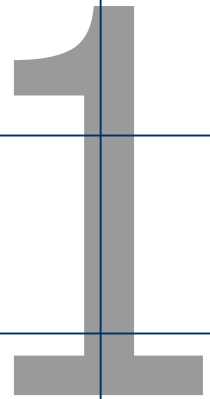
2.3.5. Selección de tecnología sostenible para el tratamiento de efluentes industriales fluorados	43
2.4. Bibliografía	47
3. ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO	53
3.1. Antecedentes del trabajo	55
3.2. Objetivos del trabajo	56
3.3. Alcance del trabajo	57
4. MATERIALES Y MÉTODOS	59
4.1. Equipos experimentales	61
4.1.1. Equipos para el estudio de neutralización/precipitación	61
4.1.2. Reactor de lecho fluidizado (FBR)	61
4.2. Técnicas analíticas	63
4.2.1. Determinación potenciométrica de fluoruros	63
4.2.2. Medida de pH	65
4.2.3. Medida de turbidez	65
4.2.4. Medida de filtrabilidad	65
4.2.5. Determinación de sólidos en suspensión	66
4.2.6. Determinación del contenido de flúor en espato flúor ácido. Método potenciométrico tras destilación.	67
4.2.7. Análisis termogravimétrico	67
4.2.8. Distribución de tamaños de partícula	69
4.2.9. Microscopía de barrido electrónico (S.E.M.)	70
4.2.10. Difracción de rayos X (X.R.D.)	71
4.2.11. Medida de superficie específica. Equipo B.E.T.	71
4.3. Productos utilizados	73
4.3.1. Preparación de agua residual sintética	73
4.3.2. Reactivos cálcicos	73
4.3.3. Materiales de siembra para la cristalización	75
i. Arena de sílice	75
ii. Arena caliza	75
4.4. Procedimientos operativos	76
4.4.1. Estudio de neutralización/precipitación	76
4.4.2. Estudio de cristalización en reactor de lecho fluidizado	77
4.4. Bibliografía	79
5. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	81
5.1. Conceptos básicos de cristalización en disolución	83

5.1.1 Fuerza impulsora de la cristalización: la sobresaturación	83
5.1.2. Nucleación	84
i. Nucleación primaria	85
I. Nucleación homogénea	85
II. Nucleación heterogénea	87
ii. Nucleación secundaria	87
5.1.3. Crecimiento	88
5.1.4. Bibliografía	88
5.2. Neutralización precipitación de fluoruros	89
5.2.1. Generalidades	89
5.2.2. Objetivos y planificación experimental	91
5.2.3. Estudio de equilibrio Ca/F	92
5.2.4. Composición de precipitados	97
5.2.5. Distribución de tamaños de partícula	98
5.2.6. Filtrabilidad	98
5.2.7. Cinética y mecanismo de la reacción	101
5.2.8. Conclusiones	102
5.2.9. Bibliografía	103
5.3. Tratamiento de aguas industriales fluoradas mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado	107
5.3.1. Antecedentes de los procesos de tratamiento de aguas mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado	107
5.3.2. Descripción del proceso de cristalización de fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado	108
5.3.3. Objetivos y planificación experimental	110
5.3.4. Influencia de la sobresaturación	114
i. Cálculo de la sobresaturación	114
ii. Resultados experimentales	115
iii. Nucleación primaria: influencia de la sobresaturación	116
5.3.5. Influencia de la recirculación del efluente: Nucleación secundaria	118
i. Influencia de la dilución de la corriente de entrada con agua de proceso mediante la recirculación del efluente	118
ii. Influencia de la alimentación del reactivo cálcico con agua de proceso mediante la recirculación del efluente	120
5.3.6. Minimización de la nucleación secundaria mediante filtración del efluente recirculado	122
5.3.7. Conclusiones	123
5.3.8. Bibliografía	124
5.4. Estudio de la influencia de las variables en el proceso de cristalización de CaF_2 en reactor de lecho fluidizado	127
5.4.1. Generalidades	127
5.4.2. El análisis factorial para el estudio de variables	128

5.4.3. Objetivos y planificación experimental	128
5.4.4. Estudio de la influencia de las variables en la conversión de fluoruros, formación de finos y rendimiento del proceso	131
i. Influencia de las variables en la conversión	131
ii. Influencia de las variables en la formación de finos	133
iii. Influencia de las variables en el rendimiento del proceso	135
5.4.5. Conclusiones	137
5.4.6. Bibliografía	137
5.5. Recuperación de fluoruros de aguas residuales industriales mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado	141
5.5.1. Recuperación de metales y aniones de efluentes industriales mediante cristalización en reactores de lecho fluidizado	141
5.5.2. Información actual sobre la recuperación de fluoruros	142
5.5.3. Objetivos y planificación experimental	144
5.5.4. Caracterización del efluente de salida del reactor para tiempos largos de operación	145
5.5.5. Caracterización de los productos obtenidos en el proceso	146
i. Distribución de tamaño de partícula	146
ii. Morfología del sólido cristalizado	149
iii. Composición del producto de cristalización	149
I. Análisis cualitativo	151
II. Análisis cuantitativo	151
iv. Superficie específica B.E.T. y tamaño de poros.	155
5.5.6. Conclusiones	156
5.5.7. Bibliografía	156
5.6. Cinética de crecimiento de fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado	159
5.6.1. Velocidad de crecimiento de producto	159
5.6.2. Objetivos y planificación experimental	162
5.6.3. Modelo de crecimiento semiempírico de los pellets de fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado	162
5.6.4. Interpretación del modelo de crecimiento de fluoruro cálcico en reactor de lecho fluidizado	166
i. Influencia de la sobresaturación	166
ii. Influencia de la velocidad superficial	167
iii. Influencia del tamaño de partícula del material de siembra	169
5.6.5. Conclusiones	170
5.6.6. Bibliografía	171
6. CONCLUSIONES	175
7. DIFUSIÓN Y VALORACIÓN DE RESULTADOS	179
7.1. Convenios Universidad-Empresa	181
7.2. Proyectos financiados	181
7.3. Publicaciones	182

7.3.1. Patentes	182
7.3.2. Publicaciones en revistas científicas	182
7.3.3. Comunicaciones a congresos	182
8. RECOMENDACIONES PARA ACTIVIDADES FUTURAS	185
ANEXOS	
A.1. Nomenclatura	A-1
A.2. Listado de tablas	A-5
A.3. Listado de Figuras	A-9
A.4. Tablas de seguridad de productos químicos	A-15
A.5. Publicaciones	A-27
A.6. Planta piloto para la recuperación de fluoruros de aguas residuales industriales mediante cristalización en reactor de lecho fluidizado	A-49

Resumen / Abstract



«What you don't have can't leak»

Trevor Kletz (Ingeniero Químico)

La meta de esta tesis es impulsar las tendencias de desarrollo de la industria química que promueven la sostenibilidad de la misma. Las innovaciones y los desarrollos de procesos aún son difíciles de integrar en el medio ambiente, o están orientados al crecimiento económico y son vulnerables a los cambios sociales, especialmente a los cambios continuos en la legislación. Todo ello plantea el reto de poner en práctica consideraciones de tipo ambiental y criterios de sostenibilidad en los procesos químicos.

En la década de los sesenta comenzó a entenderse que la actividad humana puede tener un efecto negativo para el medioambiente, y que el crecimiento económico de las sociedades más ricas puede frenar la necesidad de las sociedades más pobres de mejorar su bienestar. Esta percepción enfocó la discusión sobre el tipo de desarrollo no sólo orientado al crecimiento económico, sino al desarrollo de una sociedad capaz de mantener un equilibrio desde el punto de vista ambiental y social. Un desarrollo que cumple estas características es el denominado «Desarrollo Sostenible».

En este contexto, los objetivos y principios de la política de la Unión Europea en materia de medioambiente se encaminan a la prevención, reducción y en la medida de lo posible a la eliminación de la contaminación, dando prioridad a la intervención en origen y asegurando la gestión correcta de los recursos naturales en cumplimiento con el principio de prevención de la contaminación. El objetivo es un control integrado de la contaminación que permita reducir las emisiones a fin de promover las actividades de producción sostenibles. Este concepto está dirigido a armonizar la dimensión económica, social y ambiental del desarrollo en un marco cultural definido, y constituye el punto central de la política actual en la Unión Europea.

Con el objetivo de contribuir al Desarrollo Sostenible, se plantea la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías y nuevas prácticas en la utilización de las mismas. Se trata de un desafío para la sociedad en su conjunto, para la industria y para la ciencia, y en particular, para la ingeniería química.

En esta tesis se plantea la incorporación de criterios de Desarrollo Sostenible en el tratamiento de aguas industriales fluoradas, lo que conduce al objetivo principal de este trabajo: la recuperación de fluoruros de aguas residuales industriales con criterios de sostenibilidad.

Conocido el objetivo principal de la tesis, se plantean dos cuestiones básicas: i) cuál es la Mejor Técnica Disponible para la eliminación de fluoruro de aguas residuales industriales con criterios de sostenibilidad, y ii) bajo qué condiciones de operación se obtienen altos rendimientos de eliminación y recuperación de fluoruros de las aguas residuales industriales.

De acuerdo a la Directiva IPPC, transpuesta al ordenamiento jurídico español en julio de 2002 bajo la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, las instalaciones industriales deben operar de modo que se evite la generación de residuos. En este sentido, el tratamiento convencional de fluoruros, mediante precipitación con un reactivo cálcico, genera una gran cantidad de lodos con un alto contenido en agua y dado que el coste de deposición es función del volumen, esto eleva el coste de gestión del residuo. Además, la posibilidad de recuperación del fluoruro cálcico precipitado está limitada por el elevado contenido de agua (60-80%) y la baja calidad del lodo (30-40% de CaF_2).

En los últimos años se han desarrollado distintos procesos para la eliminación de fluoruros de las aguas industriales. Algunas de estas alternativas son los procesos de lecho fijo y fluidizado de carbonato cálcico, los procesos de precipitación y flotación, y otros procesos que reducen la generación de lodos y minimizan los costes de tratamiento. Sin embargo, ninguno de estos procesos permite la recuperación de los fluoruros y su posterior valorización.

Los documentos BREF presentan las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) con el objetivo de mejorar la gestión ambiental de las actividades industriales y, consecuentemente, mejorar el medioambiente en su conjunto. Los documentos BREF juegan un papel principal

en el contexto de la Directiva IPPC, puesto que proporcionan información sobre los niveles de emisión que pueden alcanzarse con técnicas específicas y constituyen la guía para la concesión de la Autorización Ambiental Integrada en el marco de la Ley 16/2002. En estas condiciones, el Documento BREF sobre Mejores Técnicas Disponibles para el tratamiento de gases y aguas residuales en el sector químico, considera la cristalización en un reactor de lecho fluidizado en lugar de la precipitación convencional para el tratamiento de metales y aniones presentes en las aguas industriales.

En esta tesis, se ha estudiado el tratamiento de aguas industriales con fluoruros en un cristalizador de lecho fluidizado mediante la obtención de fluoruro cálcico sintético con calidad suficiente para la producción de ácido fluorhídrico.

Con el objetivo de introducir criterios de sostenibilidad para analizar la viabilidad de esta tecnología para la recuperación de fluoruros de agua residuales industriales, se han tenido en cuenta dos consideraciones fundamentales:

i) La obtención de elevadas conversiones de fluoruro a fluoruro cálcico y altos rendimientos de recuperación de fluoruro.

ii) Adecuadas propiedades químicas del fluoruro cálcico obtenido. El mayor consumo de espato flúor (fluoruro cálcico) grado ácido se produce en la fabricación de ácido fluorhídrico. La mayor limitación del espato flúor para la producción de HF es la presencia de sílice, dado que es particularmente perjudicial en el proceso de producción en la medida en que reduce la pureza del HF, y por tanto su contenido en la materia prima debe ser inferior al 1%. Por tanto, la composición del fluoruro cálcico sintético obtenido en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado debe cumplir los requerimientos del espato flúor grado ácido.

Teniendo en cuenta las consideraciones previamente establecidas, la tesis se estructura de acuerdo al siguiente orden:

En el **Capítulo 2** se presenta una introducción al trabajo, que permite contextualizar el objetivo de la tesis. El objetivo de este capítulo es la descripción de la industria del ácido fluorhídrico, el análisis de la gestión ambiental actual llevada a cabo en dicha industria, así como el análisis del futuro de la industria del flúor con relación a la limitación del espato flúor como recurso natural. Además, se define la gestión ambiental con criterios de sostenibilidad y las reglas para el diseño de tecnologías limpias y sostenibles. En el **Capítulo 3** se definen los antecedentes, los objetivos y el alcance del trabajo. El **Capítulo 4** describe los materiales y los métodos utilizados para la realización de la tesis. El **Capítulo 5** muestra los resultados y su interpretación a través de varios apartados: en el *Punto 5.2* se estudia la neutralización de aguas residuales con fluoruros con distintos reactivos cálcicos con el objetivo de estudiar el equilibrio calcio/flúor y las propiedades físicas y químicas del fluoruro cálcico precipitado; en el *Punto 5.3* se presentan los resultados del estudio dirigido a determinar el comportamiento de la cristalización de fluoruro cálcico en lecho fluidizado para elevadas concentraciones de fluoruro estudiando la influencia de la sobresaturación en la nucleación primaria. Además, se ha estudiado la influencia de la recirculación del efluente tratado para reducir la sobresaturación y su influencia en la nucleación secundaria. Finalmente, se ha determinado la influencia en el rendimiento del proceso de la introducción de un filtro de arena en la corriente recirculada a la salida del reactor; en el *Punto 5.4* se presenta el estudio llevado a cabo para la determinación de la influencia de la sobresaturación, la velocidad superficial y la cantidad de arena de sílice utilizada como material de siembra en el rendimiento del proceso; en el *Punto 5.5* se han estudiado las propiedades físicas y químicas de los pellets de fluoruro cálcico obtenidos en el proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado utilizando arena de sílice y arena caliza como material de siembra. Dicho estudio tiene como objetivo determinar la viabilidad de la valorización del fluoruro cálcico sintético como materia prima en la producción de ácido fluorhídrico; en el *Punto 5.6* se ha estudiado la influencia de la velocidad superficial en el reactor, la sobresaturación y el tamaño de partícula de la arena caliza utilizada como material de

siembra en la cinética de crecimiento de los pellets de fluoruro cálcico. Se presenta un modelo que describe la velocidad de crecimiento de los pellets de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos en el intervalo de variables estudiado.

The aim of this work is to support the trends of the chemical industry development that promote sustainability. Many Innovations and developments of processes are still hazardous to the environment, or they are only focused on the economical growth. In addition to potential risks, these innovations are related to social changes, especially to the continuous changes in legislation. It is a challenge to implement environmentally friendly and sustainable considerations on chemical processes.

From the early 1960s it was understood that human development could have a negative effect on the environment and that fast economic growth of some societies could avoid the development of poorer societies. This perception led to discussion about a kind of development that is not only focused on economic growth, but also on the idea of a better society that keeps the balance with nature. Such a kind of development is defined as «Sustainable Development».

The objective and principles of the environmental policy in the European Union (EU) consist in particular of preventing, reducing and as far as possible eliminating pollution by giving priority to intervention at source and ensuring prudent management of natural resources, in compliance with the «polluter pays» principle and the principle of pollution prevention. The goal is an integrated pollution control to reduce the emissions in order to promote sustainable production activities. This concept aims to harmonize the economical, social and environmental dimensions of the development strategies and it is now a key feature of the EU policy.

In order to contribute to sustainable growth, new technologies must be developed. This is a challenge for society as a whole and for chemical engineering in particular.

In this thesis the incorporation of sustainable development criteria to the treatment of fluoride from industrial wastewater is discussed. This leads to the main objective of this thesis: the recovery of fluoride from industrial wastewater. Two main questions arise i) what is

the Best Available Technology to remove fluoride from industrial wastewater with sustainable criteria, and ii) what are the technical conditions that allow to obtain high efficiencies of removal and recovery of fluoride from industrial wastewaters.

In order to answer these questions, the feasible alternatives to remove fluoride from industrial wastewater have been analyzed taking into account the economic viability, social concerns and environmental issues. On the other hand, a study of the selected technology has been carried out on laboratory scale.

According to the IPPC Directive, which was enacted in Spain in July of 2002 under the Pollution Prevention and Control Law 16/2002, the installations should be operated in such a way that waste production is avoided. Related to the conventional fluoride removal process, it generates huge amounts of a water rich sludge, which has to be disposed off with increasing costs. Small amount of calcium fluoride is recovered from the waste streams in HF manufacture and it is not recycled due to the high water content (60-80%) and the low quality of the sludge (60-80% of CaF_2).

Recently, several processes for fluoride removal from industrial wastewaters have been developed. Some alternative technologies are the fixed bed packed with granular calcite; precipitate flotation; and other processes that involve recycle to reduce sludge and costs. However, they are not able to recover the product and it is not possible its valorization.

BREF documents inform to the relevant decision makers about what may be technically and economically available to industry in order to improve their environmental performance and consequently improve the whole environment. BREF documents show the Best Available Techniques (BAT) that play an essential role in the context of the IPPC Directive, because they serve as a basis for the determination of emission limit values and for licensing installations. In this context, in BREF document on best available technology in common waste water and waste gas treatment and management systems

in the chemical sector, controlled crystallization in a fluidized bed reactor is considered to remove metals and anions instead of conventional precipitation.

In this thesis, the removal of fluoride from industrial wastewater by crystallization in a fluidized bed reactor was studied to obtain synthetic calcium fluoride that could be used as raw material for the production of hydrofluoric acid. In order to introduce sustainable criteria to analyze the viability of this technology, two main considerations were taken into account:

i) To achieve high conversion of fluoride to calcium fluoride and high efficiencies of fluoride recovery from industrial wastewaters.

ii) The chemical properties of the obtained synthetic calcium fluoride. HF production is the largest market for acid-grade fluorspar (calcium fluoride). Deleterious impurities in acid grade fluorspar are silica and others compounds. Silica is especially undesirable as it causes losses in the yield of HF and its content should be less than 1%. Therefore, composition of the obtained synthetic calcium fluoride from crystallization should be in compliance with quality requirements of the acid-grade fluorspar.

Taking into account the previously established considerations, the thesis was structured according to the following arrangement:

In **Chapter 2** an introduction to the work has been presented. The aim of this chapter is the description of the hydrofluoric acid industry, the analysis of the current environmental management and the doubtful future of the fluorspar as natural resource. In addition the environmental control with sustainable criteria and the rules to design clean and sustainable technologies have been defined. In **Chapter 3** antecedents, objectives and the scope of the work have been detailed. **Chapter 4** describes the materials and methods section. **Chapter 5** shows the results and discussion: *Section 5.2* has been devoted to the study of the neutralization of fluoride wastewaters with several calcium reagents in order to study the calcium/fluoride equilibrium and the chemical

and physical properties of the precipitated calcium fluoride; in *Section 5.3* a first screening study on the behaviour of the fluidized bed crystallization of calcium fluoride with high inlet fluoride concentrations has been carried out in order to study the effect of the supersaturation on the primary nucleation. For water containing a high fluoride ion concentration, the effect of the effluent recycle in order to reduce the supersaturation at the inlet of the reactor, has been studied as well. Finally, the effect of the introduction of a sand filter in the recycled stream has been studied in order to improve the process efficiency; in *Section 5.4* an experimental study focused on the analysis of the influence of the supersaturation, the up-flow velocity and the silica sand amount in the reactor has been carried out; in *Section 5.5* the chemical and physical properties of the pellets of calcium fluoride from crystallization in a fluidized bed reactor using silica sand and calcite as seed materials have been studied. The study has been aimed to determine the viability of the synthetic calcium fluoride recycling as raw material in the HF manufacture; in *Section 5.6* the influence of the up-flow velocity in the reactor, supersaturation and the particle size of the calcite seed material has been examined. A mathematical model for the kinetics of the pellets of calcium fluoride growth has been developed which explained the experimental findings.